



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



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED
FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

N° d'ordre:
N° de série:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences Techniques

Filière: Génie des procédés

Option: Génie chimique

Présenté par:

KHAMSA Mostafa – FERHAT Hanane

Thème

**Utilisation d'une argile synthétique comme
charge renforçant pour les matériaux composites**

Soutenu le : 25/05/2016

Devant le jury composé de:

M. BELFAR Med Lakhdar	M.A.A	UNIVERSITE D'EL-OUED	Président
M. HADDAD Larbi	M.A.A	UNIVERSITE D'EL-OUED	Examineur
M. ROUAHNA Noureddine	M.A.A	UNIVERSITE D'EL-OUED	Rapporteur
M. BOUGHZEL Abd el selam	M.A.A	UNIVERSITE D'EL-OUED	Co rapporteur

Année Universitaire: 2015/2016



RIMERCIEMENTS



Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à ALLAH qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail. C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre encadreur

ROUAHNA Nouredine.



Nous le remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, les innombrables corrections qu'elle a apportées à nos écrits, ses encouragements, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail. Nous sommes infiniment redevables aux Mr Co rapporteur BOUGHZEL Abd selam. Ainsi qu'à responsable de laboratoire de recherche VTRS et tous les ouvriers labo Pédagogique à l'Université d'el-Oued et labo d'usine DELIBA PLAST EL- oued, NECIRA Halima el-Sadia, et HAMMOUYA Selma, ..., d'avoir accepté sans hésiter de nous assurer les produits chimiques et la direction de la partie tournée vers la caractérisation.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.



..... FERHAT – KHAMSA

Résumé:

Ce travail présente la synthèse des films composites polymères (PVC)-LDHs. En premier lieu, les matériaux composites ont été préparés par la méthode 'en solution'.

Dans le but d'améliorer les propriétés du matériau, on a varié les paramètres: taux et type de charge.

Les résultats de caractérisation montrent une différence dans les propriétés (teste d'absorption, teste de densité, teste de traction) étudiées en fonction du taux de l'argile ajoutée à la matrice polymère ainsi que l'effet de calcination de LDH.

Mots clés: Composites, PVC, HDL, la charge, propriétés mécaniques.

Abstract:

This work presents the synthesis of composite polymer films (PVC) -LDHs. First, the composites were prepared by the method 'in solution'

In order to improve the properties of the material, we varied the parameters: rate and type of load.

The characterization results show a difference in the properties (taste absorption, taste de density and taste de traction) studied as a function of the clay rate added to the polymer matrix and the LDH calcination effect.

Key words: Composites, PVC, HDL, load, mechanical properties.

المخلص:

يعرض هذا العمل في صنع الأفلام البلاستيكية المركبة (PVC-LDHs). أولاً، تحضير المواد المركبة بطريقة استخدام المحلول، من أجل تحسين خواص المادة، نقوم بتغيير المعايير: نسبة ونوع الحشو.

أظهرت النتائج توصيف الاختلاف في خصائص المدروسة (اختبار الامتصاص ، اختبار الكثافة ، واختبار الكسر) بدلالة نسبة الطين المضاف في مصفوفة البوليمر وأيضاً تأثير تكليس LDH

كلمات فتاحية: مركبة ، بولي كلوريد الفينيل، HDL، حشو، الخواص الميكانيكية.

Liste des abréviations

HDL	Hydroxydes doubles lamellaires.
CEA	La capacité d'échange anionique.
S_{sp}	La surface spécifique.
PVC	Le polychlorure de vinyle.
VCM	Vinyle chlorite monomère
IRTF	La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.
UV	Spectroscopie UV-Visible.
I	Intensité de lumière sortante.
I₀	Intensité de lumière entrante.
ε	Coefficient d'extinction molaire (M ⁻¹ .cm ⁻¹) ou spécifique (l.g ⁻¹ .cm ⁻¹).
L	Chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).
C	Concentration du soluté à analyser dans la solution (mol/l).
m_i	Masse initiale de l'échantillon (g).
m_a	Masse de l'échantillon après sécher à température ambiante (g).
w_i	Masse de l'échantillon sec (avant immersion) (g).
w_a	Masse après absorption (après immersion) (g).
ρ_{échantillon}	La masse volumique de l'échantillon (g/cm ³).
ρ_{eau distillé}	La masse volumique de l'eau distillée (g/cm ³).
m_{air}	La masse de l'échantillon dans l'air (g).
m_{eau}	La masse de l'échantillon dans l'eau (g).
d_s	Densité spécifique.
E	Le module de Young (MPa).
σ_r	Contrainte à la rupture (MPa).
S	Section de l'éprouvette (mm ²).
F	La force d'étirement (N).
ε_r	Allongement à la rupture (%).
L₀	Longueur initiale de l'éprouvette (mm).
L	Longueur finale de l'éprouvette (mm).



Liste des figures

Figure		Page
Etude Théorique		
Chapitre I: Etude théorique sur les argiles		
Figure (I.1)	Structure montre une épaisseur de kaolinite.	03
Figure (I.2)	Structure de kaolinite.	04
Figure (I.3)	Eléments structuraux: les tétraèdres et les octaèdres.	05
Figure (I.4)	Structure d'une illite.	07
Figure (I.5)	Structure d'un smectite.	08
Figure (I.6)	Structure d'un chlorite.	08
Figure (I.7)	Structure d'un hydroxyde double lamellaire.	10
Figure (I.8)	Représentation schématique du procédé de reconstruction.	13
Figure (I.9)	Représentation schématique d'une réaction d'échange ionique.	14
Figure (I.10)	Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.	16
Chapitre II: Etude théorique sur les polymères et les composites		
Figure (II.1)	Structures de base des polymères.	24
Figure (II.2)	Différentes sollicitations mécaniques.	25
Figure (II.3)	La structure de Chlorure de vinyle.	26
Figure (II.4)	La structure de polychlorure de vinyle de cinq unités.	27
Figure (II.5)	Composition d'un matériau composite.	29
Figure (II.6)	Différentes familles de matrices.	30
Figure (II.7)	Les différents types de renfort de base.	31
Figure (II.8)	Différents types de charges.	31
Figure (II.9)	Schéma des différentes morphologies de nano-composites.	32
Figure (II.10)	Composite stratifié.	33
Figure (II.11)	Composite sandwichs.	34
Figure (II.12)	Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.	36
Figure (II.13)	Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.	37



Figure (II.14)	Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.	37
Figure (II.15)	Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL.	39
Etude Expérimentale		
Chapitre III: Protocole expérimentale		
Figure (III.1)	Schéma montrant les étapes de la synthèse des LDHs.	46
Figure (III.2)	Schéma représentant la réaction de calciné de LDH.	46
Figure (III.3)	Photo des échantillons.	48
Figure (III.4)	Schéma représentant la technique de la synthèse de composite.	48
Figure (III.5)	Différents domaines des radiations électromagnétiques.	49
Figure (III.6)	Photo d'appareil IRTF.	49
Figure (III.7)	Principe spectroscopie UV-visible.	50
Figure (III.8)	Photo d'appareil UV-Visible.	50
Figure (III.9)	Schéma représenté la méthode de fabrication les films composites.	51
Figure (III.10)	Photo d'un densimètre.	52
Figure (III.11)	Photo de la machine de traction.	54
Figure (III.12)	Photo représenté l'effet de traction sur le film composite.	54
Chapitre IV: Résultats et Discussions		
Figure (IV.1)	Spectres IRTF pour les deux (calciné et non calciné).	57
Figure (IV.2)	Spectre IRTF de (PVC).	58
Figure (IV.3)	Spectres (IRTF) de composite PVC/LDH.	59
Figure (IV.4)	Spectres (IRTF) de composite PVC/LDH (effet de calcination).	59
Figure (IV.5)	Les spectres UV de composite PVC/LDH.	60
Figure (IV.6)	Les spectres UV de composite PVC/LDH (l'effet de calcination).	61
Figure (IV.7)	Les différentes images photographiques prises pour les films composites.	62
Figure (IV.8)	La variation du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH en fonction du temps	62
Figure (IV.9)	La variation du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH en fonction du temps (effet de calcination).	63



Liste des figures

Figure (IV.10)	Evolution du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH en fonction du temps.	64
Figure (IV.11)	Evolution du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH en fonction du temps.	64
Figure (IV.12)	Evolution du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH en fonction du temps (effet de calcination).	65
Figure (IV.13)	Evolution du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH en fonction du temps (effet de calcination).	65
Figure (IV.14)	Effet du taux de charge sur la densité des composites.	65
Figure (IV.15)	Effet de calcination de l'argile sur la densité.	66
Figure (IV.16)	Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction du taux de charge.	67
Figure (IV.17)	Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction de l'effet de la calcination de l'argile.	68

Liste des tableaux

<i>Liste des tableaux</i>	
Tableaux	Page
Etude Théorique	
Chapitre I: Etude théorique sur les argiles	
Tableaux (I.1)	Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles. 11



Liste des annexes

Annexes

IV.1 Les spectroscopies Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

Annexe (IV.1.1)	Le spectre (IRTF) de Zn ₂ -Al-CO ₃ non calciné.
Annexe (IV.1.2)	Le spectre (IRTF) de Zn ₂ -Al-CO ₃ calciné.
Annexe (IV.1.3)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 0%.
Annexe (IV.1.4)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 10%.
Annexe (IV.1.5)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 20%.
Annexe (IV.1.6)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 30%.
Annexe (IV.1.7)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 40%.
Annexe (IV.1.8)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 1% cal.
Annexe (IV.1.9)	Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 1% non cal.

IV.2 Les spectroscopies UV

Annexe (IV.2.1)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 0 %.
Annexe (IV.2.2)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 10 %.
Annexe (IV.2.3)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 20 %.
Annexe (IV.2.4)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 30 %.
Annexe (IV.2.5)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 40 %.
Annexe (IV.2.6)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 1 % cal.
Annexe (IV.2.7)	Le spectre UV de composite PVC/LDH 1 % non cal.

IV.4 Taux d'évaporation de solvant

Annexe (IV.4.1)	Les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet du taux de la charge.
Annexe (IV.4.2)	Les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet de calcination de l'argile.

IV.5: Taux d'absorption d'eau

Annexe (IV.5.1)	Les résultats du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH à l'effet du taux de la charge.
Annexe (IV.5.2)	Les résultats du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH à l'effet du taux de la charge.
Annexe (IV.5.3)	Les résultats du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH à l'effet de calcination de l'argile.
Annexe (IV.5.4)	Les résultats du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH à l'effet de calcination de l'argile.

IV.6: Détermination de la densité

Annexe (IV.6.1)	Les résultats de densité à l'effet du taux de la charge.
------------------------	--



Liste des annexes

Annexe (IV.6.2)

Les résultats de densité à l'effet de calcination de l'argile.

IV.7: test de traction

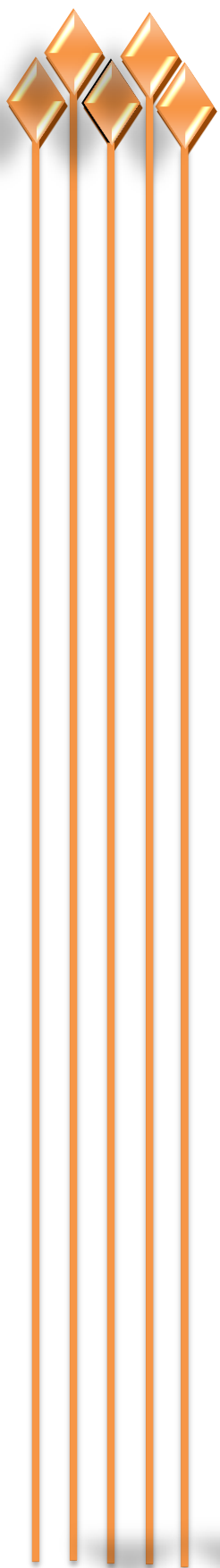
Annexe (IV.7.1)

Les résultats test de traction à l'effet du taux de la charge.

Annexe (IV.7.2)

Les résultats test de traction à l'effet de calcination de l'argile.





SOMMAIRE



Sommaire

Remerciements
Résumé
Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des annexes
Introduction

Titre	Page
Introduction générale	1

Partie théorique

Chapitre I: Etude théorique sur les argiles

I.1. Généralité	02
I.2. Origine	02
I.3. Type d'argile	02
I.3.1. Argile non gonflant	03
I.3.2. Argile gonflant.....	04
I.3.2.1. Les argiles « cationiques ».....	04
I.3.2.2. Les argiles anionique.....	08
I.3.2.2.1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires.....	09
I.3.2.2.1.a. Introduction.....	09
I.3.2.2.1.b. Les hydroxydes doubles lamellaires.....	09
I.3.2.2.1.c. Le feuillet (nature de M ^{II} et M ^{III}).....	10
I.3.2.2.1.d. L'espace inter-foliaire.....	11
I.3.2.2.1.e. Méthodes usuelle du synthèse.....	12
I.3.2.2.2. Propriétés des LDHs.....	14
I.3.2.2.3. Application LDHs.....	16
Référence.....	19

Chapitre II: Etude théorique sur les polymères et les composite

PARTIE (A): les polymères

II.A.1. introduction sur les polymères.....	24
II.A.2. Structure.....	24
II.A.3. Propriétés des polymères.....	25
II.A.3.1. Propriétés thermiques.....	25
II.A.3.2. Propriétés mécaniques.....	25



II.A.3.3. Autres propriétés.....	25
II.A.3.3.1. Propriétés de protection physique et chimique.....	26
II.A.4. Notions sur le PVC.....	26
II.A.4.1. Chlorure de vinyle.....	26
II.A.4.2. Polychlorure de vinyle.....	26
II.A.4.3. Propriétés de polychlorure de vinyle.....	27
II.A.4.4. Applications du PVC.....	28

PARTIE (B): Les composites

II.B.1. Définition d'un matériau composite.....	28
II.B.2. Les constituants d'un composite.....	29
II.B.2.1. La matrice.....	29
II.B.2.1.1. Matériaux thermodurcissables.....	29
II.B.2.1.2. Matériaux thermoplastique.....	29
II.B.2.2. Le renfort (les fibres).....	30
II.B.2.2.1. Rôle du renfort.....	31
II.B.2.3. Les charges.....	31
II.B.3. Morphologie des nano-composites.....	32
II.B.4. Structure du composite.....	32
II.B.4. 1. Les monocouches.....	33
II.B.4.2. Stratifiés.....	33
II.B.4.3. Sandwichs.....	34
II.B.5. Classification des matériaux composites.....	34
II.B.5.1. Classification suivant la forme des constituants.....	34
II.B.5.1.1. Composites à particules.....	34
II.B.5.1.2. composites à fibres.....	34
II.B.5.2. Classification suivant la nature des constituants.....	35
II.B.6. Propriétés des matériaux composites.....	35
II.B.7. Réalisation des nano-composites polymère/argile organophile.....	36
II.B.7.1. Polymérisation in situ.....	36
II.B.7.2. Utilisation de solvant.....	36
II.B.7.3. Mélange à l'état fondu.....	37
II.B.8. Nano-composites à base HDL dans une matrice polymère.....	38
II.B.8.1. Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL.....	38
II.B.9. Application de nano-composites polymères.....	40
Référence.....	41

Partie Pratique

Chapitre III: Protocole expérimentale

III.1. Préparation d'argile anionique(HDL).....	45
III.2. Préparation de composite Le PVC/ Les LDHs.....	47
III.3. Techniques de caractérisation et testes d'application.....	48

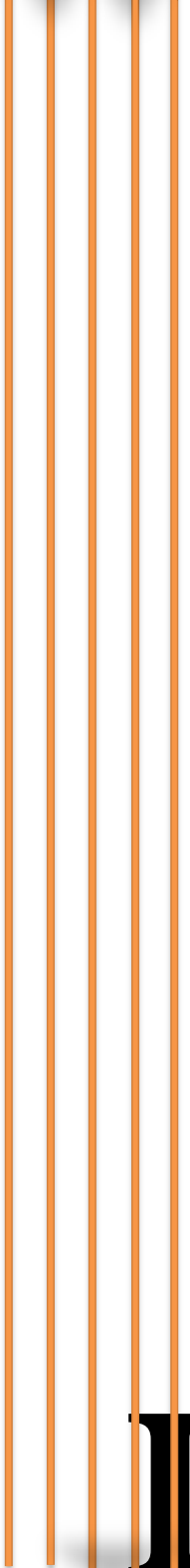


III.3.1. La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	49
III.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	50
III.3.3. Evaporation du solvant.....	51
III.3.4. Absorption d'eau.....	51
III.3.5. Détermination de la densité.....	52
III.3.6. Essais traction.....	53
Référence.....	55

Chapitre IV: Résultats Discussion

IV.1. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier(IRTF)...	56
IV.1.1. Spectre (IRTF) du (LDH).....	56
IV.1.2 Spectre (IRTF) du (PVC).....	57
IV.1.3. Spectres (IRTF) des composites PVC/LDH.....	58
IV.1.3.1 Effet du taux de charge de l'argile.....	58
IV.1.3.2 Effet de calcination de l'argile.....	59
IV.2. La spectroscopie UV.....	60
IV.2.1. Effet du taux de la charge.....	60
IV.2.2. Effet de calcination de l'argile.....	60
IV.4. Texture de la surface.....	61
IV.4. Mesure du taux d'évaporation de solvant.....	62
IV.4.1. Effet du taux de la charge.....	62
IV.4.2. Effet de calcination de l'argile.....	63
IV.5. Test d'absorption d'eau (teneur en eau).....	63
IV.5.1. Effet du taux de la charge.....	63
IV.5.2. Effet de calcination de l'argile.....	64
IV.6. Test de densité.....	65
IV.6.1. Effet du taux de la charge.....	65
IV.6.2 Effet de calcination de l'argile.....	66
IV.7. Propriétés mécaniques.....	66
IV.7.1. Test de traction.....	66
IV.7.1.1. Allongement à la rupture.....	66
IV.7.1.1.1. Effet du taux de charge.....	66
IV.7.1.1.2. Effet de calcination de l'argile.....	68
Conclusion générale.....	69
Annexe.....	





INTRODUCTION



INTRODUCTION GENERALE

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille très petite (micro et nanomètre) encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré [1].

Ces matériaux composites sont constitués de l'assemblage de deux phases de natures différentes. Un polymère et une charge synthétique ou naturelle, minérale ou organique.

On distingue parmi les charges minérales celles connues sous le nom **(LDH)** (Hydroxyde Double Lamellaire). C'est une argile très disponible dans la nature, formée par l'altération des basaltes ou des précipitations dans les sources d'eau salée et peut être facilement synthétisée en laboratoire. Leur structure est semblable à celle des hydrotalcites $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] - [\text{CO}_3 - 3\text{H}_2\text{O}]$. A cet effet, notre travail constitue l'une des applications des argiles synthétiques dans le domaine des composites à base d'une matrice polymère thermoplastique qui est le PVC (polychlorure de vinyle).

Notre mémoire est présenté en quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur les argiles.

Le second chapitre concerne l'étude théorique sur les polymères et les composites.

Le troisième chapitre protocole expérimental avec la description de différentes étapes et matériel.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des résultats et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale finalise notre mémoire.



PARTIE THEIORIQUE





I

Etude théorique sur les argiles

I.1. Généralité:

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à $2\mu\text{m}$ [2]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage [3, 4].

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- ✓ Leur nature et leur minéralogie.
- ✓ Leur liaison inter foliaire et leur propriété électrochimique.
- ✓ Leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement [5].

L'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres. L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme «argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée.

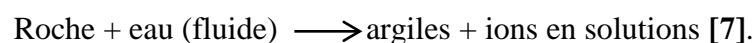
De nos jours, les argiles sont connues comme des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par un empilement de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium) [6].

I.2. Origine:

Les argiles proviennent de la décomposition des roches primaires causée:

- Soit par une action chimique: oxydation, carbonatation par CO_2 de l'air.
- Soit par une action mécanique: variation de température, action de l'humidité, du gel, et d'érosion.

Ces phénomènes produisent d'épaisses couches d'argiles plus ou moins pures. Elles proviennent aussi de la destruction des minéraux silicates par l'eau ou des fluides hydrothermaux selon la réaction:



I.3. Type d'argile:

- Argile gonflant.
- Argile non gonflant.

I.3.1. Argile non gonflant:

Kaolin:

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme dans le cas du kaolin, sous l'influence de processus physique et chimique impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre.

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico-alumineux phylliteux, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4$) [8], qui a une épaisseur de 7Å [9].

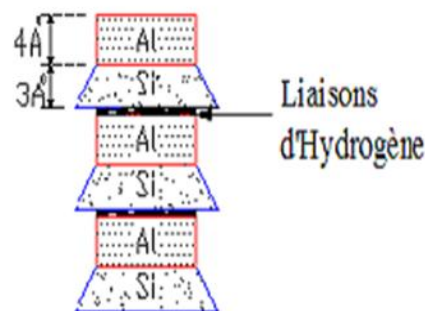


Figure (I.1): Structure montre une épaisseur de kaolinite [9].

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $AlO_2(OH)_4$, L'aluminium est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.

Dans ce minéral, l'eau ne peut circuler entre les feuillets car les intensités des liaisons d'hydrogène entre éléments sont plus fortes, ce qui assure la stabilité de ce minéral. Les substitutions isomorphes, dans ce groupe, sont rares et par conséquent le minéral est presque neutre [10].

C'est un empilement de feuillet double tétraédrique et octaédrique d'épaisseur de 0.72nm . Les liaisons sont dues à H^+ et à des valences secondaires elles sont fermes. La kaolinite résulte d'une altération en climat chaud et humide ces caractéristiques sont relativement peu influencées par l'eau [11].

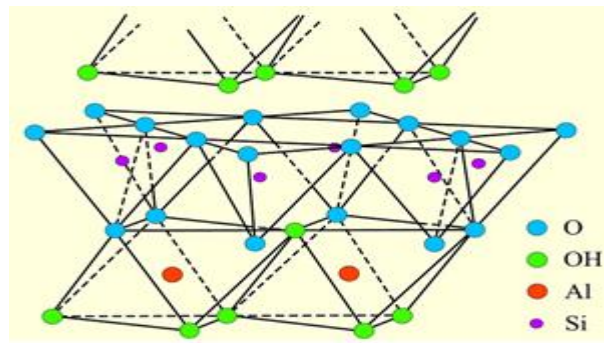


Figure (I.2): Structure de kaolinite [12]

I.3.2. Argile gonflant: est divisé en deux parties: l'argile cationique et anionique.

I.3.2.1. Les argiles « cationiques »:

Ce sont des minéraux très abondants dans la nature. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques $AlO_2(OH)_4$ ou $AlO_4(OH)_2$ et tétraédriques $Si_2O_3(OH)_2$. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électro neutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace inter foliaire [13].

I.3.2.1.1. Classification et structure des minéraux argileux:

I.3.2.1.1.a. Structure des argiles:

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés, selon la structure de base on définit:

Les couches d'éléments:

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres ou d'octaèdres.

- La couche octaédrique:

Elle est formée par la superposition de deux plans compacts qui constituent une succession d'octaèdres. Chaque octaèdre défini par six anions. O^{2-} et OH^- , présente une cavité centrale où se logent les cations: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} Lorsque cieux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par un ion métallique trivalent la structure est dénommée di-octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri-octaédrique [14].

- La couche tétraédrique:

Un tétraèdre est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O). Ces tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédrique [15].

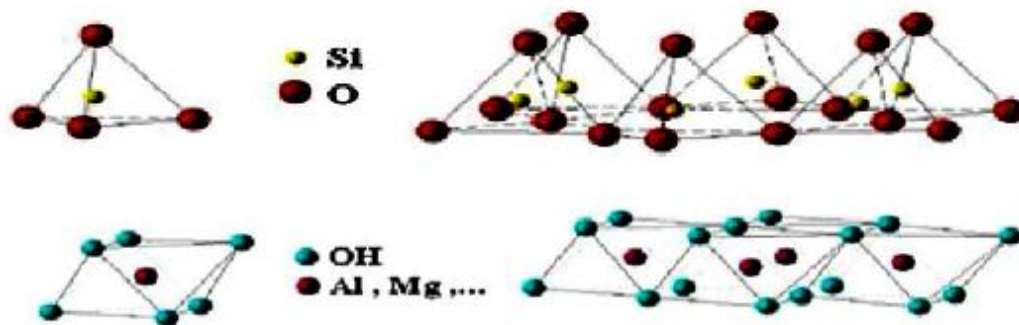


Figure (I.3): Eléments structuraux: les tétraèdres et les octaèdres [16].

1.3.2.1.1.b. Classification des minéraux argileux:

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [17, 18]. On distingue ainsi quatre groupes.

Les minéraux de type 1/1(ou T-O):

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite [19].

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par l'aluminium. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO₄⁴⁻ est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique [20]. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentines [21].

Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T):

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å

selon le contenu de l'inter-feuillet. Dans ce groupe se trouve: du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes:

Pas de substitution isomorphe.

- Des substitutions octaédriques.
- Des substitutions tétraédriques.
- Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Zn^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T- O.
- Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace inter-foliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets [22].

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium [23]. Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites, smectites, inter stratifiés, vermiculites) [21].

Le minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O):

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique inter-foliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [19]. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Ce type d'argile à une structure complexe, Elle se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite [24]

1.3.2.1.1.c. Certains principaux types d'argile cationique:

Illite:

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{+4} sur quatre est remplacé par un cation Al^{+3} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions

potassiums K^+ [25] Il n'y a pas d'hydratation des espaces inter foliaires, par conséquent l'illite est plus stable que la montmorillonite [10]

La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 10 nm [25].

Les illites constituent un cas intermédiaire où les surfaces chargées sont seulement les surfaces latérales et les surfaces basales externes alors que les autres sont "soudées" par le biais du cation potassium. [26].

La formule générale des illites est donc $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{K}$ [27]. L'illite a une capacité d'échange cationique faible. [28].

