



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



UNIVERSITE HADJ-LAKHDAR DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie Organique

Présenté par :

MEZIANI AMINA

Thème

**Synthèse et propriétés de
polymères renforcés
à matrice polyacrylate
et polyépoxyde**

Soutenu le 23/10/2012 devant le jury d'examen

S.DRIDI	MC, Université de Batna	Président
S.BENFARHI	Pr, Université de Batna	Rapporteur
M.OMARI	Pr, Université de Biskra	Examineur
R.SMAIL	MC, Université de Batna	Examineur
A.SALMI	MC, Université de Batna	Invitée

2011/2012

Dédicaces

Ce projet est dédié à :

- *Mes* parents que j'aime comme tout au monde,
- *Mon* cher mari **NASEREDDINE ANSEUR.**
- *Ma* très belle fille **ALA MINNET ERRAHMANE.**
- *Mes* chers frères **FARES et MOHAMED SEDIK.**
- *Ma* grande famille **MEZIANI** et la famille de mon marie **ANSEUR.**

En reconnaissance de leurs Aide, gentillesse

et leurs agréable compagnie

Remerciements

Tout d'abord Je tiens à remercier monsieur le professeur **SAÏD BEN FARHI**, de l'université **HADJ-LAKHDAR** de **BATNA** qui a dirigé ce mémoire. Je lui suis très reconnaissante pour les orientations et les conseils qu'il ma prodiguée tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont à **Mme DRIDI Seloua** maitre de conférences à l'université de Batna pour avoir accepté de présider le jury d'examen, mes remerciements vont également à **Mr le professeur OMARI Mahmoud** de l'université de Biskra, à **Mr le professeur SMAIL Rachid** et à **Mme SALMI Aicha** maitre de conférences à l'université de Batna pour avoir accepté de faire partie du jury.

Un grand merci à mon mari **ANSEUR Nasereddine**, pour son soutien et son aide.

Je dire merci à ma mère **NORA** et mon père **NORREDDINE** en reconnaissance de leurs aides, gentillesse et leurs agréables compagnies

A mes chers frères **FARES** et **MOHAMED SEDIK**, je dis merci beaucoup.

Je ne saurai terminer sans remercier Melle **AMEL AGAGNA** pour son aide au laboratoire.

Abbreviations:

-MNT: Montmorillonite

-Bed: Bedeillite

-S1: Bromure de tétrabutyl ammonium

-S2: Bromure de hexadecyl triméthyl ammonium

-Ebecryl-8402: Polyuréthane acrylate

-HDDA: 1, 6- hexanediol diacrylate

-UVR-6105 : Epoxyde cycloaliphatique

-TPO : Oxyde de triarylphosphine

-Cyracure 6976 : Sel de triarylsulfonium

-Matrice seule: Ebecryl-8402(77%) +HDDA (20%) +TPO (3%)

-Matrice époxyde seule: UVR-6105(97%) + Cyracure 6976(3%)

Introduction

INTRODUCTION

L'objectif de notre étude est de synthétiser des polymères polyacrylate et polyépoxyde renforcés par des smectites en l'occurrence la montmorillonite et la beidellite, ces dernières sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères, ces composés argileux lamellaires sont constitués d'un empilement des feuillets comportant deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. Les couches tétraédriques contiennent majoritairement du silicium alors que les couches octaédriques peuvent contenir de l'aluminium, du magnésium,... La substitution de l'un des éléments constitutifs des couches par un élément de valence intérieure induit un déficit de charge positive compensée par des cations qui se logent dans l'espace interfoliaire et qui sont échangeables. Lors de la réalisation de matériaux organiques/inorganiques, une difficulté réside dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées doivent être rendues organophiles par un traitement préalable, tel qu'un échange des cations alcalins par des tensioactifs cationiques comme par exemple des sels d'alkylammonium. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux influent sur les propriétés mécaniques ainsi que le niveau de perméabilité et la résistance au feu, et ce avec un faible taux de charge. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets des particules primaires) à la morphologie exfoliée (dissociation des feuillets).

Nous avons donc synthétisé, des matériaux micro et nano composites polymère-argile par voie photochimique (UV) et par voie solaire, et évalué certaines propriétés notamment la résistance aux solvants et la biodégradabilité. Les voies de synthèse utilisées sont écologiques et présentent de nombreux avantages.

- Une résine sans solvant et n'émettant pas de composés organiques volatils.
- Une polymérisation ultra-rapide se déroulant en une fraction de seconde, par simple exposition à la lumière ou au soleil à température ambiante.

Ce mémoire comporte quatre chapitres: le premier chapitre est un rappel portant sur la photopolymérisation, le second chapitre est consacré aux argiles, le troisième chapitre détaille les techniques expérimentales utilisées et enfin dans le quatrième chapitre intitulé « résultats et discussions » nous avons exposé les résultats obtenus et les discussions inhérentes.

Chapitre /

*Généralités sur la
photopolymérisation*

Les matériaux polyacrylate et polyépoxyde ont été synthétisés par polymérisation photo-induite, cette voie possède l'avantage d'être rapide, peu coûteuse et écologique (pas d'émission de composés organiques volatiles). Nous présenterons ci-après les généralités portant sur cette technique.

I-1: Généralités sur la photopolymérisation

I-1-1: Principe de la photopolymérisation

Une réaction de photopolymérisation est une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. On distingue trois étapes successives [1,2] :

- Réaction de photoamorçage
- Réaction de propagation
- Réaction de terminaison

I-1-1-1: Réaction de photoamorçage:

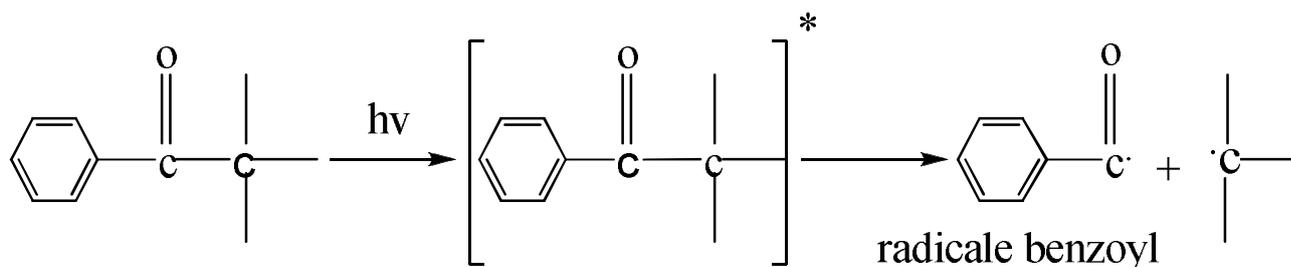
La réaction de photopolymérisation consiste en la production d'espèces chimiques capables d'amorcer une réaction en chaîne. Nous utilisons des composés ; en général des cétones aromatiques qui absorbent l'énergie lumineuse, dans une première étape, et ensuite forment des espèces actives produisant des radicaux primaires qui se fixent sur le monomère en donnant un radical alkyl capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne [1,4]

Les photoamorceurs sont en général des cétones aromatiques qui libèrent des radicaux libres soit par un processus de photoréduction ou par transfert d'électrons entre la cétone excitée et un donneur d'hydrogène ou un donneur d'électrons[3]. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient d'être très sensible à l'effet inhibiteur de l'oxygène atmosphérique qui ralentit considérablement la photopolymérisation et introduit des points de fragilités dans les chaînes sous forme de groupes hydroperoxydes [5,7]

I-1-1-1-1: photoamorçage par fragmentation homolytique:

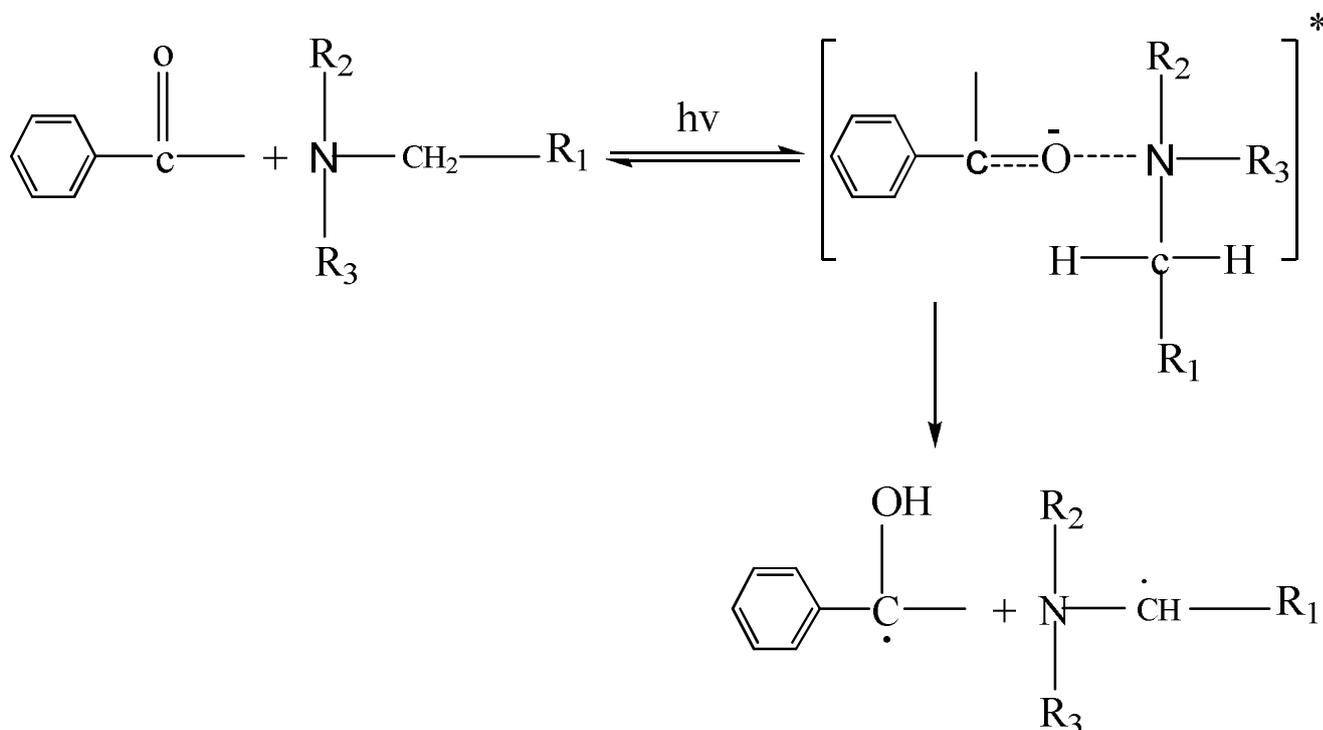
Les photamorceurs qui agissent selon la fragmentation directe sont principalement des cétones aromatiques : dérivés de la benzoiné, ou l'acétophénone, des α -hydroxyalkylphénone, des α -aminoalkylphénones ou des oxydes de phosphine [8].

Sous l'action de la lumière, ces composés subissent une coupure homolytique de la liaison carbone-carbone en α du groupe carbonyle selon le processus Norrish de type I, en donnant un radical benzoyl très réactif à l'égard des liaisons acryliques :



I-1-1-2: Arrachement d'hydrogène:

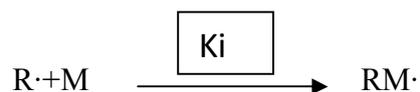
Les systèmes d'amorçage qui impliquent un processus biomoléculaire, sont basés sur les dérivés de la benzophénone, thioxanthone, benzile, et les cétocoumarines en présence de donneurs de proton tels que les alcools, les thiols ou les donneurs d'électron comme les amines tertiaires. Seuls les états excités triplets ($n \rightarrow \pi^*$) peuvent conduire à une réaction de photoréduction par un transfert de proton :



Le radical α -amino alkyl est responsable de l'amorçage de la polymérisation.

L'efficacité de la réaction de photamorçage peut être évaluée par le rendement quantique d'amorçage. Quelque soit le mode de production des radicaux primaires, cette efficacité est inférieure à l'unité [2,9,4] car les radicaux formés sont soumis à des effets de cage et subissent un grand nombre de collisions qui favorisent leur recombinaison. Les radicaux primaires peuvent aussi se réarranger en une structure plus stable non réactives ou donner lieu à des réactions d'arrachement d'hydrogène ou par la présence de l'oxygène.

Les radicaux primaires formés se fixent sur la double liaison du monomère en donnant un radical alkyle:

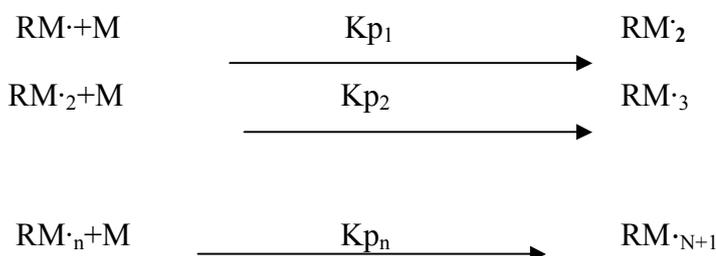


Ce nouveau radical pourra réagir à son tour avec une autre molécule de monomère et propager la réaction en chaîne.

K_i : la constante de vitesse d'amorçage.

I-1-1-2: Réaction de propagation:

La croissance de la macromolécule s'effectue par la fixation successive des molécules de monomère sur le radical formé :



Pour des taux de conversion qui ne sont pas trop grands, la réactivité des macroradicaux est indépendante de la longueur de leurs chaînes [1,2], ce qui simplifie l'équation chimique de propagation qui peut se mettre sous la forme:



Avec: $K_p = K_{p1} = K_{p2} = \dots = K_{pn}$.

La vitesse de propagation R_p qui exprime la variation de la concentration du monomère au cours de l'avancement de la réaction est donnée par la relation:

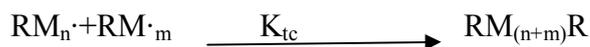
$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_p [M] [P\cdot] \quad (1).$$

$[M]$ Représente la concentration du monomère.

$[P\cdot]$ Représente les radicaux propageants.

I-1-1-3: Réaction de terminaison:

Cette réaction se produit habituellement par interaction biomoléculaire des divers types de radicaux selon les processus de combinaison ou de dismutation.

I-1-1-3-1 : Par combinaison des deux chaînes en croissance:

K_{tc} : la constante de combinaison.

I-1-1-3-2: Par dismutation:

K_{td} : constante de dismutation.

La vitesse de terminaison dans le cas d'une interaction biomoléculaire entre les radicaux est défini par:

$$R_t = K_t [P\cdot]^2 \quad (2).$$

La nature de la réaction de terminaison diffère d'un monomère à l'autre, ce qui permet de donner une constante de vitesse de terminaison globale K_t

Avec: $K_t = K_{tc} + K_{td}$

I-2: Détermination de la vitesse de la photopolymérisation:

Comme la concentration de monomère disparaissant dans l'étape d'amorçage est négligeable par rapport à celle consommée dans la phase de propagation, la vitesse de polymérisation est pratiquement égale à la vitesse de propagation:

$$R_p = K_p [M][P\cdot] \quad (3).$$

En général, la concentration des radicaux $[P\cdot]$ est difficile à mesurer directement et peut ainsi être déduite en admettant qu'elle reste constante au cours de la réaction de polymérisation; la vitesse de formation de radicaux primaires R_i est donc égale à la vitesse de disparition des radicaux qui interviennent dans le processus de terminaison R_t (approximation de l'état stationnaire) [1,2].

