

CHAPITRE III	95
ELABORATION D'ARGILES ORGANOPHILES.....	95
I- INTRODUCTION	95
II- CARACTERISATION DE L'ECHANGE CATIONIQUE ET OPTIMISATION DE LA PROCEDURE D'ECHANGE	95
II.1- <i>Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX).....</i>	<i>95</i>
II.2- <i>Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET).....</i>	<i>98</i>
II.2.1- <i>Cas de l'argile brute.....</i>	<i>98</i>
II.2.2- <i>Cas de l'argile traitée C₁₆TMACI par la méthode thermique de 3 h à 80°C</i>	<i>99</i>
II.2.3- <i>Cas de l'argile traitée C₁₆TMACI par la méthode de sonification de 5 minutes à température ambiante.....</i>	<i>100</i>
II.2.4- <i>Conclusion</i>	<i>100</i>
II.3- <i>Caractérisation par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie (ATD/ATG).....</i>	<i>101</i>
II.4- <i>Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....</i>	<i>104</i>
II.5- <i>Conclusion</i>	<i>106</i>
III- EFFET DE LA STRUCTURE DU SEL D'AMMONIUM SUR LE TAUX D'ECHANGE CATIONIQUE.....	107
III.1- <i>Introduction</i>	<i>107</i>
III.2- <i>Caractérisation par DRX et ATD/ATG.....</i>	<i>107</i>
III.3- <i>Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	<i>110</i>
III.4- <i>Conclusion</i>	<i>111</i>
IV- CARACTERISATION DU TRAITEMENT ORGANOPHILE DE L'ARGILE PAR SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN ¹³C)	111
IV.1- <i>Introduction.....</i>	<i>111</i>
IV.2- <i>Résultats.....</i>	<i>111</i>
V- CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE (CGI)	114
VI- CONCLUSION GENERALE	115
VII- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117

Chapitre III

Elaboration d'argiles organophiles

I- Introduction

Comme nous avons vu dans le chapitre I, les argiles sont des minéraux hydrophiles. Leur incorporation dans les matrices organiques provoque une mauvaise dispersion due à l'incompatibilité entre les particules d'argile et les polymères. Plusieurs méthodes de modifications organophiles ^{[1] [2] [3] [4]} ont été utilisées dans la littérature. Durant notre étude, deux méthodes vont être sélectionnées, l'échange cationique et le greffage d'organosilane (les modes opératoires suivis sont détaillés dans le chapitre II, protocole expérimental). La modification par greffage d'organosilanes fera l'objet du chapitre V.

Ce chapitre présentera la caractérisation des argiles organophiles par différentes techniques d'analyses comme la DRX, la MET, l'ATD/ATG et l'IRTF ainsi que d'autres comme la RMN du solide et la CGI.

II- Caractérisation de l'échange cationique et optimisation de la procédure d'échange

II.1- Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)

Toutes les argiles utilisées dans cette thèse sont de phyllosilicates de type 2 :1 (T :O :T). La DRX permet d'évaluer les différentes périodicités et plus particulièrement dans notre cas, la périodicité d_{001} (permettant d'obtenir la distance entre les feuillets de l'argile) suivant le traitement d'échange cationique effectué (thermique ou sous ultrason).

Le sel d'alkylammonium sélectionné est le C_{16} TMACl qui a la chaîne alkyle la plus longue. Il a été montré dans la littérature ^{[5] [6] [7] [8]} que les sels d'ammoniums

comportant des longues chaînes alkyles permettant de mieux disperser l'argile dans la matrice polymère. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée provoque une augmentation de la contribution entropique de l'énergie d'adsorption. Cette dernière développe plus d'interactions de Van der Waals entre les feuillets, ce qui permet de bien écarter les feuillets de l'argile ^{[9] [10] [11]}.

Un exemple dans le cas de la Beidellite est montré dans la **Figure III.1**. Nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfoliaire du phyllosilicate modifié, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles. En effet, la substitution des cations interfoliaires par les ions alkylammoniums provoque un écartement de l'espace interfoliaire du fait de l'échange cationique. De plus, ces mêmes observations ont été obtenues en traitant la Beidellite par les méthodes (thermique et sonification).

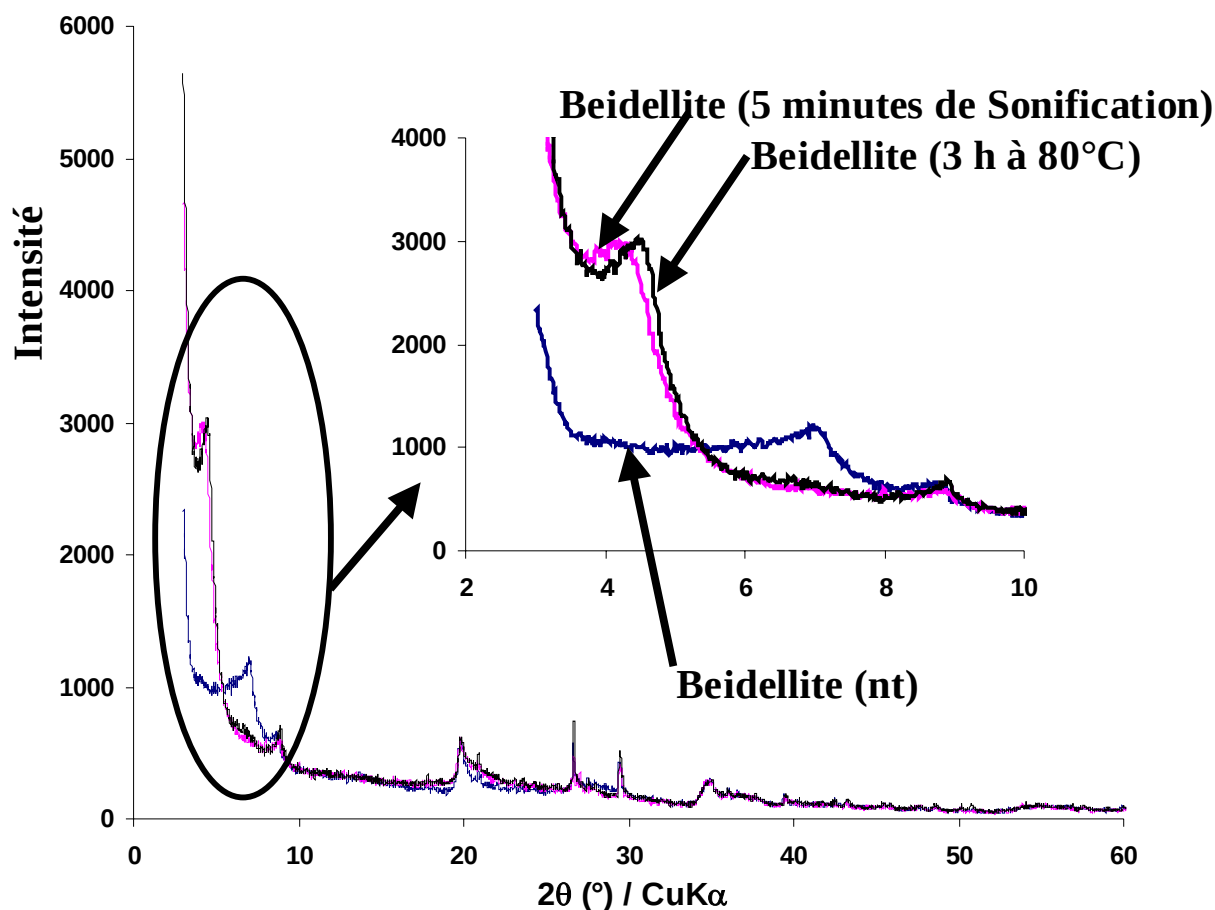


Figure III.1 : diffractogrammes de rayons X de la Beidellite avant et après échange cationique avec $C_{16}TMACl$ par les méthodes (thermique et sonification).

Par ailleurs, l'existence des autres périodicités avant et après échange cationique confirme que le traitement organophile n'affecte pas la structure de l'argile.

Les résultats obtenus par DRX pour les différents types d'argiles traités avec $C_{16}TMACl$ par les deux méthodes décrites précédemment (Chapitre II) sont montrés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs de la périodicité d_{001} (nm) des différentes argiles traitées avec $C_{16}TMACl$ par deux méthodes.

