

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I .....	5
LES NANOCOMPOSITES ARGILES/POLYMERES .....	5
I- INTRODUCTION .....	5
II- LES CHARGES MINÉRALES .....	5
<b>II.1- Les Argiles</b> .....	<b>5</b>
II.1.1- Définition .....	5
II.1.2- Historique .....	6
<b>II.2- Les phyllosilicates</b> .....	<b>7</b>
II.2.1- Eléments structuraux .....	8
II.2.2- Critères de classification .....	10
II.2.3- Classification des minéraux argileux.....	10
II.2.3.a) Kaolinite .....	12
II.2.3.b) Smectites .....	12
II.2.3.c) Illite. ....	12
II.2.3.d) Chlorite. ....	13
II.2.4- Phyllosilicates synthétiques .....	13
II.2.5- Propriétés des phyllosilicates 2:1 .....	14
II.2.5.a) Surface spécifique .....	14
II.2.5.b) Degré d'hydratation .....	17
II.2.5.c) Charge des surfaces argileuses.....	18
II.2.5.d) Microstructuration .....	22
II.2.5.e) Capacité d'échange cationique (CEC) et traitement organophile: .....	22
i) Généralités.....	22
ii) La capacité d'échange cationique (CEC) .....	23
iii) Propriété d'échange cationique .....	23
a) Echange des cations interfoliaires contre des cations inorganiques .....	23
b) Echange des cations interfoliaires contre des cations organiques .....	24
iii) Gonflement de l'argile organophile dans des milieux organiques .....	29
II.2.5.f) Greffage d'organosilanes.....	31
<b>III- LES MATÉRIAUX COMPOSITES</b> .....	<b>33</b>
<b>III.1- Généralités</b> .....	<b>33</b>
<b>III.2- Les constituants d'un matériau composite</b> .....	<b>33</b>
III.2.1- Le renfort .....	33
III.2.2- La matrice .....	34
III.2.2.a) matrice organique .....	34
III.2.2.b) matrice métallique.....	35
III.2.2.c) matrice minérale .....	35

III.2.2.d) Synthèse et récapitulatif .....	35
<b>III.3- Conclusion .....</b>	<b>36</b>
<b>IV- LES MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1- Introduction .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.2- Exemples d'applications industrielles de nanocomposites à base d'argile.....</b>	<b>39</b>
IV.2.1- Propriétés structurales .....	39
IV.2.2- Propriétés de barrière .....	40
IV.2.3- Réduction de l'inflammabilité .....	42
<b>IV.3- Conclusion.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.4- Mise en œuvre d'un nanocomposite.....</b>	<b>44</b>
IV.4.1) Méthodes de modification organophile.....	45
IV.4.1.a) utilisation de polymères polaires ou ionomères .....	45
IV.4.1.b) utilisation de copolymères à blocs .....	45
IV.4.2- Synthèse de nanocomposites à base d'argile .....	46
IV.4.2.a) Par voie thermique .....	46
IV.4.2.b) Par voie radiative .....	50
<b>V- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>55</b>

<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>65</b>
<b>PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>65</b>
<b>I- INTRODUCTION .....</b>	<b>65</b>
<b>II- PROTOCOLE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>65</b>
<b>II.1- Argiles utilisées .....</b>	<b>65</b>
<b>II.2- Sels d'alkylammoniums utilisés .....</b>	<b>66</b>
<b>II.3- Mode opératoire.....</b>	<b>67</b>
<b>III- TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>68</b>
<b>III.1- La diffraction de rayons X (DRX) .....</b>	<b>68</b>
III.1.1- Principe.....	68
III.1.2- Appareillage.....	68
III.1.3- Intérêt .....	69
<b>III.2- l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG).....</b>	<b>69</b>
III.2.1- Principe.....	69
III.2.2- Appareillage.....	70
III.2.3- Intérêt .....	70
<b>III.3- la microscopie électronique en transmission (MET) .....</b>	<b>70</b>
III.3.1- Principe.....	70
III.3.2- Appareillage et préparation d'échantillons .....	72
III.3.3- Intérêt .....	72
<b>III.4- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>73</b>
III.4.1- Généralités .....	73
III.4.2- Appareillage, préparation d'échantillon et paramètres d'enregistrement.....	73