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = R_i - K_t [P\cdot]^2 = 0 \quad (4).$$

$$D'où \quad [P\cdot] = \left(\frac{R_i}{K_t}\right)^{1/2} \quad (5).$$

L'expression de la vitesse de polymérisation sera donc:

$$R_p = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} [M] R_i^{1/2} \quad (6).$$

Cette expression est générale pour toutes les réactions de polymérisations radicalaires. La quantité R_i représente la vitesse d'amorçage. Elle vaut $\int -K_d [I]$ dans le cas d'un amorçage thermique, R_i est reliée directement au rendement quantique Φ_i de formation de radicaux primaires et à l'intensité lumineuse absorbée I_a :

$$R_i = I_a \Phi_i \quad (7).$$

L'intensité lumineuse absorbée est liée à l'intensité lumineuse incidente I_0 par l'équation suivante:

$$R_i = I_0 (1 - e^{-2.3D_A}) \quad (8).$$

Où D_A représente la densité optique du photoamorceur, selon la loi de Beer-Lambert, D_A est définie par la relation:

$$D_A = \xi_\lambda * [L] * L \quad (9).$$

L : Epaisseur de l'échantillon irradié

$[L]$: Concentration initiale du photoamorceur

ξ_λ : Coefficient d'extinction molaire du photoamorceur à la longueur d'onde λ

La combinaison des relations (6), (7), (8), (9) donne l'expression de la vitesse de polymérisation dans le cas d'un amorçage photochimique:

$$R_p = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} [M] [\Phi_i I_0 (1 - e^{-2.3\xi_\lambda (I)(L)})]^{1/2} \quad (10).$$

On constate que la vitesse de photopolymérisation est proportionnelle à la racine carré de l'intensité lumineuse incidente dans le cas d'une terminaison biomoléculaire des chaîne macromoléculaires ($R_t = K_t [P\cdot]^2$). Si la terminaison a lieu selon un processus monomoléculaire ($R_t = K_t [P\cdot]$), R_p devient directement proportionnelle à I_0 .

A de faibles concentrations en photoamorceur, la vitesse de polymérisation varie linéairement avec la concentration du photoamorceur $[A]$ puisque l'intensité ($1 - e^{-D_A}$) est assimilée à D_A pour des densités optiques faibles, la vitesse de polymérisation dans ce cas est exprimée sous la forme :

$$R_p = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} [M] (\Phi_i I_0 \xi_\lambda [I] L)^{1/2} \quad (11).$$

Le rapport ($\frac{K_p}{K_t^{1/2}}$) est une caractéristique du système monomère. Il est indépendante du mode d'amorçage et mesure l'habilité du monomère à produire une réaction radicalaire en chaîne.

D'autre part on notera que la vitesse de polymérisation dépend également du flux lumineux absorbé par l'amorceur:

$$\frac{R_p}{[M]} = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} (\Phi_i I_a)^{1/2} \quad (12).$$

Lorsque la chaîne en croissance réagit avec un autre composé, autre que le monomère, on parle de transfert de chaîne. Cette réaction peut se produire avec le solvant, une impureté, une chaîne de polymère, un amorceur, un autre monomère ou un agent de transfert de chaîne du polymère, dont l'addition à faible concentration contrôle la masse molaire de polymère.

I-3: Application de la photopolymérisation:

Plusieurs domaines d'application des systèmes photopolymérisation ont connu un développement important au cours des dernières années [2,12], d'une part la microélectronique ou la réalisation d'images en relief à haute résolution par irradiation des résines photopolymérisables a permis de densifier et de miniaturiser les microcircuits, et d'autre part pour le traitement de surface de matériaux ou l'utilisation de revêtements tels que peinture, vernis, transparents photoréticulables utilisés sur des supports aussi divers que le bois, les métaux, les plastiques, le verre (fibres optiques), le papier... etc.

⇒ Art graphiques:

Les résines photopolymérisables interviennent dans plusieurs étapes du procédé d'impression [11,12], aussi bien dans la fabrication des plaques d'impression que pour le séchage quasi-instantané des encres et vernis de finition, et permettent d'améliorer la qualité graphique de l'image.

⇒ Revêtements protecteurs:

Les vernis formés par photoréticulation de monomères multifonctionnels [1,2] sont couramment utilisés pour protéger la surface de divers type de matériaux, qu'ils soient rigides ou flexibles. Des matériaux tels que le bois, les métaux, le verre, les fibres optiques, le cuir [11], le papier sont ainsi traités par des vernis UV pour améliorer leur tenue à la corrosion, au vieillissement ou à l'usure.

⇒ Adhésifs:

Il existe deux secteurs d'application dans ce domaine [10].

-L'utilisation des résines photopolymérisables en tant que colles permettant d'assembler deux éléments de natures identiques ou non, tel que des supports flexibles (films de polyesters, feuilles de

papier) ou rigides (le plastiques de verres ou le PVC). L'un des deux éléments doit nécessairement être transparent afin que la résine puisse recevoir le rayonnement lumineux et ainsi polymériser.

-la réalisation de revêtements anti-adhérents servant de supports à des éléments collants; l'adhésion est contrôlée de façon à ce que l'élément puisse être ôté (étiquettes, timbres auto collants).

Chapitre II

Généralités sur l'argile

II.1 Généralités

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec ARGILOS dont la racine ARGOS signifie blanc, puis dans le mot latin ARGILLA. C'est donc la couleur blanche des matériaux utilisés en céramique qui en est l'origine. L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre.

La découverte des rayons X par Laue en 1912 a rendu possible le développement d'une technique particulièrement bien adaptée à ces matériaux: la méthode de Deby et Scherrer applicable aux poudres dont la nature cristalline a pu être mise en évidence par de nombreux auteurs. L'étude des premières structures devint possible à la suite des travaux de L. Pauling (1930). Ces minéraux sont constitués par un empilement de feuillets dont l'épaisseur conduit à définir trois groupes de phyllies à 14 à 10 et 7Å°.

Ce qui caractérise l'argile c'est donc une série de structures et de dimensions qui fait apparaître au niveau des interfaces les conséquences de la constitution cristallochimique. La connaissance de la structure a permis simultanément d'expliquer les propriétés essentielles telles que la capacité d'échange et la plasticité [13].

La bentonite fut découverte en 1888 à fort Benton; région de Rock –Creek dans le Wyoming (Etats-Unis d'Amérique). Le nom de bentonite lui fut donné par KNIGHI qui en publiait déjà une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minéral dont le nom fut proposé à en 1847 par DAMOUR et SALVETAT pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon en France dans la vienne.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Les gisements d'argiles bentoniques en Algérie sont exploités depuis plus de 50 ans dans les régions de Maghnia et Mostaganem. Après traitement chimique, les produits sont utilisés dans les boues de forage et la décoloration des huiles. Les autres utilisations, après traitement mécanique seulement sont, entre autres, fonderie, engrais, pesticides, génie civil, céramique....

Les ressources avérées globales des gisements s'élèvent à 12,5 millions de tonnes. Les gisements évalués du district de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia totalisent 11 millions de tonnes dont 3,14 millions de tonnes pour le gisement de Roussel. Dans la région de Mostaganem, le gisement de M'zila en exploitation renferme 1,1 millions de tonnes.

La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (plus de 80 %), associé à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite ..., en présences d'impuretés sous forme de quartz et de carbonates.

II.2 Domaine d'utilisation

Le concept d'argile a été défini seulement à la fin du XIX^{ème} siècle, alors que son utilisation date depuis beaucoup plus longtemps (en effet la tablette d'écriture en argile existe depuis plus de 3000 ans).

La variabilité d'espèces naturelles, synthétiques et/ou modifiées de par l'aptitude des argiles à subir des transformations par différentes voies: adsorption, échange ionique, pontage, et/ou par attaque acide ou basique, fait que les argiles interviennent à des degrés d'implications diverses dans un nombre illimité d'applications.

II.2.1 La Céramique

L'argile est utilisée depuis l'antiquité par les potiers car elle se façonne aisément avec l'eau puis durcit en séchant sans perdre sa cohésion, ni s'écrouler en poudre. Les belles poteries et porcelaines existent depuis la nuit des temps et font partie de la technologie ancienne en constante évolution.

Cependant, par carbonituration en présence de sources de carbone et d'azote, des nouvelles céramiques techniques à base d'argiles ont fait leur apparition dans la technologie moderne [13].

II.2.2 Génie Civil

Les propriétés de retrait/gonflement posent de sérieux problèmes aux mécaniciens des sols: soubassement ou fondation des maisons et des grands ouvrages, grandes catastrophes naturelles, éboulements. Ces problèmes sont d'actualité avec les épisodes récents de sécheresse et d'inondation.

II.2.3 Agriculture

L'argile dans les sols sert de véritable interface entre les problèmes de pollution industrielle et/ou agricole et le sous sol (nappe phréatique...). Elle sert aussi de réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes.

II.2.4 Industrie du Pétrole

L'argile est un élément important dans l'industrie pétrolière pour ses propriétés rhéologiques comme boues de forage, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage du pétrole [14].

II.2.5 Industrie des Cosmétiques

L'argile entre dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savons, masques...) quand elle n'est pas utilisée directement en tant que telle (Tfall ou ghassoul). Ce shampooing si doux qui ne mousse pas, est bien connu dans les pays de la rive sud de la Méditerranée. De plus les propriétés rhéologiques d'argiles modifiées (connues sous le nom commercial de bentones) intéressent de plus en plus certains secteurs industriels de la cosmétique, de la peinture,... [15].

II.2.6 Matériau Médical

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés adsorbantes (élimination de toxines ou de gaz). Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser directement des noms d'argiles pour des pansements intestinaux (attapulгите, beidellite) ou dérivés d'argiles (Smecta). De plus l'effet bénéfique des cataplasmes d'argiles dans les stations de boues thermales est de plus en plus reconnu. Les pansements externes sont utilisés aussi pour soigner les brûlures, réparer les plaies des chevaux ou pour la cicatrisation des arbres.

II.2.7 Elaboration de composites:

Depuis une vingtaine d'années, de plus en plus de travaux portent sur l'intégration d'argile, non traitée et traitée, dans des polymères. Ce renforcement produit une amélioration des propriétés viscoélastiques des composites obtenus. Par ailleurs, le chemin percolant, induit par la dispersion des feuillettes d'argile dans le polymère, ralentit la diffusion de gaz, et notamment de gaz combustibles issus de la pyrolyse lors d'un feu, améliorant ainsi la résistance au feu du polymère.

II.3. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets, formés par la juxtaposition des couches structurales, sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

II.3.1. Unité structurale tétraédrique

L'Unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) enserrent un ion de silicium (Si^{4+}) à leur centre de gravité, équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène (Figure II.1.a).

II.3.2. Unité structurale octaédrique

L'Unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. La liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes situés dans le plan de base commun à deux tétraèdres ou à deux octaèdres (Figure II.1.b).

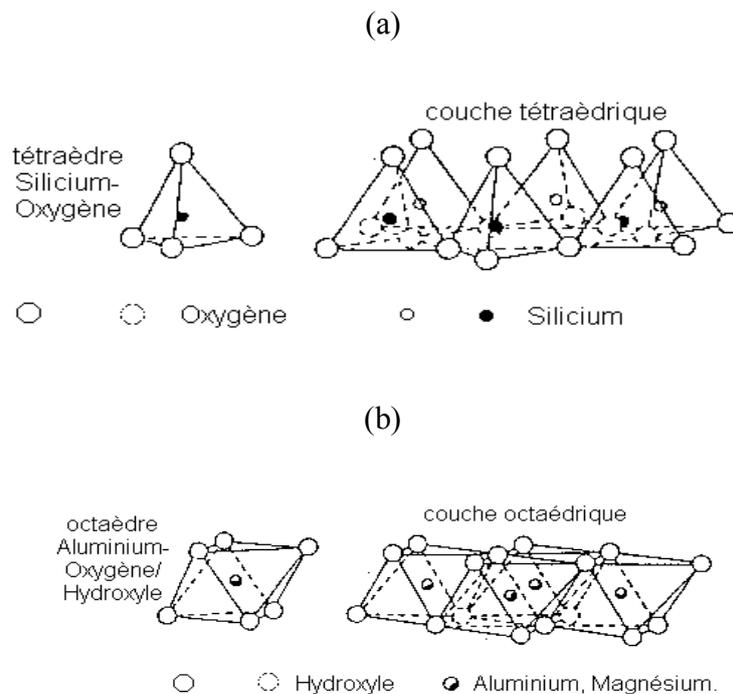


Figure II.1: Couches tétraédriques et octaédriques d'une particule d'argile [15].

La représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile est donnée par l'organigramme suivant (figure II.2).

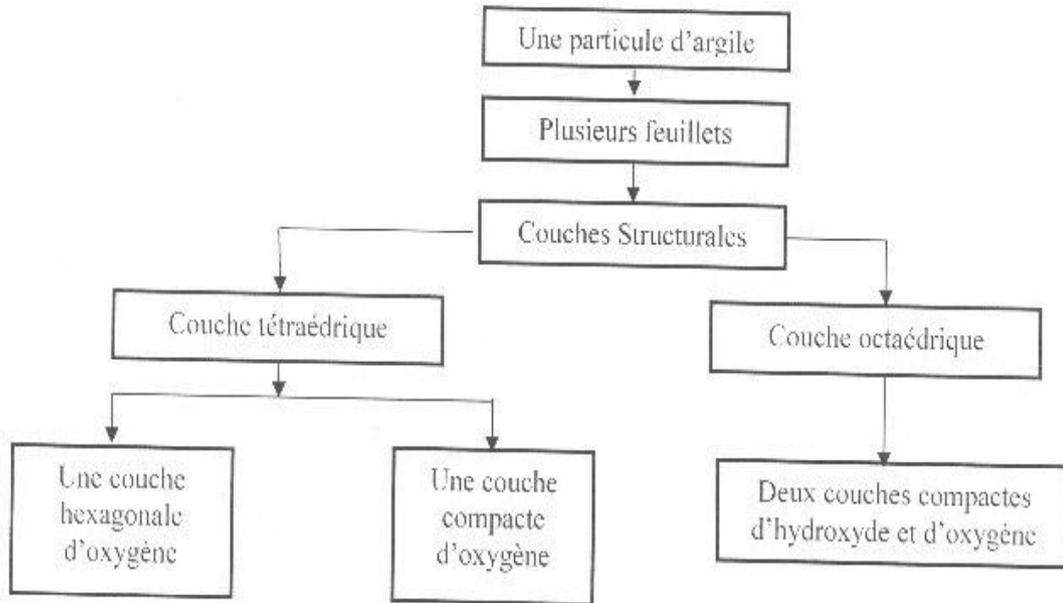


Figure II.2: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile [16].

II.4. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leur origine de l'altération chimique de certains minéraux composant les matériaux parents. La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Sur le plan chimique, ce sont des aluminosilicates hydreux ajoutés à d'autres ions métalliques [15]. Ils sont composés des particules de formes aplaties et de dimensions très petites qu'on ne peut voir qu'au microscope électronique, les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formule chimique est de la forme suivante [16]:
 $(\text{Si O}_2)_m (\text{Al}_2 \text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_p$

Ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges; ce

déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles).

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique +1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique).

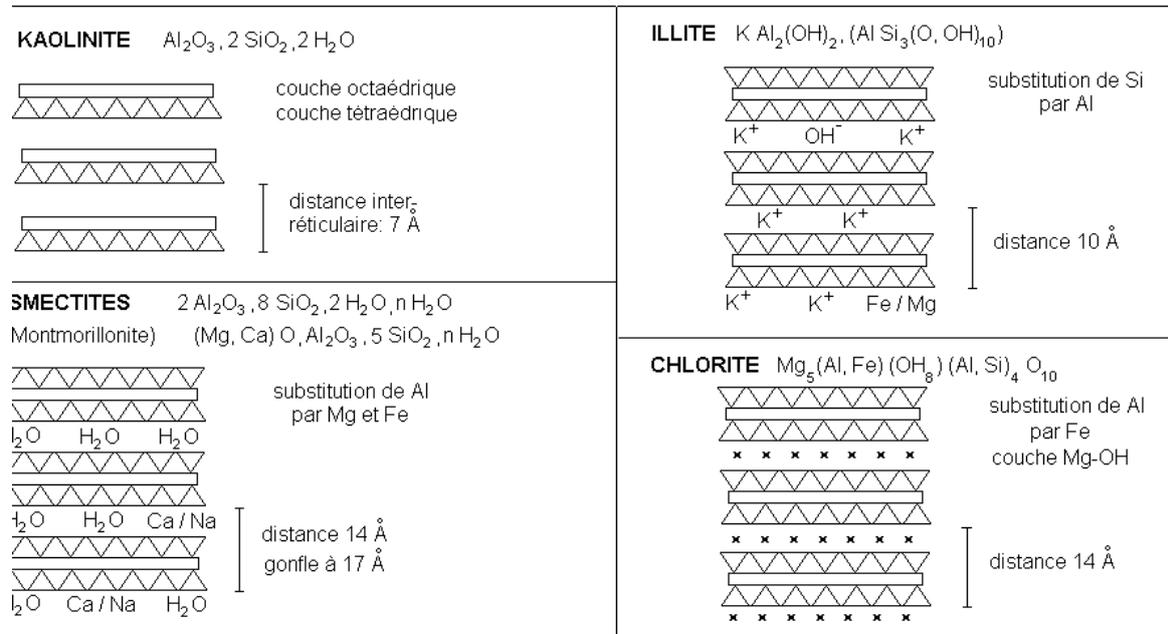


Figure II.3: Structure des minéraux argileux [17].