Argile / méthode d'échange cationique	d_{001} (nm)
Beidellite brute	1,23
Beidellite / Chauffage 3h à 80°C	1,97
Beidellite / 5 minutes de Sonification	2,02
Impersol V brute	1,28
Impersol V / Chauffage 3h à 80°C	2,13
Impersol V / 5 minutes de Sonification	1,97
Montmorillonite (Na) brute	1,40
Montmorillonite (Na) / Chauffage 3h à 80°C	1,97
Montmorillonite (Na) / 5 minutes de Sonification	1,98
Montmorillonite (Na, Fe) brute	1,43
Montmorillonite Fe / Chauffage 3h à 80°C	2,01
Montmorillonite Fe / 5 minutes de Sonification	1,90

D'après les valeurs des périodicités d_{001} , toutes les argiles étudiées ont subi un échange cationique avec l'ion alkyl ammonium $C_{16}TMA^+$ puisqu'elles montrent une augmentation de l'écartement de l'espace interfoliaire par rapport aux argiles de départ. De plus, pour chaque argile, la DRX souligne un écartement de feuillet similaire pour les deux méthodes d'échange cationique utilisées (thermique et par sonification). Il faut noter que dans le cas de la Beidellite et de l'Impersol V la d_{001} passe de 1.2 à 2 nm tandis que dans le cas des montmorillonites elle passe de 1.4 à 2 nm. En effet, cette différence dépend de l'organisation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire ainsi que de la quantité des matières organiques échangées. Ces dernières jouent aussi un rôle important dans l'écartement de l'espace interfoliaire.

Le mouvement ultrasonique produit par le sonificateur accélère la mobilité moléculaire des ions alkylammonium dans la solution. Il permet, en peu de temps (5 minutes), de favoriser l'échange cationique entre l'argile et le sel d'ammonium et ce à température ambiante.

Au vu de ces premiers résultats, le traitement par ultrasons semble être une alternative intéressante en terme de temps et d'énergie.

II.2- Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) reste une technique complémentaire à la diffraction de Rayons X. Elle permet de visualiser les feuillets d'argiles à l'échelle nanométrique. Des clichés de microscope ont été enregistrés pour la Beidellite et l'Impersol V avant et après échange cationique (thermique et sonification) avec C₁₆TMACl. Les résultats obtenus vont être présentés suivant le cas étudié.

II.2.1- Cas de l'argile brute

Deux clichés MET obtenus dans le cas de la Beidellite non traitée sont montrés dans la **Figure III.2**. La Beidellite se présente sous forme de feuillets parallèles.

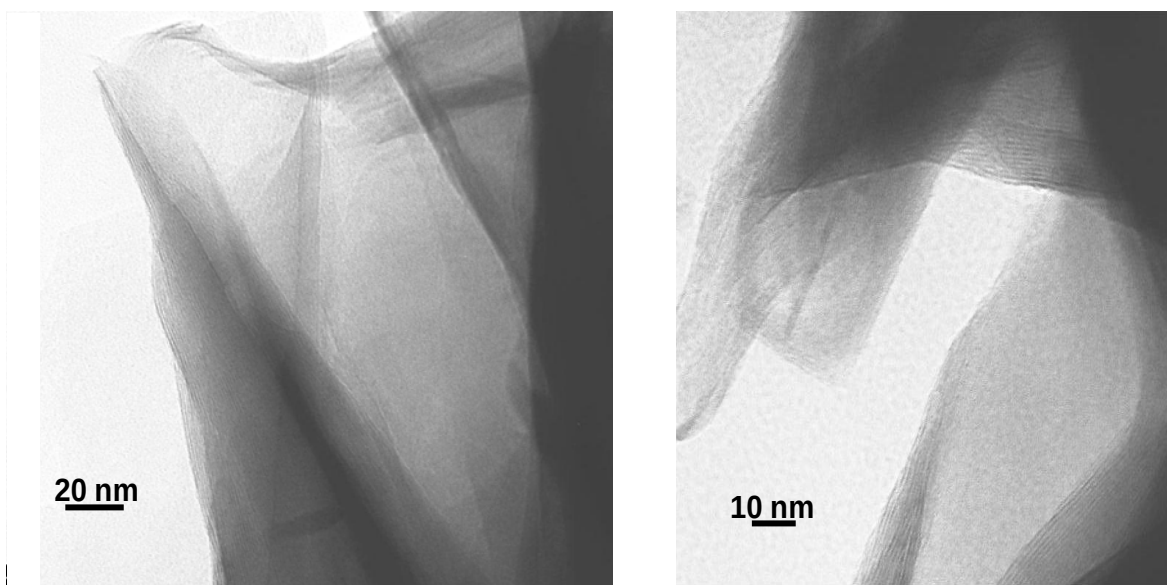


Figure III.2 : Clichés MET de la Beidellite non traitée

Les mesures effectuées montrent une distance interfoliaire de 0.1 à 0.2 nm, ce qui traduit une périodicité d_{001} de l'ordre de 1.1 à 1.2 nm. Ces dernières confirment le résultat obtenu par diffraction de rayons X.

Par ailleurs, l'Impersol V a montré un résultat similaire confirmant sa structure en feuillets. L'espace interfoliaire est de 0.2 nm traduisant une périodicité de 1.2 nm.

II.2.2- Cas de l'argile traitée C₁₆TMACI par la méthode thermique de 3 h à 80°C

Ensuite, nous avons réalisés des clichés MET sur la Beidellite traitée C₁₆TMACI par la méthode thermique. Deux clichés de microscope à une échelle de 10 nm sont montrés dans la **Figure III.3**. En effet, L'argile se présente sous forme de nombreux feuillets parallèles. La distribution des feuillets est assez homogène sur les deux clichés. Le traitement appliqué n'induit pas de désorganisation des feuillets. Ces derniers présentent toujours un empilement régulier mais l'espace entre ces feuillets a augmenté par rapport à celui de la Beidellite de départ.

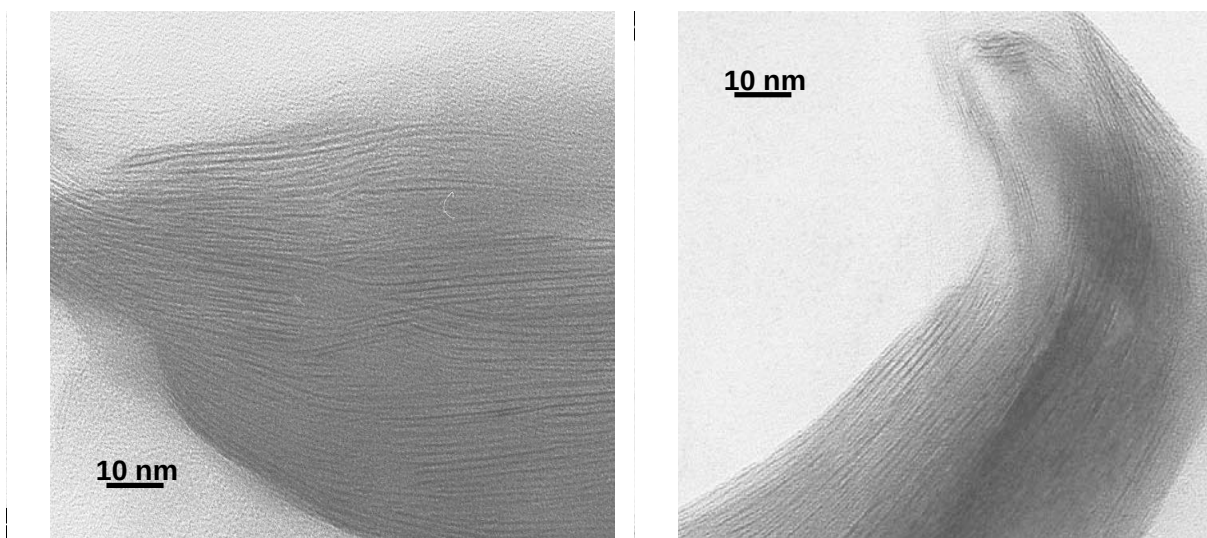


Figure III.3 : Clichés MET de la Beidellite traitée C₁₆TMACI par la méthode thermique de 3 h à 80°C

Le traitement thermique a permis d'élargir l'espace interfoliaire. Cet espacement est de l'ordre de 0.8 à 1.2 nm. L'épaisseur d'un feuillet est de 1 nm, ce qui montre une périodicité de l'ordre de 1.8 à 2.2 nm. Ces valeurs confirment les résultats obtenus par diffraction de rayon X.