III.4.3- Intérêt .....	74
<b>III.5- la spectroscopie d'absorption UV-Visible .....</b>	<b>74</b>
III.5.1- Principe .....	74
III.5.2- Appareillage .....	75
III.5.3- Intérêt .....	75
<b>III.6- la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN du solide) .....</b>	<b>75</b>
III.6.1- Principe .....	75
III.6.2- Appareillage et condition d'acquisition.....	76
III.6.3- Intérêt .....	77
<b>III.7- la chromatographie gazeuse inverse (CGI) .....</b>	<b>77</b>
III.7.1- Principe .....	77
III.7.2- Intérêt .....	78
<b>III.8- La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier en temps réel (IRTF-TR) .....</b>	<b>78</b>
III.8.1- Principe et appareillage.....	79
III.8.2- Intérêt .....	82
III.8.3- Sources d'irradiation UV .....	82
<b>III.9- L'analyse mécanique dynamique (DMA) .....</b>	<b>84</b>
III.9.1- Principe .....	84
III.9.2- Appareillage .....	85
III.9.3- Intérêt .....	87
<b>III.10- La dureté Persoz.....</b>	<b>88</b>
III.10.1- Principe .....	88
III.10.2- Appareillage .....	88
III.10.3- Intérêt .....	89
<b>III.11- La Brillance .....</b>	<b>89</b>
III.11.1- Principe .....	89
III.11.2- Appareillage .....	90
III.11.3- Intérêt .....	90
<b>III.12- La mesure de l'énergie de surface par mouillage.....</b>	<b>90</b>
III.12.1- Principe .....	90
III.12.2- Calcul de l'énergie de surface.....	91
III.12.3- Appareillage .....	91
III.12.4- intérêt .....	92
<b>IV- CONCLUSION .....</b>	<b>93</b>
<b>V- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>94</b>
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>95</b>
<b>ELABORATION D'ARGILES ORGANOPHILES .....</b>	<b>95</b>
<b>I- INTRODUCTION .....</b>	<b>95</b>
<b>II- CARACTÉRISATION DE L'ÉCHANGE CATIONIQUE ET OPTIMISATION DE LA PROCÉDURE D'ÉCHANGE .....</b>	<b>95</b>

<b>II.1- Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)</b> .....	<b>95</b>
<b>II.2- Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET)</b> .....	<b>98</b>
II.2.1- Cas de l'argile brute .....	98
II.2.2- Cas de l'argile traitée C <sub>16</sub> TMACl par la méthode thermique de 3 h à 80°C.....	99
II.2.3- Cas de l'argile traitée C <sub>16</sub> TMACl par la méthode de sonification de 5 minutes à température ambiante.....	100
II.2.4- Conclusion.....	100
<b>II.3- Caractérisation par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie (ATD/ATG)</b> .....	<b>101</b>
<b>II.4- Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</b> .....	<b>104</b>
<b>II.5- Conclusion</b> .....	<b>106</b>
<b>III- EFFET DE LA STRUCTURE DU SEL D'AMMONIUM SUR LE TAUX D'ÉCHANGE CATIONIQUE</b> .....	<b>107</b>
<b>III.1- Introduction</b> .....	<b>107</b>
<b>III.2- Caractérisation par DRX et ATD/ATG</b> .....	<b>107</b>
<b>III.3- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</b> .....	<b>110</b>
<b>III.4- Conclusion</b> .....	<b>111</b>
<b>IV- CARACTÉRISATION DU TRAITEMENT ORGANOPHILE DE L'ARGILE PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN <sup>13</sup>C)</b> .....	<b>111</b>
<b>IV.1- Introduction</b> .....	<b>111</b>
<b>IV.2- Résultats</b> .....	<b>111</b>
<b>V- CARACTÉRISATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE (CGI)</b> .....	<b>114</b>
<b>VI- CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>115</b>
<b>VII- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>117</b>