II.4.1. Origine des minéraux argileux

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances (ex : argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid: l'altération est faible, les minéraux sont argileux et sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradés, de la vermiculite [17].

II.4.2. Les principales catégories des minéraux argileux

Il est possible de distinguer les types de minéraux argileux par:

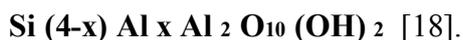
- Le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux).
- L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles.
- La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

A- La kaolinite

La principale espèce du groupe de la kaolinite est justement la kaolinite. Les photographies de la kaolinite prises au microscope électronique, montrent souvent des plaquettes hexagonales bien formées; chaque plaquette est constituée de multiples feuillets empilés. La formule chimique des argiles de cette famille est du type $\text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$. La kaolinite est donc une argile exclusivement silico-alumineuse. Les feuillets kaolinitiques successifs sont liés entre eux par les forces de Van Der Waals et par des liaisons de type hydrogène. Ces liaisons inter foliaires fortes vont empêcher l'eau de dissocier les feuillets élémentaires pour provoquer un gonflement (ou un retrait). Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. Les cristaux résultants de l'empilement des feuillets dans les trois directions constituent les particules de kaolinite de forme hexagonale et d'épaisseur pouvant atteindre 2μ à 5μ . Les argiles de la famille de la kaolinite sont les constituants essentiels de la plupart des argiles utilisées en céramique. Leur surface spécifique ne dépasse pas 20 à 30 m^2/g , les phénomènes de surface sont peu intenses. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 μm) [18].

B- Les illites

La structure de l'illite est analogue à celle des micas, mais la matière est beaucoup plus finement divisée. L'illite possède aussi une structure identique à celle de la montmorillonite mais avec une distance inter feuillets moins importante rendant ainsi l'argile assez serrée et les liaisons entre les feuillets plus fortes. La formule chimique pour une demi – maille est



Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. Les argiles de la famille de l'illite sont parmi les minéraux les plus répandus à la surface de la terre [18].

C- La montmorillonite

On tend à regrouper ces minéraux sous le vocable de smectites en raison des propriétés dégraissantes de ces argiles. Dans ce groupe, les microcristaux sont de très petites tailles, sans contour régulier. La famille de la montmorillonite présente des propriétés colloïdales accusées. Les roches de cette famille peuvent absorber de l'eau dans des proportions considérables en donnant lieu à des gonflements caractéristiques, car les liaisons d'un feuillet à l'autre sont faibles et l'eau pénètre facilement entre les feuillets, celle-ci va augmenter l'épaisseur jusqu'à rupture complète de la particule, d'autant plus que la surface spécifique des argiles de cette famille est élevée (avec certains cations, elle peut dépasser 150m²/g), la formule chimique de ces argiles pour une demi-maille est de la forme:

$Si_4 Al_{(2-x)} Mg_x O_{10} (OH)_2$, x cations échangeables [18].

D- Les chlorites

L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif [18].

E- La vermiculite

Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes [18].

II.5. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- ✓ leur forme et leur surface spécifique.
- ✓ leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.
- ✓ leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

II.5.1. Forme et surface spécifique

Il existe trois formes d'argile : (Fig. II. 4):

- en flocons
- en latte
- en aiguille

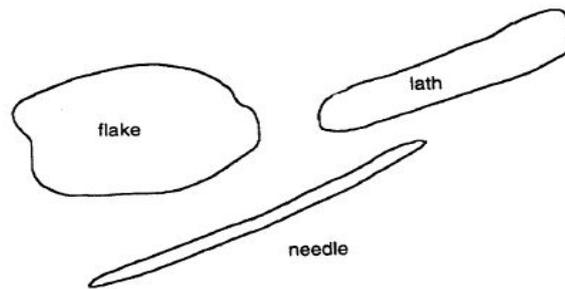


Figure II.4: Forme des particules d'argile [19]

Les argiles sont définies depuis le XIX siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Fig. II.5). La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

Le tableau 1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire. Les smectites ont les surfaces totales maximales: surface Smectites > vermiculites >>> illites > kaolinites = chlorites.

Argile	Surface spécifique
Smectites	800
Vermiculite	750
Illite	30
Kaolinite	15
Chlorite	15

Tableau II.1: Surface spécifique des particules argileuses [20].

II.5.2. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes les smectites, les vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau [18].

Les molécules d'eau sont orientées par rapport à la paroi des grains et n'ont plus les propriétés physiques de l'eau normale: C'est de « l'eau liée » ou « l'eau solide ». L'eau interstitielle qui baigne les grains n'est jamais pure, elle contient en solution un certain nombre d'ions. Ces ions peuvent être attirés par les couches adsorbées et se fixer à leur surface ou pénétrer à l'intérieur de la couche. C'est pourquoi on précise souvent la nature du cation qui prédomine dans les couches adsorbées, on parlera ainsi de bentonite-Na ou bentonite-Ca [17].

II.5.3. Capacité d'échange cationique

Les liaisons entre les particules des sols formant les minéraux argileux sont influencées par la magnitude de la charge négative résiduelle des minéraux dans le réseau cristallin, de la concentration et de la distribution des cation disponibles pour équilibrer cette charge.

La capacité d'échange représente donc, charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule) nécessaire pour l'électro-neutralité. La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations.

Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale. La CEC est fonction du pH, elle est donnée pour un pH neutre [20]

Argiles	C.E.C (meq/100g)
Montmorillonite Na ⁺	150
Montmorillonite Ca ⁺⁺	80
Illite	10-40
Kaolinite	3-15

Tableau II.2: Capacité d'échange de cations (C.E.C) de quelques argiles [20]

II.6. L'acidité des argiles

A l'état brut, les sites acides de la bentonite qui sont considérés comme faibles se résument aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont des acides faibles de Bronsted. Les groupements Al-OH et Mg-OH peuvent aussi être formés aux bords des couches et se comportent comme centres acides de Lewis.

Pour les argiles pontées à l' Al^{+3} , l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Bronsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques.

Chapitre III

Techniques

Expérimentales

III. 1. Réactifs et produits

Les produits et réactifs utilisés au cours de notre travail sont :

- Montmorillonite
- Beidellite
- Polyuréthane diacrylate (Ebecryl 8402)
- 1 ,6 hexanedioldiacrylate (HDDA)
- Epoxyde cyclo aliphatique (UVR-6105)
- Oxyde de triarylphosphine (TPO) de BASF
- Sel de triarylsulfonium (Cyracure 6976)
- Bromure de tétrabutyl ammonium
- Bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium
- AgNO₃
- Chloroforme (RIEDEL-DEHAEN 95%)
- Ethanol (RECTAPUR 95 .5%)
- n-Hexane (R.P.NORMAPUR 90%)

III.2 Description des dispositifs de synthèse:

III.2.1: Préparation de l'argile organophile:

-Pour obtenir un polymère renforcé, il est indispensable d'assurer une bonne dispersion des plaquettes de silicate dans le matériau polymère pour ce faire, l'argile naturelle a été traitée par un sel d'alkyl ammonium ce qui lui confère un caractère organophile par suite de l'échange des cations alcalins (Na⁺, Ca⁺⁺) par des ions amine quaternaires R₄N⁺.

- La résine acrylique, peut alors pénétrer dans les espaces interfoliaires de l'argile, ce qui conduit à l'exfoliation des plaquettes. Pour réaliser ce traitement nous avons utilisé le protocole suivant (fig III.1); l'argile en poudre a été dispersée dans une solution aqueuse d'hexadécyltriméthylammonium bromide durant 1h, 2h et 3h jusqu'à l'obtention d'un

précipité blanc, celui-ci a été récupéré par filtration sous vide puis lavé 3 fois avec de l'eau distillée chaude, avant d'être séché à 80°C durant 24 heures. L'argile ainsi traitée, est dispersée dans des résines acrylate et époxyde.

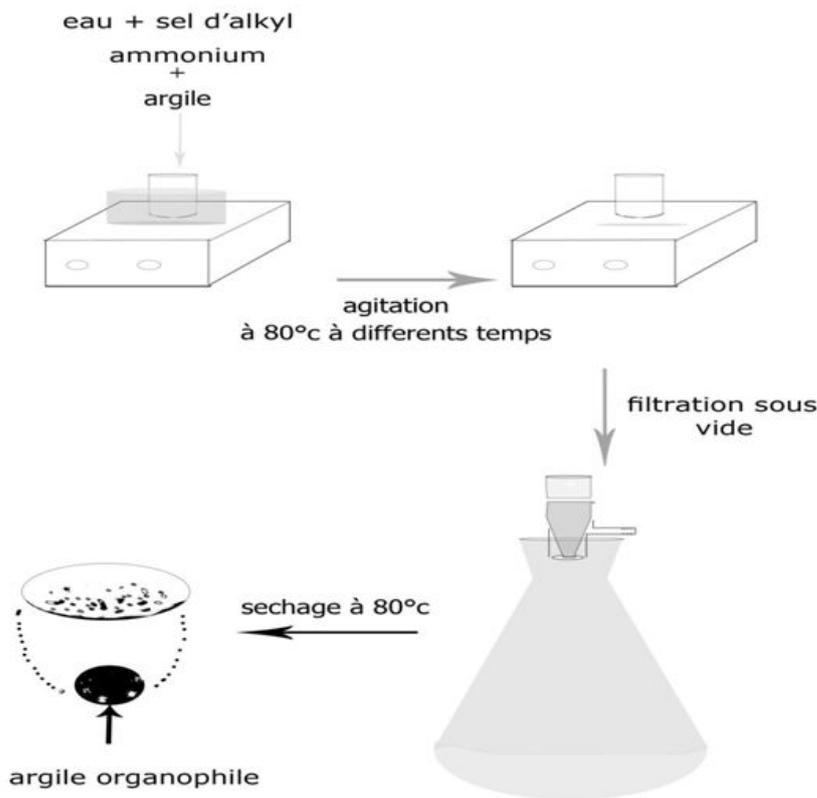


Figure II.1: Protocole de préparation d'une argile organophile

III.2.2 Préparation des polymères composites acrylate/ argile:

Les systèmes utilisés pour la mise au point des nos polymères composites acrylate/argile sont constitués de :

- Un monomère polyuréthane diacrylate (Ebecryl 8402)
- HDDA (20% en masse)
- Argile traitée et non traitée à différentes concentrations
- Un photoamorceur (TPO).

III.2.3. Préparations de polymères composites époxyde/argile

Les systèmes utilisés pour la mise au point des nos polymères composites époxyde/argile sont constitués de :

- Monomère réactif époxyde cyclo aliphatique (UVR-6105)
- Argile traitée et non traitée à différentes concentrations
- Un photoamorceur cationque (Irgacure 6976)

III. 3. Matériels utilisés

III .3.1. Diffraction de rayons X:

La spectroscopie par diffraction de rayons (X) nous a permis d'évaluer l'efficacité du traitement de l'argile en démontrant l'élargissement ou la disparition de l'espace interfoliaire de cette argile. L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique Philips X'pert pro (Université de M'sila)

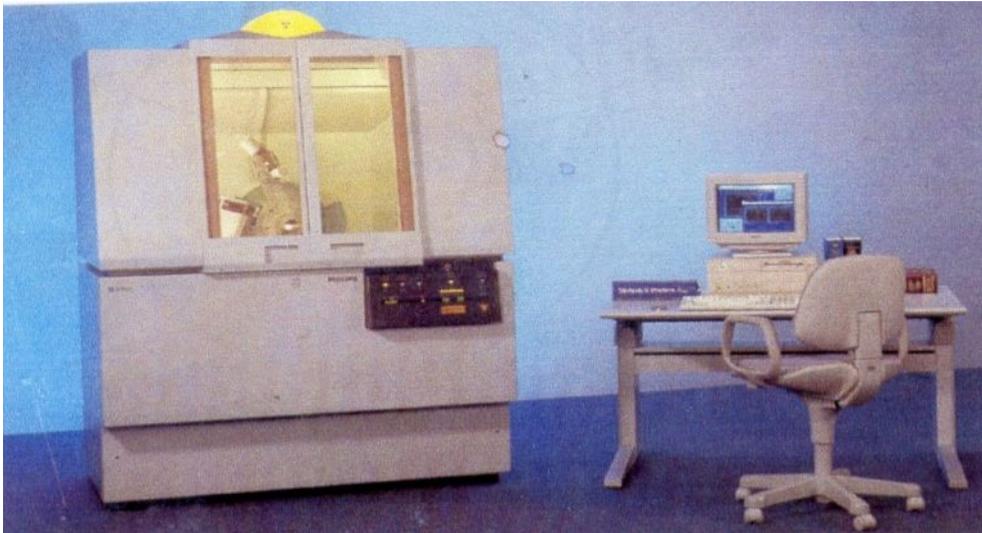


Figure III.2: Diffractomètre automatique Philips X'pert pro

III .3.2. Bain à ultra-sons:

Pour disperser l'argile traitée et non traitée dans les résines photopolymérisables nous avons utilisé un bain à ultra-sons (voir fig III.3)

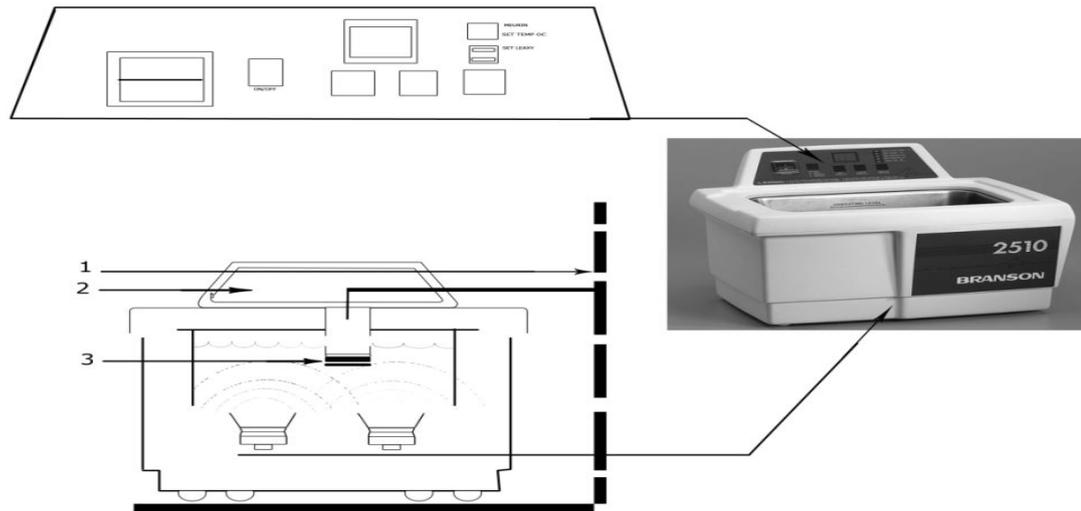


Figure III.3: bain à ultra-dons (Ultrasonic cleaners 2510)

(1) Support, (2) tableaux de contro, (3) échantillon

Cette technique présente plusieurs avantages:

- Vitesse d'agitation plus rapide que n'importe quelle méthode d'agitation conventionnelle.
- Uniformité inégalée d'agitation aussi bien pour de grandes ou petites quantités, cristalline ou amorphe.
- Réduction de perte des quantités de substances.
- Gain de temps.

Suivant le type de produit à traiter, on utilise différentes fréquences, pour les grandes quantités ou les substances cristallines on utilise des fréquences élevées (40 à 80) KHz, pour les substances qui ont supposé une structure amorphe on utilise des fréquences basses (20 à 30) KHz.

Si la fréquence de fonctionnement est basse le bruit devient un problème. Quand on baisse la fréquence d'équipement en-dessous de 20 KHz, le bruit de fonctionnement devient non seulement substantiel mais peut excéder les limites maximum comme indiquées par l'acte professionnel de sureté et de santé, ou d'autres mesures de normalisation.