Par ailleurs, des résultats similaires ont été aussi obtenus dans le cas de l'Impersol V traitée C₁₆TMACI par la méthode thermique. Les clichés MET ont montré une distribution homogène des feuillets dont la distance interfoliaire est de 0.9 à 1.3 nm, donne accès à un périodicité d_{001} qui varie de 1.9 à 2.3 nm. Une valeur de 2.1 nm a été obtenue par DRX.

II.2.3- Cas de l'argile traitée C₁₆TMACI par la méthode de sonification de 5 minutes à température ambiante

Des clichés MET obtenus dans le cas de la Beidellite traitée C₁₆TMACI par 5 minutes de sonification à température ambiante, sont montrés dans la **Figure III.4**. Comme dans le cas du traitement thermique, l'argile se présente sous forme des feuillets parallèles avec un espace interfoliaire plus grand que celui de la Beidellite brute. L'espacement entre les feuillets est de l'ordre de 0.8 à 1 nm qui traduit une périodicité de l'ordre de 1.8 à 2 nm. Ces valeurs confirment celles obtenues par DRX.

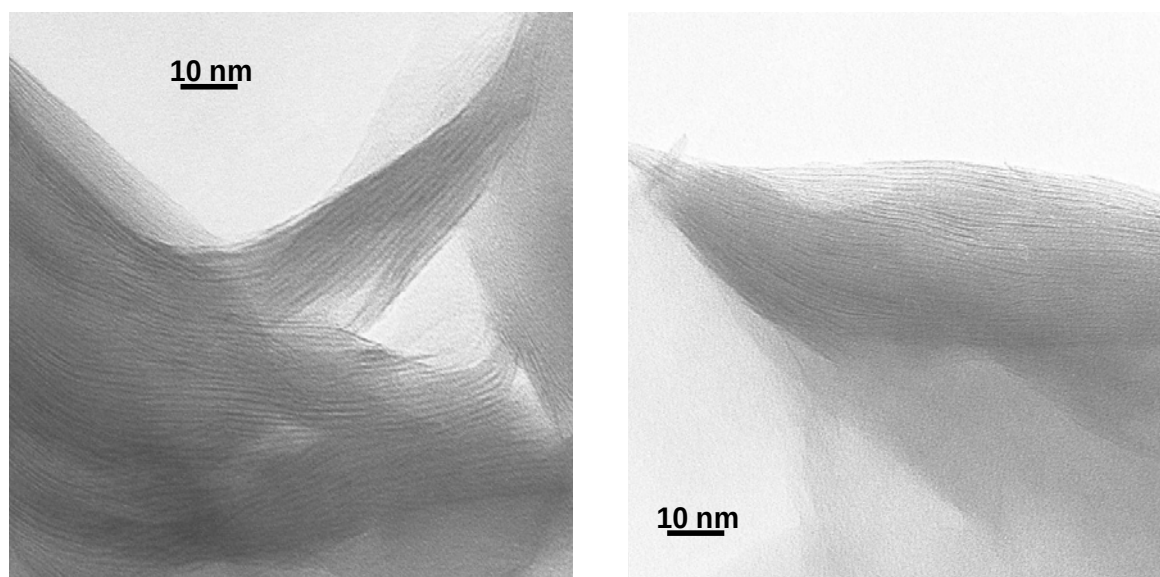


Figure III.4 : Clichés MET de la Beidellite traitée C₁₆TMACI par la méthode de sonification de 5 minutes à température ambiante

Les clichés MET réalisés dans le cas de l'Impersol V traitée C₁₆TMACI par sonification ont montré des résultats similaires à ceux obtenus ici. L'espacement entre les feuillets, après traitement organophile, est de l'ordre de 1.2 à 1.4 nm. La d_{001} est de l'ordre de 2.2 à 2.4 nm.

II.2.4- Conclusion

En conclusion nous avons remarqué que, dans le cas de deux argiles étudiées (Beidellite ou Impersol V), les résultats obtenus par MET sont en accord avec les analyses effectuées par DRX. Le **Tableau III.2** résume les résultats expérimentaux obtenus par DRX et MET pour ces deux argiles.

Tableau III.2 : d_{001} (nm) obtenue par DRX et mesurée à partir des clichés MET

Argile	Traitement	d_{001} (nm) (DRX)	d_{001} (nm) (MET)
<i>Beidellite</i>	Aucun	1,23	1,0 à 1,1
<i>Beidellite</i>	Chauffage 3h à 80°C	1,97	1,8 à 2,2
<i>Beidellite</i>	Sonification 5 minutes	2,02	1,8 à 2,0
<i>Impersol V</i>	Aucun	1,28	1,0 à 1,1
<i>Impersol V</i>	Chauffage 3h à 80°C	2,13	1,9 à 2,3
<i>Impersol V</i>	Sonification 5 minutes	1,97	2,2 à 2,4

Ces résultats confirment l'efficacité du traitement (thermique ou par sonification) visant à rendre les argiles organophiles et révèlent l'écartement des feuillets d'argile par échange cationique. Ces traitements permettent tout simplement d'élargir l'espace interfoliaire grâce aux substitutions des cations compensateurs par des ions alkylammonium, permettant de donner à l'argile un caractère organophile.

II.3- Caractérisation par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie (ATD/ATG)

L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température. La **Figure III.5** montre le thermogramme de la Beidellite non traitée et celui de la Beidellite échangée C_{16} TMACI. L'échantillon non traitée présente 3 zones de perte en masse distinctes :

- la zone 1 entre 30 et 150°C correspond à une déshydratation due à la perte en eau adsorbée (6,5 %) ;
- la zone 2 entre 440 et 600 °C correspond à la première déshydroxylation due à la perte en eau cristalline (1,5 %) ;
- la zone 3 entre 600 et 800 °C correspond à la deuxième déshydroxylation due à la perte en eau cristalline (2 %) ;

A ces zones sont associés différents phénomènes endothermiques correspondants à la déshydratation et à la déshydroxylation.

Par contre, le profil thermogravimétrique de la Beidellite traitée avec C_{16} TMACI par sonification présente deux zones de perte en masse (zone 4 et 5).

- la zone 4 entre 30 et 100 °C correspond à la déshydratation due à l'eau adsorbée (0,1 à 0,2 %) ;
- la zone 5 (~20 %) entre 200 et 800 °C correspond à la perte en masse en matière organique localisée dans l'espace interfoliaire ainsi qu'à celle de la déshydroxylation de la Beidellite.

La quantité de matière organique a été obtenue en déduisant la perte correspondante à la déshydroxylation de l'argile. Trois phénomènes thermiques ont été observés ; deux phénomènes endothermiques (30 – 100 °C, 440 – 600 °C) correspondent à la déshydratation et à la déshydroxylation de la Beidellite et un phénomène exothermique (200 – 600 °C) correspond à l'oxydation de matière organique.

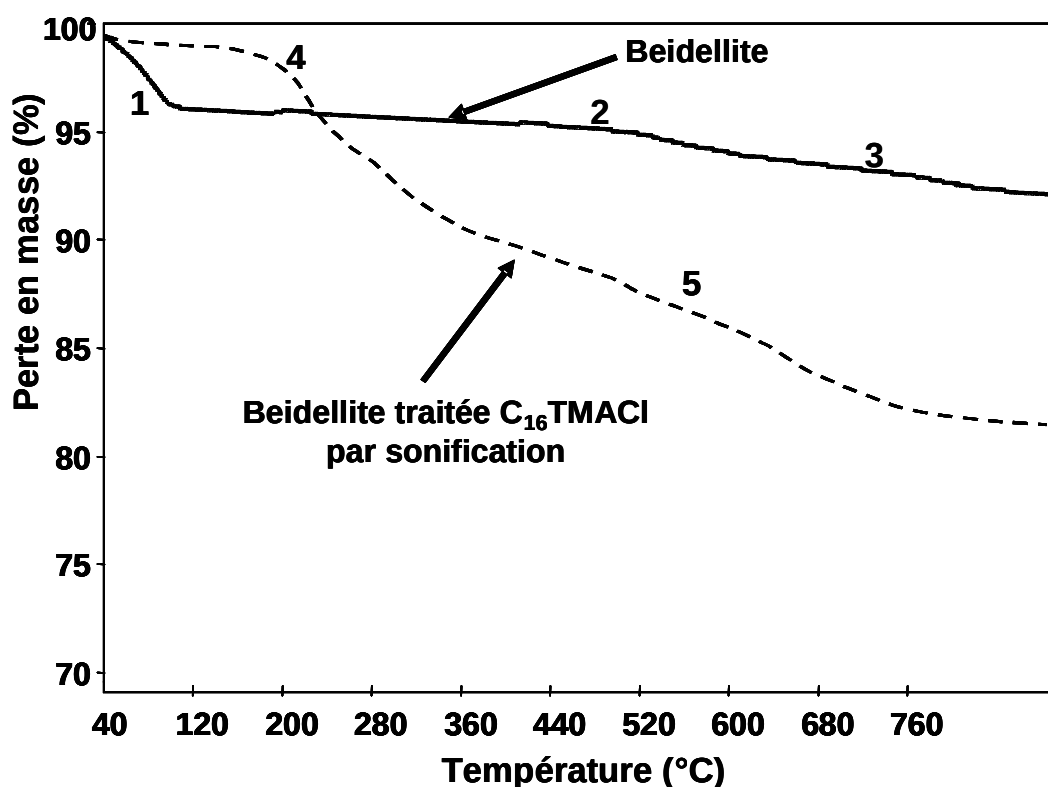


Figure III.5 : Profils thermogravimétriques de la Beidellite avant et après échange cationique avec C₁₆TMACI par sonification.