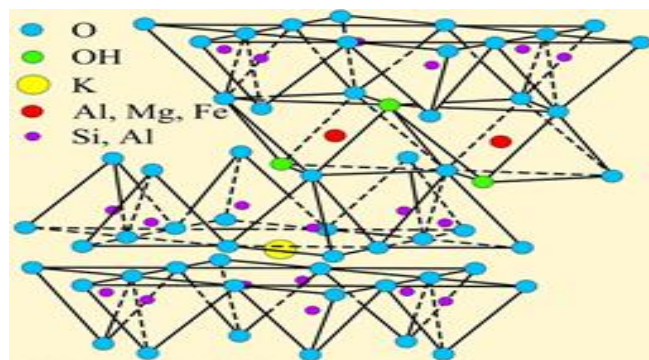


Figure (I.4): Structure d'une illite [12]

Les smectites:

Les smectites sont des minéraux argileux de type 2:1 (T-O-T). L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent et a une extension latérale extrêmement grande par rapport à son épaisseur qui est d'environ $9,6 \text{ \AA}$. Ce désordre des feuillets et la constitution des faces inférieures et supérieures de ce type d'argile ne permettent pas le développement d'une liaison hydrogène entre les feuillets, ce qui facilite leur écartement et l'adsorption des molécules variées (cations, eau, molécules organiques) au niveau de l'espace inter-foliaire qui s'écarte. Par conséquent, les smectites sont très sensibles à l'eau et un important gonflement de la particule peut se produire par adsorption de molécules d'eau entre les feuillets. Ce gonflement peut atteindre des valeurs dépassant l'épaisseur du feuillet lui-même. [26].

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. [28].

la formule générale des smectites est donc $[(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

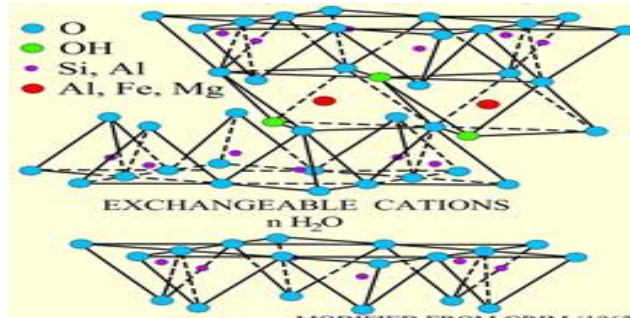


Figure (I.5): Structure d'un smectite [12]

Les chlorites:

Sont construites sur un modèle analogue à celui des illites, mais l'espace inter-foliaire est garni d'une couche continue d'hydroxydes de natures variées, cette couche octaédrique supplémentaire est stable et l'équidistance réticulaire est fixe à 1,4nm [27].

Les chlorites sont des argiles moins fréquentes que l'illite (sauf en trace), elles sont verdâtres ferro-magnésienne, chaque feuillet brucitique par fois incomplet, sa liaison est donc faible.[29]. La formule générale des chlorites est donc $[(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$.

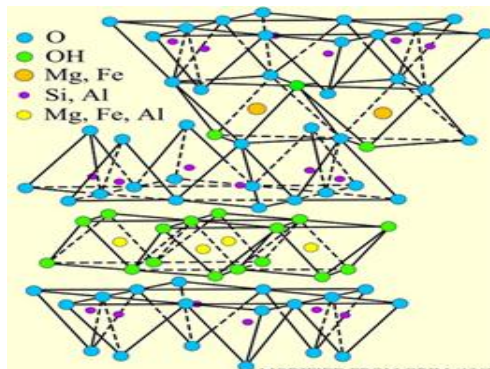


Figure (I.6): Structure d'un chlorite [12]

I.3.2.2. Les argiles anioniques:

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom de doubles hydroxydes lamellaires LDHs, sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire.

Les LDHs font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs capacités d'adsorption, leur utilisation en catalyse et leurs applications pharmaceutiques [30].

Les argiles anioniques font actuellement l'objet d'un intérêt grandissant dans le traitement de la pollution de l'environnement, en particulier les eaux destinées à l'agriculture et à la consommation. Grâce à leurs propriétés d'échanges anioniques ou l'interaction d'une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, ces matériaux sont utilisés dans le traitement de ces eaux [31].

I.3.2.2.1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires

I.3.2.2.1.a. Introduction

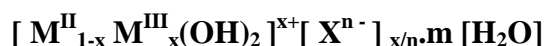
Le premier composé hydrotalcite a été découvert en suède autour de 1842. Il s'agissait d'un minéral facilement réductible en poudre blanche [32].

I.3.2.2.1.b. Les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les inter-feuillets [33].

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, du point de vue de la charge portée par les feuillets, avec les argiles cationiques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Le composé minéral constitué de Zn, Al et CO₃ existant sous forme d'agrégats lamellaires ou en plaquettes, est plus connu sous le nom d'hydrotalcite [34]. Ces sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ces composés lamellaires sont formés par un empilement de feuillets lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents [35].

La charge positive ainsi générée est contre balancée par la présence d'anions hydratés dans le domaine inter-lamellaire [35] et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anionique et des molécules d'eau [13], [36]. Comme le montre la figure (I.7), où la formule générale du produit est:



- M^{II} et M^{III} : représentent les cations du feuillet divalents (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , ...) et trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} ...) qui occupent les sites octaédriques respectivement [36, 37, 32, 13].

- X^{n-} : représente l'anion de compensation intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisés, les plus souvent rencontrés sont: $X^{n-} = Cl^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} [38, 39], le plus commun est le CO_3^{2-} [40].
- n: la charge d'anion intercalé, charge de la couche.
- m : nombre des molécules d'eau avec $m=1- (3/x)$.
- La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport $R=(M^{II}/M^{III})$ varie également entre 1 à 5. Pour Zn-Al-LDH ce rapport varie de (1.7 à 4) c'est à dire du taux de distribution x ($x=(M^{III}/(M^{II}+M^{III}))$ soit $x= (1/(1/R))$)).

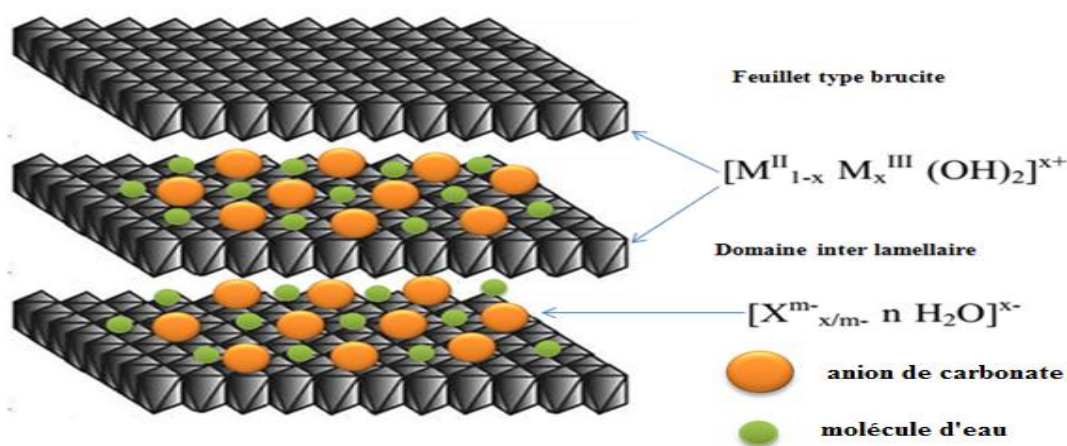


Figure (I.7): Structure d'un hydroxyde double lamellaire

La cohésion entre les feuillets et les inter-feuillets met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau. Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux inter-feuillets une structure désordonnée. Les groupes hydroxyles adjacents aux cations trivalents sont très polarisés et interagissent de manière forte avec les anions dans les inter-feuillets ; cette forte interaction est vraie semblablement à l'origine des capacités de gonflement limitées des hydroxydes doubles lamellaires [41].

1.3.2.2.1.c. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}):

Pour former les feuillets des LDHs, il y a nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés (tableau I.1). Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. [42].

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments:

cations divalent: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ...

cations trivalent: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga... [43].

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H; répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R; répétition de trois couches) [44, 45].

Tableau (I.1): Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrique
	a(Å)	c(Å)	
Hydrotalcit $MgAl(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.05	22.81	3R
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.60	2H
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	3.11	23.41	3R
Sjogrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	3.11	15.61	2H
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	23.40	3R
Barbertonie $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.60	2H
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.02	22.59	3R
Reevesite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.08	22.7	3R

I.3.2.2.1.d. L'espace inter-foliaire:

Le domaine inter-foliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est également appelée « espace de Van der Waals ». Une description structurale précise de l'espace inter-foliaire est difficile du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces inter-folaires. Pour certains anions structurant tels que des diacides, un sous réseau inter-foliaire se met en place, et des réflexions supplémentaires apparaissent lors des analyses de diffraction des rayons X. Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés. Cependant, d'un point de vue plus expérimental, il est primordial que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. Ainsi, de simples anions inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques sans oublier la

famille des polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, la distance inter-foliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å.

De nombreux paramètres influencent l'espacement inter-foliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés. Cela explique en partie que des légères variations des paramètres de maille soient observées bien que les matériaux aient été synthétisés identiquement avec la même nature cationique et anionique [46].

I.3.2.2.1.e. Méthodes usuelle de synthèse:

Les méthodes de synthèses usuelles conçus pour la synthèse du matériau hydroxyde double lamellaire sont au nombre de trois. Les deux méthodes les plus utilisées sont la Co-précipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous [47]:

✓ **Méthodes de Calcination/reconstruction**

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau inter-foliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace inter-foliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques [48].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [49].

La calcination des HDL à des températures intermédiaires conduit à la formation d'oxydes métalliques mixtes (MMO) [50]. L'immersion de ces MMO dans une solution aqueuse induit la régénération de la structure HDL avec intercalation de l'anion présent dans la solution de régénération [51, 52]. Ce procédé est parfois décrit dans la littérature comme un « effet de mémoire » des HDL (Figure I.6). Ce phénomène de reconstruction a été mis à profit afin de synthétiser des HDL intercalés par divers anions qu'ils soient organiques ou inorganiques [53, 54].

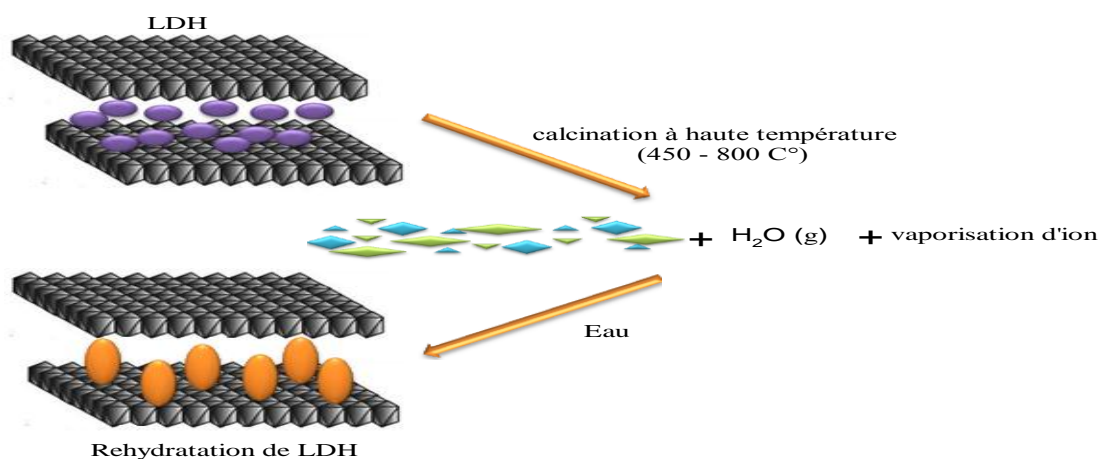


Figure (I.8): Représentation schématique du procédé de reconstruction.

✓ Co précipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire synthétisé. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique et une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate de sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur constante (pH =10). Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [55].

Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation, mûrissement à diverses températures [56] sous reflux, ou en conditions hydrothermales [57].

Selon les conditions de la précipitation, on peut obtenir généralement un HDL bien cristallisé ou une matière quasi amorphe. Quelques-uns de ces paramètres expérimentaux sont évidents, comme:

- température dans le réacteur.
- pH du milieu de la réaction.
- concentration de la solution des sels métallique.
- concentration de la solution alcaline.
- taux du courant de réactifs.
- mûrissement du précipité.

Les autres paramètres sont moins évidents, tel que:

- accumulation d'électrolytes dans le milieu de la réaction.

- hydro dynamique de la dilution d'espèce réactive, relative au mécanisme d'agitation, géométrie du réacteur comportant les réactifs.

✓ **Echange anionique:**

On utilise ici une des principales propriétés des HDLs. La réaction d'échange est une réaction dont laquelle la structure ion-covalente des feuillets conservés, alors que les liaisons plus faibles anions/ feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃⁻² [58].

La méthode d'échange ionique est effectuée dans un de deux processus montrés schématiquement comme suit:



Ou

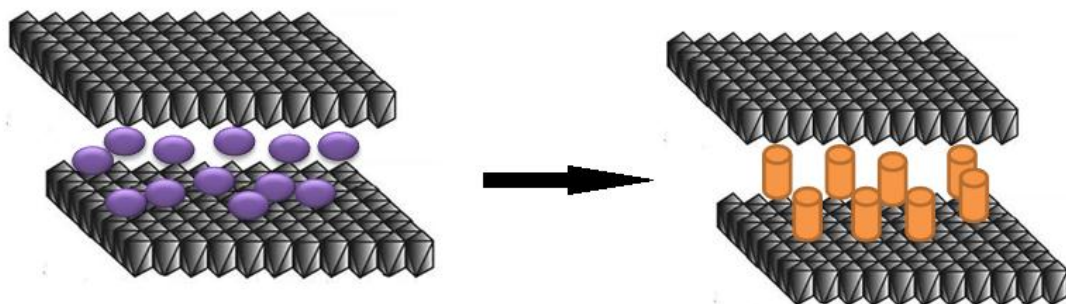
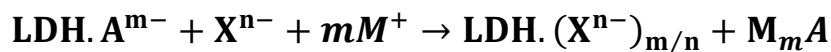


Figure (I.9): Représentation schématique d'une réaction d'échange ionique.

I.3.2.2.2. Propriétés des LDHs:

I.3.2.2.2.a. La capacité d'échange anionique (CEA):

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CEA. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est

possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g [37]. Elle varie en fonction de la valeur de x et peut atteindre jusqu'à 5mmol/g d'argile anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques, pour la montmorillonite =1.2 mmol/g) [13].

I.3.2.2.2.b. La surface spécifique:

La surface spécifique des LDHs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g [37, 32]. La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leur application ou /et catalyseur. Les HDL possèdent une surface spécifique très importante [59]. La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la S_{sp}. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydro thermiques des précipités. En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc.). La composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur le S_{sp} obtenu. Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites [60].

Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaît comme liée à l'électronégativité de ces cations.

Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.

La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la dés hydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule M^{+II} M₂^{+III} O₄) pour une température suffisamment élevée.

La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse [32].

I.3.2.2.3. Application LDHs:

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée [41].

Les deux types d'argiles trouvent une variété d'application: Les argiles cationiques sont utilisées comme support pour les catalyseurs photo-actifs, d'un autre côté les argiles modifiées sont utilisées comme adsorbants ou comme tamis moléculaires.

Les argiles anioniques synthétisées après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le future, dans des domaines encore inexplorés [37].

Les domaines d'application sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique [36]

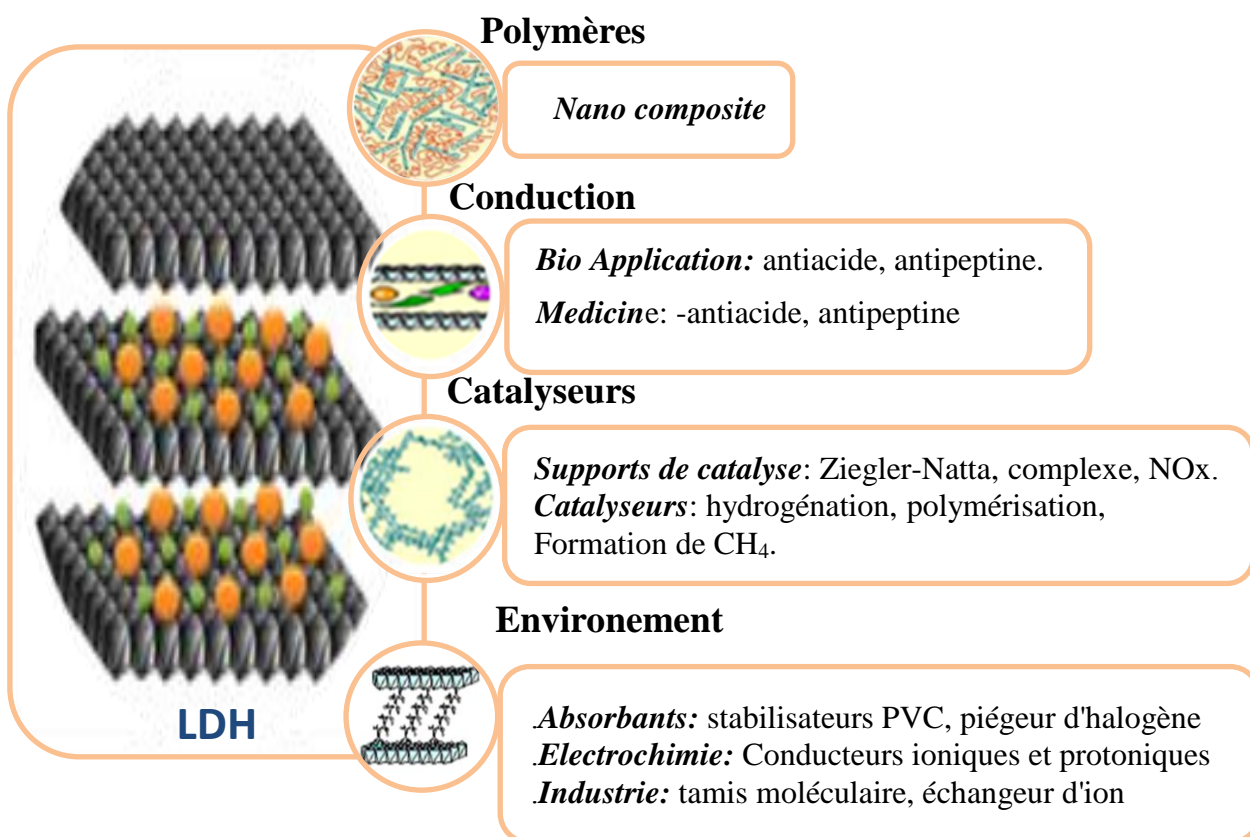


Figure (I.10): Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.

Certaines d'entre elles sont détaillées ci-dessous:

I.3.2.2.3.a. Bio-application:

✓ Application en médecine /pharmaceutique:

Le domaine de la médecine s'intéresse aussi aux LDHs pour l'application comme antiseptique. Plus récemment, les LDHs ont été utilisés pour des fins environnementales comme adsorbants [37].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti inflammatoires certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP). Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme [41].

✓ Application en biochimie:

Présentant des charges positives à la surface des feuillettes, les HDL présentent également des propriétés adéquates pour jouer le rôle de matrices hôtes de biomolécules, souvent chargées négativement aux pH neutres. En plus d'être biocompatibles, les HDL possèdent en effet une structure ouverte qui permet d'intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés...). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela favorise le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule. Ainsi, l'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de génie pour la thérapie génique par simple échange anionique [35].

✓ Application en environnement:

Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxo-anions, des phosphates, des anions oxo-métalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques [35, 32].

I.3.2.2.3.b. Electrochimie:

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et

d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques [32]. (electrolyte, conducteurs protonique [36], Électrodes et Conducteurs ioniques [35].

I.3.2.2.3.c. Catalyse et catalyse supportée:

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouveaux procédés industriels chimiques. Ceci explique en partie l'intérêt considérable que connaissent les procédés catalytiques hétérogènes qui contrairement aux catalyseurs homogènes sont plus facilement récupérables et régénérables permettant ainsi de diminuer la consommation d'énergie et l'utilisation de sels de neutralisation. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont le plus souvent plus productifs et sélectifs [35].

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.)

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. [46].

I.3.2.2.3.d. Echangeurs anionique et adsorbants:

Par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation [36].

I.3.2.2.3.e. Charges inorganiques dans les polymères

De part leur caractère bidimensionnel et leur propriétés physico-chimique. Les HDL sont des candidats intéressants en tant que charges dans les matrices polymères. Ils sont utilisés en particulier comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance thermique de ce polymère ou comme un retardateur de flamme. D'autre part, dans le cadre de revêtements automobiles modernes comprenant un nombre réduit de couche, la résistance à l'écaillage causé par les gravillons est devenue un problème. L'incorporation des HDL dans les nano-composites à matrice polymère est facilement accessible et appropriés. Elle modifie les propriétés du matériau pour conférer une résistance aux revêtements, à condition que la compréhension de la relation structure-propriétés à la fois des plaquettes et des composites soit réalisée [61].

Les référence introduction

[1] KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., and FUKUSHIMA, Y., **Mechanical** properties of nylon 6 - clay hybrid. J. Mater. Res., vol 8, (1993), p: 1185–1189.

Les référence chapitre I

[2]: **BELHOCINE Fahima**, Contribution à l'étude de l'adsorption compétitive des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} par une argile activée (argile de Maghnia) à partir de système aqueux. Modélisation, Université Houari Boumediene (U.S.T.H.B) ALGER, MEMOIRE présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER, 2013, p: 3.

[3]: AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.

[4]: **Koffi Léon KONAN**, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, UNIVERSITE DE LIMOGES (ECOLE DOCTORALE Sciences - Technologie – Santé), thèse pour obtenir le grade de DOCTEUR, 2006. P: 1.

[5]: **YOUDJARI DJONKAMLA**, caractérisation et simulation numérique du comportement volumétrique de sols argileux gonflants de n'djaména, UNIVERSITE LAVAL QUEBEC, obtention du grade de Maître ès Sciences, 2010, p: 14.

[6]: **CHOUKRY KAMEL BENEDEDOUCHE**, Nouvelles approches synthétiques utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application à l'obtention de Cyclopropanes, d'Oxazoles et de Furanes, UNIVERSITE D'ORAN, thèse pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Chimie, 2011 – 2012, p: 15.

[7]: **BOUBAKER BOULANSEL**, propriétés thermiques et mécaniques des parois réalisées en briques pleines non cuites à base d'argile / ciment, CENTRE UNIVERSITAIRE YAHIA FARES DE MEDEA, mémoire de magister, 2007, p: 14.

[8]: **BOUAZZA Fayza**, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister, 2012, p: 12.

[9]: **BELLABAS MOHAMMED**, utilisation des argiles algériennes pour l'élimination du radio strontium dans un milieu digestif simule, Université Yahia Farés de Médéa, Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister, 2010 – 2011, p: 7.

[10]: **Souad – Amel BOUROKBA**, Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région d'Oran, Université d'Oran MOUHAMED BOUDIAF, Pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER, 2001, p: 9-10.

[11]:**Hanane. HAZMOUNE**, Approche des études géotechniques liées al pathologie des ouvrages: études de cas, Université MENTOURI CONSTANTINE, Pour l'obtention du diplôme de magistère, p: 14.

[12]: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clay.htm> 30/03/2016.

[13]: **HASSI ZOHRA - LEHELAH SIHAM**, Synthèse des hydrotalcites et leur application Dans le traitement des eaux, Université d'El Oued, Mémoire En vue de l'obtention du diplôme Master, 2014, p: 2-3-11.

[14]: **LARBI FATMA**, Contribution à la décoloration des eaux résiduares textiles par des argiles naturelles, Université D'ORAN ES-SENIA, mémoire de magister, 2008, p: 30.

[15]:**DALI YOUCEF Lamia**, Purification et caractérisation de l'attapulгите algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène, Université D'ORAN, mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, 2012, p: 12.

[16]: **S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau**, Minéralogie des argiles. I- Structure et Propriétés Physico-Chimiques. Edition Masson, Tome 1 Et 2, 1982, p. 184.

[17]: **S.Caillère, S.Henin et M.Rautureau**, Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature (Tome 2), Ed. Masson, Paris, 1982. p: 9- 107 - 114.

[18]: **NEVILA JOZJA**, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne.. Minéralogie, Université d'Orléans, pour obtenir le grade de Docteur, 2003, p: 8.

[19]: **M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin**.2004 « Plastic and elastic Properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 ».

[20]: **Y.Deng, G. N. White, J. B .Dixon**; Effect of structural stress on the intercalationrate of kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science 250 (2002) 379-393.

[21]: **J.Gaombalet**; Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, 2004.

[22]: **DERAFA Garmia**, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-, En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER, 2014, p:14.

[23]: **V.Drists, A.C. Tchoubar**; X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons, Edition Springer-Verlag, 1990, Berlin ,p. 371.

[24]: **BOUAROURI KATIBA**, Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructures. Application dans le domaine des nano composites, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, Pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER, 2010, p: 2.