III.3.3. Techniques d'irradiation

A la température ambiante, les échantillons ont été exposés aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (PHILIPS HPK 125) (fig III.4) à une distance

de 15cm. Les raies d'émission de cette source sont situées entre l'ultra violet et le visible recourant un domaine de longueurs d'onde compris dans l'intervalle (248 nm-578 nm). Après chaque temps d'exposition, les films ont été analysés par spectroscopie IR pour déterminer le nombre de fonctions réactives (doubles liaisons) ayant polymérisé et suivre ensuite la cinétique de la photopolymérisation

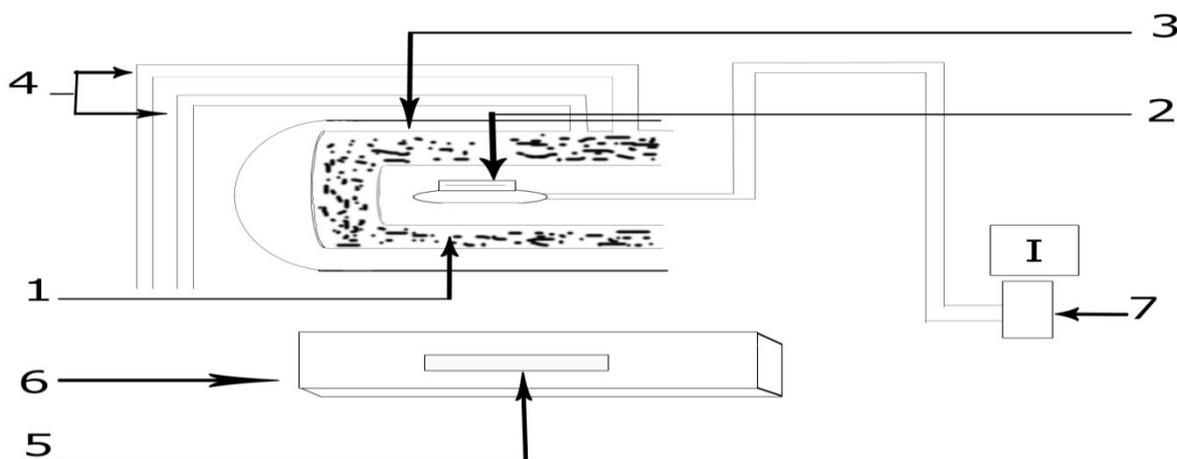


Figure III.4: Dispositif d'irradiation utilisé pour la réaction de photo- polymérisation.

(1): enveloppe en quartz; (2): lampe à vapeur de mercure; (3): cylindre de protection en laiton; (4): eau de refroidissement; (5): cellule d'irradiation; (6): support; (7): alimentation.

III.3.4. Spectroscopie IR:

III.3.4.1 Introduction

Les vibrations et les rotations moléculaires sont excitées par absorption de rayonnement dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique (4000 cm^{-1} , 400 cm^{-1}). De nombreux groupements fonctionnels de molécule organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre IR. Ces vibrations moléculaires sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule. De tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leurs bandes d'absorption.

III.3.4.2. Spectromètres IR à transformée de Fourier

Il existe deux types fondamentalement différents de spectromètres IR

- Les appareils classiques à réseau de diffraction ou à prismes (scanning)
- Spectromètre à transformée de Fourier (IRTF).

Dans notre étude nous avons utilisé un transformé de Fourier (JASCO FT/IR-4100) (fig III.5).

Son principe de base est la saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR dans le détecteur qui rend superflu le scan des longueurs d'onde qui nécessitait du temps. Cela est possible en transformant, grâce à un interféromètre, le rayonnement de la source lumineuse

multifréquencielle et d'intensité égale dans le temps en un interférogramme, qui est une fonction de temps (transformation de la fréquence en domaine de temps). Après traversée par le rayonnement ainsi <<préparé>> de l'échantillon, l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre (domaine des fréquences) par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les interactions entre les différents composants du film peuvent être caractérisées par IRTF selon l'intensité et la fréquence de vibration des liaisons qui unissent les différents atomes de chaque composant.

L'avancement de la photo polymérisation a été analysé quantitativement par spectroscopie à partir de la décroissance de l'une des bandes d'absorption caractéristiques.

L'analyse par spectroscopie IRTF s'effectue sur des films minces, d'épaisseur connue, grâce à une barre calibrée. Le spectre IRTF de chaque échantillon est enregistré à température ambiante dans la plage de 400-4000 cm.

Les cinétiques de photopolymérisation obtenus après le traitement des spectres IR permettent d'avoir accès aux paramètres de la réaction: la vitesse de la polymérisation, la durée de la période d'induction et le taux en instauration résiduelles.



Figure III.5: Spectromètre infrarouge à transformée de fourrier IR

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 MISE AU POINT D'ARGILES ORGANOPHILES :

IV.1.1 Traitement Organophile ;

Pour élaborer un matériau polymère composite, il est indispensable d'assurer une bonne dispersion des plaquettes de silicates dans la matrice polymère. Pour cela il faut modifier l'argile pour la rendre compatible avec la matrice organique. L'obtention de cette argile organophile se fait par insertion d'ions alkylammoniums à la place des contre-ions contenant dans les espaces interfoliaires de l'argile. (Figure IV.1).

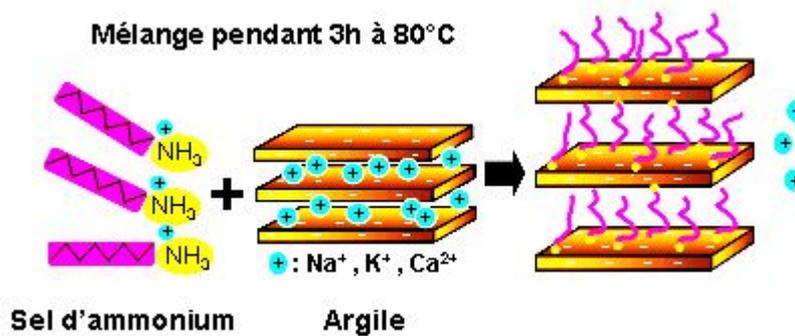
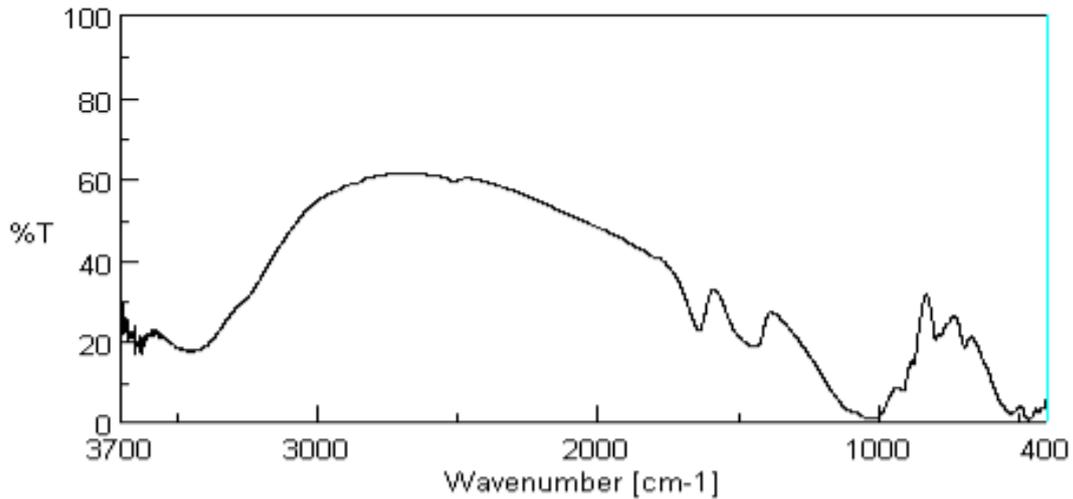
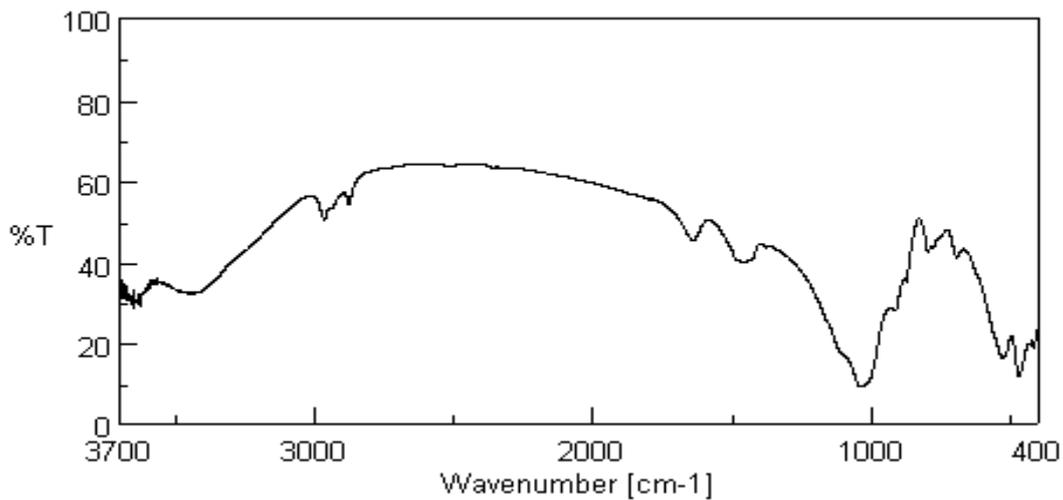


Figure IV.1: Préparation de l'argile organophile par échange ionique.

Deux types d'argile (MMT et Bed) ont été dispersées dans une solution aqueuse de sels d'ammonium en milieu acide (pH= 2,4) et agitées durant 3 heures jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc. Celui-ci a été récupéré par filtration puis lavé trois fois avec de l'eau chaude distillée avant d'être séché à 80°C [1] durant 24 heures. L'argile obtenue est organophile.

IV.1.2 Confirmation de l'insertion:

L'insertion des ions alkylammoniums a été confirmée par spectroscopie infrarouge: (Figure IV.2-19).

a- Traitement de beidellite avec S1:**Figure IV.2:** Spectre IR de la beidellite non traitée.**Figure IV.3:** Spectre IR de la beidellite traitée avec S1 (Temps du traitement 1h).**Commentaire:**

L'addition d'un sel de bromure de tétrabutyl ammonium modifier le spectre IR de la beidellite non traitée par l'apparition d'un pic à 2900cm^{-1} caractéristique de la fonction C-H, ceci confirme l'insertion de l'amine dans l'espace interfoliaire de l'argile.

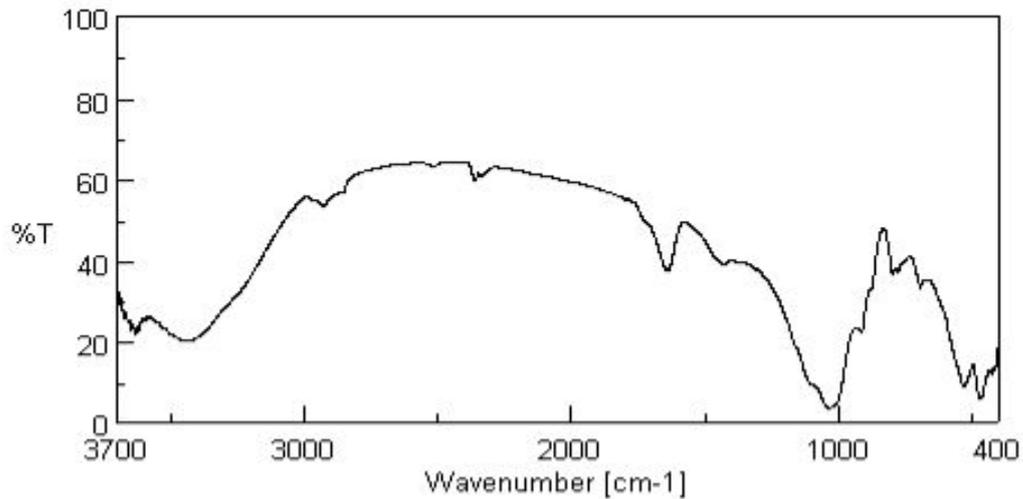


Figure IV.4: Spectre IR de la beidellite traitée avec S1 (Temps du traitement 2h).

Commentaire:

La même remarque est faite quand le traitement se fait en deux heures.

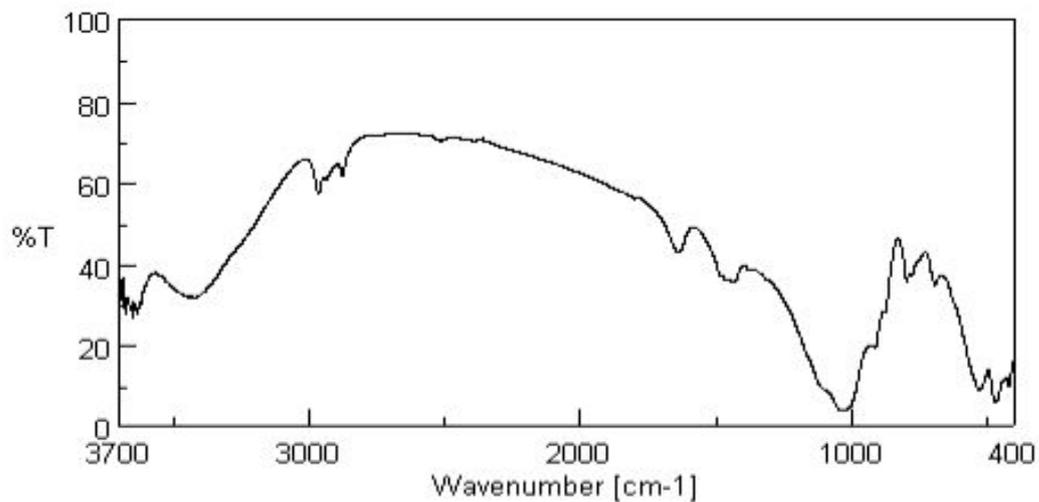


Figure IV.5: Spectre IR de la beidellite traitée avec S1 (Temps du traitement 3h).

Commentaire:

Le même phénomène est observé quand la beidellite est traitée durant 3h.

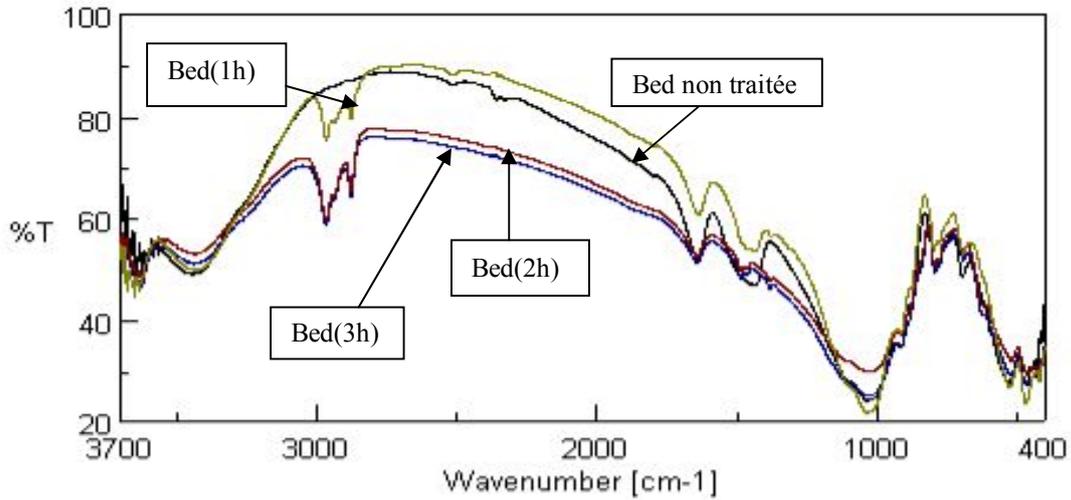


Figure IV.6: Spectre IR de la beidellite traitée avec S1

(Temps de traitement 1h, 2h, 3h).