La teneur en eau de la Beidellite après traitement organophile est très faible (teneur proche de 0 en tenant compte des incertitudes de mesure). La substitution des cations par des ions alkylammonium provoque une diminution de l'hydratation de l'espace interfoliaire.

Le **Tableau III.3** résume les résultats obtenus par thermogravimétrie sur les échantillons d'Impersol V et de Beidellite traitée par les deux méthodes (thermique et sonification).

Tableau III.3 : Valeurs de la perte d'eau et de la perte organique de deux argiles traitées C_{16} TMACI par les deux méthodes.

Argile	Perte d'eau en % massique	Perte en 150-800°C en % massique
<i>Beidellite non traitée</i>	6,5	3,5
<i>Beidellite (C_{16}TMACI, 3 heures à 80 °C)</i>	0,1	17,3
<i>Beidellite (C_{16}TMACI, 5 minutes de Sonification)</i>	0,2	17,5
<i>Impersol V non traitée</i>	8,4	7,5
<i>Impersol V (C_{16}TMACI, 3 heures à 80 °C)</i>	2,8	33,1
<i>Impersol V (C_{16}TMACI, 5 minutes de Sonification)</i>	3	29,8

Les résultats obtenus confirment la présence des cations ammonium au sein de la structure minérale et démontrent l'efficacité de l'échange cationique réalisé par les deux méthodes. Pour les deux argiles (Beidellite et Impersol V) modifiées C_{16} TMACI par traitement thermique ou par sonification, la perte en masse entre 30 et 100°C (déshydratation de l'eau adsorbée) et celle en matière organique (entre 200 et 800 °C) sont très proches.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'Impersol V traitée dans les mêmes conditions que la Beidellite présente une quantité de matière organique plus importante. Un tel comportement peut être expliqué par le fait qu'un fort gonflement de ce type d'argile (Impersol V) dans l'eau permettra ainsi l'échange d'un grand nombre de cations compensateurs présents entre ses feuillets.

En conclusion, l'analyse thermogravimétrique a confirmé l'efficacité de l'échange cationique (thermique ou par sonification) effectué sur nos argiles. Il nous a permis de quantifier la quantité de matière organique après traitement organophile par les deux méthodes. Nous avons constaté que, pour chaque argile, les deux traitements organophiles sont efficaces et ils permettent d'avoir des taux en matière organique assez similaires. De plus, la quantité d'eau adsorbée des argiles organophiles est beaucoup moins importante que celle des argiles non traitées.

Enfin, nous avons remarqué que l'Impersol V organophile (obtenue par traitement thermique ou par sonification) engendre une quantité de matière organique assez importante par rapport à la Beidellite.

II.4- Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR permettent d'une part de mettre en évidence certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles. Ils mettent d'autre part en évidence la présence de matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions alkylammonium.

Le **Tableau III.4** indique l'attribution de quelques bandes d'absorption caractéristiques des liaisons présentes dans l'argile ^[12].

Tableau III.4 : Quelques bandes d'absorption caractéristiques de l'argile

Type de liaison	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
OH pour Al (OH)	3635
OH pour H ₂ O	3430 - 3250
H-O-H	1634
Si-OH pour Si-O-Si	1040

Les **Figure III.6** et **Figure III.7** présentent les spectre IRTF des argiles (Impersol V et Beidellite) avant et après échange cationique (par les deux méthodes) avec C₁₆TMACl.

Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande de vibration des groupements hydroxyles existants à la surface de feuillets d'argile (vers 3600 cm⁻¹) de façon à faire abstraction d'éventuelles fluctuations de l'épaisseur de l'échantillon. La normalisation a été faite en supposant que les fonctions hydroxyles ne sont pas affectées par le traitement organophile.

L'apparition de deux bandes entre 2800 et 3000 cm⁻¹ correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium C₁₆TMA⁺ (les groupements CH₃ et CH₂), démontre l'efficacité de l'échange cationique.

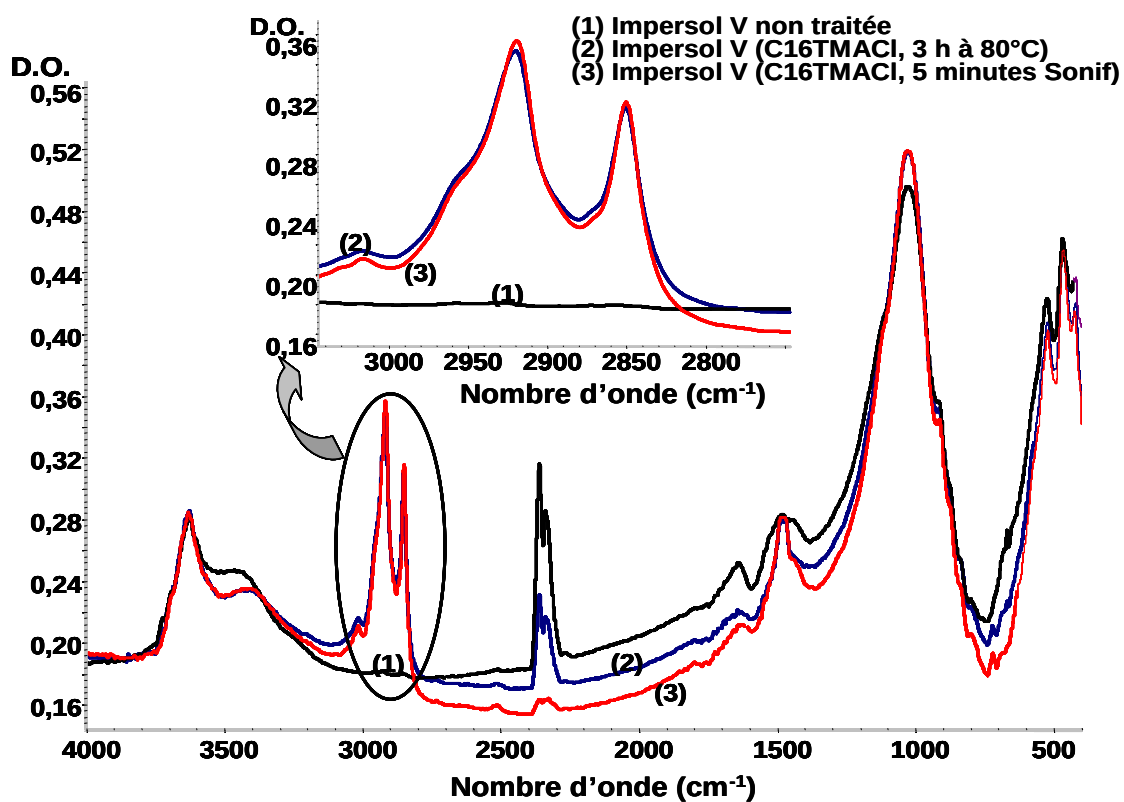


Figure III.6 : Spectre IRTF de l'Impersol V avant et après traitement organophile par les deux méthodes (thermique et par sonification).