- [25]: **Dahamni Karima**, Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, Applications à l'adsorption des polluants toxiques, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, Mémoire En Vue De L'obtention Du Diplôme de magistère, 2015, p: 18.
- [26]: **Kattar Abdelfattah**, Analyse du mécanisme de soulèvement de pipelines par élément finis dans une argile gonflante, Université Hadj Lakhdar –Batna, Pour obtenir le diplôme de Magister, 2012, p: 13-14.
- [27]: **Bouaziz Ala-Eddine**, Contribution à l'étude géologique des argiles maestrichtiennes le long de la limite Nord-Ouest de l'Oued Bou Sellem, Sétif, Algérie, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, MEMOIRE En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER, 2012, p: 10.
- [28]: **Abdellahi ELY**, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux, Université de Limoges, THESE Pour obtenir le grade de Docteur, 2010, p: 14.
- [29]: **Mouroux P, Margron P. et Pint J.C.**, (1987), "La construction économique sur sols gonflants", Manuels et méthodes n°14. B.R.G.M., Orléans.
- [30]: **BOUDAUD Nacéra - DERRICHE Zoubi - TAYED AEK) - MILOUDI. Hafida**, Synthèse Et Caractérisation D'un Nouveau Matériaux (HDL) université d'Oran PB1524 el m'naouer Oran 31000 - université des sciences et de technologie d'Oran USTO, 2012, p: 135.
- [31]: **K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani**, Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées, Université Africaine Ahmed Draïa (Adrar), Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar (2011) 249.
- [32]: **AIDER NADIA**, Etude des Matériaux mesoporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel, Université MOULOUD MAMMERI de TIZI-OUZOU, thèse de doctorat, 2015, p: 12.
- [33]: **A. Ait Ichou¹, M. Abali¹, M. Chiban¹, G. Carja², M. Zerbet¹, E. Eddaoudi¹, F. Sinan¹**, Elaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions), 1Université Ibn Zohr, FSA, Département de Chimie, Agadir, Maroc 2Université Technique Gh. Asachi, FGCPE, Iasi, Roumanie, EDE4, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2444.
- [34]: **Abdallah ILLAIK**, synthèse et caractérisation de nano composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Université BLAISE PASCAL, thèse présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR, 2008, P: 19.
- [35]: **TOUATI Souad**, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bio-nano-composites à base d'alginate, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université d'Oran Es-Senia (Algérie), 2013. Français, p: 18-46-47.

- [36]: **Rachid MOSTARIH**, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français, p: 13-27.
- [37]: **Gomri Fatima**, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Université FERHAT ABBAS- SETIF UFAS (ALGERIE), en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER, 2010, p: 16-19.
- [38]: **Meyen, M, Beneke, K, & Lagal, G.** Ion- Exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29, p. 5201-52707 (1990).
- [39]: **Titular, M.k, talsma, H, Jansen, J.B.H, &Geus, J.W.** The formation of ice between hydrotalcite particles measured by thermo-porosity. *Clay Minerals.* 31, p: 263 – 277 (1996).
- [40]: **Kameda, T, Yoshioka, T, Uchida, M, Miano, Y, &Okuwaki, A.** New treatment method for dilute hydrochloric acid using magnesium-aluminiumoxide. *Bull.Chem.Soc.jpn.* 75, p.595 (2002).
- [41]: **Ibtissem BEN ASSAKER**, synthèse électrochimique de films D'hydroxydes doubles lamellaires - Application aux biocapteurs, l'université D'EVRY VAL D'ESSONNE, Pour obtenir le grade de Docteur, 2009, p: 7-19.
- [42]: V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and future, Nova Science Pub Inc p: 13 (2001).
- [43]: **A.J. Marchi, and C.R. Apesteguía**, Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 1998. **13**(1), P: 35-48.
- [44]: **De Roy, A, Farno, C, El Malki, K, &Bess. J.P.** Anionic Clays: trends in Pillaring Chemistry; **Ocelli, M. L. and Robson, H. E.** *Synthesis of Microporous Material*, 1. ed, New York, Van Nostrand Reinhold. 2. 108-169 (1992).
- [45]: **Crepaldi, El, &Valim, J.B.** Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica. Nova.* 21(3), p: 300-311 (1998).
- [46]: **Brian GREGOIRE**, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, l'Université de Lorraine, Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur, 2012, p: 29-35.
- [47]: **Houcine BARHOUMI**, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale, Université de Monastir & école centrale de Faculté des sciences de Lyon Monastir, Pour obtenir le grade de Docteur, 2006, p: 105.
- [48]: **Pérez-Ramírez, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers**, Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, 2007. **13**(3): p. 870-878.

- [49]: Klemkaite, K., et al., Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry*, 2011. **9**(2): p. 275-282.
- [50]: T. Hibino, W. Jones. *J. Mater. Chem.* 11(2001) 1321–1323.
- [51]: T. Hibino. *J. Chem. Mater.*, 16 (2004) 5482–5488.
- [52]: Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4872–4880
- [53]: Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124–4155.
- [54]: R. E. Johnsen, P. Norby, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19061-19066.
- [55]: A. Mendiboure, R. Schollhom. *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
- [56]: S. Miyata, *Clay and Clay Minerals*, **23**(5), 369 (1975).
- [57]: F. Thevenot, These d'université, clermont- ferrand (1989).
- [58]: **ROUAHNA Noureddine**, Synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Al-CO₃. Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium, Université FERHAT ABBAS- SETIF, en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER, 2008, p: 13.
- [59]: **H.T Zhao, G.F. Vance**, Intercalation of carboxy methyl cyclo dextrin into magnesium aluminium layered double hydroxide, **J.Chem, Soc, Dalton trans.** 11, (1997).p:1961-1965.
- [60]: **E.L. Crepaldi, J.B. & Valim**, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application, *Quimica. Nova.* 21(3), (1998). p: 300-311.
- [61]: **Azzam FAOUR**, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Université BLAISE PASCAL, Pour obtenir le grade de docteur, 2012, p: 26.



II

Etude théorique sur les
polymères et les composites

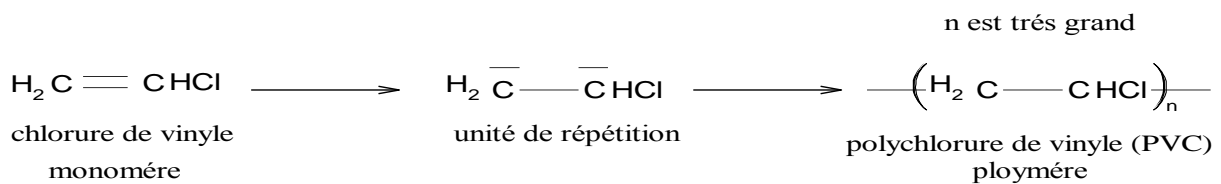
PARTIE (A): les polymères:

II.A.1. introduction sur les polymères:

Une chaîne macromoléculaire représente toute substance chimique constituée d'un grand nombre de molécules (ou réunion d'atomes) liées entre elles par des liaisons très fortes. Les molécules de ces substances organiques comportent toutes des atomes de carbone mais aussi des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre...[1].

Les polymères (ou macromolécules pour les chimistes) sont une répétition de motif (ou unité) constitutif (M) où M= -CH2- par exemple. Le degré de polymérisation (n) correspond au nombre de fois que le motif est répété: (M)_n. La longueur caractéristique d'une chaîne est d'environ 1 micron [2].

Exemple:



II.A.2. Structure

Les macromolécules peuvent se présenter sous forme linéaire ou ramifiée (contenant des chaînes latérales) et être réticulées, reliant les chaînes entre elles. Des exemples de ces trois types de macromolécules sont présentés en Figure (II.1)

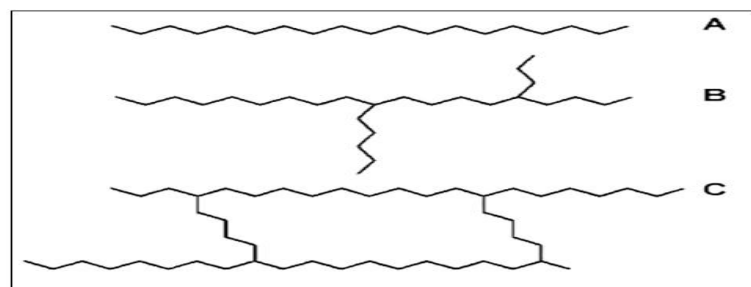


Figure (II.1): Structures de base des polymères

A) polymère linéaire ; B) polymère ramifié ;C) polymère réticulé [3].

II.A.3. Propriétés des polymères:

II.A.3.1. Propriétés thermiques

Les substances peuvent habituellement exister dans trois états physiques possibles: solide, liquide et gazeux. En ce qui concerne les matériaux polymères, les choses ne sont pas aussi simples. La plupart des polymères se décomposeront avant d'être portés à ébullition, et les polymères réticulés se décomposent avant de fondre [3].

II.A.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure II.2). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée [4].

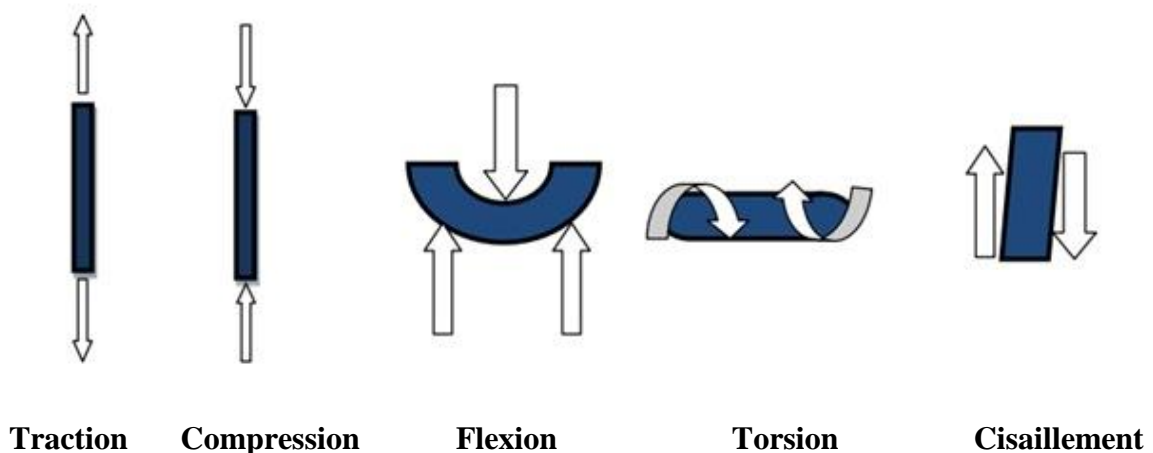


Figure (II.2): Différentes sollicitations mécaniques.

C'est la structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes, à savoir l'élasticité caoutchoutique et le comportement viscoélastique à l'état fondu d'une part, et un comportement à la fois vitreux et ductile à l'état solide d'autre part [5].

II.A.3.3. Autres propriétés:

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications.

II.A.3.3.1. Propriétés de protection physique et chimique:

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses: imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets. Pour ces raisons, les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, et pour l'enduction de tissus,... etc. [6]

II.A.4. Notions sur le PVC:

II.A.4.1. Chlorure de vinyle:

Le monomère de Chlorure de vinyle appellation internationale: VCM le PVC est un polymère vinylique de formule chimique $-(CH_2-CHCl)_n-$, obtenue par la polymérisation des monomères de chlorure de vinyle, $CH_2=CHCl$ représenté sur la figure(II.3)[7].

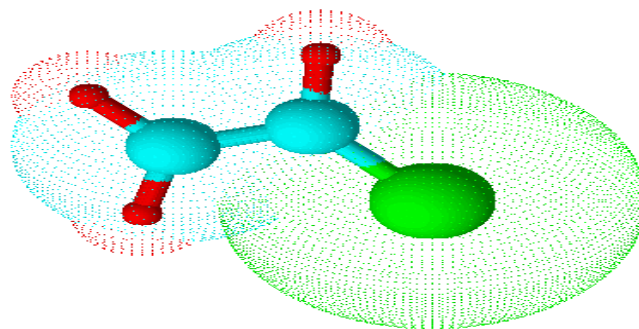


Figure (II.3): structure de Chlorure de vinyle

II.A.4.2. Polychlorure de vinyle:

Le polychlorure de vinyle est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [8].

Le PVC est produit par polymérisation du monomère chlorure de vinyle CVM avec une structure de chaîne comprenant $[-CH_2-CHCl-]_n$. le degré de polymérisation (n) varie de 500 à 4000 environ (Figure (II.6)) [9].

Le polychlorure de vinyle ou PVC est un matériau thermoplastique [7].

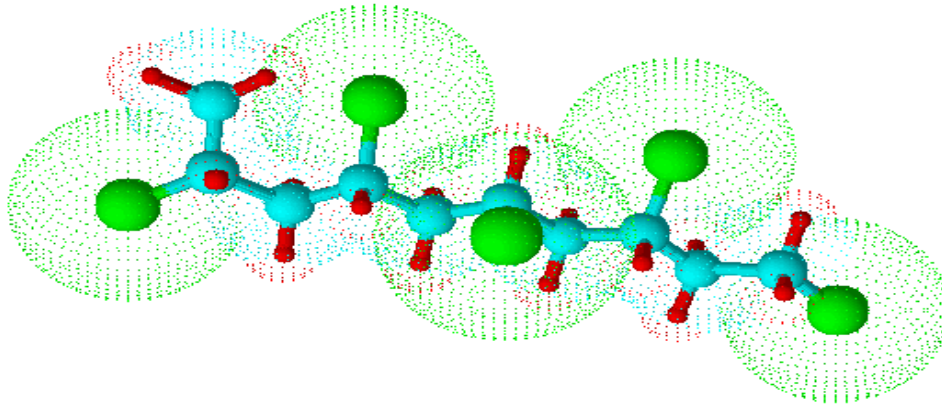


Figure (II.4):structure de polychlorure de vinyle de cinq unités.

II.A.4.3. Propriétés de polychlorure de vinyle:

Propriétés mécaniques:

- ✓ Température de ramollissement: 75 °C.
- ✓ Excellente résistance à l'abrasion.
- ✓ Sensibilité au froid.

Propriétés chimiques:

- ✓ Résistance aux acides et aux bases à des températures inférieures à 60°C.
- ✓ Résistance au chlore, aux huiles et aux graisses.
- ✓ Résistance aux alcools et hydrocarbures aliphatiques [10].

Propriétés physiques:

Le PVC est une matière thermoplastique, Il se présente sous forme d'une poudre blanche. c'est un polymère tactique, donc essentiellement amorphe, mais il arrive qu'il soit syndiotactique sur de courts segments de chaînes et puisse s'organiser en phase cristalline qui varie de 10 à 15%. Il est inodore et inflammable [11].

Propriétés thermiques:

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80°C. A température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90°C. L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse et permet de proposer un PVC souple à température ambiante. Le PVC plastifié brûle plus facilement [12,13].

II.A.4.4. Applications du PVC:

Le PVC a trouvé sa place dans une large variété d'applications, ce qui peut être attribué à sa capacité unique d'être formulé en une multitude de compounds qui peuvent être convertis en divers produits utiles, allant des élastomères flexibles aux profilés de construction rigides.

Il peut être transformé en formes rigides, semi rigides ou flexibles. Ces formes apportent des propriétés spécifiques différentes au produit fini. Le rapport performance/prix comparé à d'autres propriétés telles que: la bonne résistance aux intempéries, l'ininflammabilité, le module d'élasticité élevé, les bonnes performances d'isolation électrique, l'excellente résistance chimique, la faible absorption d'humidité, ...etc. [14]

PARTIE (B): Les composites.

II.B.1. Définition d'un matériau composite:

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux [15].

Il est fabriqué à partir d'une ossature, ou renfort, assurant la tenue mécanique ainsi que d'une matrice assurant la cohésion du matériau et permettant de retransmettre les contraintes au renfort [16].

Le but que l'on recherche le plus souvent en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est pour une même rigidité de structure, un gain de masse appréciable. Un matériau composite est constitué de deux phases:

- ✓ matrice.
- ✓ Le renfort ou la charge [17].

Le nano-composite comme un matériau à deux phases (renfort + matrice), dont l'une au moins a une dimension qui relève de l'ordre du nanomètre. Les polymères nano-composites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganiques au sein d'une matrice polymère comme montre la figure ci-dessous. [18,19].

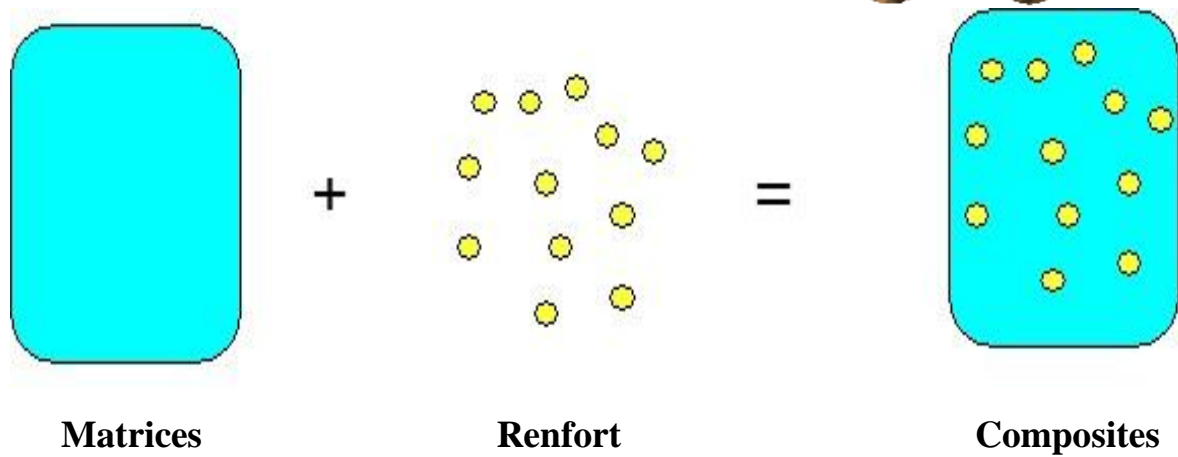


Figure (II.5): Composition d'un matériau composite

II.B.2. Les constituants d'un composite:

II.B.2.1. La matrice:

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique [15].

La matrice est constituée d'un matériau de résistance mécanique plus faible [20]. Elle a pour rôles:

- ✓ D'enrober les renforts, les protégeant ainsi du milieu extérieur.
- ✓ D'assurer une répartition spatiale homogène des renforts.
- ✓ De transmettre aux renforts les efforts extérieurs et de les répartir.
- ✓ De conférer la forme à la pièce de matériau composite [21].

Les résines les plus utilisées dans les matériaux composites sont:

- ✓ les résines thermodurcissables.
- ✓ les résines thermoplastiques.

II.B.2.1.1. Matériaux thermodurcissables:

Polymère transformé en un produit essentiellement infusible et insoluble après traitement thermique (chaleur, radiation) ou physico-chimique (catalyse, durcisseur).

II.B.2.1.2. Matériaux thermoplastique:

Polymère pouvant être alternativement ramollie par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. Les résines

thermoplastiques présentent l'aptitude à l'état ramolli, de se mouler aisément par plasticité (Figure (II.6)) [22].

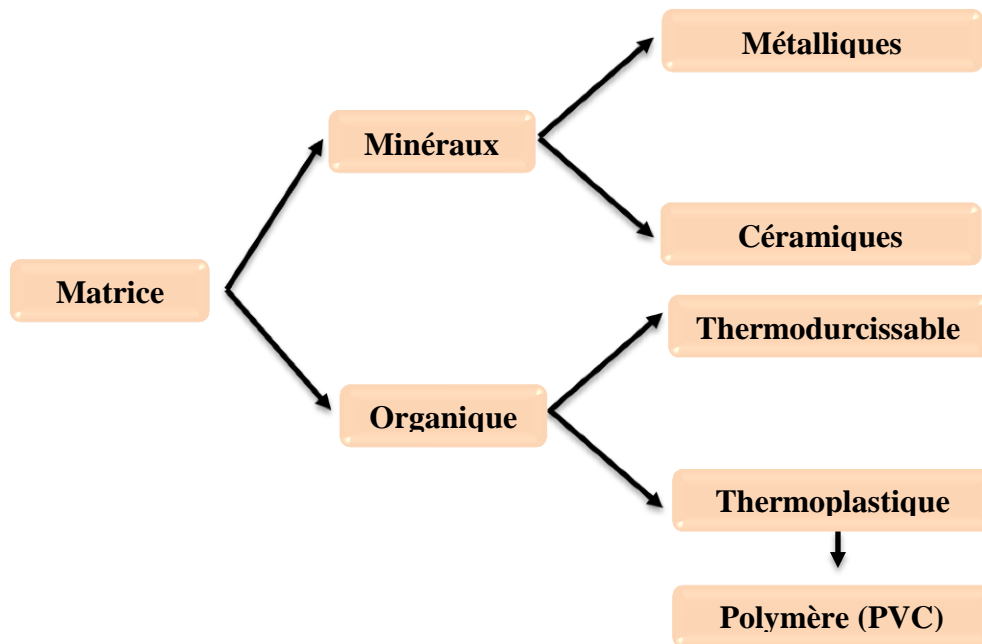


Figure (II.6): Différentes familles de matrices.

II.B.2.2. Le renfort (les fibres):

Une fibre est une forme de matière extraordinaire possédant une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevés que ceux du même matériau sous forme massive. Sous la forme d'un filament fin, les propriétés d'un matériau sont beaucoup plus proches des valeurs théoriquement possibles que tout autre forme de matière, surtout en résistance de la rupture [23].

Du fait d'une demande croissante d'éco-matériaux et du coût de plus en plus élevé des fibres synthétiques (carbone ou verre), de nouveaux matériaux contenant des fibres naturelles sont en cours de développement. Ils ont pour avantage d'être plus légers tout en ayant des propriétés mécaniques intéressantes. De plus, ils présentent l'avantage d'avoir un coût beaucoup moins élevés que synthétiques, associés à une densité plus faible, et de constituer une ressource renouvelable [10].

Parmi, les renforts utilisables dans les nano-composites, on trouve principalement:

- ✓ La silice.
- ✓ Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile).
- ✓ Les microfibrilles et whiskers de cellulose.

- ✓ Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...) [17].

II.B.2.2.1. Rôle du renfort:

Par une orientation judicieuse, le renfort assure principalement un double rôle mécanique: Résistance et rigidité (Figure (II.7)) [24].

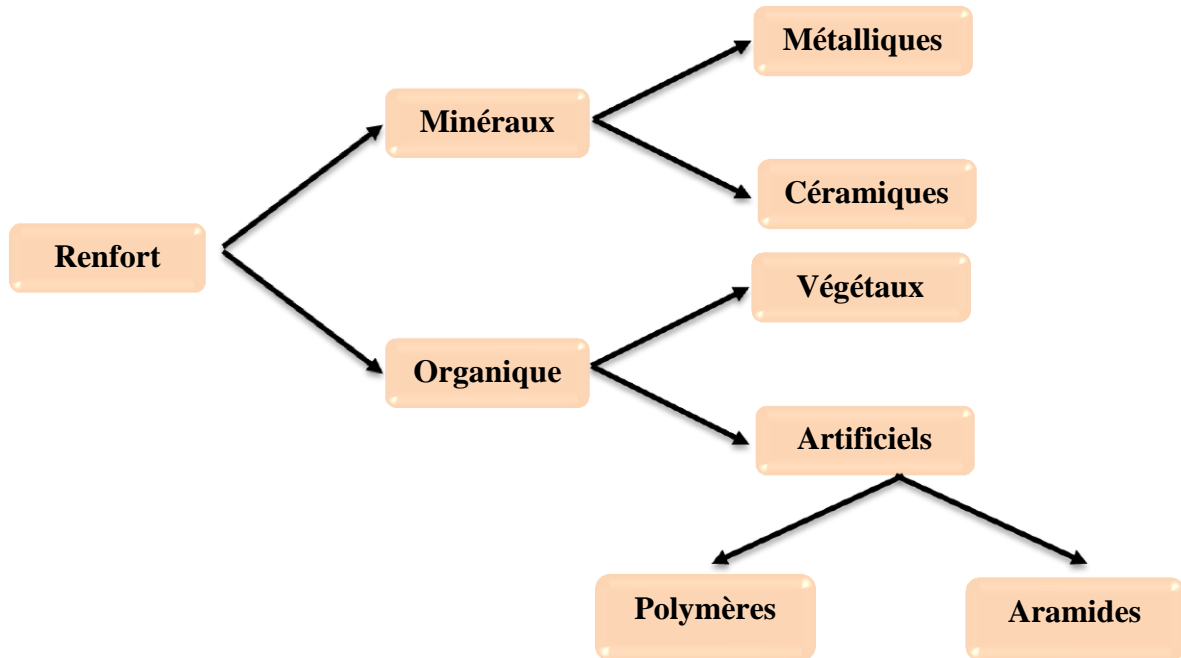


Figure (II.7) différents types de renfort de base.

II.B.2.3. Les charges:

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques (Figure (II.8)) [22].

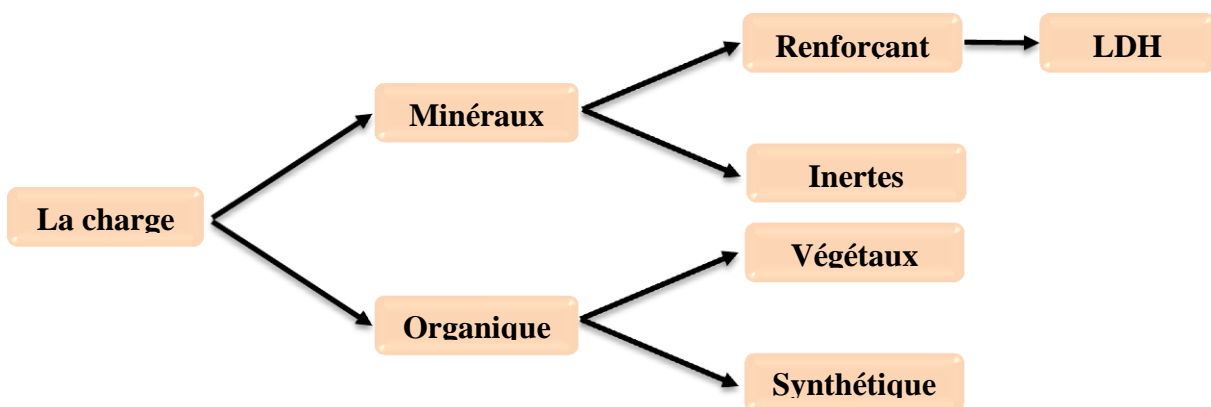


Figure (II.8): Différents types de charges.

II.B.3. Morphologie des nano-composites:

Selon le type de polymère, de l'argile et de la méthode de malaxage employée, trois types de composites peuvent être obtenus, comme il est montré par la figure (II.9) [25].