Commentaire:

La superposition des quatre spectres montre que l'intensité du pic C-H varie peu en fonction du temps de traitement (1h, 2h, 3h). Nous pouvons suggérer que le temps optimal pour traiter une argile avec S1 peut-être ramener à une heure au lieu de trois.

b- Traitement de la beidellite avec S2:

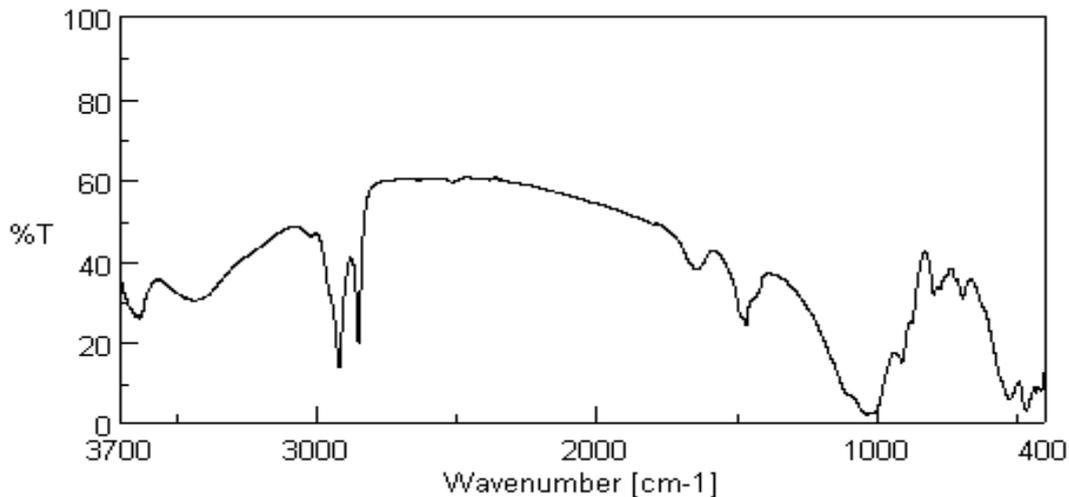


Figure IV.7: Spectre IR de la Beidellite traitée avec S2

(Temps de traitement 1h).

Commentaire:

L'utilisation d'un autre sel d'ammonium quaternaire en l'occurrence le bromure d'hexadecyltriméthyl ammonium (S2) pour le traitement de beidellite provoque également l'apparition d'un pic à 2900 cm^{-1} , caractéristique des C-H. Nous constatons que l'intensité du pic est plus importante que dans le cas précédent, nous pouvons dire qu'à cause de sa linéarité l'insertion de S2 est plus facile que celle de S1.

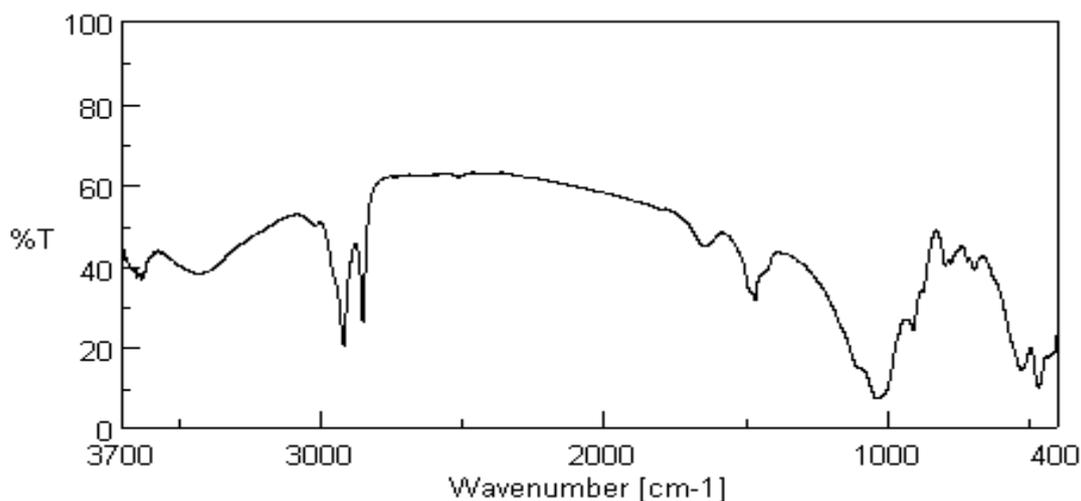


Figure IV.8: Spectre IR de la Beidellite traitée avec S2
(Temps de traitement 2h).

Commentaire:

La même remarque quand le traitement dure 2h.

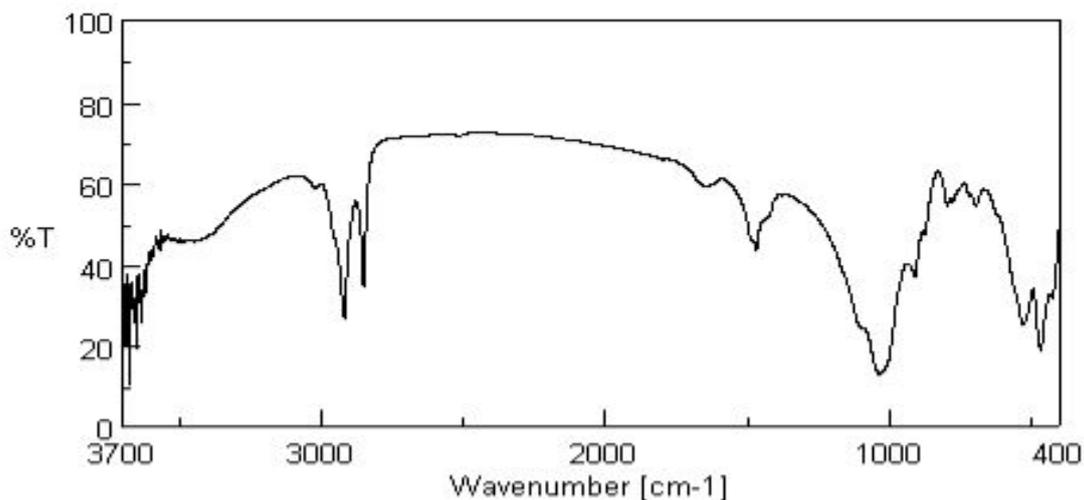


Figure IV.9: Spectre IR de la Beidellite traitée avec S2
(Temps de traitement 3h).

Commentaire:

La même observation est faite quand la beidellite est traitée durant 3h.

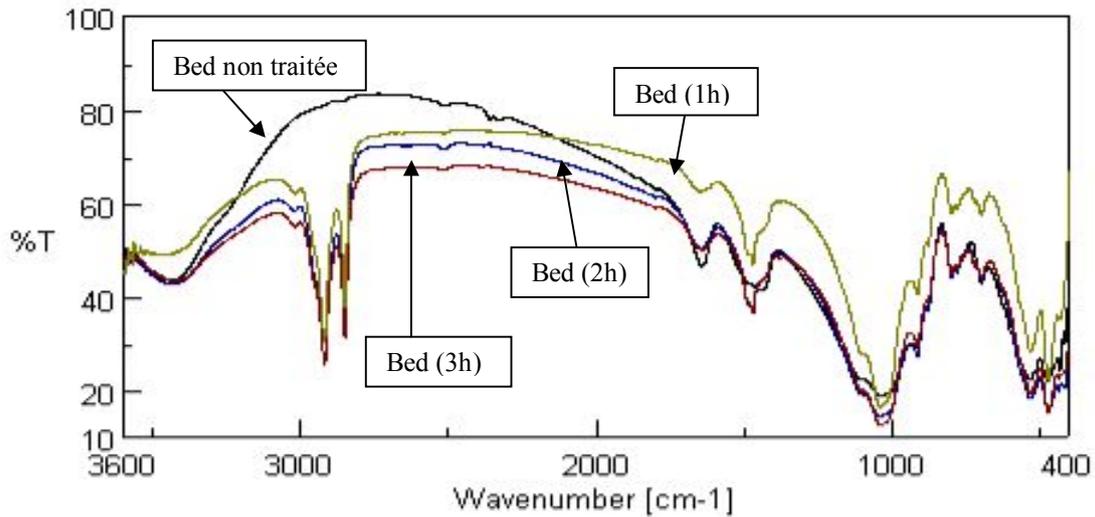


Figure IV.10: Spectre IR de la beidellite traitée avec S2
(Temps de traitement 1h, 2h, 3h).

Commentaire:

Dans ce cas également, nous pouvons dire que durer d'une heure, le temps de traitement influe peu sur l'insertion.

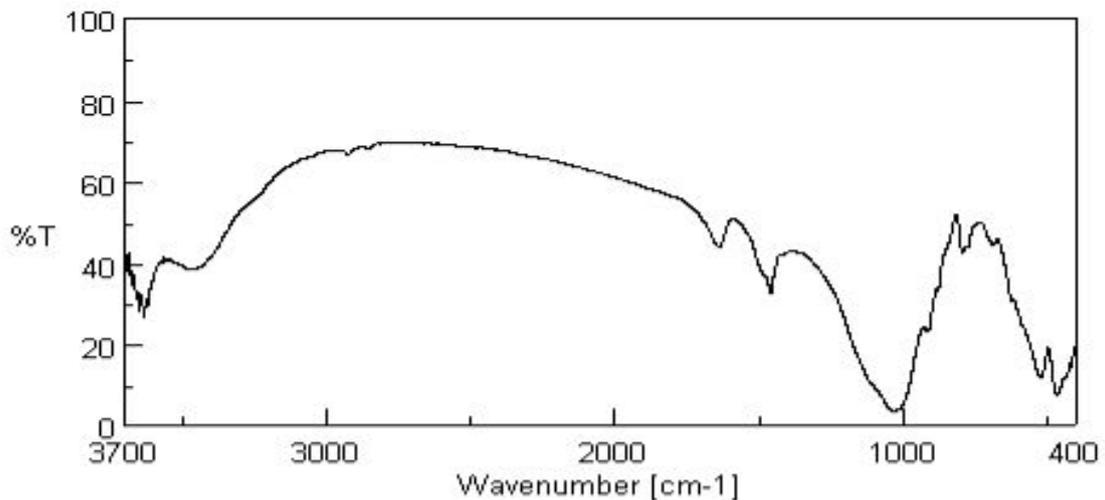
c- Traitement de la montmorillonite avec S1:

Figure IV.11: Spectre IR de la montmorillonite non traitée.

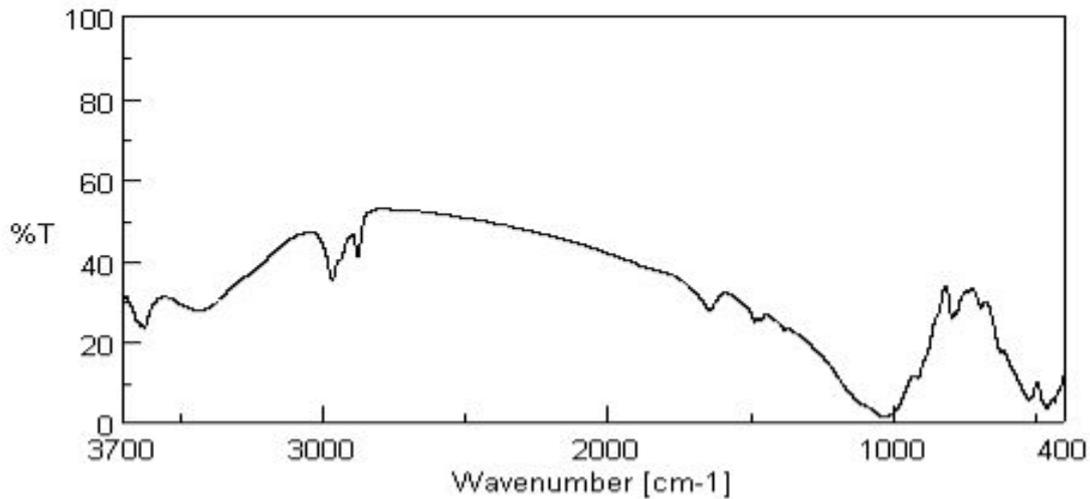


Figure IV.12: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S1
(Temps du traitement 1h).

Commentaire:

Le changement de la beidellite par la montmorillonite implique l'appariation de la fonction C-H à 2900cm^{-1} .

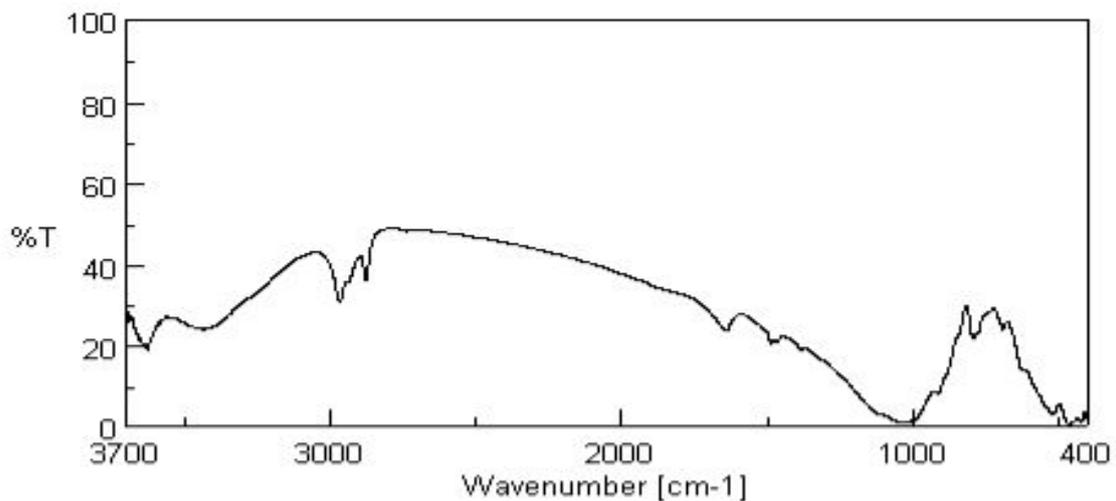


Figure IV.13: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S1
(Temps du traitement 2h).

Commentaire:

La même remarque est faite quand le temps de traitement de la montmorillonite est de 2h.

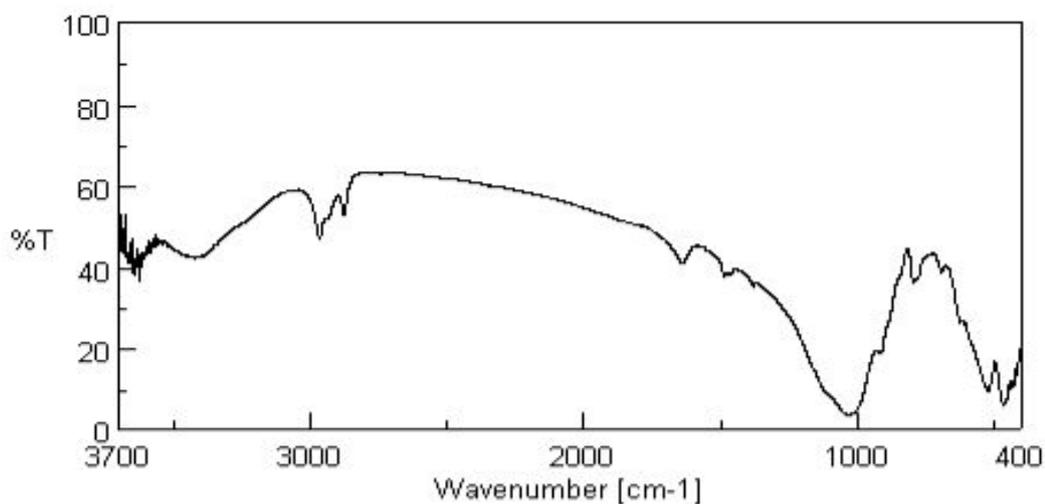


Figure IV.14: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec (S1)
(Temps de traitement 3h).

Commentaire:

Le même phénomène est observé quand la montmorillonite est traitée durant 3h.

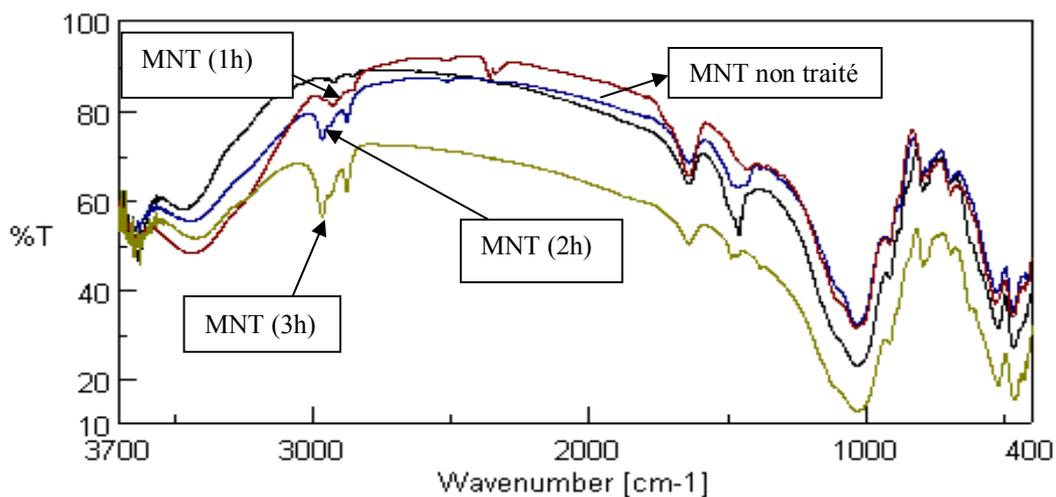


Figure IV.15: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S1
(Temps de traitement 1h, 2h, 3h).