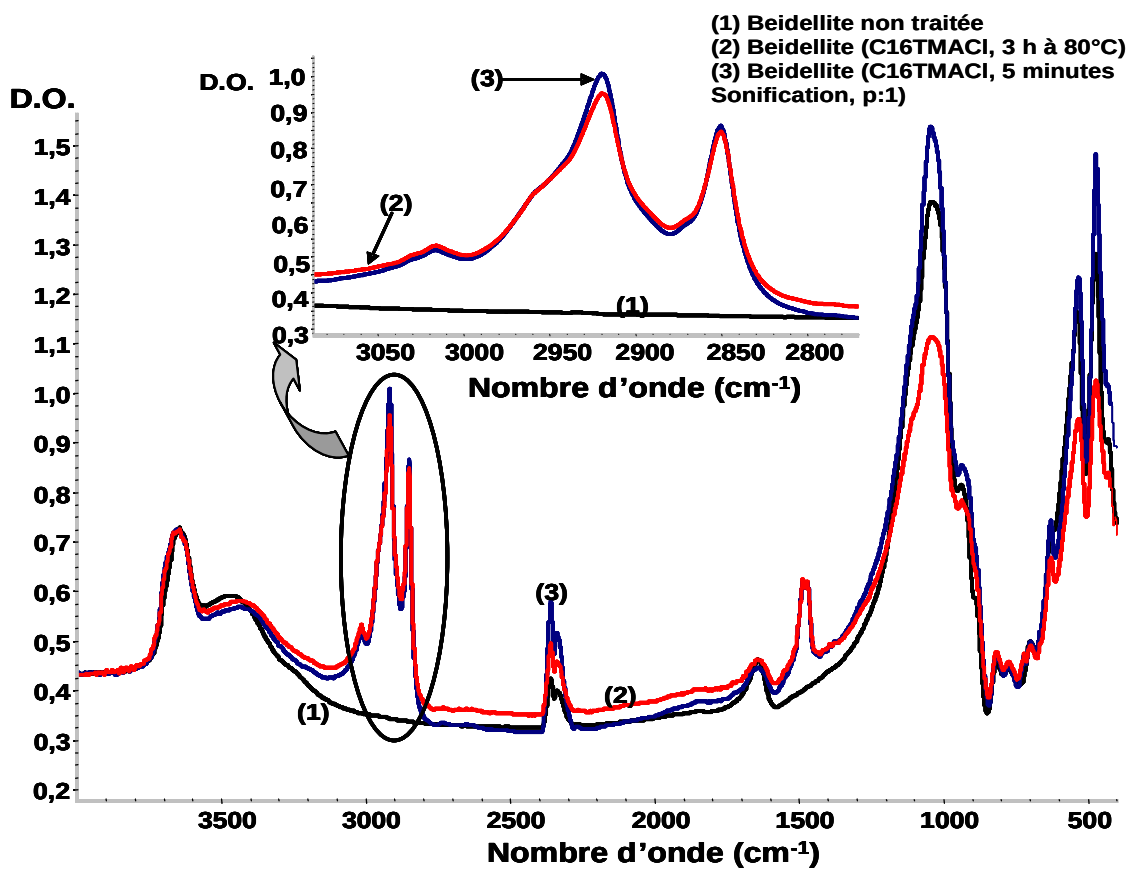


Figure III.7 : Spectre IRTF de la Beidellite avant et après traitement organophile par les deux méthodes (thermique et par sonification).

Quelle que soit la méthode de traitement organophile (thermique ou par sonification), les aires de ces deux bandes d'absorption sont équivalentes, ce qui signifie que la sonification conduit à un résultat similaire au traitement thermique.

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions alkyl ammonium dans les argiles modifiées par échange cationique (thermique ou par sonification). De plus, nous avons pu mettre en évidence de façon qualitative et quantitative la présence de matière organique.

II.5- Conclusion

Les argiles sont rendues organophiles par deux méthodes différentes, une méthode de traitement thermique classique et une deuxième mise au point durant cette thèse. Les argiles avant et après échange cationique ont été analysées par DRX et MET. Ces deux techniques ont mis en évidence l'écartement des feuillets d'argile confirmant l'efficacité du traitement organophile. Par analyse thermogravimétrique, nous avons pu calculer le taux d'hydratation ainsi que la quantité de matière organique contenue dans les argiles hydrophiles et organophiles. De plus, par IRTF, nous avons quantifié l'efficacité du traitement organophile par les deux méthodes.

En comparant les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, MET, ATD/ATG et IRTF), nous pouvons conclure que l'efficacité de la méthode d'échange cationique consistant en 5 minutes de sonification à température ambiante est comparable (qualitativement et quantitativement) à un traitement thermique de 3 heures à 80°C. Un tel résultat s'explique par le fait que les mouvements ultrasoniques sont à l'origine de l'augmentation de la mobilité des molécules de sels d'ammonium dans la solution aqueuse, ce qui favorise l'échange cationique. Par ailleurs, il a pu être confirmé par DRX que ce type de traitement n'affecte pas la cristallinité des argiles.

Dans la suite de notre étude, seule la méthode de 5 minutes de sonification à température ambiante sera retenue.

III- Effet de la structure du sel d'ammonium sur le taux d'échange cationique

III.1- Introduction

L'étude de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle du sel d'ammonium ainsi que celle de l'encombrement stérique sur l'efficacité du traitement organophile par échange cationique font l'objet de cette partie.

En effet, nous avons effectué des traitements organophiles en présence de plusieurs sels d'ammonium dont les structures ont été présentées dans le chapitre II (protocole expérimental). La longueur de la chaîne carbonée du sel d'ammonium varie de 4 atomes de carbones pour C₄ à 16 atomes de carbone pour C₁₆TMACl.

III.2- Caractérisation par DRX et ATD/ATG

Les résultats obtenus par DRX et par analyse thermogravimétrique sont regroupés dans la **Tableau III.5** pour les deux argiles.

Nous avons également calculé l'angle d'inclinaison (α) de l'ion alkylammonium entre les feuillets d'argile, en se basant sur la distance interfoliaire d_{001} et la longueur de l'ion alkylammonium (calculée par modélisation moléculaire en utilisant des méthodes de type AM1 ^[13]) comme montré ci-dessous dans la **Figure III.8**. Ces valeurs ont été calculées en supposant que l'organisation des ions ammoniums est paraffinique.

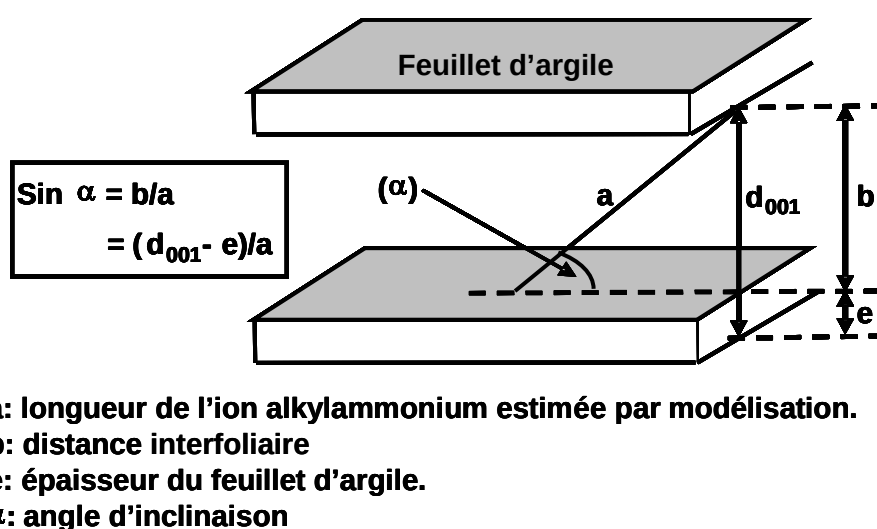


Figure III.8 : Schéma représentant l'angle d'inclinaison α de la molécule d'ammonium par rapport à la surface d'argile

Tableau III.5 : Résultats de DRX et ATD/ATG pour les argiles (Beidellite et Impersol V) traitées par plusieurs sels d'ammonium ; la longueur de chaque ion alkylammonium a été calculée par modélisation (AM1) ; [C₁₆TMACl ; 23,1 Å] [C10 ; 14,2 Å] [C8 ; 13 Å] [C4 ; 6,7 Å].