## CHAPITRE IV ..... 119

### POLYMERISATION EN FILM DE NANOCOMPOSITES ET CARACTERISATION ..... 119

<b>I- INTRODUCTION</b> .....	<b>119</b>
<b>II- GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOPOLYMÉRISATION</b> .....	<b>119</b>
<b>II.1- Introduction</b> .....	<b>119</b>
<b>II.2- Avantages de la photopolymérisation</b> .....	<b>120</b>
<b>II.3- Applications de la photopolymérisation</b> .....	<b>121</b>
<b>II.4- Formulation de résines photopolymérisables</b> .....	<b>121</b>
<b>II.5- Les photoamorceurs</b> .....	<b>122</b>
II.5.1- Photoamorceurs radicalaires.....	123
II.5.1.a- Photoamorceurs de type I.....	123
II.5.1.b- Photoamorceurs de type II.....	123
II.5.2- Les photoamorceurs cationiques .....	124
<b>II.6- Les résines photopolymérisables</b> .....	<b>125</b>
II.6.1- Systèmes radicalaires .....	125

II.6.1.a- Résines polyester insaturé-styrène.....	125
II.6.1.b- Résines thiol-polyènes <sup>[2]</sup> .....	126
II.6.1.c- Résine acrylates et méthacrylates .....	126
II.6.1.d- Les couples de monomères donneur/ accepteur .....	126
II.6.2- Systèmes cationiques .....	127
II.6.2.a- Les époxydes.....	127
II.6.2.b- Ethers vinyliques.....	127
<b>II.7- Réaction de la photopolymérisation .....</b>	<b>128</b>
II.7.1- Par voie radicalaire .....	128
II.7.1.a- Amorçage .....	128
II.7.1.b- Propagation .....	130
II.7.1.c- Terminaison .....	130
II.7.2- Par voie cationique.....	132
II.7.2.a- Amorçage et propagation .....	132
II.7.2.b- Terminaison .....	132
<b>III- CHOIX DE LA RÉSINE PHOTOPOLYMERISABLE .....</b>	<b>133</b>
<b>III.1- Introduction.....</b>	<b>133</b>
<b>III.2- Préparation de micro et nanocomposites photopolymérisables .....</b>	<b>135</b>
III.2.1- Constituant du mélange photopolymérisable.....	135
III.2.2- Ajout de la charge .....	137
<b>IV- PHOTOPOLYMERISATION DE FILMS CHARGÉS DE FAIBLE ÉPAISSEUR ET CARACTÉRISATION .....</b>	<b>138</b>
<b>IV.1- Stabilité des formulations .....</b>	<b>138</b>
IV.1.1- Introduction .....	138
IV.1.2- Système HDDA + Impersol V .....	139
IV.1.3- Système HDDA + Beidellite.....	140
<b>IV.2- Photopolymérisation .....</b>	<b>141</b>
IV.2.1- Conditions expérimentales .....	141
IV.2.2- Suivie de la photopolymérisation par IRTF-TR .....	141
IV.2.2.a- Photopolymérisation sous la lampe Novacure (100 mW/cm <sup>2</sup> ).....	141
IV.2.2.b- Photopolymérisation sous le banc à défilement .....	143
IV.2.3- Caractérisation par RMN du carbone <sup>13</sup> C (RMN <sup>13</sup> C).....	145
<b>IV.3- Caractérisation des films .....</b>	<b>148</b>
IV.3.1- Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	148
IV.3.1.a- Cliché de microscope électronique en transmission de la Résine A1 chargée avec de la Beidellite non traitée .....	148
IV.3.1.b- Clichés de microscope électronique en transmission de la Résine A1 chargée avec de la Beidellite traitée C <sub>16</sub> TMACI par sonification .....	149
IV.3.1.c- Cliché de microscope électronique en transmission de la Résine A1 chargée avec de l'Impersol V non traitée .....	149
IV.3.1.d- Clichés de microscope électronique en transmission de la Résine A1 chargée avec de l'Impersol V traitée C <sub>16</sub> TMACI par sonification .....	150
IV.3.2- Caractérisation par diffraction de Rayons X (DRX).....	151
IV.3.3- Caractérisation par RMN du solide.....	153