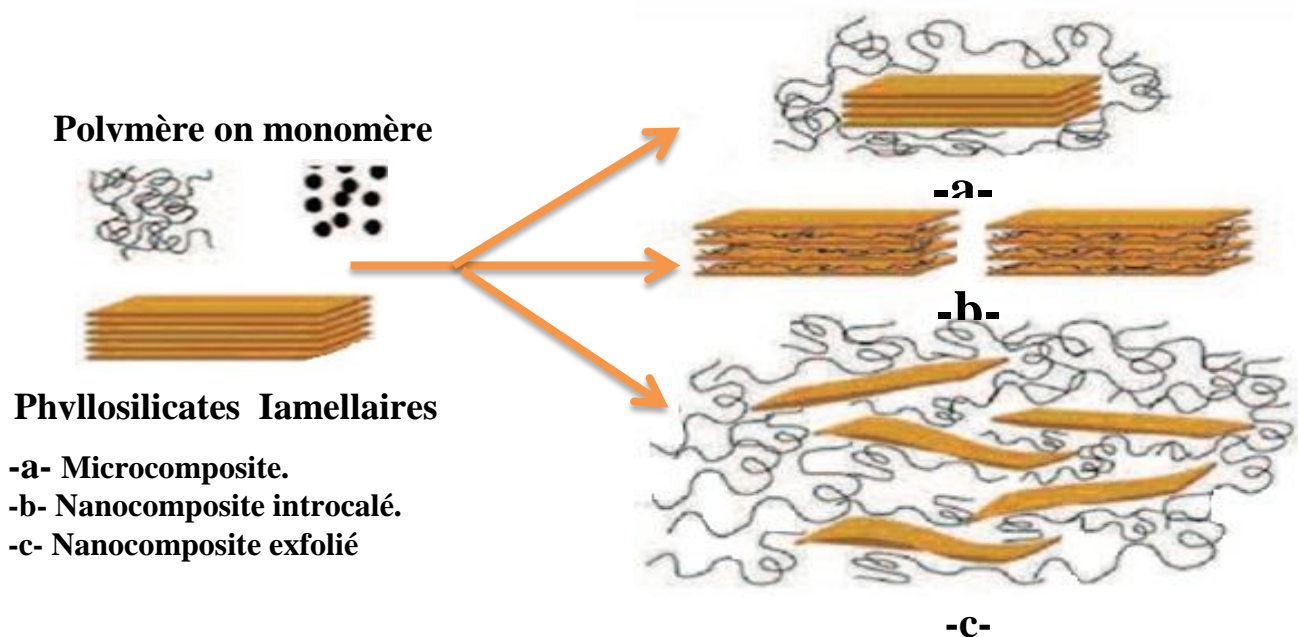


Figure (II.9): Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées

(a) microcomposites; (b) nanocomposites intercalé; (c) nanocomposites exfolié [25].

(a) Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposites), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (Figure I.4.a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile [26].

(b) **Intercalé**: la pénétration des chaînes de polymère dans l'espace entre les feuillets conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée [27, 28].

(c) "**Exfolié**" ou "Délaminé" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets, ceux-ci sont complètement dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère [27, 28].

II.B.4. Structure du composite:

Il y a trois classes de structures des matériaux composites:

- ✓ Les monocouches.

- ✓ Les stratifiées.
- ✓ Les sandwiches.

II.B.4. 1. Les monocouches:

Monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort: à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes [29].

II.B.4.2. Stratifiés:

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. Le choix de l'empilement et plus particulièrement, des orientations permettra d'avoir, des propriétés mécaniques spécifiques (**Figure (II.10)**) [29].

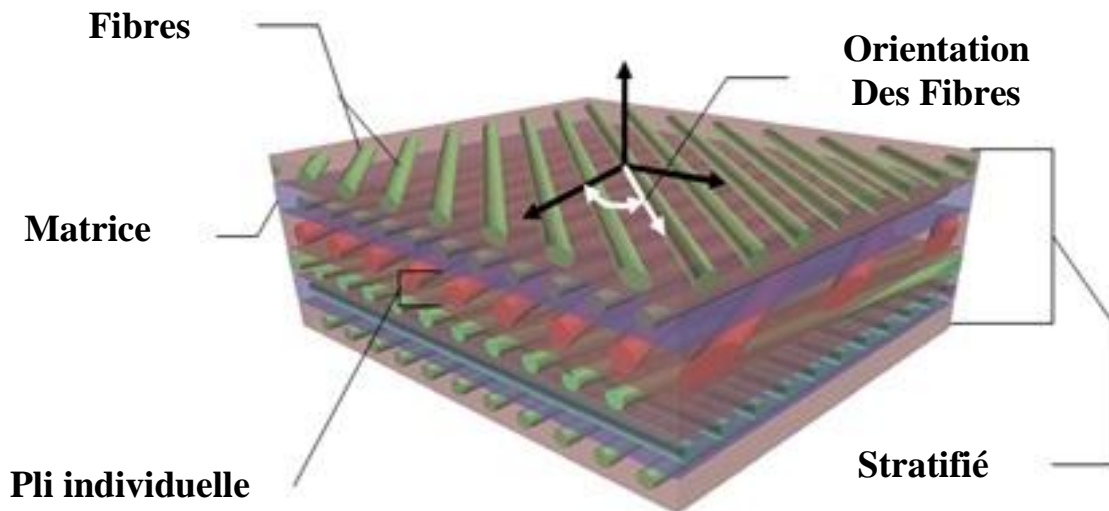


Figure (II.10): composite stratifié [30].

II.B.4.3. Sandwichs:

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique (**Figure (II.11)**) [22].

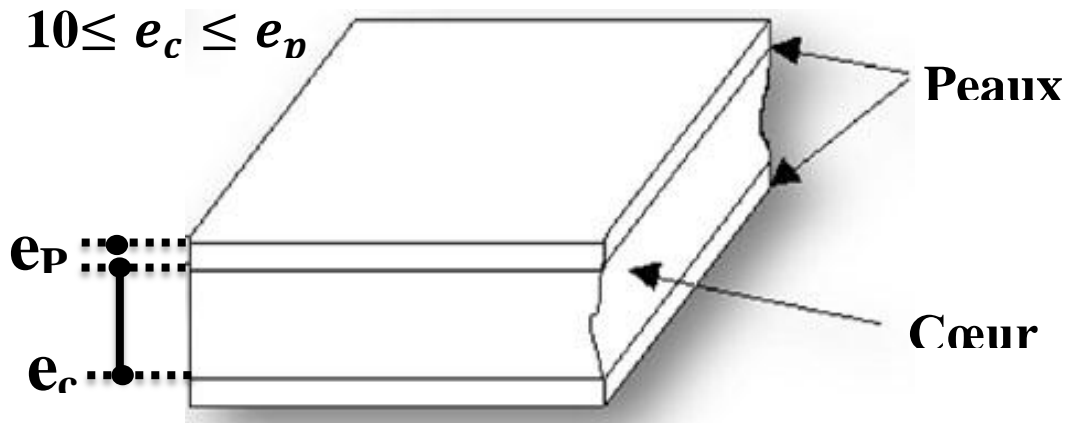


Figure (II.11): Composite sandwiches [31].

II.B.5. Classification des matériaux composites:

II.B.5.1. Classification suivant la forme des constituants:

Il y a deux classes de Classification suivant la forme des constituants:

- ✓ Les matériaux composites à particules.
- ✓ Les matériaux composites à fibres.

II.B.5.1.1. Composites à particules:

Un matériau composite est un composite à particules si le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines des propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue, la résistance à l'abrasion, la diminution de retrait, ...etc. Dans de nombreux cas les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le cout du matériau sans en diminue les caractéristiques [29].

II.B.5.1.2. composites à fibres:

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues: fibres coupées, fibres courtes, ...etc. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan [32].

II.B.5.2. Classification suivant la nature des constituants:

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés comme des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renfort sont associés à ces matrices [29,32].

II.B.6. Propriétés des matériaux composites:

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques [33].

II.B.6.1. Propriétés thermiques:

II.B.6.1.a. La stabilité thermique:

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [34].

II.B.6.2. Propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés [25]

II.B.7. Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [35-36].

- ✓ Polymérisation in situ.
- ✓ utilisation de solvant.
- ✓ Mélange à l'état fondu.

II.B.7.1. Polymérisation in situ:

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.12). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter lamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation [37,38].

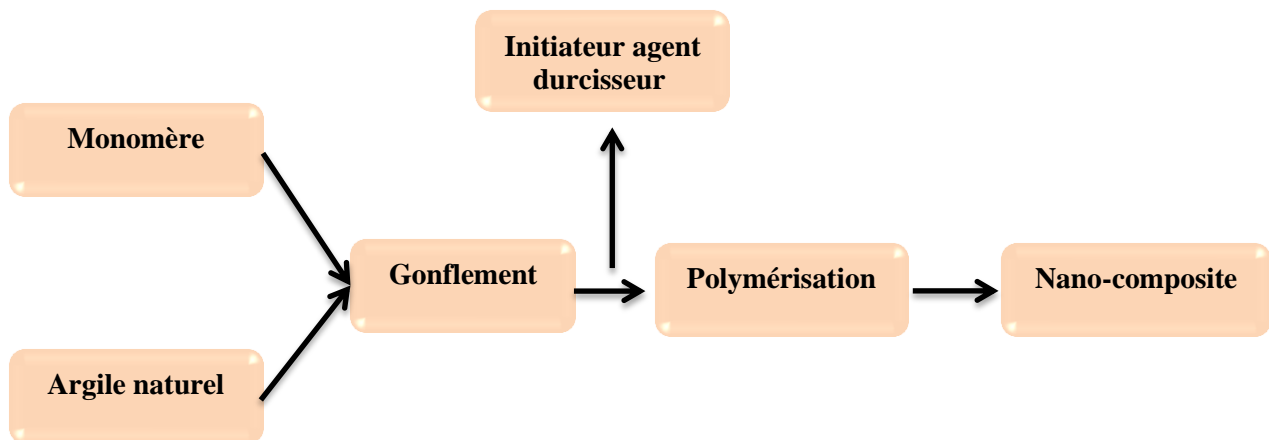


Figure (II.12):Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

II.B.7.2. Utilisation de solvant:

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse(Figure I.13). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique.

Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [39,40].

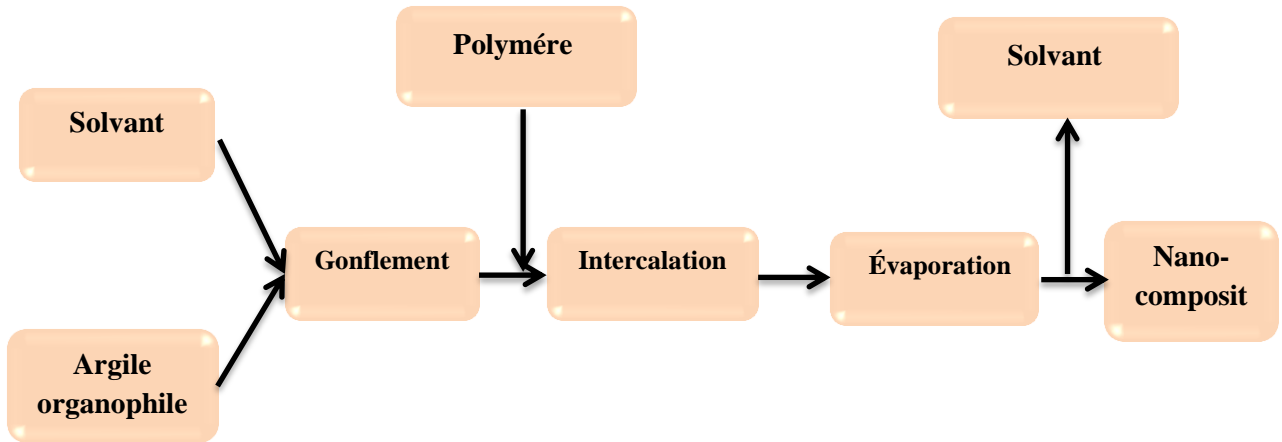


Figure (II.13): Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

II.B.7.3. Mélange à l'état fondu.

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure II.14). Elle présente un grand intérêt, puis qu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion de chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [41].

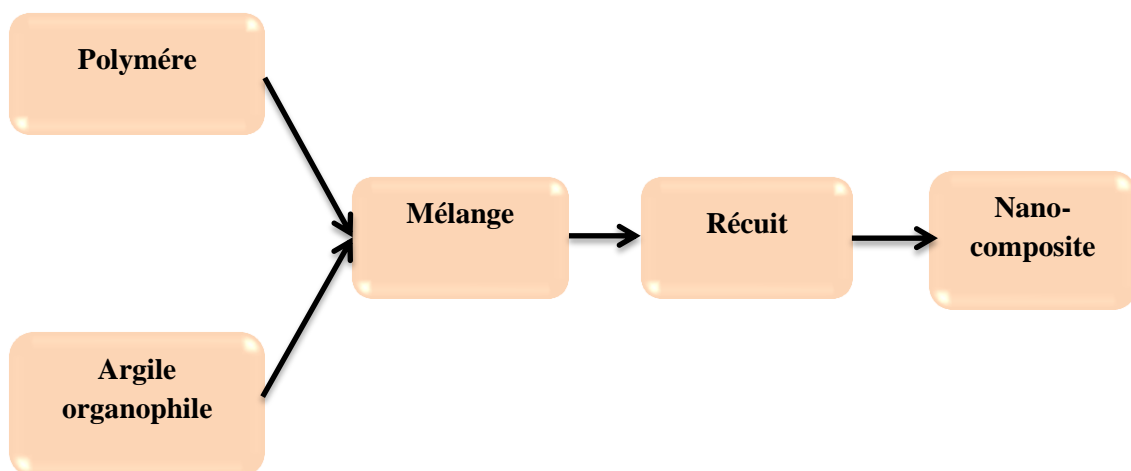


Figure (II.14): Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

II.B.8. Nano-composites à base d'argile anionique HDL dans une matrice polymère:

Il y a deux étapes pour fabrication de Nano-composites:

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 (mis à part les polymères hydrosolubles).

L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange d'anions dans l'espace entre les deux couches: en insérant un anion de taille plus importante, la distance entre les deux couches augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange anionique de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche anionique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite. Il est également possible d'envisager l'intercalation de l'argile modifiée par un polymère. Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou bien de monomère (charge réactive), ces derniers pouvant polymériser in-situ pour aboutir au matériau nanocomposites hybride HDL organique/inorganique final[42].

II.B.8.1. Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL:

Dans cette section, nous considérons les différentes voies de synthèse qui ont été utilisé pour incorporer des polymères dans la LDH en mettant l'accent sur l'in situ procédé de polymérisation, une approche qui donne lieu à des nano-composites bien définis.

LDH sont construits par l'empilement des deux types de couches, faiblement maintenus ensemble: des couches d'hydroxyde de métal avec charge positive maintenue par des forces covalentes et une galerie inter lamellaire composée d'espèces anioniques facilement échangeables entourées de molécules d'eau. La structure de la LDH peut recevoir de nombreux cations dans les couches d'hydroxyde ainsi que différents anions dans l'espace intercalaire [43].

Les couches d'HDL sont constituées de couches d'octaèdre qui sont plus flexibles que d'autres couches bidimensionnelles telles les couches de silicates. Finalement, les procédures de synthèse offrent de nombreux paramètres afin d'accorder au mieux les propriétés physicochimiques. Une large variété de systèmes polymère/HDL peut ainsi être obtenue en changeant les composants des lamelles et l'anion intercalé [44, 45].

Ces stratégies sont illustrées sur la Figure (II.16).

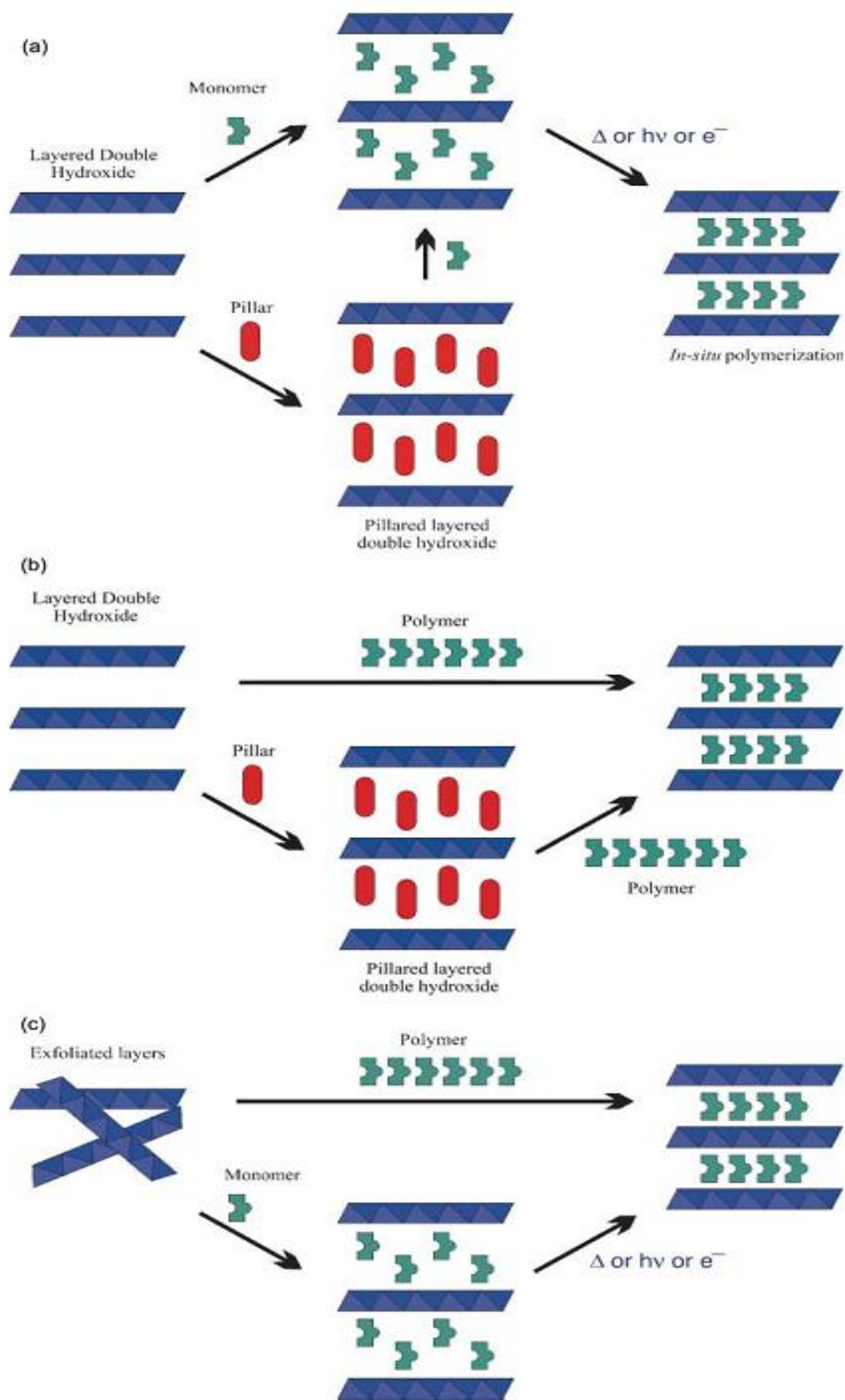


Figure (II.15): Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL [46].

II.B.9. Application de nano-composites polymères:

Les améliorations des propriétés mécaniques des nano-composites ont donné lieu à un intérêt majeur dans de nombreuses applications de l'automobile et général / industriel. Il comporte un potentiel pour une utilisation comme boîtier de rétroviseur sur différents types de véhicules, les poignées de portes, capots de moteur, couvercles et de la ceinture. Applications plus générales, mentionnons: l'emballage, la pile à combustible, cellules solaires, réservoir de carburant, des récipients en plastique, les turbines et les pales pour les aspirateurs, le logement de l'outil de puissance, et la couverture pour les appareils électroniques portables tels que les téléphones mobiles et les téléavertisseurs [47].

Les références chapitre II

- [1] **Yahiaoui MAGHRAOUI**, élaboration et caractérisation de réseaux de polymères à base de 2-ethylhexylacrylate: étude de la cinétique de gonflement dans des solvants isotropes, l'université ABOU-BEKR BELKAID de TLEMCEN, en vue diplôme magister en physique, (2005), p: 3.
- [2] **Latifa ZAIDI**, Etude de la dégradation thermique de polymères soudables: Cas des réseaux de distribution de gaz naturel, université BADJI MOKHTAR – ANNABA, en vue diplôme magister, (2011), p: 4.
- [3] fabrication des polymère, document est la traduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne, p.1,6, (2007),consisté le 24/04/2016, ied.ineris.fr/sites/default/files/files/pol_bref_1006_VF_0.pdf
- [4] **Safia SAHRI**, étude du comportement mécanique d'un matériau composite thermoplastique (pp)/ verre : effet de différents milieux, université MOULOUD MAMMERI de TIZI-OUZOU, en vue diplôme magister, (2012), p: 7 - 8.
- [5] **Abdoulaye SEYNI**, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, L'institut National Polytechnique de Toulouse, thèse doctorat, (2008), p: 15.
- [6] **Afeff BENGUEDOUAR**, synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (c.s.h) hybrides, université Constantine i, en vue diplôme magister, (2013), p: 39.
- [7] **Z. Hruska, P. Guesnet, C. Salin, J-J. Couchoud**, «Poly (chlorure de vinyle) ou PVC », Techniques de l'ingénieur, AM 3 325 v2, (2007), p: 1-14.
- [8] **D. KLEMPNER, V. SENDIJAREVIC**, «Handbook of polymeric foams and foam technology», Hanser, Munich (2004).
- [9] **MANSOUR Nora**, Préparation des membranes composites à base d'Argile pontée au Titane, Fer, Chrome. Pour la séparation des mélanges aromatique aliphatique, Université Mohamed Boudiaf-Oran, en vue diplôme master, (2014), p: 34-35.
- [10] **Daniel AUSSEUR** : « Polychlorurede vinyle ». Techniques de l'ingénieur A 3325
- [11] **VERDU. J**, « Précis des matières plastiques structure propriété mise en œuvre et normalisation », Paris, (1982).
- [12] **CHRETIEN.G, HATAT.D**, « Initiation aux matières plastiques », Lavoisier Paris, (1986).
- [13] **Marc CARREGA**, « Matériaux polymères », édition Dunod, (2007).
- [14] **TOUATOU SOUMIA**, Etude de composites à base de polychlorure de vinyle et fibres de plumes de poulet, école nationale polytechnique, département de génie de l'environnement, Magister, (2012), p: 7.

- [15] **HADDADI MANEL**, étude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés thermo physiques des matériaux composites à matrice polymère, Université de BATNA EL HADJ LAKHDAR, en vue diplôme Master, (2011), p: 6.
- [16] **Alix SAUGET**, développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée, l'université de lorraine, thèse docteur, (2014), p: 14.
- [17] **Mohamed Amine ZENASNI**, Développement de nouveaux matériaux nanocomposites (inorganique/organique) par différentes méthodes: Conception, Synthèse, Caractérisation et Application, Université EL-HADJ LAKHDER - BATNA , thèse doctorat, (2014), p: 8.
- [18] **Q. H .Zeng ; A. B. Yu ; G. Q. Lu ; D. R. Paul, J.Nanosci.Nanotech.** 2005, p: 5, 1574.
- [19] **G. Chuto ; P. Chaumet-Riffaud ;** Médecine Nucléaire. 2010, p: 34, 370
- [20] **E. Koller**, « Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux », Dunod, Paris (2008).
- [21] **M. Dupeux**, « Aide-mémoire science des matériaux », Dunod, Paris (2004).
- [22] **MERADJI ABDERRAZEK**, Étude en traction d'armature habillée par matériaux composites et scellée dans le béton, l'Université de Guelma, en vue diplôme Magister, (2011), p: 19.
- [23] **MR. BENAÏSSA MOHAMED**, comportement des matériaux composites aux chocs, université ABDELHAMID IBN BADIS de Mostaganem, en vue magister, (2010), p: 10.
- [24] **ABDELDJALIL BENFOUGHAL**, analyse tribologique et thermique d'un matériau composite carbone-carbone dans un contact électrique, université MENTOURI CONSTANTINE, en vue diplôme magister, (2010), p: 3,(2010).
- [25] **MOUMEN ABDELHAK**, contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène, université Ferhat abbas-setif.1, en vue diplôme magister, (2014), p:15.
- [26] **MOULAHCENE Née ABDELLI Fatiha**, élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose / montmorillonite, université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, en vue diplôme magister, (2008), p: 12.
- [27] **ASMAA GABOUNE**, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nano-composite de polyéthylène/montmorillonite», mémoire, Université LAVAL, Québec, Canada, (2006).
- [28] **NGO Thi Thanh Van**, « Elaboration de mousses polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, (2007).

- [29] **ROUAM KAMILA**, élaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles, université M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES, en vue diplôme magister, (2014), p: 12.
- [30] **A. R. Blythe**, Electrical resistivity measurements of polymer materials, *Poly Test*, (1984), P: 4-195- 209.
- [31] **P. V. JOESEPH, G. MATHEW, K. JOESEPH, G. GROENINCKX, S. THOMAS**, Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Comp. Part A*, (2003), p: 34-275-290.
- [32] **CHAOUCHE Mohamed**, contribution à l'amélioration des propriétés des matériaux composites pour l'utilisation spatiale, université BADJI MOKHTAR-ANNABA, thèse doctorat, (2012), p: 20-21.
- [33] **MAKHLOUFI ALI**, étude de la diffusion dans une matrice polymère- argile, en utilisant une argile locale organo-modifiée, université AMAR TELIDJI-LAGHOUAT, en vue diplôme magistère, (2014), p: 13.
- [34] **L. Le Pluart**, Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [35] **M. ALEXANDRE, P. DUBOIS**, Polymer-layered silicate nano-composite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater.Sci.Eng.*,28, (2000), p: 1-63.
- [36] **S.S. Ray, M. Okamoto**, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, (2003), p: 1539-1641.
- [37] **A. USUKI, Y. KOJIMA, M. KAWASUMI, A. OKADA, Y. FUKUSHIMA, T. KURAUCHI, O. KAMIGAITO**, Synthesis of nylon6-clayhybrid, *J. Mater. Research*, Vol. 8,n°5, (1993), p: 1179-1184.
- [38] **A. OKADA, A. USUKI**, The chemistry of polymer-clayhybrids, *Mater. Sci. Eng.*, C3, (1995), p: 109-115.
- [39] **R.A. VAIA, B.B. SAUER, O.K. TSE, E.P. GIANNELIS**, Relations of confined chains in polymer nano-composites: glass transition properties of poly (ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci.*, 35, (1997), p: 59-67.
- [40] **N. OGATA, S. KAWAKAGE, T. OGIHARA**, Poly (Viny lalcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, (1997), p: 576-581.
- [41] **M. KATO, M. MATSUSHITA, K. FUKUMORI**, Development of new production method for a polypropylene-clay nano-composite, *Polym. Eng.Sci.*,44, (2004), p: 1205-1211.