Argile	2 θ	d ₀₀₁ (Å)	Ecartement interfoliaire (Å)	Perte d'eau en % massique	Perte de matière organique en % massique	α (°)
Beidellite (non traitée)	7,2	1,22	0,22	6,5	3,5	---
Beidellite (C ₁₆ TMACl)	4,6	1,98	0,98	0,1	17,3	25
Beidellite (C10)	5,2	1,76	0,76	3,8	38,5	32
Beidellite (C8)	6,1	1,43	0,43	1,3	15,6	20
Beidellite (C4)	6,6	1,35	0,35	5,1	10,4	32
Impersol V (non traitée)	7,0	1,26	0,26	8,4	7,5	---
Impersol V (C ₁₆ TMACl)	4,5	1,94	0,94	2,8	33,1	24
Impersol V (C10)	5,9	1,50	0,50	0,8	18,3	21
Impersol V (C8)	6,2	1,40	0,40	3,1	14,4	18
Impersol V (C4)	6,7	1,32	0,32	5,1	10,1	32

D'après les résultats obtenus, nous avons pu montrer que l'écartement des feuillets de ces deux argiles est plus important lorsque le nombre de carbones dans la chaîne alkyl du sel d'ammonium augmente.

En effet, l'organisation des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets au sein de l'espace interfoliaire joue sans aucun doute un rôle important. Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire. Lagaly ^[14] évoque la possibilité pour ces ions de s'organiser, selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit du feuillet, en monocouche, en bicouche, selon un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique. En revanche, Hackett ^[15] a montré par la modélisation moléculaire que, les chaînes alkyl ammonium présentaient dans l'espace interfoliaire une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans l'espace interfoliaire reste faible.

De plus, nous avons remarqué que l'Impersol V traitée C₁₆TMACl contient une quantité de matière organique 2 fois plus importante que celle obtenue avec la

Beidellite traitée avec le même sel. L'angle d'inclinaison calculé de C_{16} TMACI est en revanche identique pour les deux argiles. Ce résultat signifie dans ce cas que l'Impersol V a échangé plus de ses cations compensateurs par rapport à la Beidellite. Selon Lagaly, l'organisation des ions ammoniums est supposée paraffinique. Par contre, selon Hackett, la Beidellite traitée a moins de matière organique, l'organisation pourrait être pseudotrimoléculaire. Par ailleurs, la tête hydrophile de C_{16} TMACI est encombrée stériquement avec 3 méthyles. De plus, la distance interfoliaire après traitement organophile est identique pour les deux argiles. Donc, dans le cas de la Beidellite, on peut supposer que les ions alkylammonium sont placés de façon parallèle à la surface du feuillet dont les têtes hydrophiles sont tordues vers ces surfaces. Cette dernière peut expliquer un écartement des feuillets important avec moins de matière organique. Par contre, dans le cas de l'Impersol V, l'espace interfoliaire est important ainsi que la quantité de matière organique. Ces deux derniers exigent l'organisation des ces ions alkylammoniums en structure paraffinique.

Pour les échantillons traités avec C10, le résultat est tout à fait différent. En effet, nous avons remarqué que la Beidellite traitée C10 contient une quantité de matière organique 2 fois plus importante que celle obtenue avec Impersol V traitée C10. En effet, la structure de C10 comporte 10 carbones. Donc, un nombre moyen entre la chaîne la plus longue et la chaîne la plus courte. De plus, cette molécule comporte 3 hydrogènes au lieu des trois méthyles sur l'atome N, ce qui lui confère moins d'encombrement stérique. Et donc ça pourrait faciliter l'intercalation de ces molécules d'ammoniums C10 dans l'espace interfoliaire. Ce qui à priori, selon Hackett, explique la différence en quantité de matière organique.

Par ailleurs, les argiles modifiées avec C8 et C4 présentent un écartement des feuillets similaire après l'échange cationique par sonification ainsi qu'une quantité de matières organiques assez proche. L'organisation des ions alkyle ammonium pourrait être supposée en monocouche.

En conclusion de cette partie, nous avons montré par DRX que l'écartement de feuillets d'argile est proportionnel à la longueur de la chaîne carbonée du sel d'ammonium. En effet, plus le nombre de carbones dans la chaîne aliphatique est élevé, plus la distance interfoliaire est importante. Par ailleurs, l'organisation des ions ammoniums sur la surface des feuillets d'argile a été supposée en tenant compte de

plusieurs facteurs, comme le taux d'échange, la longueur de la chaîne alkyle ainsi que l'encombrement stérique.

III.3- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle ainsi que l'encombrement stérique du sel d'ammonium ont été également suivis par IRTF. Les spectres obtenus dans le cas de la Beidellite traitée avec les différents sels sont montrés dans la **Figure III.9**. Ces spectres ont été normalisés suivant la bande de vibration des groupements hydroxyles vers 3600 cm^{-1} .

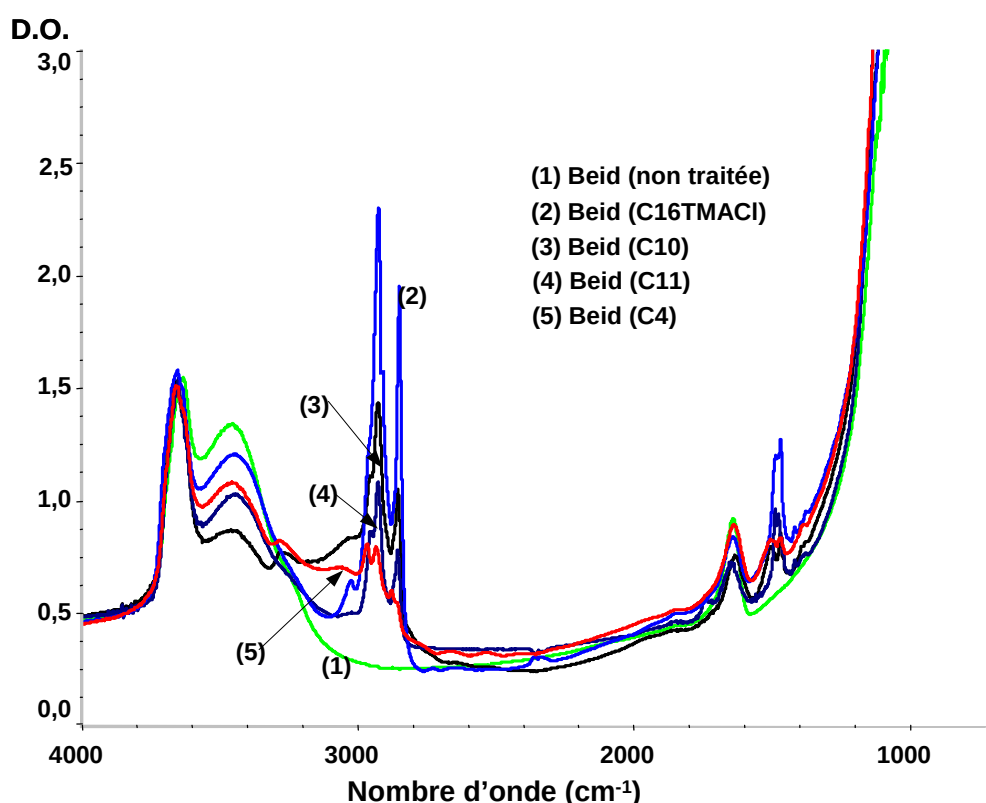


Figure III.9 : Variation du spectre IR de la Beidellite en la traitant avec plusieurs sels d'ammoniums

On peut constater que plus le nombre de carbones dans la chaîne alkyle augmente, plus l'absorbance caractéristique des groupements alkyles est importante. Une telle observation nous a permis de déterminer une proportionnalité entre la longueur de la chaîne aliphatique du sel d'ammonium et son absorbance.

Par ailleurs, l'Impersol V traitée avec ces différents sels, a montré une tendance similaire à celle obtenue dans de la Beidellite.

III.4- Conclusion

Cette partie a étudié l'effet de la structure du sel d'ammonium quaternaire sur l'écartement de feuillets d'argile ainsi que sur le taux d'échange cationique. Nous avons pu montrer que la longueur de la chaîne aliphatique du sel d'ammonium joue un rôle primordial sur l'écartement de l'espace interfoliaire de l'argile. Plus la chaîne est longue, plus la distance d_{001} obtenue par DRX est importante.

De plus, l'organisation des ions alkylammonium sur la surface (en monocouche, bicouche, pseudotrimoléculaire ou paraffinique) dépend principalement de plusieurs facteurs :

- la quantité des matières organiques qui conditionne l'orientation des molécules ;
- la longueur de la chaîne carbonée ;
- la nature de l'argile et sa capacité de gonflement.

De façon générale, les argiles traitées avec C_{16} TMACl donnent lieu au système présentant le plus grand écartement de feuillets ce qui, a priori devait permettre d'avoir une bonne dispersion dans les matrices organiques. Seul ce système sera caractérisé dans la partie suivante.