IV.3.4- Caractérisation par chromatographie gazeuse inverse (CGI) .....	154
IV.3.5- Dureté Persoz .....	155
IV.3.6- Brillance à 20° .....	156
IV.3.7- Propriétés optiques .....	157
IV.3.8- Propriétés anti-feu.....	159
IV.3.9- Conclusion .....	161
<b>V- L'EFFET DU POURCENTAGE EN ARGILE TRAITÉE C<sub>16</sub>TMACL SUR LES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX</b>	
<b>NANOCOMPOSITES FINAUX .....</b>	<b>161</b>
<b><i>V.1- Introduction</i></b> .....	<b>161</b>
<b><i>V.2- Cinétique de Photopolymérisation par IRTF-TR</i></b> .....	<b>161</b>
<b><i>V.3- Dureté Persoz</i></b> .....	<b>162</b>
<b><i>V.4- Brillance à 20° et Energie de surface</i></b> .....	<b>163</b>
<b><i>V.5- Analyse mécanique dynamique (DMA)</i></b> .....	<b>167</b>
<b>VI- CONCLUSION .....</b>	<b>171</b>
<b>VII- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>173</b>

## CHAPITRE V..... 175

### FONCTIONNALISATION DES BEIDELLITES / PREPARATION DE COMPOSITES

<b>BEIDELLITE/POLYMERE PHOTOPOLYMERISABLE .....</b>	<b>175</b>
<b>I- INTRODUCTION .....</b>	<b>175</b>
<b>II- FONCTIONNALISATION DE LA BEIDELLITE NON TRAITÉE PAR LE 3-</b>	
<b>METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE (MAPTMS) ET CARACTÉRISATION .....</b>	<b>176</b>
<b><i>II.1- Modes opératoires</i></b> .....	<b>176</b>
<b><i>II.2- Caractérisation</i></b> .....	<b>176</b>
II.2.1- Par DRX .....	176
II.2.2- Par MET .....	179
II.2.3- Par ATD/ATG .....	180
II.2.4- Par IRTF .....	182
II.2.5- Par RMN <sup>13</sup> C (CPMAS) .....	184
II.2.6- Par RMN <sup>29</sup> Si (MAS et CPMAS).....	186
II.2.7- Conclusion.....	189
<b>III- FONCTIONNALISATION DE L'ARGILE TRAITÉE C<sub>16</sub>TMACL PAR 3-</b>	
<b>METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE (MAPTMS) ET CARACTÉRISATION .....</b>	<b>189</b>
<b><i>III.1- Introduction</i></b> .....	<b>189</b>
<b><i>III.2- Mode opératoire</i></b> .....	<b>190</b>
<b><i>III.3- Caractérisation</i></b> .....	<b>190</b>
III.3.1- Par DRX .....	190
III.3.2- Par ATD/ATG .....	192
III.3.3- Par IRTF .....	192
III.3.4- Par RMN <sup>29</sup> Si (MAS et CPMAS).....	193

III.3.5- Conclusion .....	195
<b>IV- PREPARATION DES COMPOSITES ARGILES GREFFÉES MAPTMS/POLYMÈRES PHOTOPOLYMÉRISABLES ET CARACTÉRISATION.....</b>	<b>196</b>
<b><i>IV.1- Introduction .....</i></b>	<b>196</b>
<b><i>IV.2- Suivi de la cinétique de photopolymérisation par IRTF-TR.....</i></b>	<b>196</b>
<b><i>IV.3- Caractérisation.....</i></b>	<b>198</b>
IV.3.1- Dureté Persoz.....	198
IV.3.2- Brillance .....	199
IV.3.3- Energie de surface.....	200
IV.3.4- Analyse mécanique dynamique.....	201
<b>V- CONCLUSION .....</b>	<b>204</b>
<b>VI- RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>205</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>211</b>