Commentaire:

La superposition des quatre spectres précédents montre que le temps optimal d'insertion est d'une heure au lieu de trois comme rapporté dans la littérature.

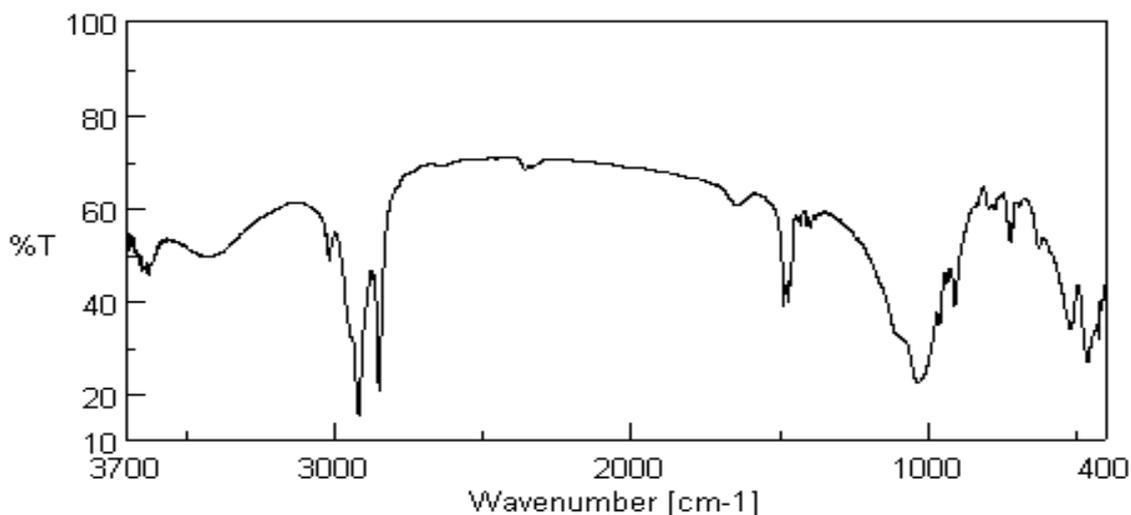
d- Traitement de la montmorillonite avec S2:

Figure IV.16: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S2
(Temps de traitement 1h).

Commentaire:

L'utilisation S2 (le bromure d'hexadecyltriméthyl ammonium) pour le traitement de la MMT augmente l'intensité du pic C-H à 2900 cm^{-1} , ceci confirme une autre fois que l'insertion d'un ammonium linéaire (S2) est plus facile qu'un ammonium ramifié (S1).

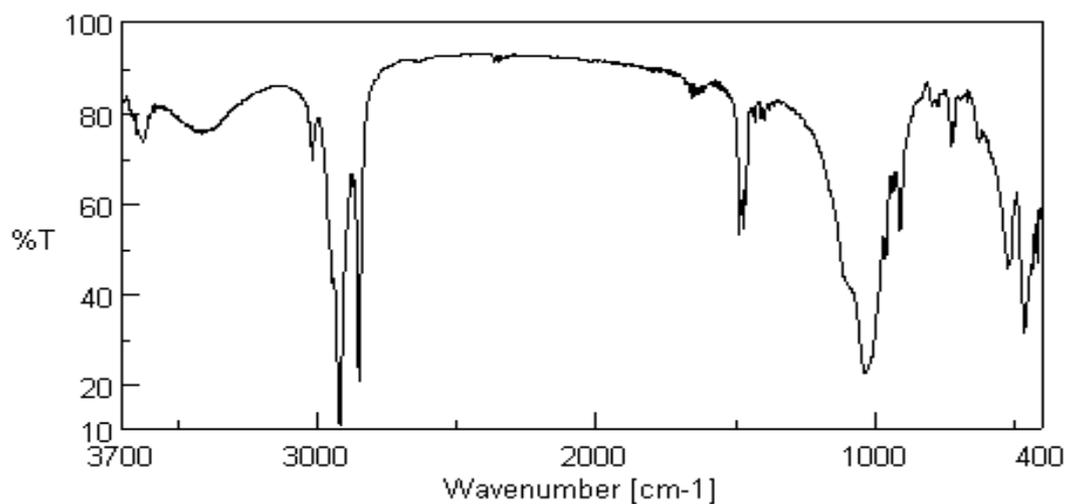


Figure IV.17: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S2
(Temps de traitement 2h).

Commentaire:

Le même phénomène est observé quand la montmorillonite est traitée durant 2h.

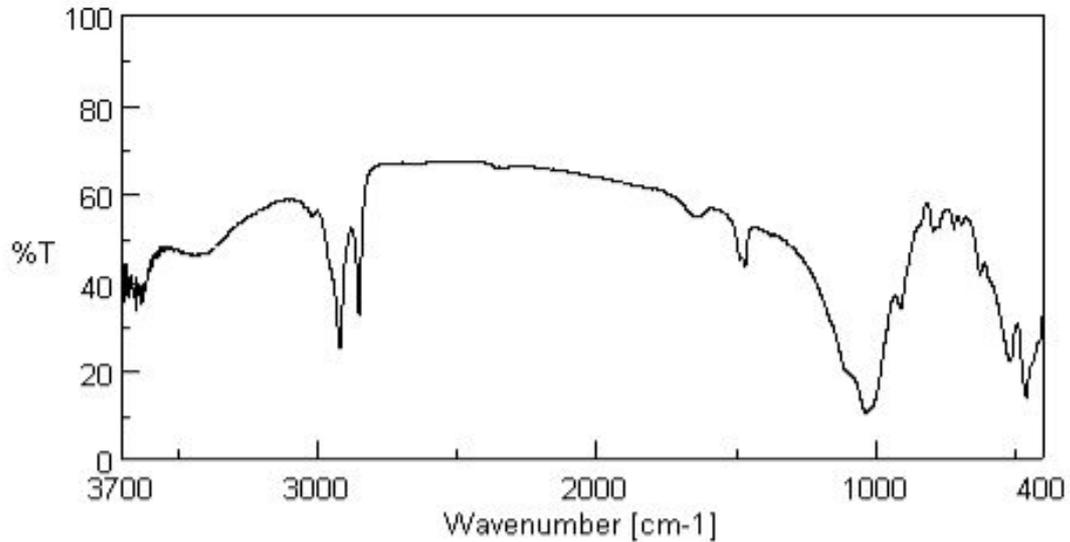


Figure IV.18: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S2 (Temps de traitement 3h).

Commentaire:

La même remarque que précédemment est faite quand le temps de traitement est de 3 heures.

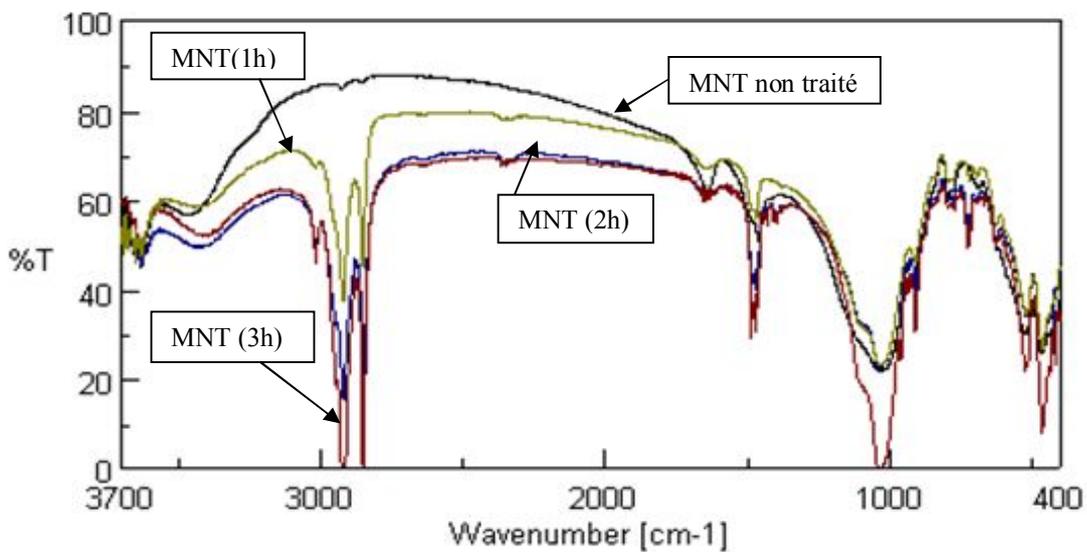


Figure IV.19: Spectre IR de la montmorillonite traitée avec S2 (Temps de traitement 1h, 2h, 3h).

Commentaire:

L'analyse de tous les spectres superposés montre dans ce cas également que le temps de traitement optimal est d'une heure.

Conclusion :

L'analyse des Figure IV.2-19 implique les conclusions suivantes:

- La confirmation dans tous les cas de l'insertion des alkylammoniums (pic à 2900 cm^{-1}).
- Le temps d'insertion optimal se situe vers 1 heure.
- L'insertion d'un alkylammonium linéaire est plus facile que celle d'un alkylammonium ramifié.

IV.1.3 Confirmation de l'ouverture des feuillets:

L'insertion d'ions alkylammoniums a permis l'élargissement des distances entre les plans des feuilles de l'argile, ceci a été confirmé par diffractométrie RX.

L'étude a été réalisée sur deux types d'argile ; la montmorillonite et la beidellite que nous avons traitées par deux ammoniums à longueur de chaîne alkyle différentes.

(La bromure de trialkyl hexadécyl ammonium et le bromure de tétrabutyl ammonium). Les figures IV.20-24 illustrent les résultats obtenus.

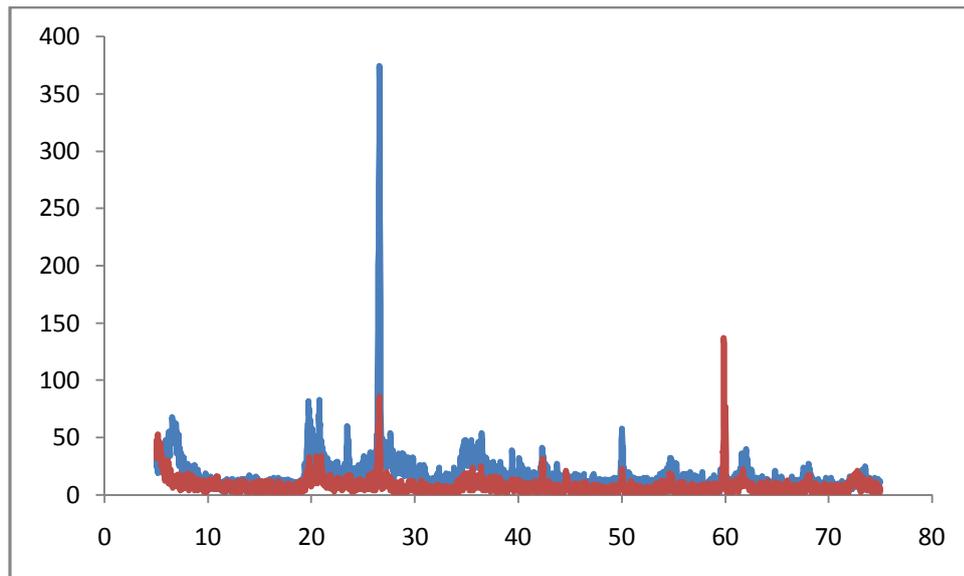


Figure IV.20: Spectre RX de la montmorillonite non traitée et avec (S1).

La figure IV.20 illustre un spectre RX de la MMT non traitée et traitée avec des tétrabutyl ammoniums ions, nous remarquons un changement dans le profil du spectre de l'argile, nous avons étudié la bande basale d_{001} caractéristique vers 6.5° .

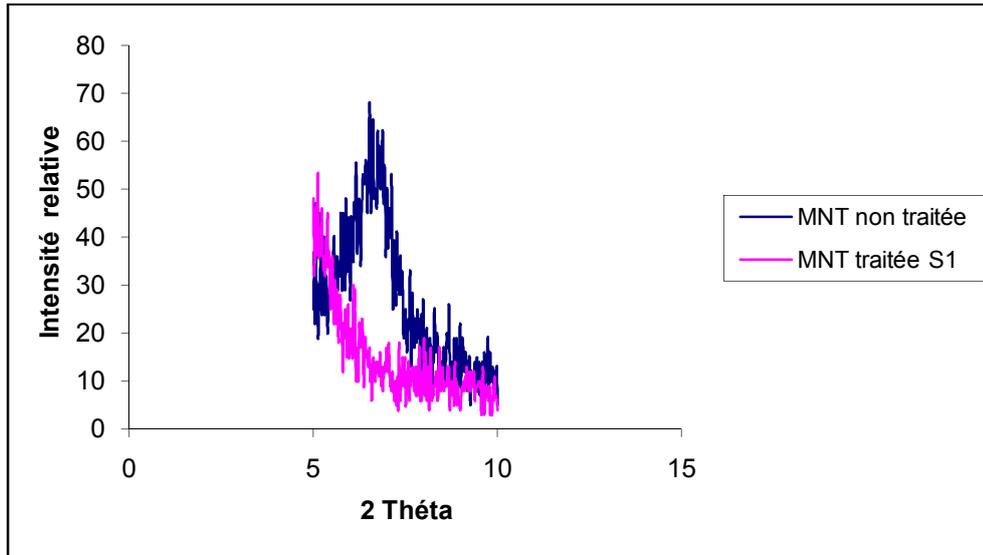


Figure IV.21: Evolution de la bande d_{001} de la montmorillonite traitée avec (S1).

Nous remarquons que la bande d_{001} de la MMT s'éteint après le traitement et se déplace vers la gauche; preuve de l'écartement des feuillets de l'argile.

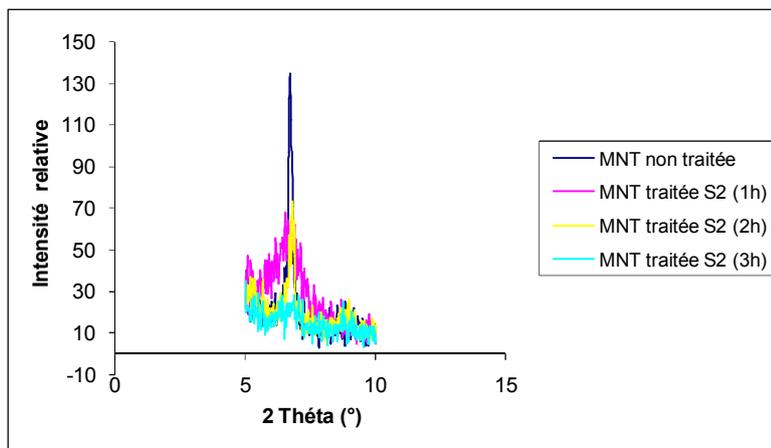


Figure IV.22: Evolution de la bande d_{001} de la montmorillonite traitée avec (S2) à différents temps.

Le traitement de l'argile par le S2 à différents temps montre une extinction progressive de la bande d_{001} , c'est-à-dire que plus le temps du traitement augmente et plus les plans de l'argile ne s'écartent.

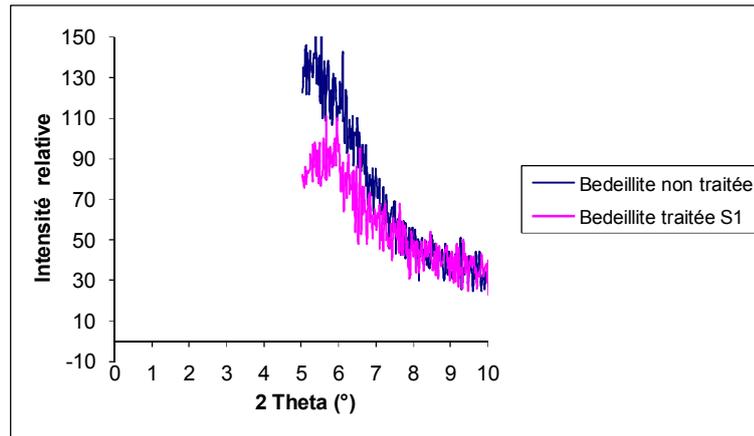


Figure IV.23: Evolution de la bande d_{001} de la beidellite traitée avec le (S1).