IV- Caractérisation du traitement organophile de l'argile par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)

IV.1- Introduction

Nous avons choisi d'analyser nos échantillons par RMN afin de confirmer la présence des molécules ammonium dans nos argiles et proposer une interprétation quant aux différentes interactions possibles entre les feuillets d'argile hydrophile ou organophile et la résine photopolymérisable.

IV.2- Résultats

Les analyses par RMN du solide ont été réalisées sur la Beidellite traitée C_{16} TMACl. Avant d'effectuer les analyses, nous avons déterminé les déplacements chimiques théoriques des atomes de carbone présents dans la molécule d'ammonium en utilisant un programme ACD/CHNMR VIEWER (v. 10.00). Nous avons numéroté les atomes de carbone de 1 à 20 comme mentionné dans la **Figure III.10**.

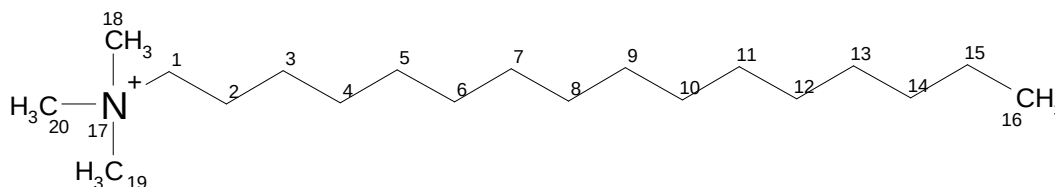


Figure III.10 : Structure chimique du sel d'ammonium C_{16} TMAH dont les carbones sont numérotés de 1 à 20.

Les valeurs théoriques des déplacements chimiques obtenues à partir de ce programme sont mentionnées dans le **Tableau III.6**:

Tableau III.6 : Les valeurs théoriques de déplacement chimique de la molécule C_{16} TMAH obtenues à partir d'ACD/CHNMR VIEWER (v. 10.00)

N° du carbone	CHn	Déplacement chimique (ppm)
1	CH₂	69
2	CH₂	24
3	CH₂	27
4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	CH₂	~ 30
12, 13	CH₂	29
14	CH₂	31
15	CH₂	22
16	CH₃	14
18, 19, 20	CH₃	55

Le résultat obtenu dans le cas de la Beidellite est montré sur la **Figure III.11**. En effet, cette figure montre bien la présence des molécules d'ammonium dans la Beidellite. Les valeurs expérimentales de déplacement chimique de tous les carbones présents dans la molécule d'ammonium correspondent exactement aux valeurs théoriques qui ont été calculées par le programme ACD/CHNMR VIEWER.

Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de Zhu et al. ^[16] en montrant l'intercalation des ions ammoniums entre les feuillets de la Montmorillonite dans le cas où cette argile est traitée dans une solution contenant une quantité du sel d'alkylammonium correspond à 2 CEC. Par contre, ils ont montré qu'il y a une variation de déplacement chimique des atomes de carbone de la chaîne alkyl de 1 à 3 ppm à des fortes concentrations en ammonium (3 à 5 CEC). Un tel comportement est expliqué, selon les auteurs, par une limitation de la mobilité de ces atomes de carbones à une concentration élevée en alkyl ammonium.

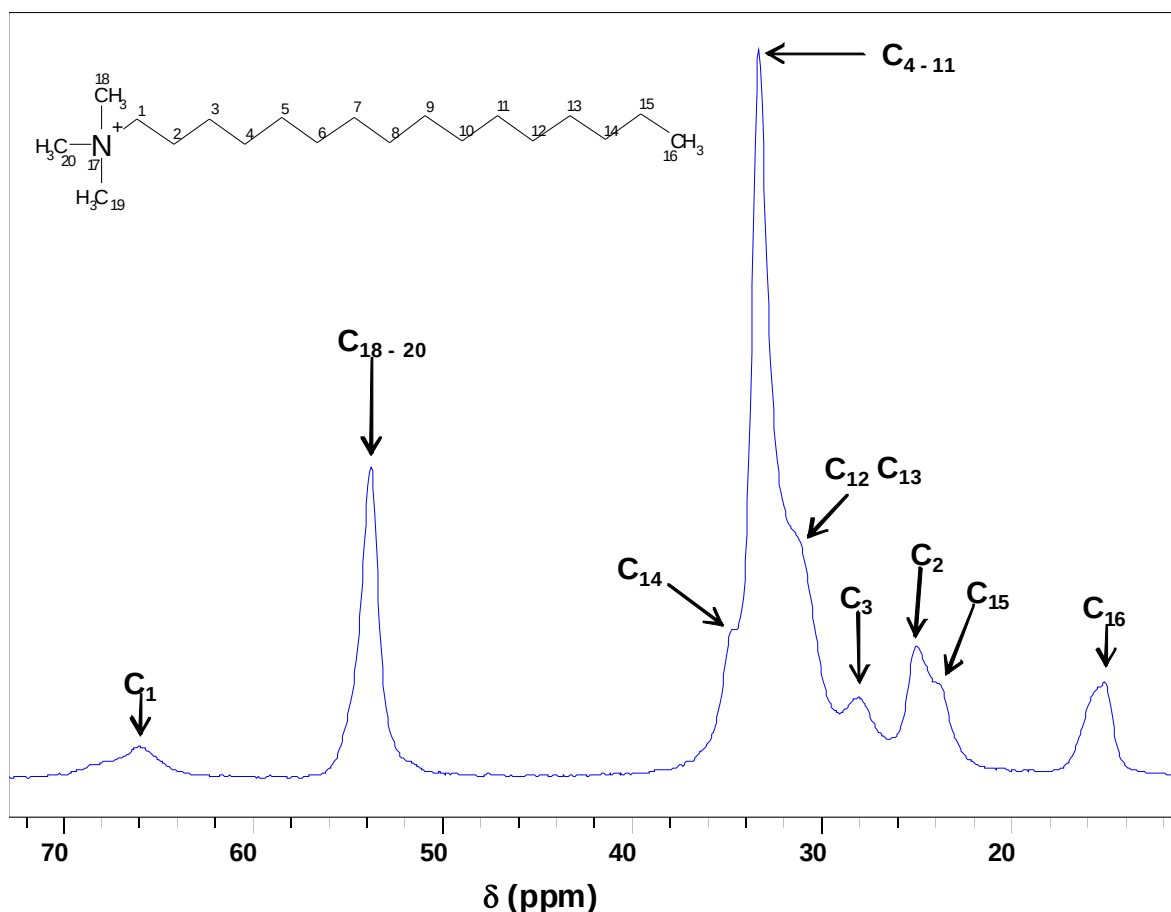


Figure III.11 : Spectre RMN ^{13}C CPMAS de la Beidellite traitée $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ par 5 minutes de sonification, temps de contact est de 2ms avec une rotation de 4000 Hz.

En effet, dans notre cas, aucun changement de déplacement chimique des atomes de carbone du sel d'ammonium présent dans l'argile, par rapport à celui du sel d'ammonium individuel, n'a été signalé. Une telle remarque permet de supposer que les ions d'ammoniums $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ sont simplement intercalés entre les feuillets de la Beidellite.

Il est à signaler que la Beidellite non traitée ne présente aucun pic en RMN ^{13}C . Ce résultat s'explique par l'absence d'atomes de carbone dans la structure de la Beidellite de synthèse.

En plus de la DRX, ATD/ATG et MET, la RMN ^{13}C confirme la présence des molécules d'ammonium $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ sur les feuillets d'argiles et qui confirme l'efficacité du traitement organophile par sonification à température ambiante.

V- Caractérisation par Chromatographie gazeuse inverse (CGI)

Comme nous l'avons mentionné précédemment (Chapitre II), la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) permet d'évaluer la composante dispersive de l'énergie de surface avant et après traitement organophile. En effet, la pente de la droite des alcanes linéaires obtenue en représentant la variation d'enthalpie libre d'adsorption d'une série homologue d'alcane normaux en fonction de leur nombre d'atomes de carbone permet de déterminer la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_S^d).

De plus, cette technique permet d'obtenir l'indice de la morphologie (IM) en effectuant le rapport entre le volume de rétention mesuré de sondes branchées $V_G(M)$ et le volume calculé $V_G(C)$, en prenant comme hypothèse une accessibilité à la surface équivalente pour ces molécules à celle des alcanes normaux et permet d'avoir des informations sur l'accessibilité de la surface et la rugosité.