[42] **ABDALLAH ILLAIK**, synthèse et caractérisation de nano-composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), université BLAISE PASCAL, thèse docteur, (2008), p: 28-29.

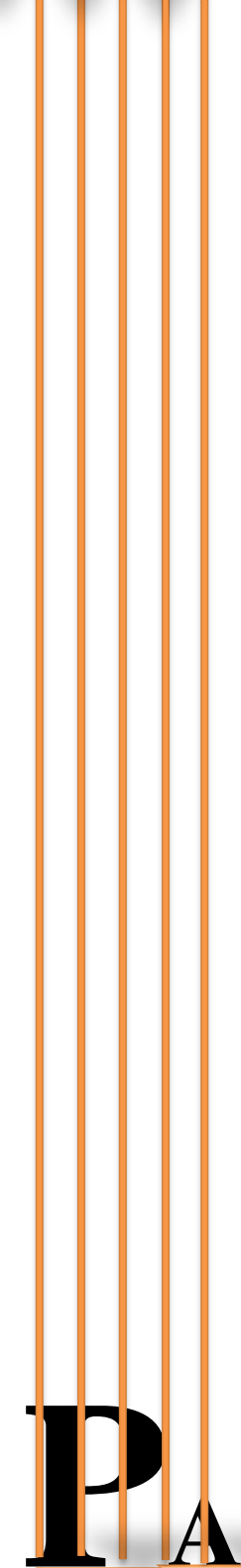
[43] **TAVIOT-GUEHO, FABRICE LEROUX** , in situ polymerization and intercalation of polymers in layered double hydroxides, laboratoire des matériaux inorganiques, université blaise pascal,128, (2005), p: 121–159.

[44] **SCHÖLLHORN, R., CHEM. MATER.**, 8, 1747 (1996).

[45] **LEROUX, F., BESSE, JP., Chem. Mater.**, 13, 3507, (2001).

[46] **AAMIR I. KHAN, DERMOT O'HARE**, intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, journal of chemistry materials feature article, J. Mater. Chem, 12, (2002), p: 3191–3198.

[47] **S. ANANDHAN , S. BANDYOPADHYAY** ,Polymer Nano-composites: From Synthesis to Applications, Nano-composites and Polymers with Analytical Methods, ISBN: 978-953-307-352-1, (2011).



PARTIE PRATIQUE





III

Protocolle expérimentale

III. Protocole expérimentale

III.1. Préparation d'argile anionique (HDL)

Les LDHs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la co-précipitation d'une solution acide des sels des métaux Zn^{2+} , Al^{3+} par une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon Le protocole de synthèse rapporté par J. Palomeque et F. Figueras, G. Gelbard [1].

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés a été réalisée à pH constant égale à 10. Généralement, cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés.

Nous prenons 200 ml d'une solution de $Zn(Cl)_2$ et de $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ le total des métaux (1M) est ajouté à 200 ml d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M) dont le rapport molaire $R=M^{+2}/M^{+3}$ égale à 2. L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante.

Après de compte nous avons mis la solution dans le bain d'huile à une température de $65C^\circ$ durant 18heures, afin de faciliter la cristallisation du précipité.

Par la suite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium, le surnageant est testé au nitrate d'argent.

En fin purification, l'échantillon a été séché à $80 C^\circ$ pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

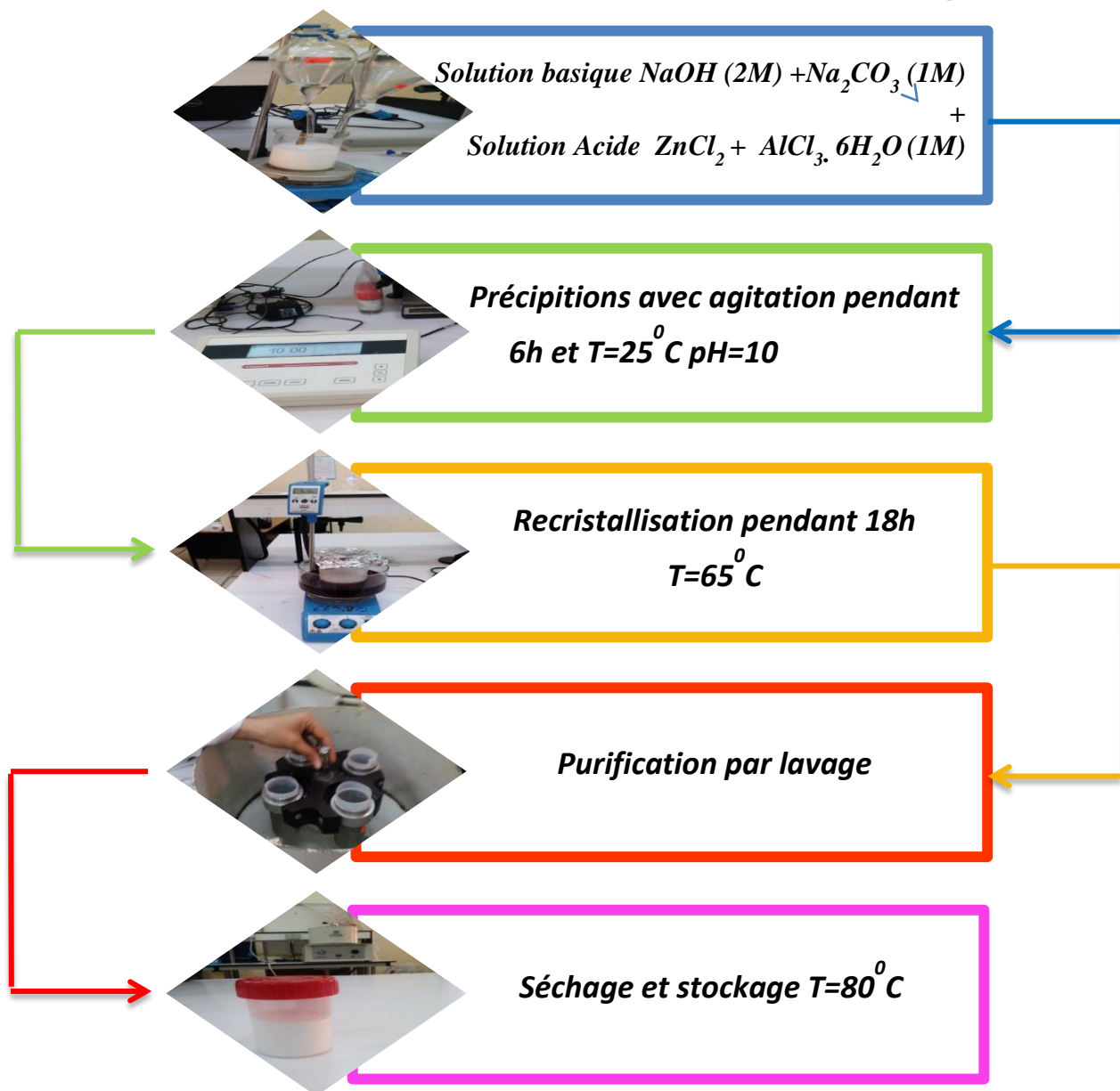


Figure (III.1): Schéma montrant les étapes de la synthèse des LDHs.

On met l'échantillon dans le four pour calciner à température 500°C pendant 4 heures.

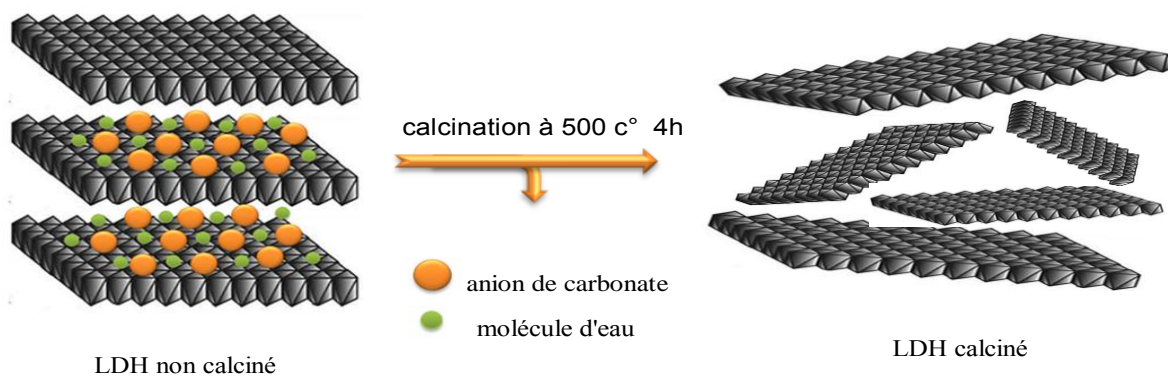


Figure (III.2): Schéma représentant la réaction de calciné de LDH.

III.2. Préparation de composite PVC/ LDH

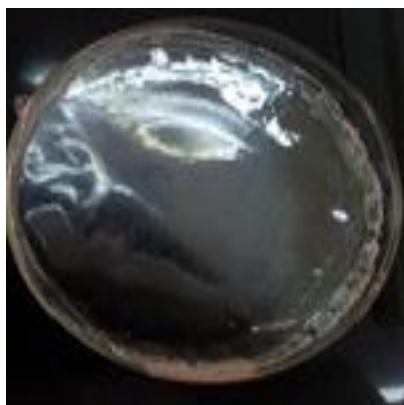
Afin de préparer les composites Nous suivons les étapes expérimentales suivantes:

Peser la masse du polymère (Le PVC) avec une masse d'argile synthétique (Les LDHs) égale 1 g. le mélange de ces quantités avec l'autre bien après que mettre en 15 ml de solvant (THF) sous agitation pendant 2 heures.

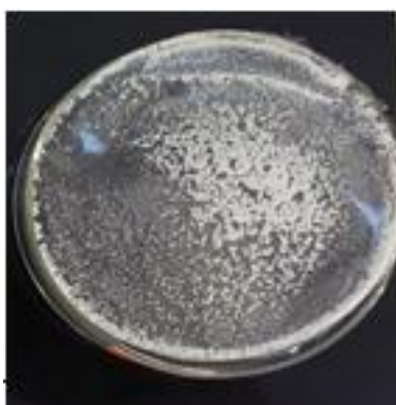
Chaque fois répété cette opération avec changement la quantité de la charge (0%, 10%, 20%, 30% et 40%) du LDH non calciné et préparer deux échantillons de même taux du charge (1%) mais à différent de type du charge (LDH calciné et non calciné) à la même quantité du mélange.

Et puis mettre le mélange dans l'ultrason pendant 10 min Pour faire un mélange homogène.

Et en fin mettre le mélange dans boîte de pétri pour d'évaporer le solvant à température ambiante.



PVC / LDH (0 %)



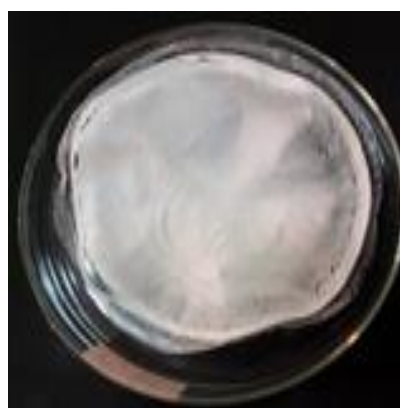
PVC / LDH (10 %)



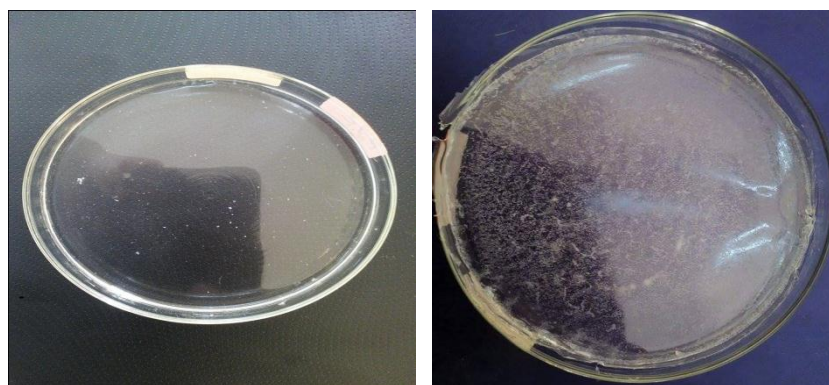
PVC / LDH (20 %)



PVC / LDH (30 %)



PVC / LDH (40 %)



PVC (99 %), LDH (1 %)

Non cal

PVC (99 %), LDH (1 %)

Cal

Figure (III.3): photo des échantillons

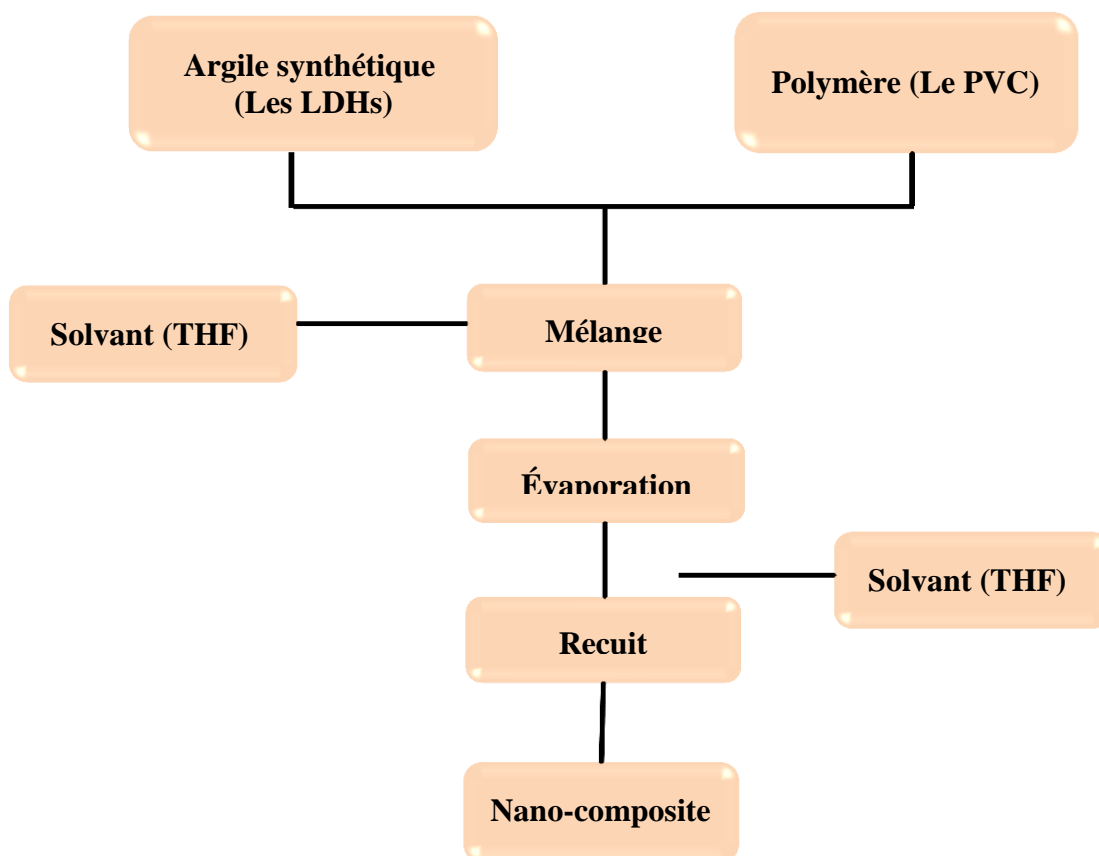


Figure (III.4): Schéma représentant la technique de la synthèse de composite

III.3. Techniques de caractérisation et tests d'application:

Les techniques utilisées pour caractériser l'argile et le composite sont:

- ✓ La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.
- ✓ Spectroscopie UV-Visible.

- ✓ Evaporation du solvant.
- ✓ Absorption d'eau.
- ✓ Détermination de la densité.
- ✓ Essai mécanique (Traction).

III.3.1. La Spectroscopie *Infrarouge* à transformée de Fourier (*IRTF*):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Rapide (Fourier Transformed Infrared, FT-IR) est une technique qui permet d'étudier et de caractériser tous ces mode de vibration et de rotations [2].

Les radiations infrarouges IR se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région du visible et celle de micro-onde ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Trois types d'IR: IR lointain ($15000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), IR proche ($4000 - 40 \text{ cm}^{-1}$) et moyen IR ($4000-400\text{cm}^{-1}$) [3].

L'analyse des spectres IR permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].

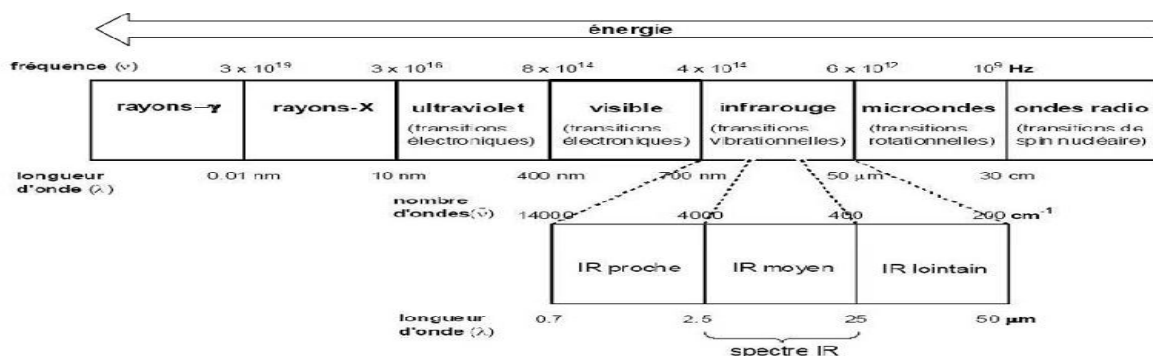


Figure (III.5): Différents domaines des radiations électromagnétiques [5].



Figure (III.6): photo d'appareil IRTFFINITY-1 SHIMADZU

III.3.2. Spectroscopie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [6].

$$\ln \frac{I}{I_0} = \epsilon \times L \times C \quad \text{Équation (III.1)}$$

Où:

I: intensité de lumière sortante.

I_0 : intensité de lumière entrante.

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$) ou spécifique ($l.g^{-1}.cm^{-1}$).

L: chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C: concentration du soluté à analyser dans la solution (mol/l) [7].

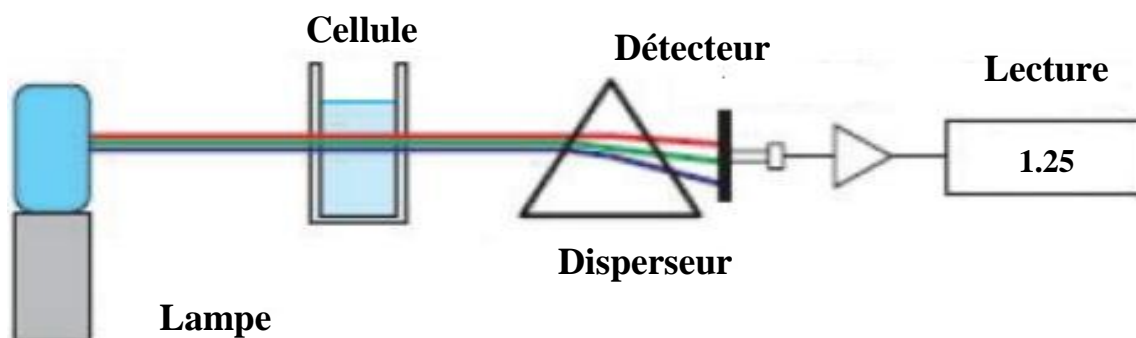


Figure (III.7): Principe Spectroscopie UV-Visible [8].



Figure (III.8): photo d'appareil UV-Visible 1800 SHIMADZU

III.3.3. Evaporation du solvant

Le procédé d'évaporation du solvant est le procédé le plus commun, les films composites sont préparés dans le solvant sous agitation mécanique et ultra-sons.

Après la préparation les composites (argile anionique Zn_2Al-CO_3 (HDL) et poly chlorure vinyle avec Tétra Hydro Foran) sont met dans le hotte à température ambiante pour évaporer le solvant (**figure III.9**). Les échantillons sont pesés tous les jours jusqu'à stabilisation de leurs poids. En suite les échantillons ont été caractérisées par FTIR, UV-visible, teste mécanique (traction) et absorption d'eau.

Taux évaporation du solvant des composites est calculée par l'équation suivante:

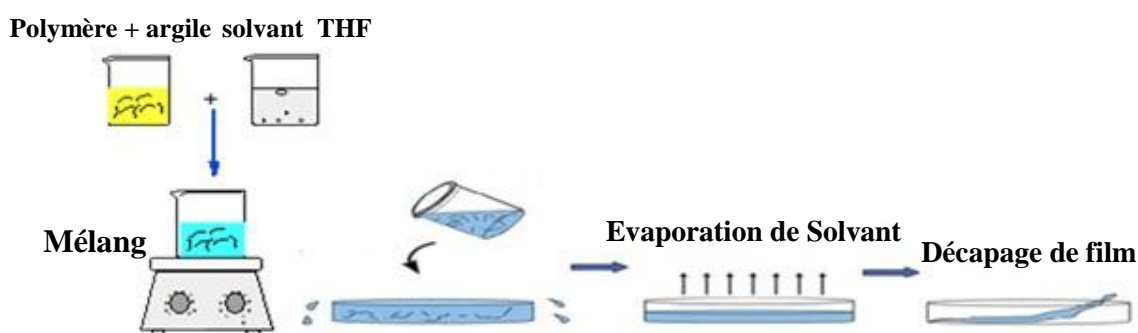


Figure (III.9): schéma représenté la méthode de fabrication les films composites

$$\text{Taux évaporation du solvant (\%)} = ((m_i - m_a)/m_i) * 100 \quad \text{Équation (III.2)}$$

m_i : masse initiale de l'échantillon.

m_a : masse de l'échantillon après sécher à température ambiante.

III.3.4. Absorption d'eau:

Pour éliminer la quantité d'eau retenue, les films doivent être séchés dans une étuve pendant 3 h à 55°C, laissées à refroidir dans un dessiccateur et pesées (w_i) dans une balance analytique de précision 0.0001g. Les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient rempli d'eau distillée et l'eau de robinet à température ambiante, l'opération continue pendant trois jours.

Chaque jour:

- élimination de l'eau non retenue par l'échantillon par un papier génique.
- Peser les échantillons (w_a)

L'absorption d'eau des composites est calculée par l'équation suivante:

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = ((w_a - w_i) / w_i) * 100$$

Équation (III.3)

w_i : masse de l'échantillon sec (avant immersion).

w_a : masse après absorption (après immersion).

III.3.5. Détermination de la densité:

Le test de mesure de la densité a été effectué à l'aide d'un appareil de mesure de la masse volumique des matériaux. Le principe de ce test consiste à peser la masse de l'échantillon à l'air libre, notée (m_{air}), suivi d'une tare de la balance. Puis on prend le même échantillon et on le pèse sous l'eau distillée. La valeur affichée sur la balance désigne la poussée d'Archimède de l'échantillon notée ($m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}$). La masse volumique de l'eau distillée est tirée dans des tables tout en connaissant sa température.

La masse volumique de l'échantillon est calculée selon l'équation:

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} * \rho_{\text{eau distillé}}$$

Équation (III.4)

$\rho_{\text{échantillon}}$: La masse volumique de l'échantillon.

$\rho_{\text{eau distillé}}$: La masse volumique de l'eau distillée.

m_{air} : La masse de l'échantillon dans l'air.

m_{eau} : La masse de l'échantillon dans l'eau.

Donc, la densité spécifique est calculée selon l'équation:

$$d_s = \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{eau distillé}}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}}$$

Équation (III.5)

Avec: d_s : densité spécifique.



Figure (III.10): photo d'un densimètre

III.3.6. Essais traction:

Les essais de traction, effectués au niveau du laboratoire de l'usine DELIBA Plast, El Oued, sont des expériences effectuées dont le but de déterminer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des matériaux. Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essai de traction, de marque JINGMI, type LDS-100N. Le test est réalisé à température de 20° et une vitesse d'élongation de 5mm/min.

La loi de Hooke la relation suivant:

$$\sigma_{\text{élastique}} = E \times \epsilon_{\text{élastique}} \quad \text{Équation (III.6)}$$

Le module d'élasticité: appelé aussi le module d'Young (E) c'est le rapport entre la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture dans le domaine élastique.

$$E = \frac{\sigma_r}{\epsilon_r} \quad \text{Équation (III.7)}$$

La contrainte à la rupture « σ_r » est définie comme étant le rapport entre l'effort maximal « F » et la section de l'éprouvette « S »:

$$\sigma_r = \frac{F}{S} \quad \text{Équation (III.8)}$$

Avec: σ_r : Contrainte à la rupture (MPa).

S: Section de l'éprouvette.

F: La force d'étirement.

Le pourcentage d'allongement à la rupture « ϵ_r » est calculé par la relation suivante:

$$\epsilon_r = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{Équation (III.9)}$$

Avec:

ϵ_r : Allongement à la rupture (%).

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm).

L : Longueur finale de l'éprouvette (mm).