Dans le cas de la beidellite, les résultats sont moins nettes, nous remarquons néanmoins une diminution de l'intensité de la bande caractéristique (commencement de l'écartement).

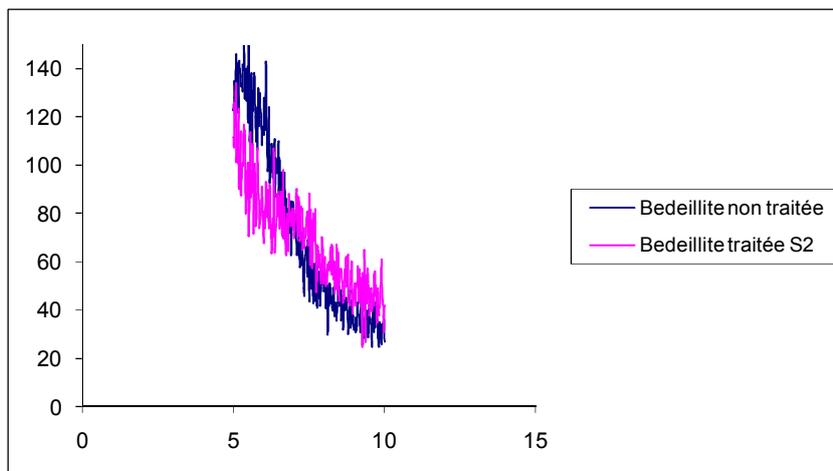


Figure IV.24: Evolution de la bande d_{001} de la beidellite traitée avec (S2).

La même remarque est faite dans le cas d'un traitement de la beidellite par S2.

En conclusion nous pouvons affirmer qu'avec la montmorillonite, nous obtenons les meilleurs résultats, cependant une étude complémentaire des spectres RX dans le domaine des petits angles s'avère nécessaire pour évaluer si les plans de l'argile ont été exfoliés ou non (disparition totale de la bande d_{001}).

IV.2 ETUDE CINETIQUE DE SYSTEMES ACRYLATE ET EPOXYDE:

Les matériaux ont été synthétisés par polymérisation photo-induite et par voie solaire.

IV.2.1 polymérisation photo-induite:

IV.2.1.1 Photopolymérisation de système acrylate:

La photopolymérisation de système acrylate a été suivie par spectroscopie FTIR en étudiant le pic à 810 cm^{-1} caractéristique de la double liaison acrylate.

Les figures suivantes illustrent les résultats obtenus, ces figures montrent la décroissance du taux de la fonction acrylate avec le temps d'irradiation.

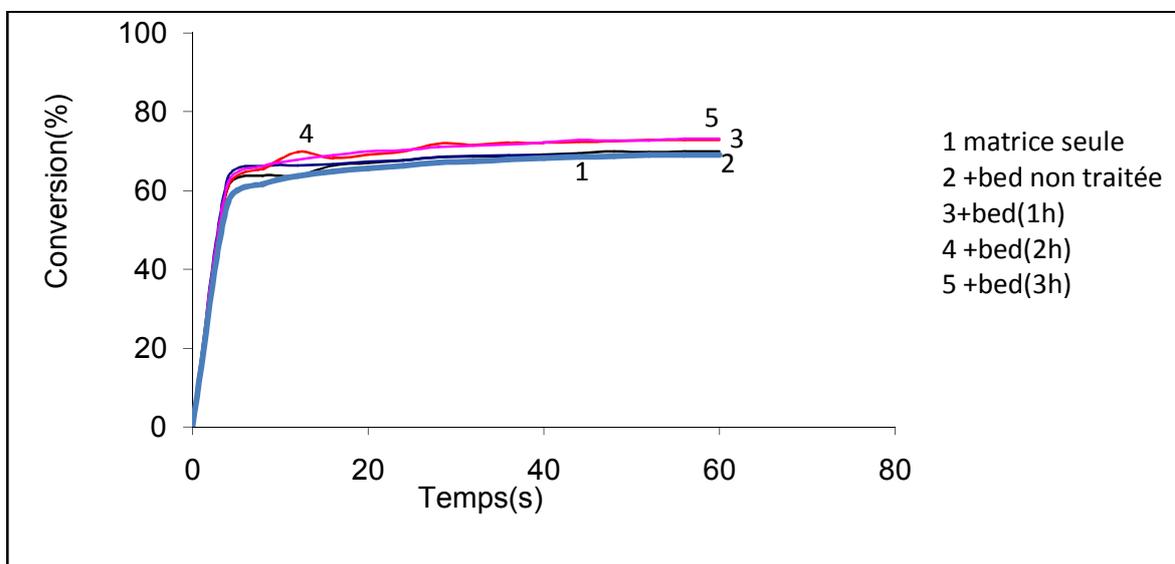


Figure IV.25: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/bed à 1% en masse traité avec S1.

Commentaire:

Le changement de l'ammine quaternaire, n'apporte aucune modification sur la photopolymérisation.

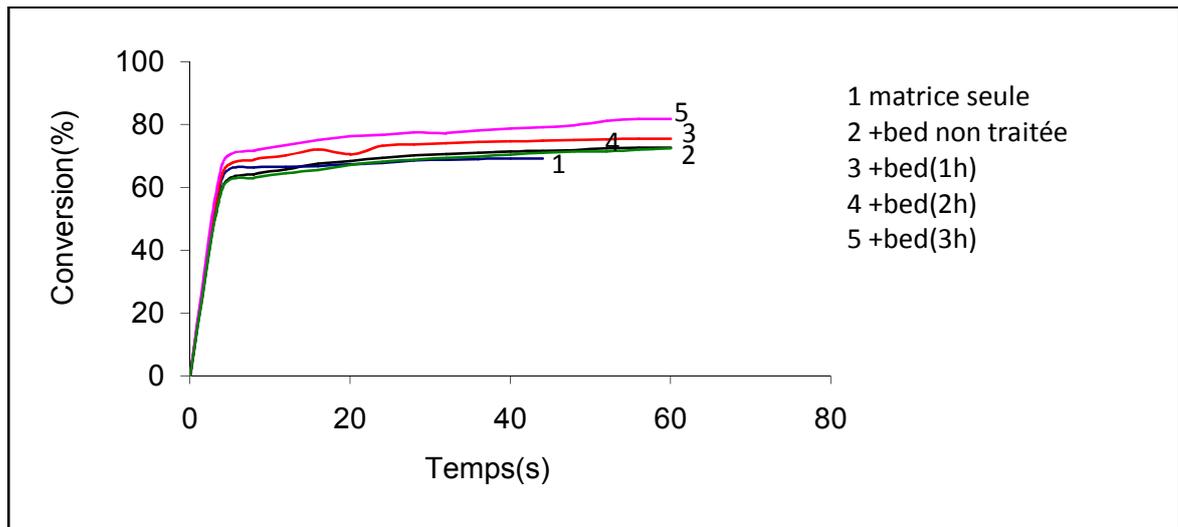


Figure IV.26: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/bed à 3% en masse traité avec S1.

Commentaire:

La même remarque est faite quand la beidellite non traitée et traitée est introduite à 3% en masse.

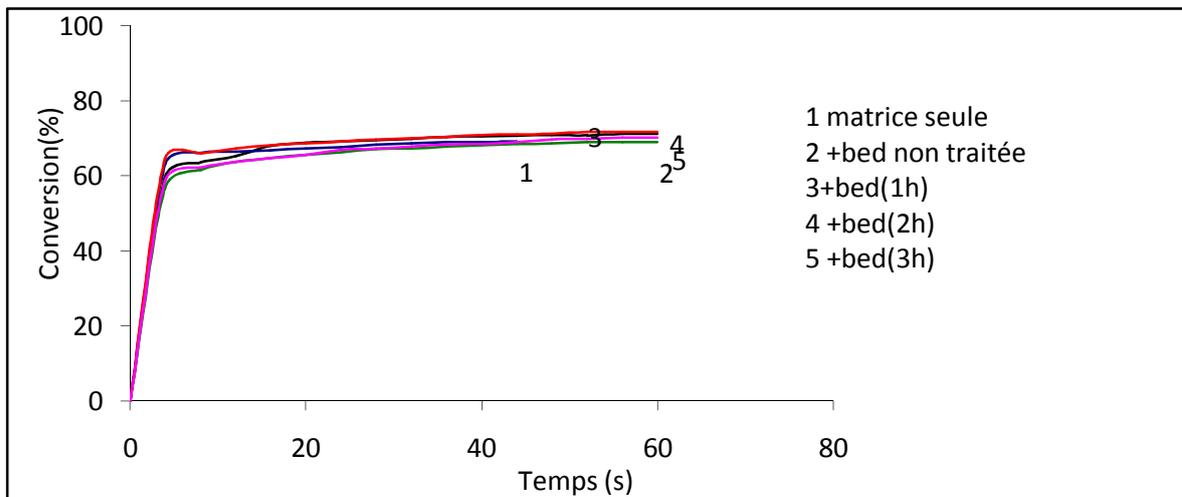


Figure IV.27: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/bed à 1% en masse traitée avec S2.

Commentaire:

L'utilisation d'un autre renfort, en l'occurrence la beidellite à l'état non traitée et traitée à l'hexadécyltriméthylammonium, n'effectue guère la cinétique de photopolymérisation.

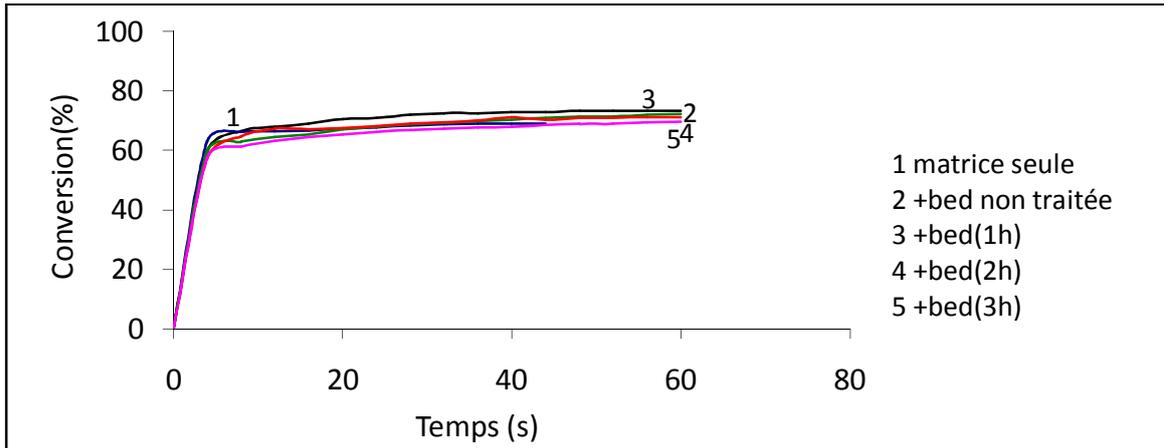


Figure IV.28: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/bed à 3% en masse traitée avec S2.

Commentaire:

L'augmentation de la concentration du renfort n'apporte pas de modification sur le profil de la cinétique.

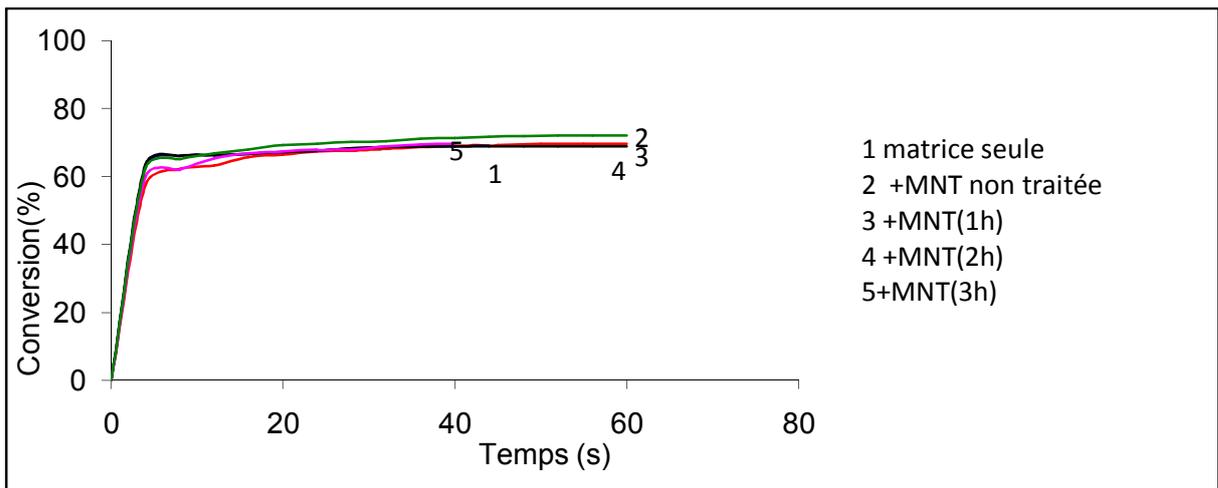


Figure IV.29: Cinétique de la photopolymérisation d'un système acrylate/MNT à 1% en masse traité avec S1.

Commentaire:

L'addition du renfort, traité cette fois-ci au tétrabutylammonium; à 1% en masse ne semble pas également ralentir la photopolymérisation.

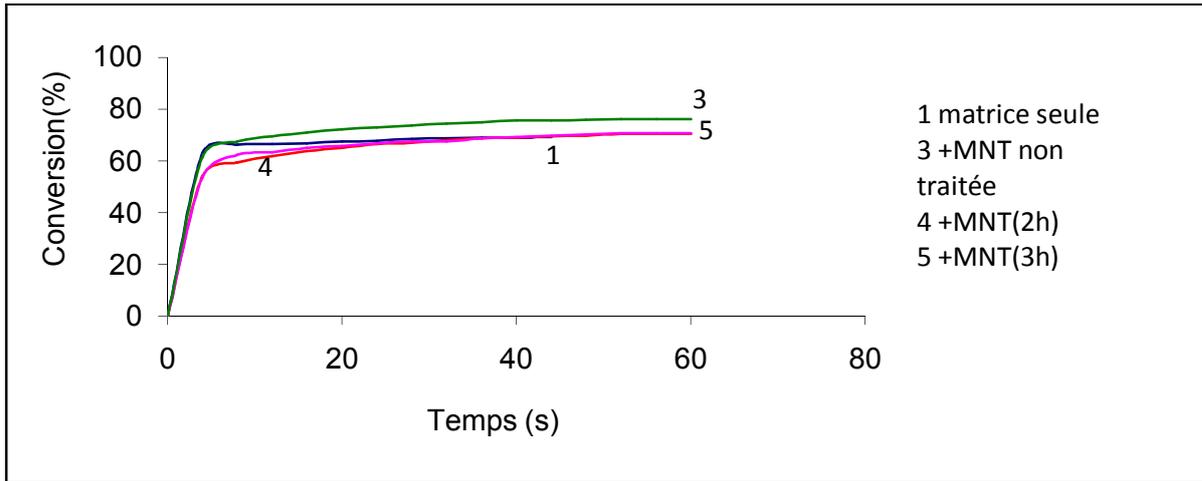


Figure IV.30: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/MNT à 3% en masse traité avec S1.

Commentaire:

Le même phénomène est observé dans le cas de l'ajout de renfort à 3% en masse.