Le résultat obtenu dans le cas de la Beidellite non traitée et dans le cas de la Beidellite traitée C_{16} TMACl par sonification, est montré dans la **Figure III.12**.

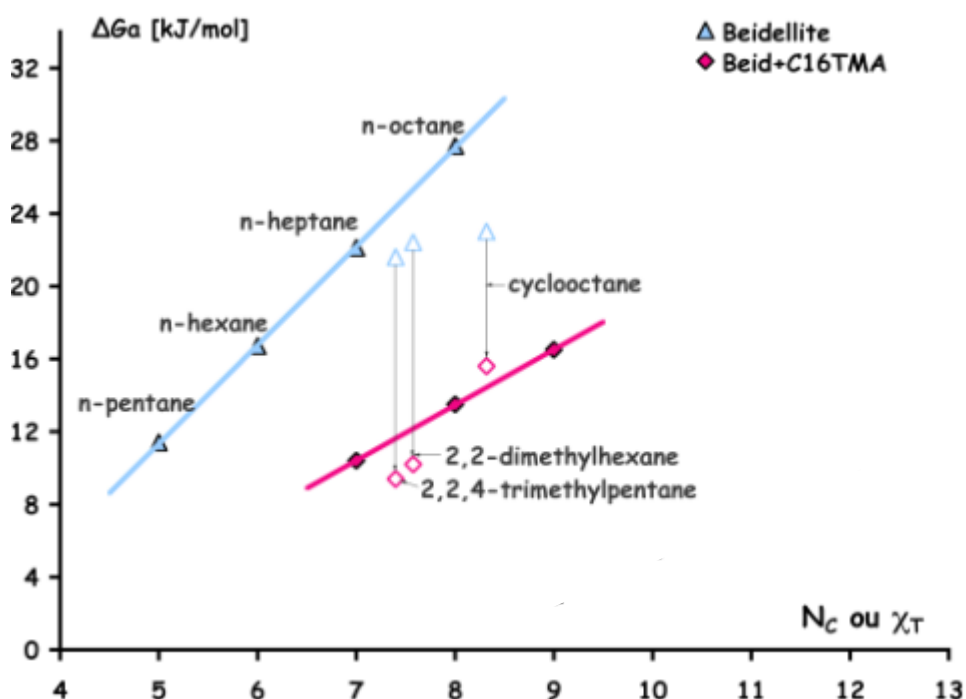


Figure III.12 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption de différents solvants sur la surface de la Beidellite non traitée et traitée par échange cationique, en fonction de leur nombre de carbones.

Nous avons remarqué, en déterminant la composante dispersive de l'énergie de surface, que cette valeur diminue de façon significative pour la Beidellite traitée par rapport à celle de la Beidellite non traitée. Le résultat obtenu est montré dans le **Tableau III.7.**

Tableau III.7 : valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface de la Beidellite avant et après échange cationique avec C₁₆TMACl

Nature de l'argile	γ_S^d (mJ/m ²)
Beidellite	190
Beidellite traitée C16TMACl par sonification	51

Une telle diminution reflète une réduction de l'interactivité de la surface de l'argile due au traitement organophile effectué. La présence des ions alkyl ammonium à la surface rend cette surface inaccessible vis à vis des alcanes utilisés.

Par ailleurs, la détermination des indices de morphologie montre également que le traitement appliqué à la Beidellite diminue très fortement la rugosité de surface et rend l'argile organophile (observation de phénomènes de dissolution des molécules alcanes). De plus, les analyses par CGI à concentration finie confirment que le traitement diminue de manière significative la surface de Beidellite accessible.

Ces résultats montrent que la CGI permet d'évaluer la nature et le comportement hydrophile – organophile de la surface de l'argile. Nous avons pu conclure que le traitement organophile rend la surface d'argile organophile, inaccessible vis à vis des composés organiques comme les alcanes linéaires (donc pas d'interactivité). De plus, la rugosité de surface de l'argile a été fortement diminuée après le traitement organophile en montrant des indices de morphologie assez faibles par rapport à celles de la Beidellite non traitée.

VI- Conclusion Générale

Ce chapitre a été consacré au traitement organophile de l'argile et à l'optimisation de la procédure du traitement. Nous avons pu proposer une méthode simple consistant en 5 minutes de sonification à température ambiante. L'efficacité de cette dernière a été testée avec 4 argiles différentes de types de phyllosilicate 2:1. Nous avons montré par différentes techniques de caractérisation (DRX, MET, ATD/ATG et IRTF) que 5 minutes de traitement par ultrasons à température ambiante suffisent à

l'obtention d'argile organophile dont les caractéristiques sont similaires à celles obtenues après un traitement thermique à 80°C. Cette méthode constitue donc un avantage en terme d'économie d'énergie et de temps.

Par ailleurs, l'utilisation de différents sels d'alkylammonium a ainsi permis d'obtenir des argiles organophiles dont les feuillets ont des écartements variables. Cette partie de notre étude a été concentrée sur deux argiles (Beidellite et Impersol V). Nous avons montré que l'écartement des feuillets d'argile (distance interfoliaire d_{001}) est proportionnel à la longueur de la chaîne carbonée du sel d'ammonium quaternaire. L'organisation des molécules au sein de l'espace interfoliaire a également pu être déterminée. Différentes possibilités ont été proposées, variant entre monocouche, bicouche ou paraffinique selon la longueur de la chaîne aliphatique du sel d'ammonium et la quantité de matière organique existante dans l'argile après le traitement organophile. De plus, la quantité de matière organique occluse dans l'argile varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de l'encombrement stérique de la molécule. Il a également été montré que les deux argiles employées ont un comportement assez similaire.

La dernière partie de ce chapitre a visé à caractériser par RMN et CGI, la Beidellite traitée C_{16} TMACI par sonification. En effet, cette dernière semble à avoir des caractéristiques intéressantes et qui permettra à priori d'avoir un nanocomposite exfolié.

La RMN a confirmé la présence des molécules d'ammonium C_{16} TMACI intercalées entre les feuillets d'argile ce qui, par conséquent, a confirmé l'efficacité du traitement organophile par sonification à température ambiante. D'autre part, la CGI nous a donné des informations en termes de propriétés structurales de cette argile avant et après échange cationique. Cette technique nous a montré que la composante dispersive de l'énergie de surface diminue fortement sous l'effet du traitement organophile (de 190 à 51 mJ/m²). De plus, la surface de l'argile organophile est inaccessible à cause de la présence des ions alkyl ammonium. La morphologie change et la rugosité de surface diminue fortement lors du traitement organophile.

Cette étape de traitement et caractérisation des argiles organophiles étant acquise, il est maintenant possible d'envisager l'incorporation de ces argiles dans les matrices organiques photopolymérisables et d'étudier les processus de photopolymérisation dans ces matériaux.

VII- Références Bibliographiques

- [1] Daviaud R. & Filliatre C., Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, éditions du CNRS, Institut des matériaux composites (**1987**).
- [2] Knite M., Teteris V., Kiploka A. et al, Sensors and Actuators A Physical, 110, 142 (**2004**).
- [3] Zhang W., Li Y., Wie L., Fang Y., Materials Letters, 57, 3366 (**2003**).
- [4] Kornman X., Lindberg H., Berglund L.A., Polymer, 42, 1303 (**2001**).
- [5] Pinnavaia T.J., Lan T., Karivatna P.D., Wang Z., Shi H., ACS Polymeric Materials, Science and Engineering, 74, 117 (**1996**).
- [6] Lan T., Karivatna P.D., Pinnavaia T.J., Chem. Mater., 6, 573 (**1994**).
- [7] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., Macromol. Chem. Phys., 200, 661 (**1999**).
- [8] Chavaria F., Paul D. R., Polymer, 47, 7760 (**2006**).
- [9] Lagaly G., Solid State Ionics, 22 (**1986**).
- [10] Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J., Chem Mater 7, 21 (**1995**).
- [11] Wang Z., Pinnavaia T. J., Chem Mater, 10, 1820 (**1998**).
- [12] Acemana S., Lahav N., Yariv S., Thermochemica Acta, 349 (**1999**).
- [13] Dewar M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P. J Am Chem Soc., 107, 3902 (**1985**).
- [14] Lagaly G., Solid state Ionics, 22, 43 (**1986**).
- [15] Hackett E., Manias E., Giannelis E.p., J. Chem. Phys., 107, 7410 (**1998**).
- [16] Zhu J., He H., Zhu L., Wen X., Deng F., Journal of Colloid and Interface Science 286, 239 (**2005**).