Figure (III.11): photo de la machine de traction

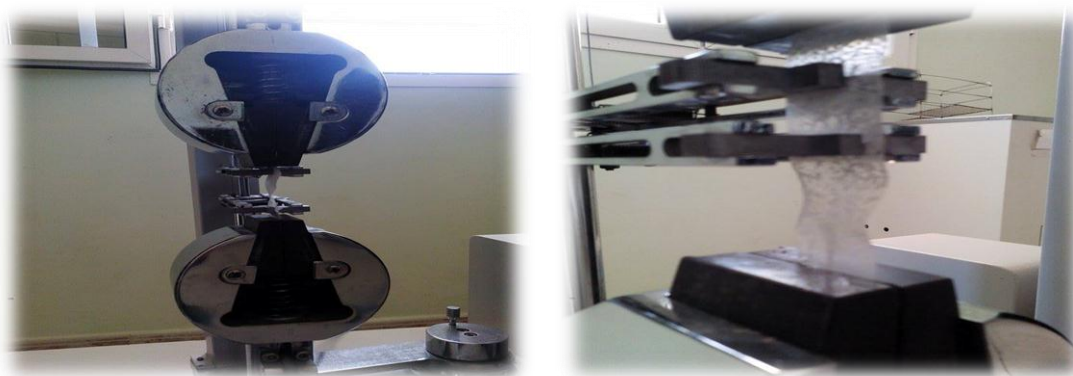


Figure (III.12): photo représenté l'effet de traction sur le film composite

Les références chapitre III

- [1] **J. PALOMEQUE ET F. FIGUERAS, G. GELBARD**, Epoxidation with hydrotalcite–intecalated organotungstic complexes, applied catalysis A:general 300 (2006), p: 100-108.
- [2] **I. DENIAU**, «Caractérisation géochimique du kerogene associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques», Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 207, (2002), p: 59.
- [3] **ARIBI CHOUAIB**, étude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices), université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, en vue diplôme magister, (2012), p.28.
- [4] **KAID NASSIMA**, caractérisation de la morphologie et des propriétés physico- mécaniques de matériaux composites éva/farine de grignons d'olive/ebagma avant et après recyclage, université A. MIRA DE BEJAIA, en vue diplôme magister, (2010), p.39.
- [5] **L. MERAD**, Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite, thèse de doctorat, Unité de recherche commune UPV-Metz – Supélec – CNRS 2010, N°00526474, p. 48-86.
- [6] **GOMRI FATIMA**, synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. élimination des chlorophénols, université FERHAT ABBAS- SETIF, en vue diplôme magister en génie chimique, (2010), p: 49.
- [7] **BESSAHA Fatiha**, modification d'une argile de type 1:1 et application à la récupération de polluant, université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, en vue diplôme magistere, (2011), p: 19.
- [8] **ZERE KONUSPAYEVA**, nanoparticules au-pd et au-rh supportée: synthèse, études structurales et application à l'hydrogénation catalytique, université CLAUDE BERNARD-LYON 1 , thèse doctorale, (2014), p: 73.



IV

Résultats et Discussions

IV. Résultats et Discussions

Ce chapitre présente les résultats obtenus concernant la caractérisation des supports utilisés, par différentes méthodes physico-chimiques.

Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés des films composites PVC/LDH et la variation des propriétés en fonction du taux de la charge.

Les techniques et les tests utilisés pour la caractérisation sont les suivantes:

- ✓ Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).
- ✓ La spectroscopie UV.
- ✓ Mesure le taux d'évaporation de solvant à partir de des films.
- ✓ Test d'absorption d'eau.
- ✓ Test de densité.
- ✓ Test de traction.

IV.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF):

IV.1.1. Spectre (IRTF) du (LDH):

Les spectres IR ont été établis entre 500 et 4000 cm^{-1} . Les spectres montrent des bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Afin de faciliter l'interprétation des spectres (le spectre (IRTF) de $\text{Zn}_2\text{-Al-CO}_3$ non calciné, le spectre (IRTF) de $\text{Zn}_2\text{-Al-CO}_3$ calciné dans les annexes (IV.1.1) et (IV.1.2)), nous avons divisé les spectres en 3 domaines distincts:

a- Domaine de 2900-3700 cm^{-1} :

Les spectres IR de l'argile type $\text{Zn}_2\text{-Al-CO}_3$ calcinée et non calcinée sont illustrés sur la figure (IV.1), montre une bande d'absorption autour de 3443 cm^{-1} . Cette large bande correspond aux modes de vibrations de valence symétrique des groupements OH^- (ν (OH) stretching) et les molécules d'eau.

Un épaulement attribué à 2930 cm^{-1} correspondant aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène.

L'intensité de l'absorption de cette bande diminue considérablement, après le traitement thermique ceci est attribué à l'évaporation des molécules d'eau.

b- Domaine de 1300-1700 cm^{-1} :

Dans ce domaine, nous observons deux pic principaux aux environ de 1617 et 1360 cm^{-1} . Le faible pic centré vers 1617 cm^{-1} correspond aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eau intercalées dans l'espace inter lamellaire.

L'autre pic vers 1360 cm^{-1} correspond aux modes des vibrations des anions carbonates.

L'intensité de ces pics diminue fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO_3^{2-} .

c- Domaine de 500-1000 cm^{-1} :

- ✓ Aux environs de 681 cm^{-1} , on observe un pic de vibration antisymétrique ν_4 (CO_3^{2-}).
- ✓ les bandes aux 787 - 555 cm^{-1} sont assignées aux Al-O (stretching mode).
- ✓ un pic à 620 cm^{-1} correspond à Zn-O de déformation.

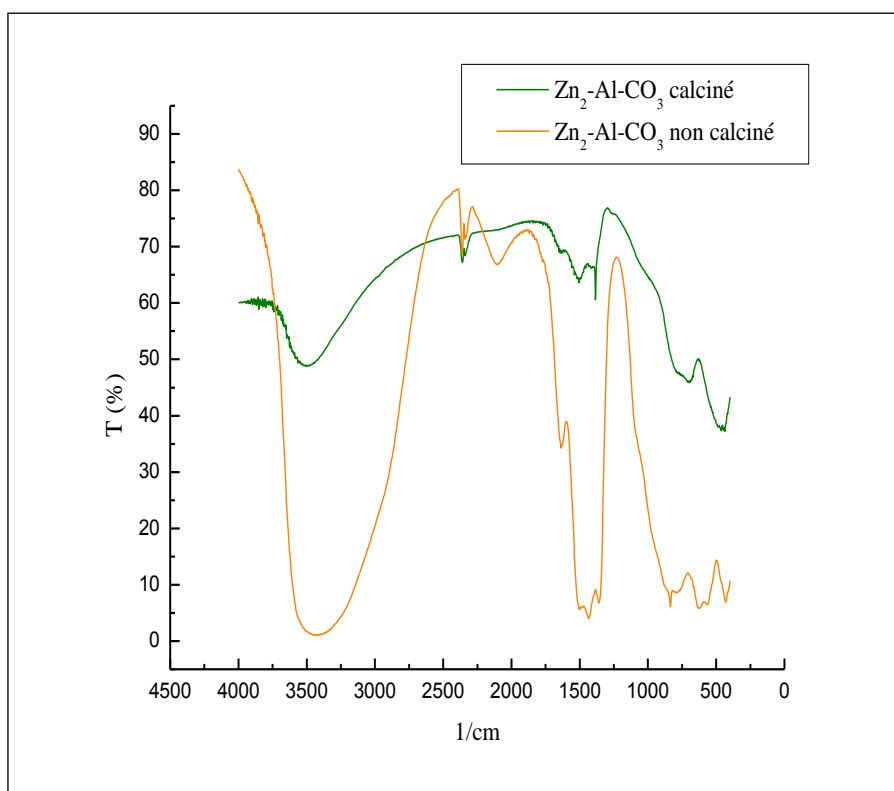


Figure (IV.1): Spectres IRTF de l'argile calciné et non calciné.

IV.1.2 Spectre (IRTF) du (PVC):

La figure (IV.2) montre le spectre IRTF PVC (sous forme de film). Les différents pics caractéristiques du matériau sont observés à savoir.

- ✓ Présence de deux bandes d'absorptions à 2973 cm^{-1} et 2908 cm^{-1} traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H.
- ✓ Un pic est localisé à 1432 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation de CH_2 .
- ✓ Un pic à 1096 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'étirage de C-C.
- ✓ Un pic à 837 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation de C-Cl.

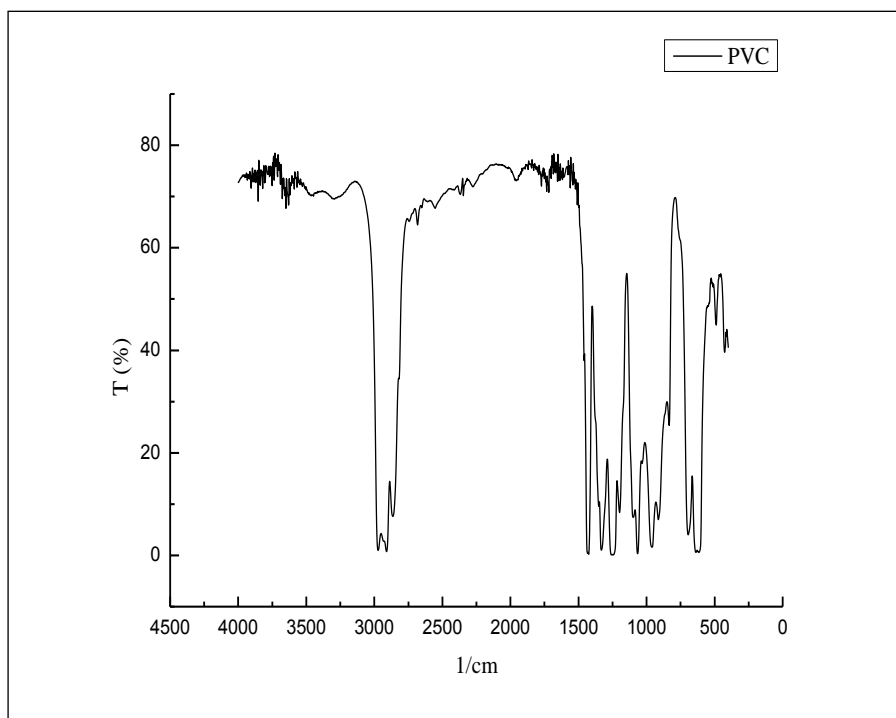


Figure (IV.2): Spectre IRTF du (PVC)

IV.1.3. Spectres (IRTF) des composites PVC/LDH:

IV.1.3.1. Effet du taux de la charge:

La figure (IV.3) montre les spectres IRTF des films composites PVC/LDH à différents taux de charge. Il est clair que les bandes caractéristiques de l'argile et de la matrice polymères sont présentes sur les spectres (liaison C-Cl à environs de 830 cm^{-1} et C-H à 2900 cm^{-1} ainsi que l'ion CO_3^{2-} dans l'intervalle $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et celle de OH aux environs de 3500 cm^{-1}).

On peut facilement remarquer que l'intensité de ces pics varie en fonction de la composition du matériau, plus le pourcentage en poids de l'argile dans le composites et grand, plus la bande caractéristique OH de l'eau (argile) s'élargit.

(Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % dans les annexes (IV.1.3), (IV.1.4), (IV.1.5), (IV.1.6), et (IV.1.7)).

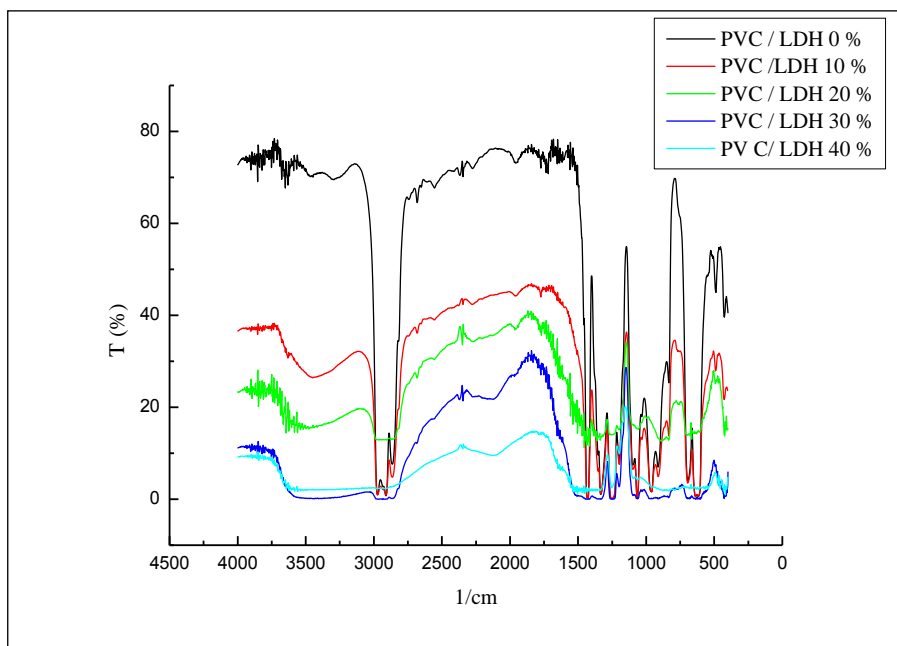


Figure (IV.3): Spectres (IRTF) des composite PVC/LDH.

IV.1.3.2 Effet de calcination de l'argile:

L'effet de calcination de la charge sur les propriétés spectrales du matériau composite (spectres IRTF) est présenté sur la figure (IV.4). On n'observe pas, d'une manière générale, une grande différence entre les spectres des trois films, du fait de la faible quantité de l'argile (1%) mais la différence de l'intensité des pics sur les spectres traduit l'effet de calcination de la charge sur le matériau. Le spectre (IRTF) de composite PVC/LDH 1 % cal et non cal dans les annexes (IV.1.8), (IV.1.9)).

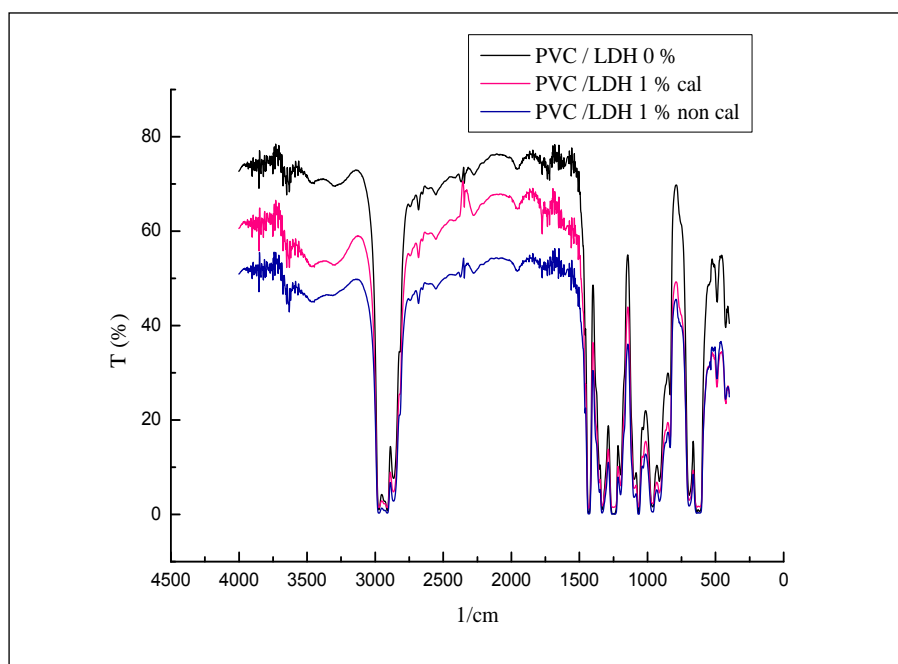


Figure (IV.4): Spectres (IRTF) des composites PVC/LDH (effet de calcination).

IV.2. La spectroscopie UV:

IV.2.1. Effet du taux de la charge:

La figure (IV.5) montre spectres d'absorption U-Visible dans le domaine 200-400 nm des différents matériaux composites PVC/LDH.

(Le spectre (UV) de composite PVC/LDH 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % dans les annexes (IV.2.1), (IV.2.2), (IV.2.3), (IV.2.4), et (IV.2.5)).

L'utilisation de la spectroscopie UV a pour but de mettre en évidence la présence de doubles liaisons conjuguées dans les chaînes des matrices PVC et composites PVC/LDH étudiés.

Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure la présence de doubles liaisons conjuguées. Il apparait tout de même une très large bande d'absorption aux alentours de 280nm. nous constatons que de bande d'absorption diminue avec l'augmentation du taux de la charge.

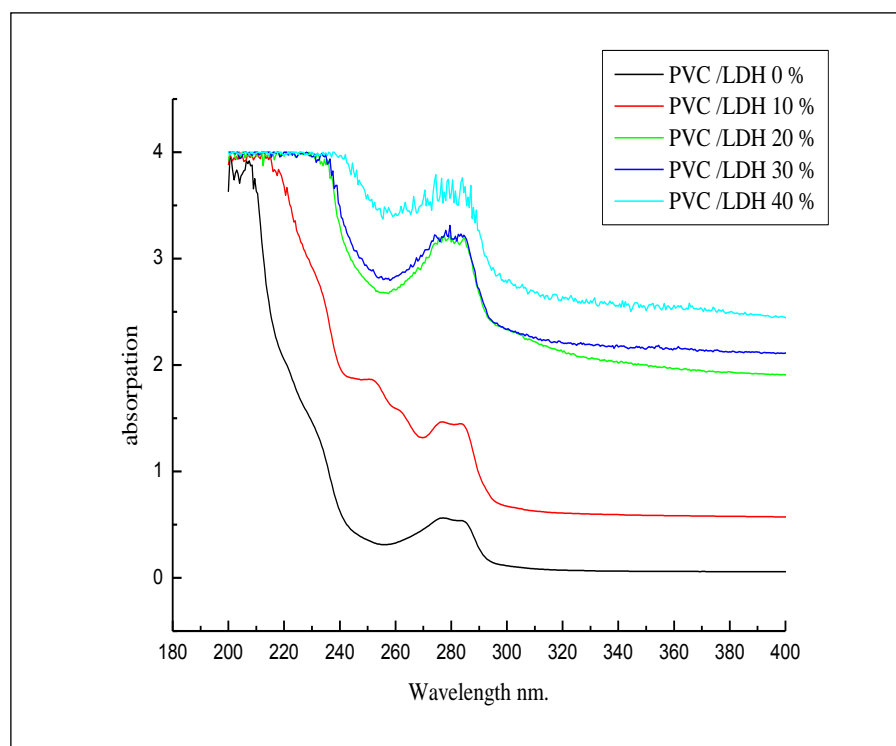


Figure (IV.5): Les spectres UV de composite PVC/LDH.

IV.2.2. Effet de calcination de l'argile:

Par la suite les essais de spectroscopie U-Visible ont été menés sur la matrice PVC et un matériau composite PVC/LDH des deux charges, Zn/Al calcine et non calcine, avec le même taux de charge.

Les des deux spectres montrés sur la figure (VI.6) ont la même allure. En revanche, le film du composite de la phase non calcinée présente une forte interaction entre la charge et la matrice, ceci traduit par l'apparition des épaulements à longueur d'onde 250nm, 260nm. (Le spectre (UV) de composite PVC/LDH 1 % cal et non cal dans les annexes (IV.2.6), (IV.2.7)).

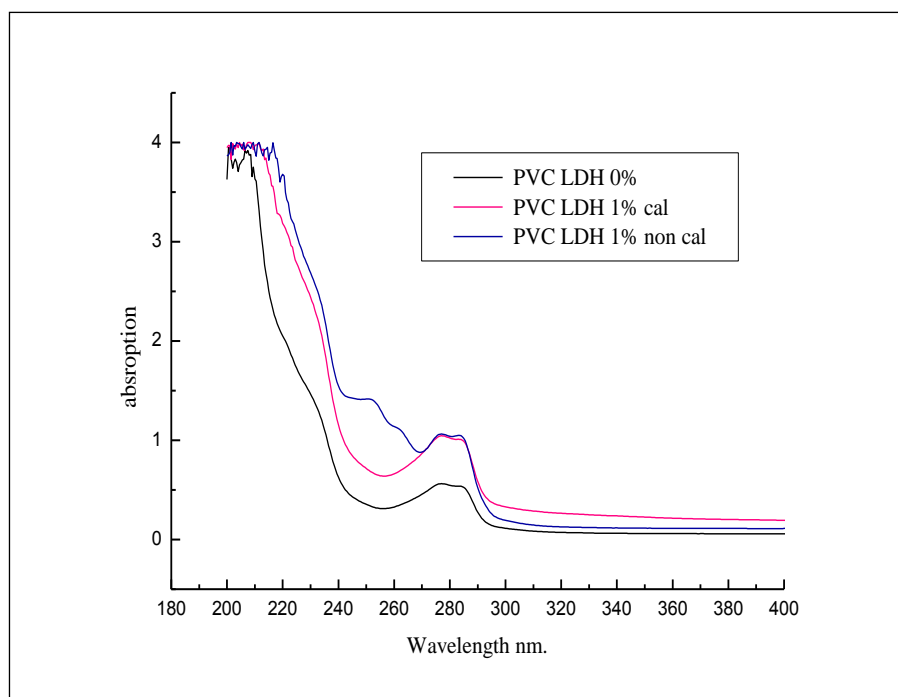
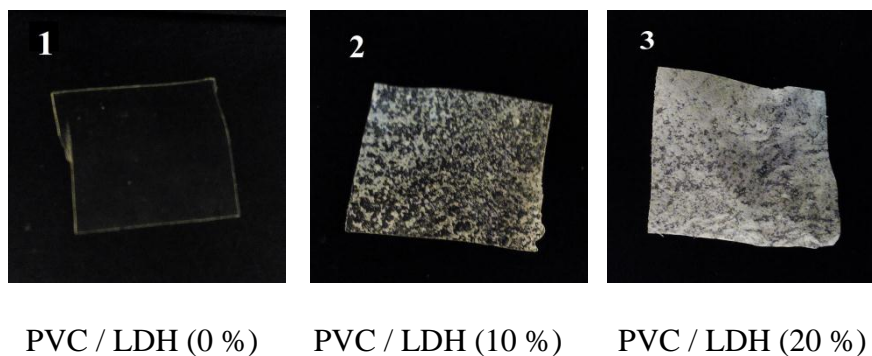


Figure (IV.6): Les spectres UV de composite PVC/LDH (l'effet de calcination).

IV.4. Texture de la surface:

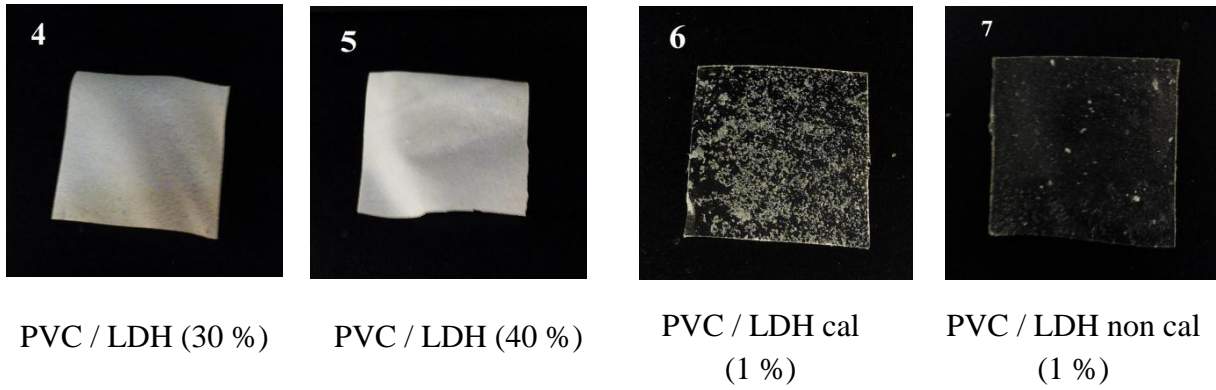
La figure (IV.7) représente les différentes images photographiques prises pour les films composites. Il est clairement observé que la transparence des films diminue en fonction de la quantité de la charge ajoutée (charge minérale) (images 1, 2, 3, 4 et 5). L'état de la surface diffère d'un composite à l'autre et des agglomérations de la charge peuvent être facilement repérées. Ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité des phases existantes ainsi que la méthode de préparation. Les films contenant une argile LDH non calcinée présentent une meilleure transparence en comparaison avec l'argile calcinée (images 6 et 7).



PVC / LDH (0 %)

PVC / LDH (10 %)

PVC / LDH (20 %)



La figure (IV.7): représente les différentes images photographiques prises pour les films composites.

IV.4. Mesure du taux d'évaporation de solvant.

IV.4.1. Effet du taux de la charge:

La figure (IV.8) représente la variation du taux (en %) d'évaporation du solvant (THF) des films composites PVC /LDH en fonction du temps. Les courbes correspondants aux matériaux composites se situent au-dessous de celle du PVC seul, indiquant une évaporation lente du solvant. Ceci peut être expliqué par la présence de l'argile dans le film. Les molécules de l'argile dispersées entre les chaînes du polymère en occupant l'espace libre (volume libre) jouent un rôle d'obstacle et empêchent ainsi le solvant de s'échapper du film composite. (Les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet du taux de la charge dans l'annexe (IV.4.1)).

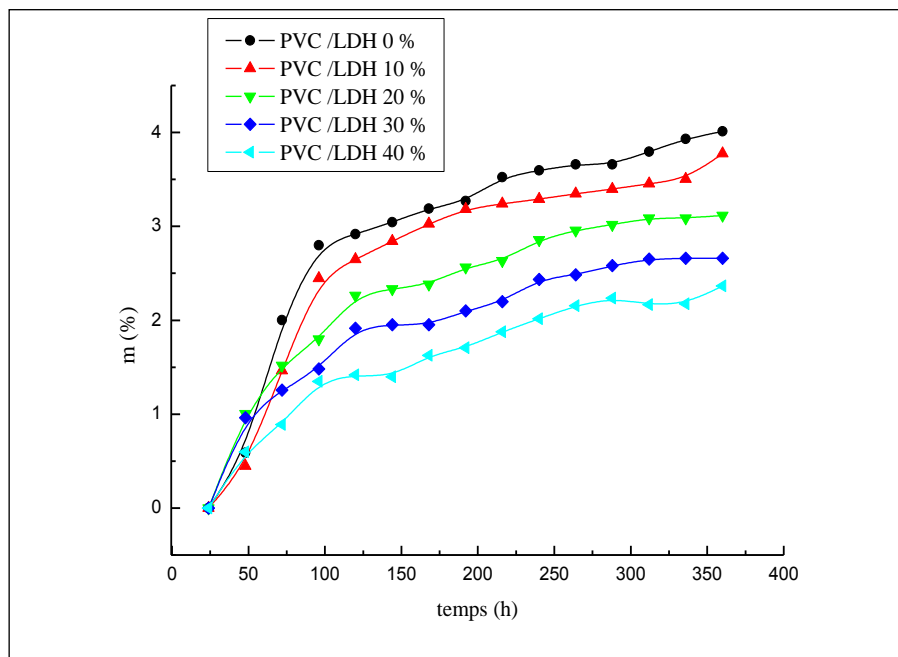


Figure (IV.8): La variation du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH en fonction du temps.

IV.4.2. Effet de calcination de l'argile:

L'effet de calcination sur le taux d'évaporation du solvant est représenté sur la figure (IV.9). On constate que le film composite contenant la charge calcinée montre une légère rapidité d'évaporation du solvant par rapport à celle non calcinée.

Le changement au niveau de la structure moléculaire (disparitions des groupements OH et des carbonates) et morphologique (état amorphe) de l'argile après calcination ainsi que la faible quantité de la charge ajoutée, semblent être responsables de ce phénomène.

(Les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet de calcination de l'argile dans l'annexe (IV.4.2)).

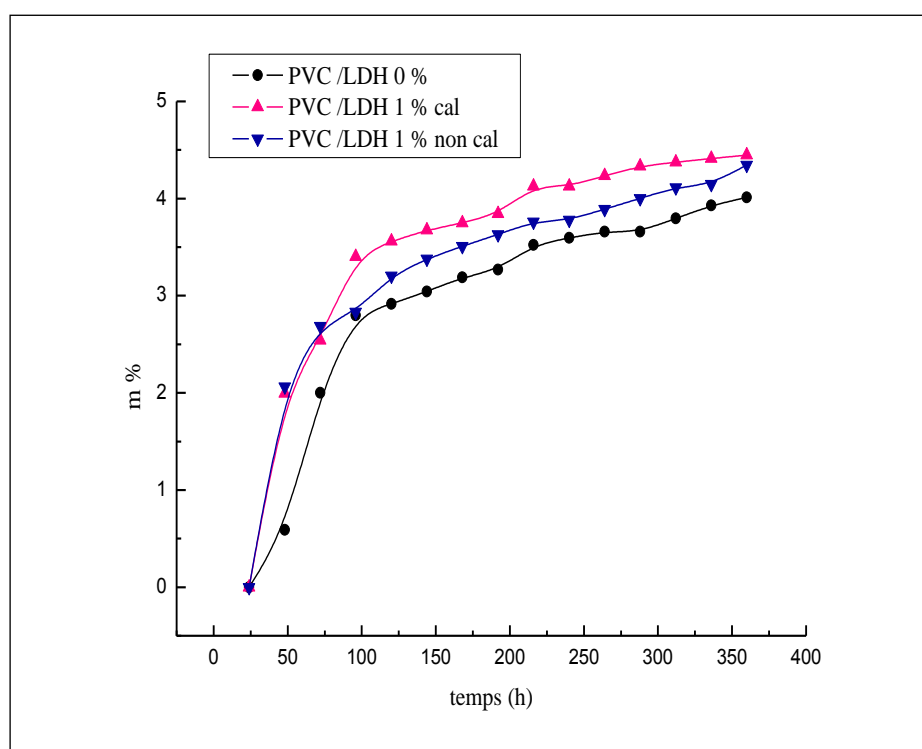


Figure (IV.9): La variation du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH en fonction du temps (effet de calcination).

IV.5. Test d'absorption d'eau (teneur en eau):

IV.5.1. Effet du taux de la charge:

Les figures (IV.10) et (IV.11), représentent la variation du taux d'absorption d'eau des différents films composites PVC/LDH en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée et dans l'eau de robinet respectivement à 25°C. Il est facilement observé que la quantité de l'argile dans le composite influe le taux d'absorption de l'eau.

Ceci est très logique, du fait que l'argile est hydrophile, cette absorption, rapide au départ (les premières 24hrs), se ralentit au cours du temps, indiquant une certaine saturation du matériau. A titre de comparaison, on observe que le composite absorbe un peu plus, de l'eau de robinet que celle distillée (dureté de l'eau de robinet).

(Les résultats du taux d'absorption d'eau distillée et l'eau robinet des composites PVC/LDH à l'effet du taux de la charge dans les annexes (IV.5.1), et (IV.5.2))

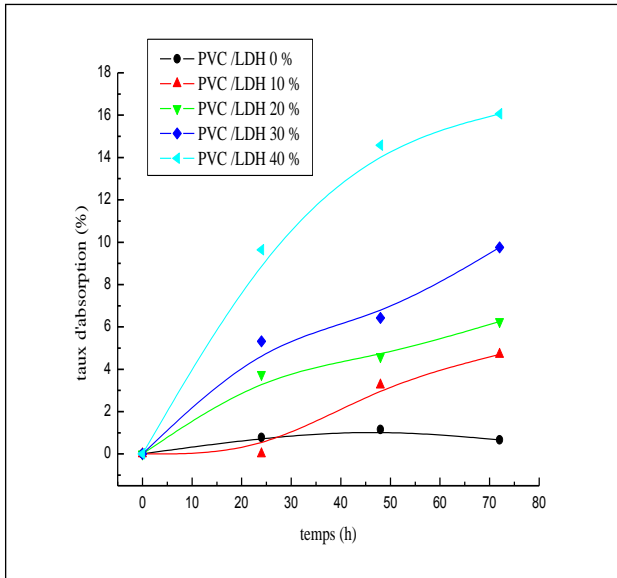


Figure (IV.11): Variation du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH en fonction du temps.

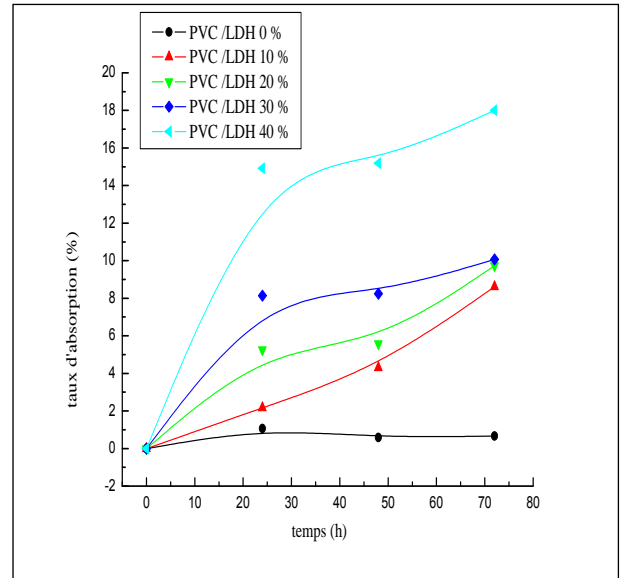


Figure (IV.10): Variation du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH en fonction du temps.

IV.5.2. Effet de calcination de l'argile:

L'effet de calcination de l'argile sur les taux d'absorption de l'eau (distillé et de robinet à 25 °C) est illustré sur les figures (IV.12) et (IV.13).

Les composites dont l'argile est calcinée observent plus d'eau, dans les premiers (24 heures), cela peut être expliquées par l'espace occupé par l'argile calcinée par rapport à celle non calcinée, le volume libre est plus grand avec l'argile calcinée, donc une plus grand absorbance d'eau (plus de vide entre molécules du composite). Ceci est observé pour les deux types d'eaux. (Les résultats du taux d'absorption d'eau distillée et l'eau robinet des composites PVC/LDH à l'effet de calcination de l'argile dans les annexes (IV.5.3), et (IV.5.4)).

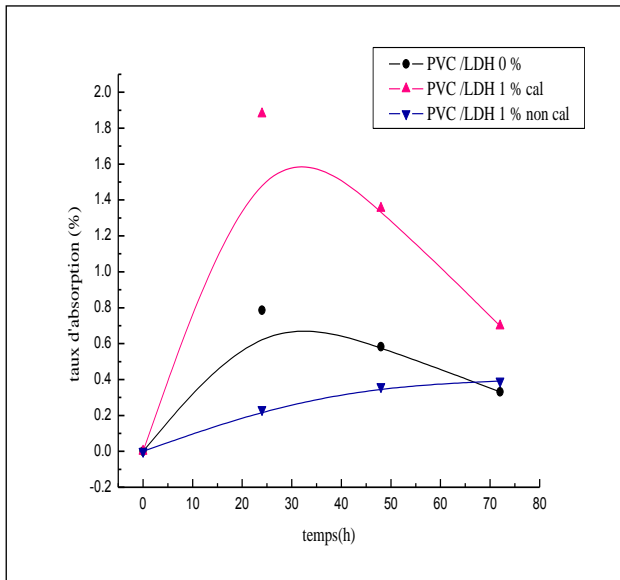


Figure (IV.12): Variation du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH en fonction du temps (effet de calcination).

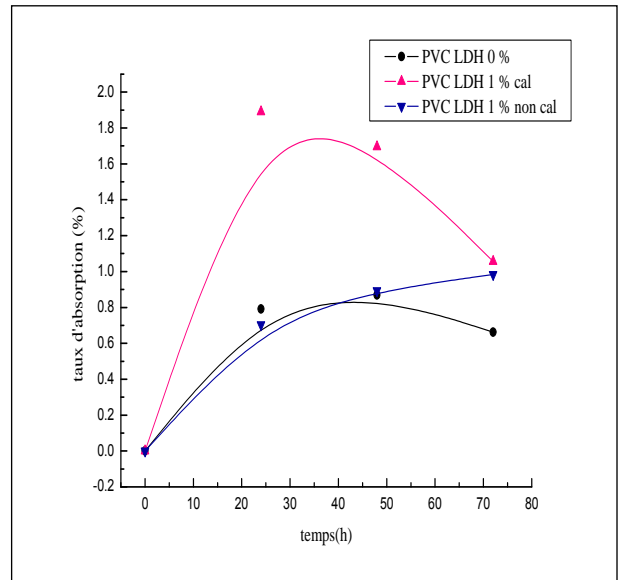


Figure (IV.13): Variation du taux d'absorption d'eau robinet des composites PVC/LDH en fonction du temps (effet de calcination).

IV.6. Test de densité:

IV.6.1. Effet du taux de la charge:

La figure (IV.14) montre la variation de la densité des films en fonction de la quantité de l'argile. On constate que la densité du composite augmente en fonction de la quantité de l'argile dans le matériau. La densité de l'argile ($\sim 1.8 \text{ g/cm}^3$) est supérieur à celle du polymère PVC ($\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$) ce qui explique la légère augmentation des valeurs de la densité. (Les résultats de densité à l'effet du taux de la charge dans l'annexe (IV.6.1)).

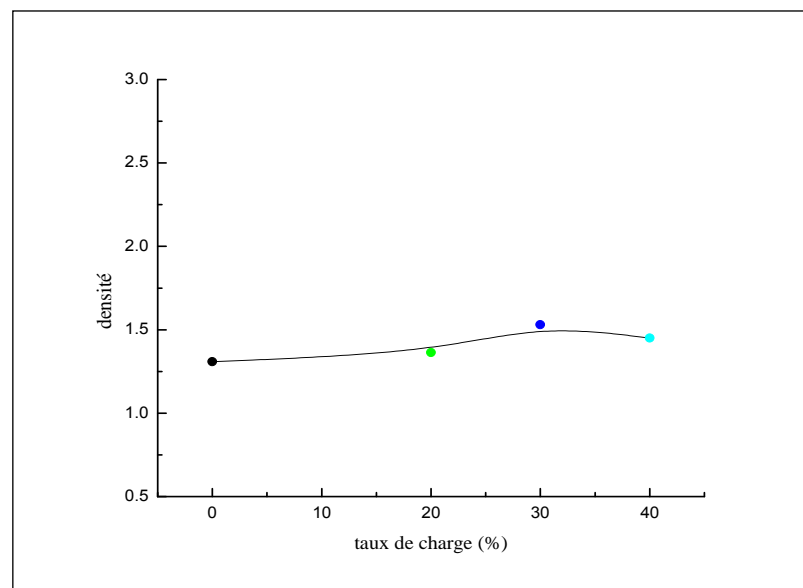


Figure (IV.14): Effet du taux de la charge sur la densité des composites.

IV.6.2 Effet de calcination de l'argile:

La figure (IV.15) représente l'évolution de la densité en fonction de l'effet de calcination de l'argile. On observe qu'il n'y a pas une grande différence entre les densités des échantillons due à la quantité de la charge dans le composite (même quantité). La seule différence peut être attribuée à l'effet de calcination sur l'argile. L'argile calcinée présente une morphologie structurale (amorphe) diminuant ainsi sa densité et par conséquent la densité du matériau. (Les résultats de densité à l'effet de calcination de l'argile dans l'annexe (IV.6.2)).

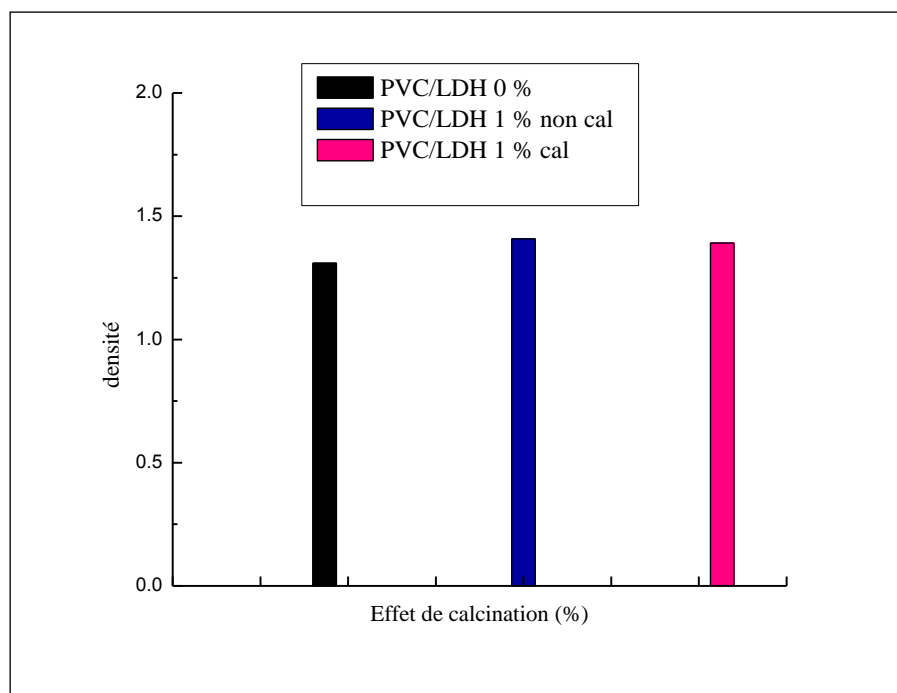


Figure (IV.15): Effet de calcination de l'argile sur la densité.

IV.7. Propriétés mécaniques:

IV.7.1. Test de traction:

L'effet de calcination de l'argile et taux de charge sur les propriétés mécaniques des composites ont été étudiées. Les caractéristiques mécaniques étudiées sont la contrainte de rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r) et le module d'Young (E).

IV.7.1.1. Allongement à la rupture:

IV.7.1.1.1. Effet du taux de charge:

La variation de l'allongement à la rupture du matériau composite en fonction du taux de la charge est illustrée sur la figure (VI.16). On remarque que l'allongement à la rupture du composite diminue en fonction de l'ajout de la quantité de l'argile LDH.

Ceci peut être attribué à la rigidité conférée à la matrice thermoplastique PVC par la charge minérale, le mouvement, sous contrainte des chaînes du polymère, est gênée par les molécules de l'argile synthétique LDH.

(Les résultats test de traction à l'effet du taux de la charge dans l'annexe (IV.7.1)).

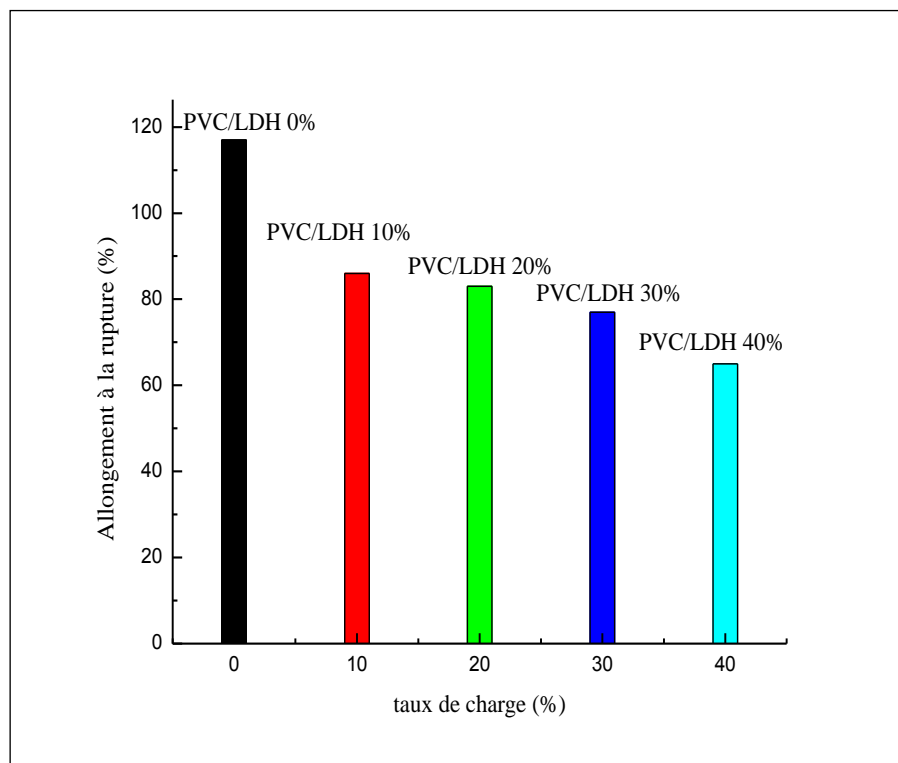


Figure (VI.16): Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction du taux de charge

IV.7.1.1.2. Effet de calcination de l'argile:

L'effet de la calcination de l'argile LDH sur l'allongement à la rupture du matériau est illustré sur la figure (IV.17). Il est clair qu'une légère augmentation de l'allongement à la rupture est observée pour les films composites contenant une argile non calcinée.

Ceci est due, d'un part à la faible quantité de l'argile ajoutée, et de l'autre part à la morphologie du composite.

La taille et la nature des molécules de l'argile LDH avant calcination, occupe moins de vide dans le réseau polymère, ce qu'est traduit par une certaine souplesse du matériau.

(Les résultats test de traction à l'effet de calcination de l'argile dans l'annexe (IV.7.2)).

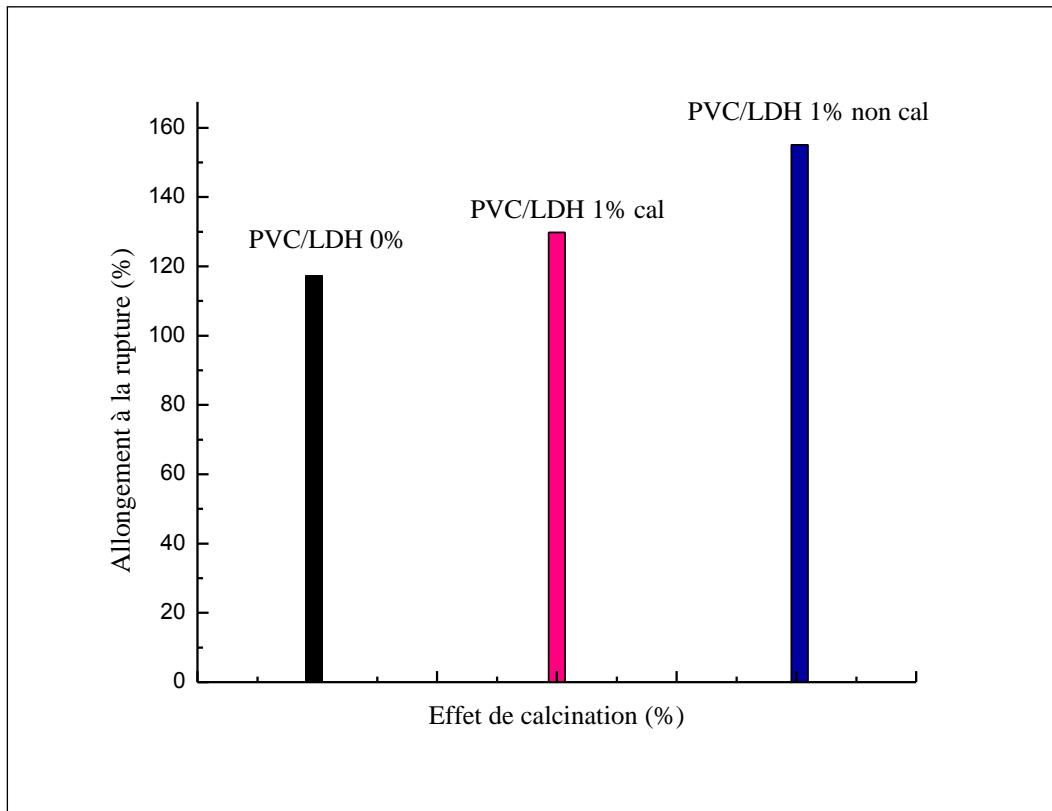
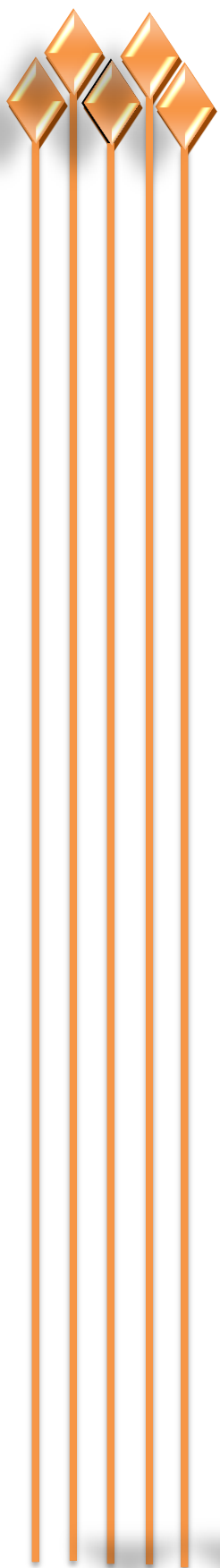


Figure (VI.17): Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction l'effet de la calcination de l'argile.



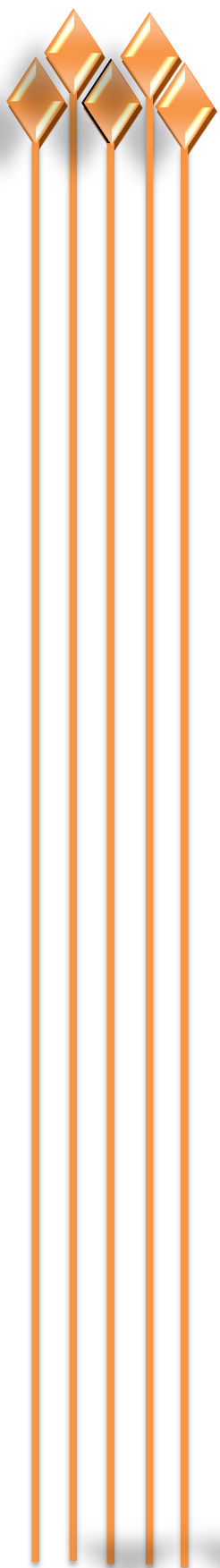
Conclusion



CONCLUSION GENERALE

D'après les résultats obtenus lors de la caractérisation des films composites et selon les différents tests et mesures effectués sur le matériau préparés, on peut conclure que :

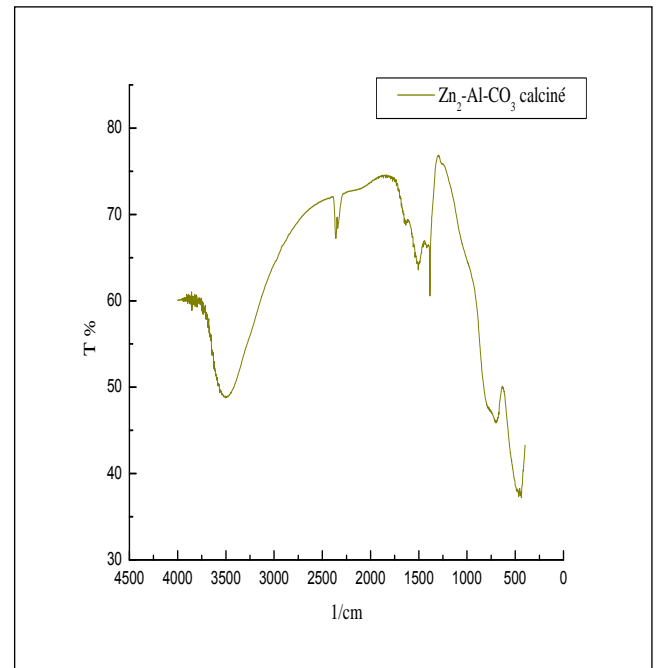
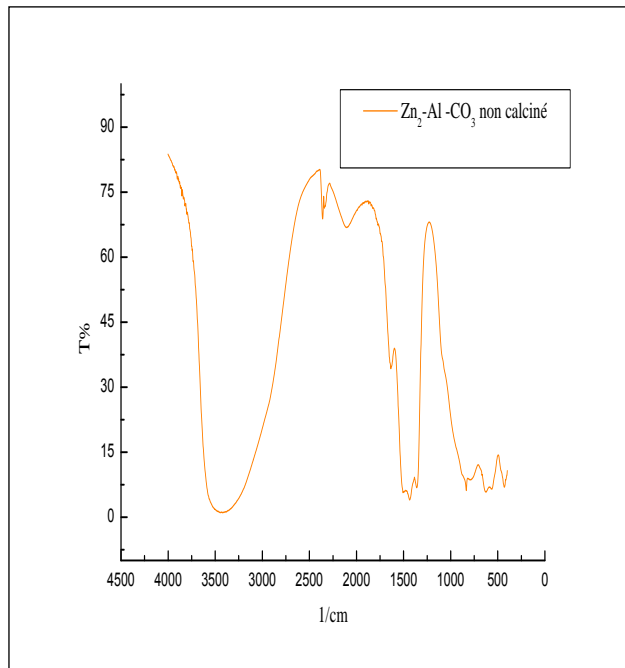
- Le taux de la charge dans la matrice polymère affecte Les propriétés spectrales des films composites, la transparence du film diminue avec l'augmentation de la quantité de l'argile.
- Les composites préparés présentent une affinité pour l'eau (hydrophile) contrairement au film du PVC pur.
- La calcination de l'argile confère au matériau des propriétés différentes de celles du composite contenant de la charge non calcinée (taux d'évaporation du solvant, absorption de l'eau, transparence contrainte à la rupture).
- La densité des composites préparés est supérieure à celle du PVC seule.
- La rigidité (propriété mécanique) des films augmente en fonction de la quantité de l'argile dans la matrice polymère (test de traction).



Annexes

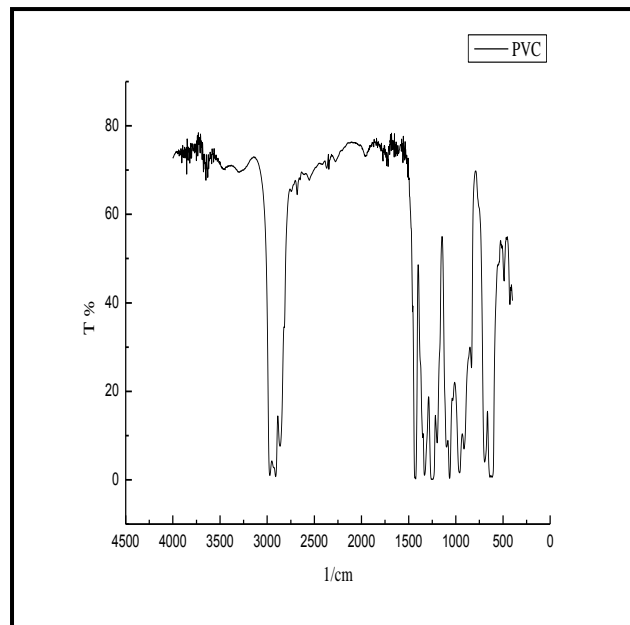


IV.1 Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier(IRTF):



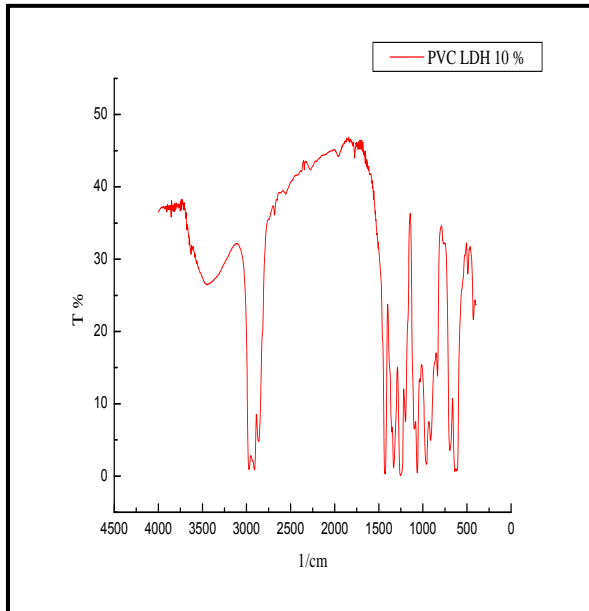
Annexe (IV.1.1): Spectroscopie (IRTF) de $Zn_2-Al-CO_3$ non calciné.

Annexe (IV.1.2): Spectroscopie (IRTF) de $Zn_2-Al-CO_3$ calciné.

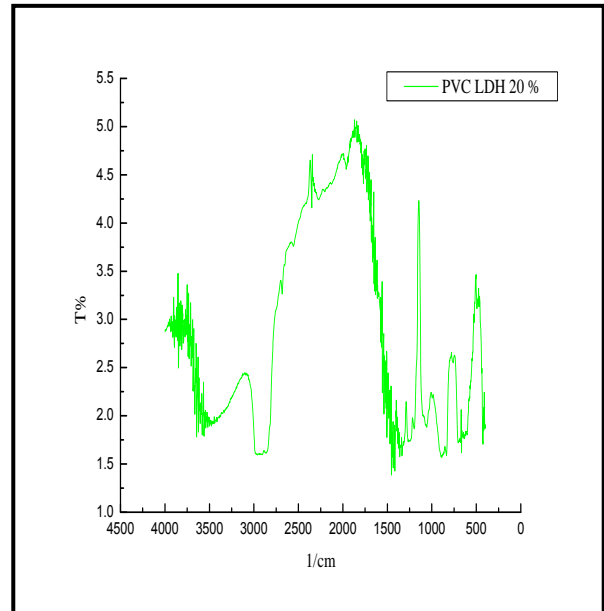


Annexe (IV.1.3): Spectres (IRTF) de PVC /LDH 0 %

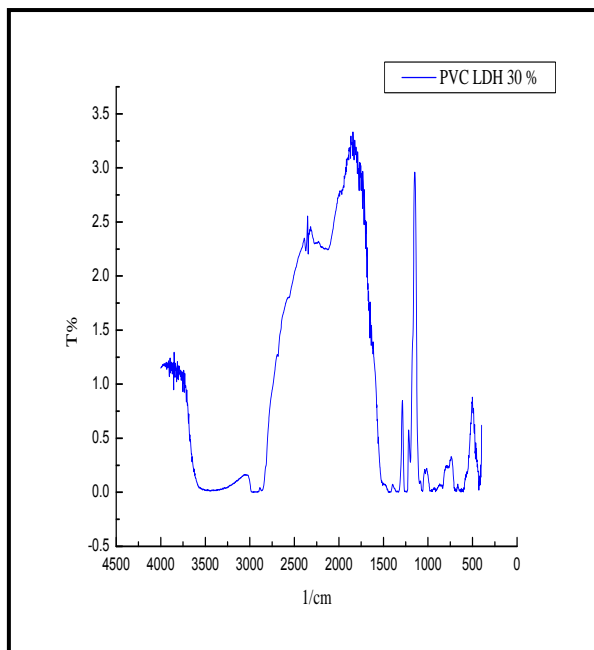




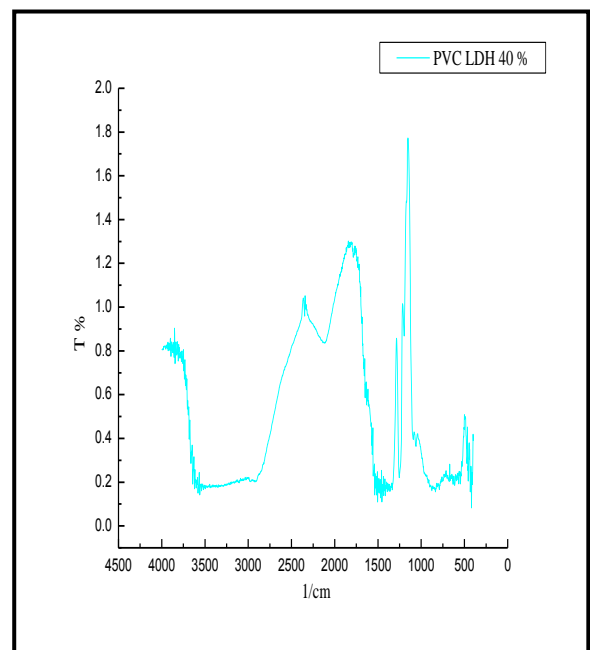
Annexe (IV.1.4): Spectroscopie (IRTF) de composite PVC/LDH 10%



Annexe (IV.1.5): Spectroscopie (IRTF) de composite PVC/LDH 20%

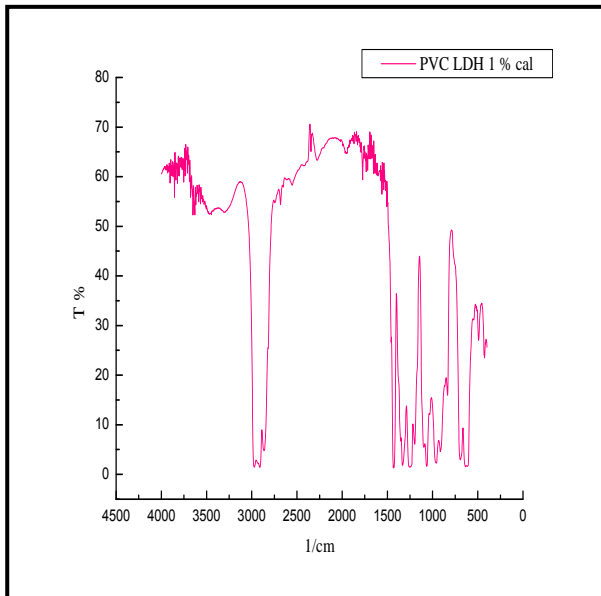


Annexe (IV.1.6): Spectroscopie (IRTF) de composite PVC/LDH 30%

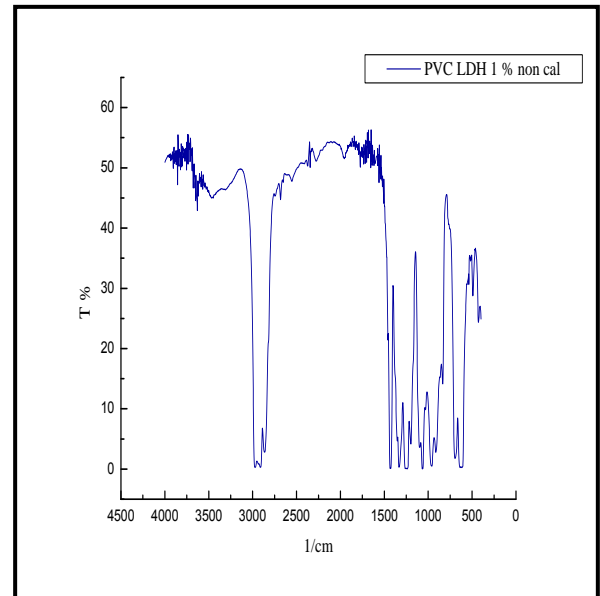


Annexe (IV.1.7): Spectroscopie (IRTF) de composite PVC/LDH 40%



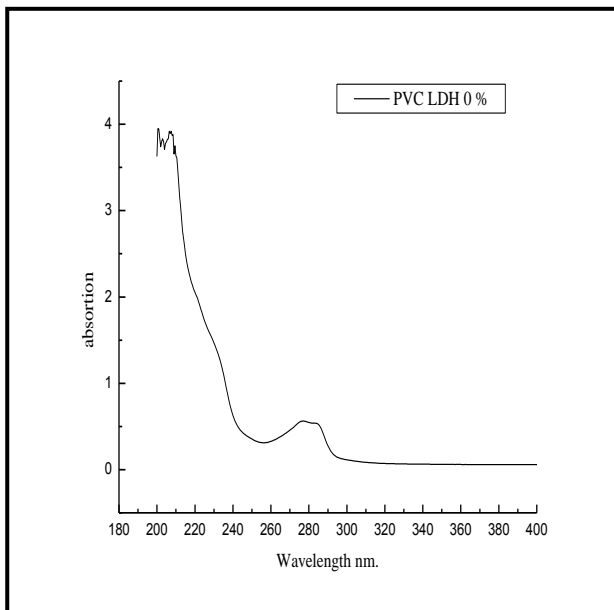


Annexe (IV.1.8): Spectroscopie (IRFT) de composite PVC/LDH 1% Cal

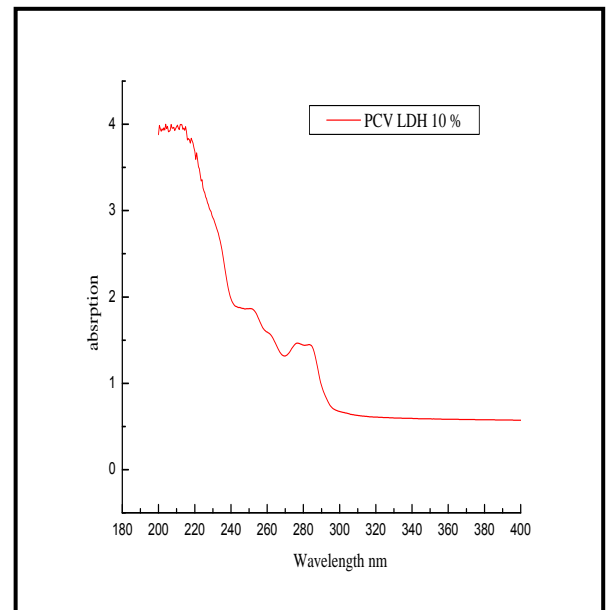


Annexe (IV.1.9): Spectroscopie (IRFT) de composite PVC/LDH 1% Non cal

IV.2 Les spectroscopies UV:

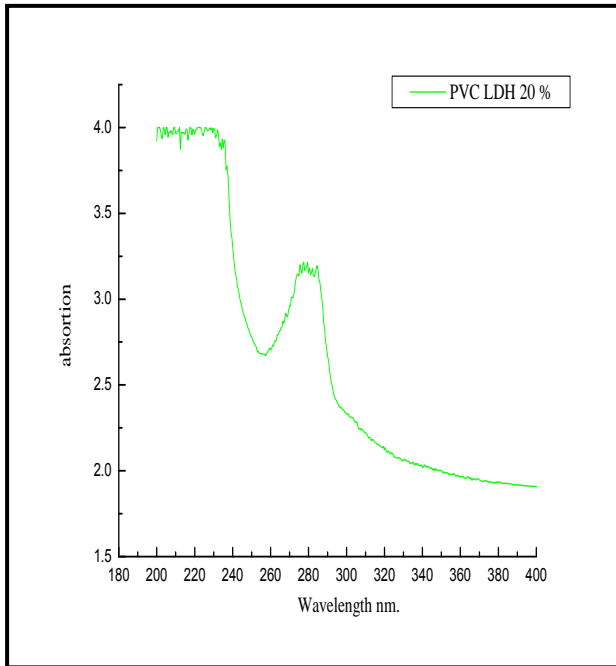


Annexe (IV.2.1): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 0%

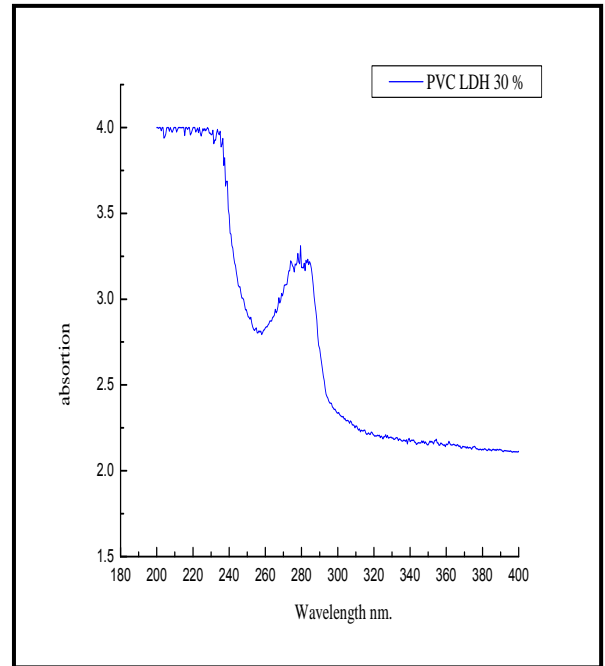


Annexe (IV.2.2): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 10%

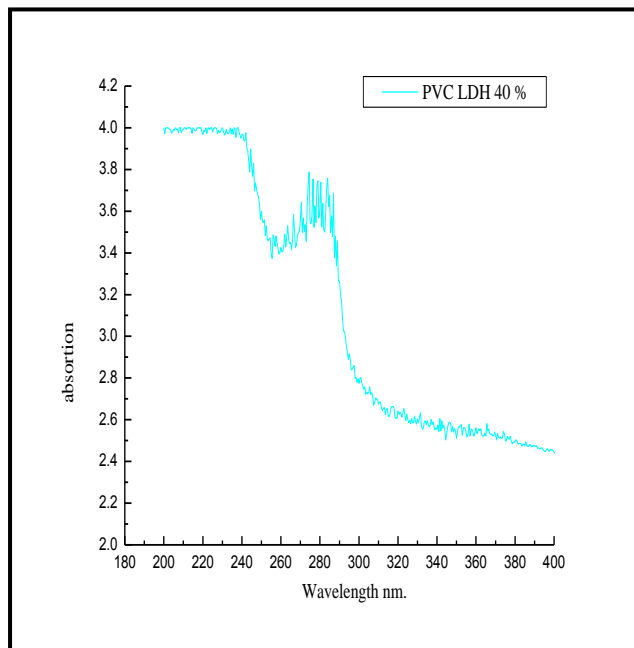




Annexe (IV.2.3): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 20%

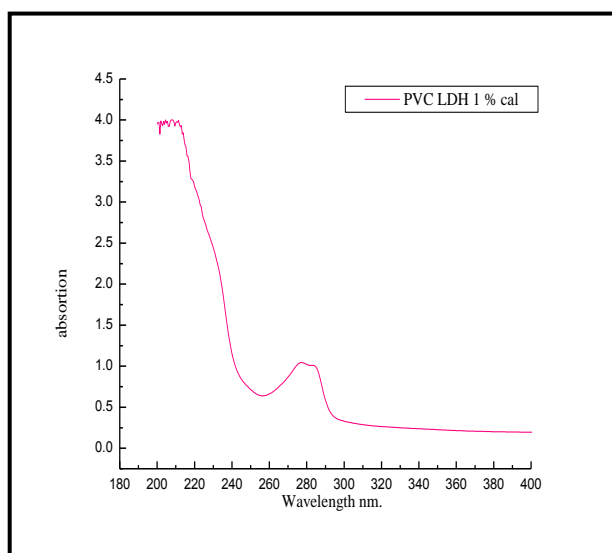


Annexe (IV.2.4): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 30%

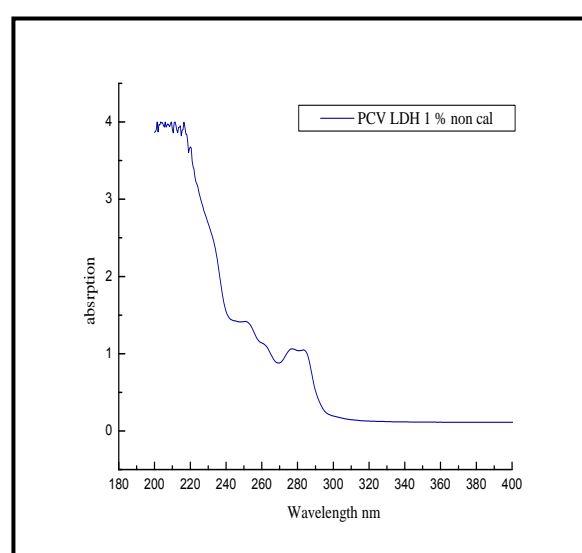


Annexe (IV.2.5): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 40%





Annexe (IV.2.): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 1% Cal



Annexe (IV.2.7): Spectroscopie (UV-Visible) de composite PVC/LDH 1% Non cal

IV.4 Taux d'évaporation de solvant

Annexe (IV.4.1): Tableau représente les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet du taux de la charge.

Temps (h)	m%				
	PVC LDH 0%	PVC LDH 10%	PVC LDH 20%	PVC LDH 30%	PVC LDH 40%
24	0	0	0	0	0
48	0.58871479	0.446341937	1.005732676	0.96191598	0.598862162
72	2.001630287	1.465165923	1.518656341	1.256380055	0.888312207
96	2.798659542	2.445177566	1.80026149	1.482135846	1.347439864
120	2.9164025	2.648942364	2.262898522	1.91401649	1.417307116
144	3.043202608	2.843004075	2.333299809	1.953278367	1.397345044
168	3.188117018	3.027362701	2.383586443	1.953278367	1.626908873
192	3.269631374	3.182612071	2.564618324	2.100510404	1.706757161
216	3.523231591	2.807017544	2.635019612	2.198665096	1.876434774
240	3.595688796	3.289346012	2.856280801	2.434236356	2.016169278
264	3.659088851	3.347564526	2.956854068	2.483313702	2.155903783
288	3.659088851	3.396079953	3.017198029	2.581468394	2.235752071
312	3.79494611	3.454298467	3.087599316	2.650176678	2.165884819
336	3.930803369	3.502813895	3.087599316	2.659992148	2.175865855
360	4.012317725	3.774500291	3.117771296	2.659992148	2.365505539



Annexe (IV.4.2): Tableau représente les résultats du taux d'évaporation de solvant des films composites PVC /LDH à l'effet de calcination de l'argile.

Temps (h)	m%		
	PVC LDH 0%	PVC/LDH 1%cal	PVC/LDH 1% Non-cal
24	0	0	0
48	0.58871479	1.992914083	2.065579844
72	2.001630287	2.542072631	2.686180067
96	2.798659542	3.401240035	2.834383105
120	2.9164025	3.560673162	3.2048907
144	3.043202608	3.675819309	3.380881808
168	3.188117018	3.746678477	3.510559466
192	3.269631374	3.844109832	3.630974435
216	3.523231591	4.127546501	3.760652093
240	3.595688796	4.127546501	3.779177473
264	3.659088851	4.233835252	3.890329752
288	3.659088851	4.331266608	4.00148203
312	3.79494611	4.375553587	4.112634309
336	3.930803369	4.410983171	4.149685069
360	4.012317725	4.446412755	4.344201556

IV.5: Taux d'absorption d'eau:

Annexe (IV.5.1): Tableau représente les résultats du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH à l'effet du taux de la charge.

Temps (h)	m%				
	PVC LDH 0%	PVC LDH 10%	PVC LDH 20%	PVC LDH 30%	PVC LDH 40%
0	0	0	0	0	0
24	0.785340314	0	3.752345216	5.321285141	9.644670051
48	0.583090379	3.25732899	4.6	6.426931905	14.58333333
72	0.331125828	4.699738903	6.257242178	9.750390016	16.06648199



Annexe (IV.5.2): Tableau représente les résultats du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH à l'effet du taux de la charge.

Temps (h)	m%				
	PVC LDH 0%	PVC LDH 10%	PVC LDH 20%	PVC LDH 30%	PVC LDH 40%
0	0	0	0	0	0
24	0.791556728	2.167182663	5.258126195	8.144329897	14.92146597
48	0.869565217	4.304635762	5.572441743	8.243451464	15.18324607
72	0.662251656	8.61618799	9.733487833	10.0624025	18.00554017

Annexe (IV.5.3): Tableau représente les résultats du taux d'absorption d'eau distillée des composites PVC/LDH à l'effet de calcination de l'argile.

Temps (h)	m%		
	PVC LDH 0%	PVC/LDH 1%cal	PVC/LDH 1% Non cal
0	0	0	0
24	0.785340314	1.879699248	0.233100233
48	0.583090379	1.353637902	0.36036036
72	0.331125828	0.698080279	0.392156863

Annexe (IV.5.4): Tableau représente les résultats du taux d'absorption d'eau de robinet des composites PVC/LDH à l'effet de calcination de l'argile.

Temps (h)	m%		
	PVC LDH 0%	PVC/LDH 1%cal	PVC/LDH 1% Non cal
0	0	0	0
24	0.791556728	1.890359168	0.704225352
48	0.869565217	1.694915254	0.892857143
72	0.662251656	1.056338028	0.984251969

IV.6: densité

Annexe (IV.6.1): Tableau représente les résultats de densité à l'effet du taux de la charge.

	Taux de charge %				
	PVC LDH 0%	PVC LDH 10%	PVC LDH 20%	PVC LDH 30%	PVC LDH 40%
Masse air	0.0474	0.0533	0.0706	0.0583	0.0601
Masse eau	0.0112	0.0283	0.0188	0.0202	0.0186
densité	1.309	2.132	1.363	1.53	1.448



Annexe (IV.6.2): Tableau représente les résultats de densité à l'effet de calcination de l'argile.

	Type de charge %		
	PVC LDH 0%	PVC/LDH 1% cal	PVC/LDH 1% non cal
Masse air	0.0474	0.0455	0.0476
Masse eau	0.0112	0.0128	0.0138
densité	1.309	1.391	1.408

IV.7: test de traction

Annexe (IV.7.1): Tableau représente les résultats test de traction à l'effet du taux de la charge.

Caractéristiques	Taux de charge %				
	PVC LDH 0%	PVC LDH 10%	PVC LDH 20%	PVC LDH 30%	PVC LDH 40%
Contrainte (MPa)	13.91277	2.7378	8.01625	18.11375	18.11375
L'allongement (%)	117.305	86	83	77	65
module d'Young	11.88	3.86	9.658	23.523	8.729

Annexe (IV.è.2): Tableau représente les résultats test de traction à l'effet de calcination de l'argile.

Caractéristiques	Type de charge %		
	PVC LDH 0%	PVC/LDH 1% cal	PVC/LDH 1% non cal
Contrainte(MPa)	13.91277	23.988	42.6605
L'allongement(%)	117.305	129.81	155.085
module d'Young	11.88	18.59	27.52