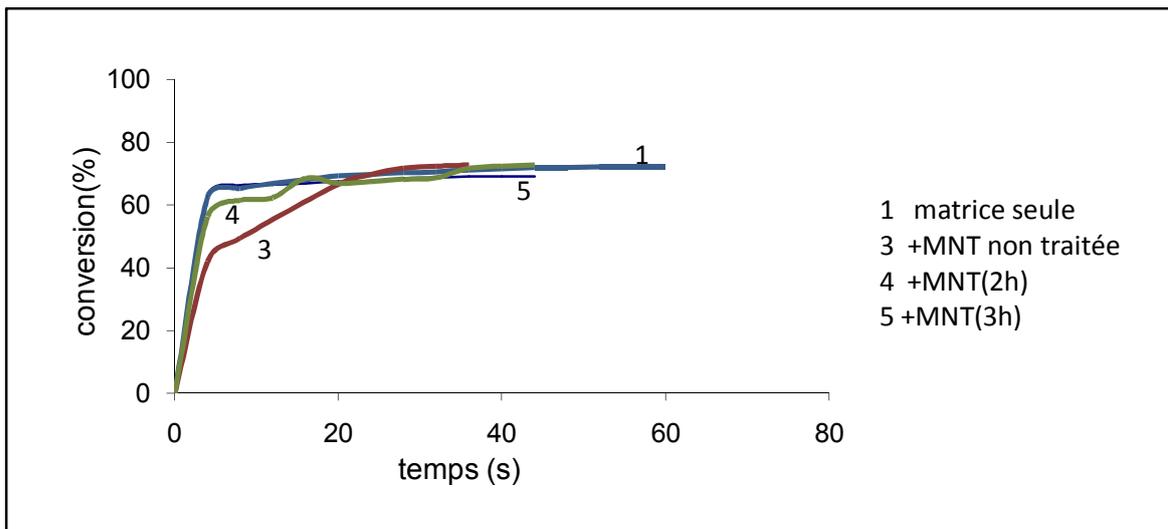


Figure IV.31: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/MNT à 1% en masse traité avec S2.

Commentaire:

La photopolymérisation n'est pas affectée par l'addition de renfort (à 1% en masse) traité et non traité à l'hexadecyltriméthylammonium à différents temps.

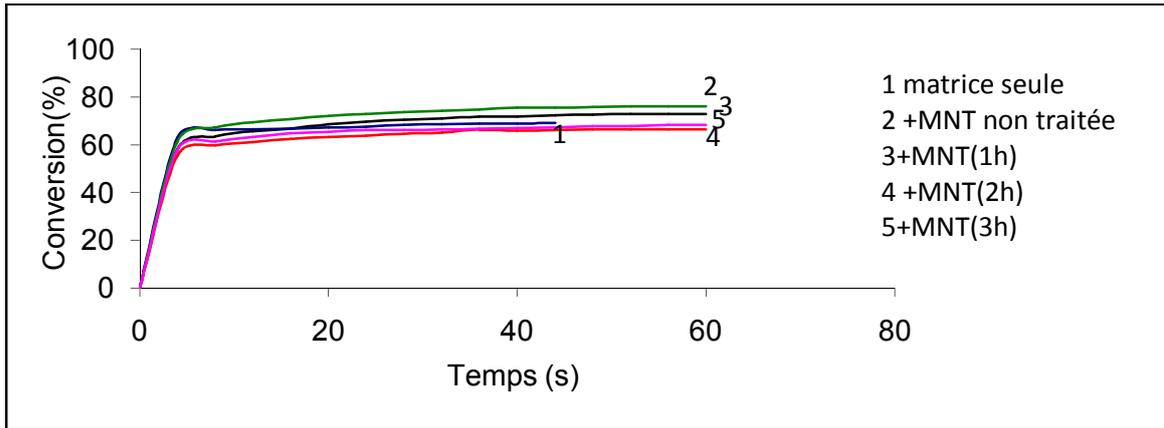


Figure IV.32: Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/MNT à 3% en masse traité avec S2.

Commentaire:

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration du renfort influe peu sur le profil de la cinétique de photopolymérisation.

Conclusion

Les cinétiques de photopolymérisation du système acrylate ne sont pas altérés par:

- la nature de l'argile incorporée (montmorillonite ou beidellite).
- l'amine quaternaire utilisée (S1 ou S2).
- la concentration de l'argile (1 ou 3% en masse).

Nous pouvons donc conclure que la matrice seule; la microcomposite et les nanocomposites correspondants possédant le même profil de polymérisation.

IV.2.1.2 Photopolymérisation de système époxyde:

La photopolymérisation de système époxyde a été suivi par spectroscopie FTIR, l'avancement de la réaction a été évalué par la décroissance du pic à 780 cm^{-1} caractéristique de la fonction époxyde.

Les figures suivantes illustrent les résultats obtenus.

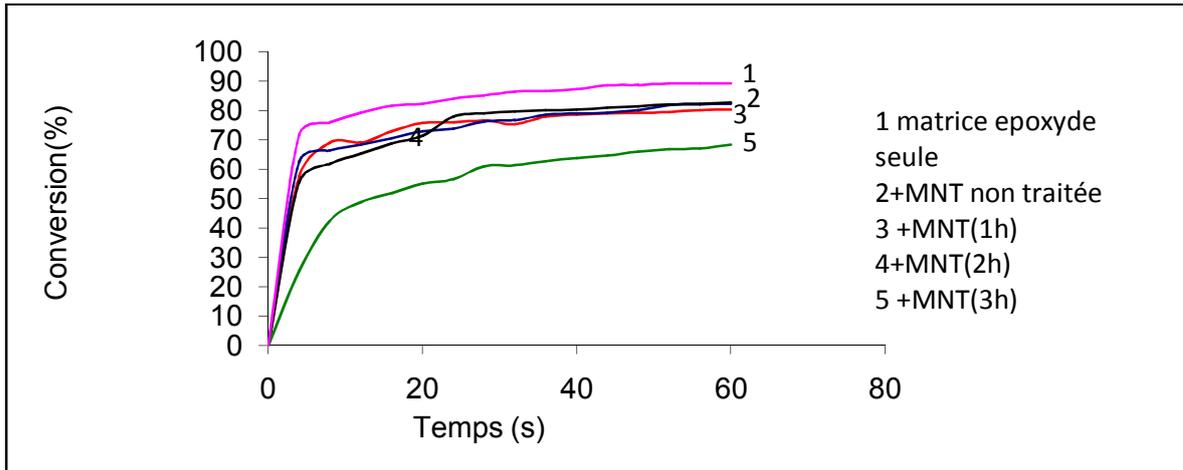


Figure IV.33: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/MNT à 1% en masse traité avec S1.

Commentaire:

L'incorporation de l'argile dans la résine époxyde ralentit la photopolymérisation, nous pensons qu'une partie des protons photo-générés par l'amorceur est neutralisé par les charges négatives superficielles de l'argile. Ce phénomène est observé dans le cas de l'argile traitée et non traitée.

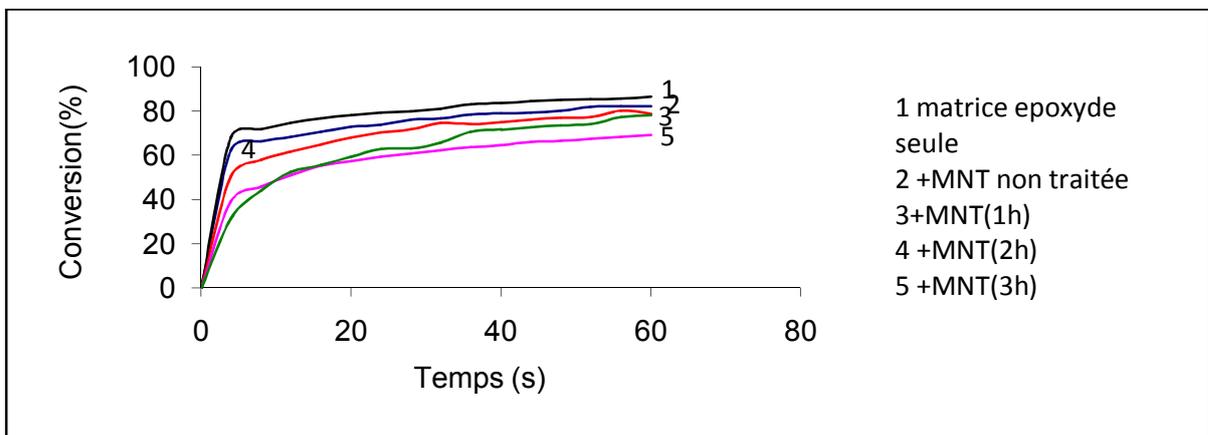


Figure IV.34: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/MNT à 3% en masse traité avec S1.

Commentaire:

La même remarque est faite quand la MNT non traitée et traitée est induite à 3% en masse.

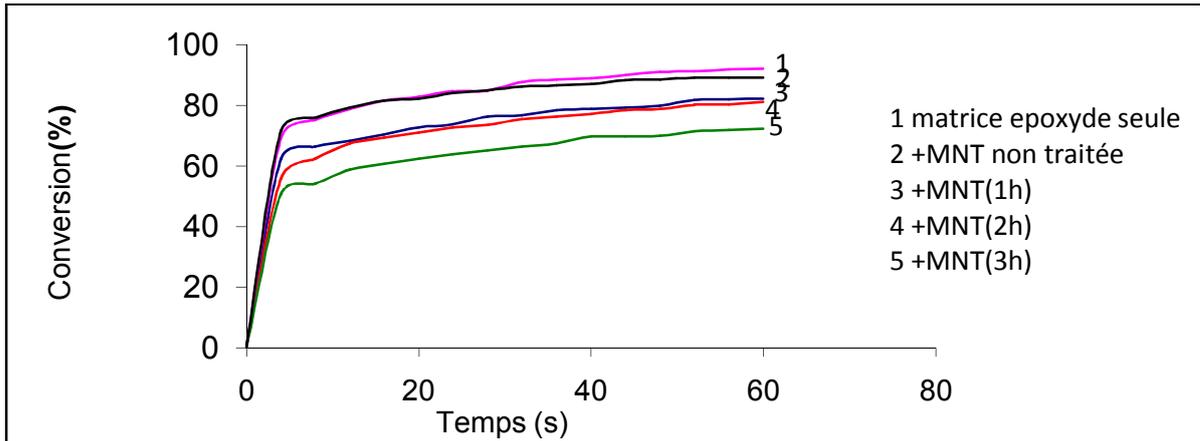


Figure IV.35: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/MNT à 1% en masse traité avec S2.

Commentaire:

Le même phénomène de ralentissement de la photopolymérisation est constaté dans le cas de l'incorporation dans le système époxyde d'une argile traitée par S2 (1% en masse).

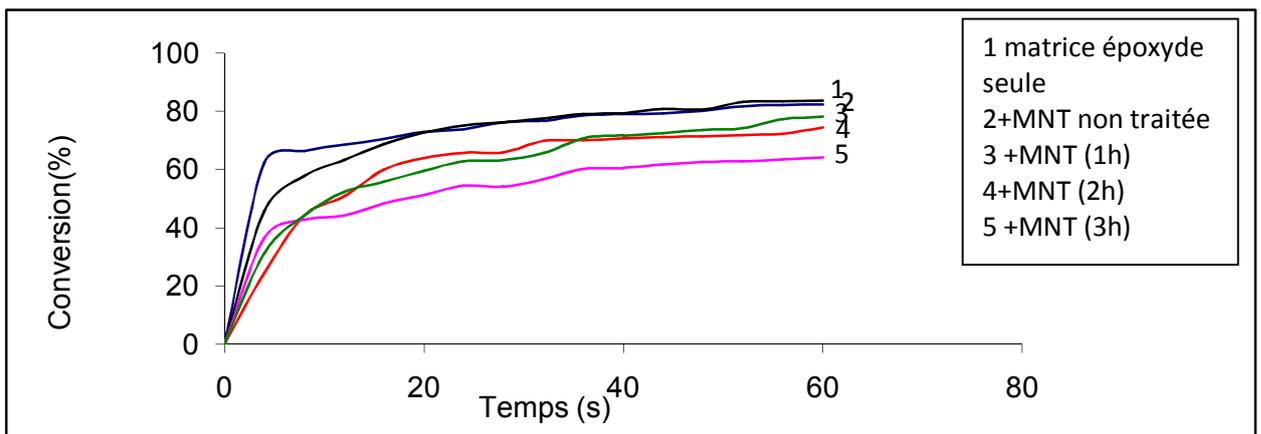


Figure IV.36: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/MNT à 3% en masse traité avec S2.

Commentaire:

La même remarque que précédemment est faite quand nous augmentons la concentration du renfort traité par S2 (3% en masse).

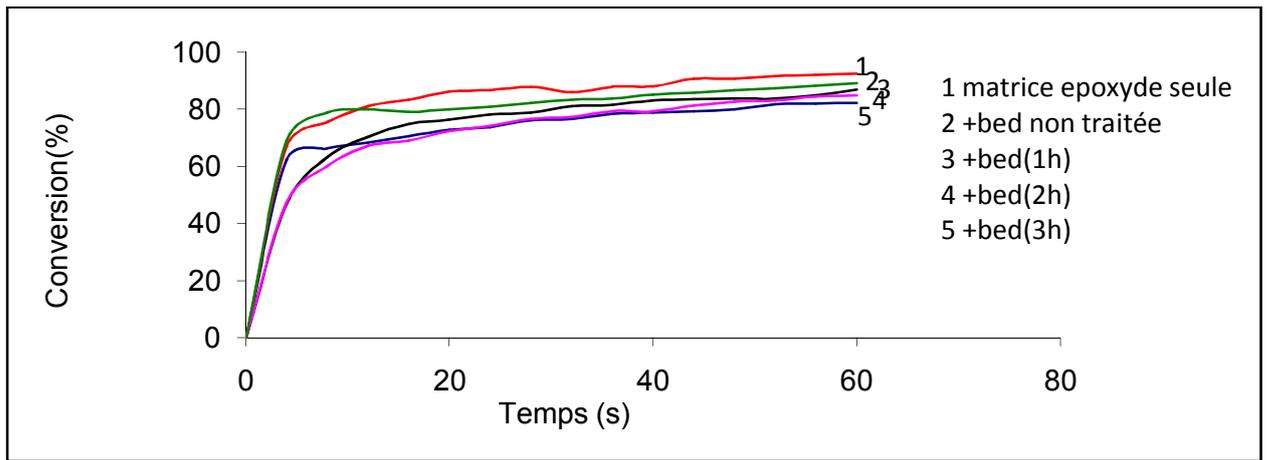


Figure IV.37: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/bed à 1% en masse traité avec S1.

Commentaire:

Le ralentissement de la photopolymérisation est également observé quand nous changeons de renfort.

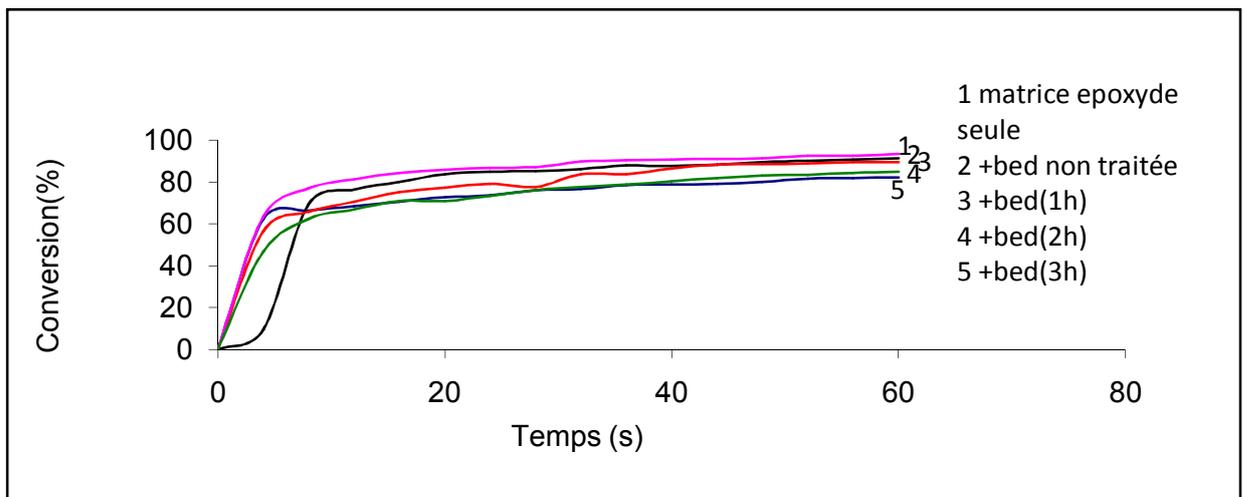


Figure IV.38: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/bed à 3% en masse traité avec S1.

Commentaire:

La photopolymérisation est affectée par l'addition de renfort (à 3% en masse) traité et non traité à l'hexadécyltriméthylammonium à différents temps.

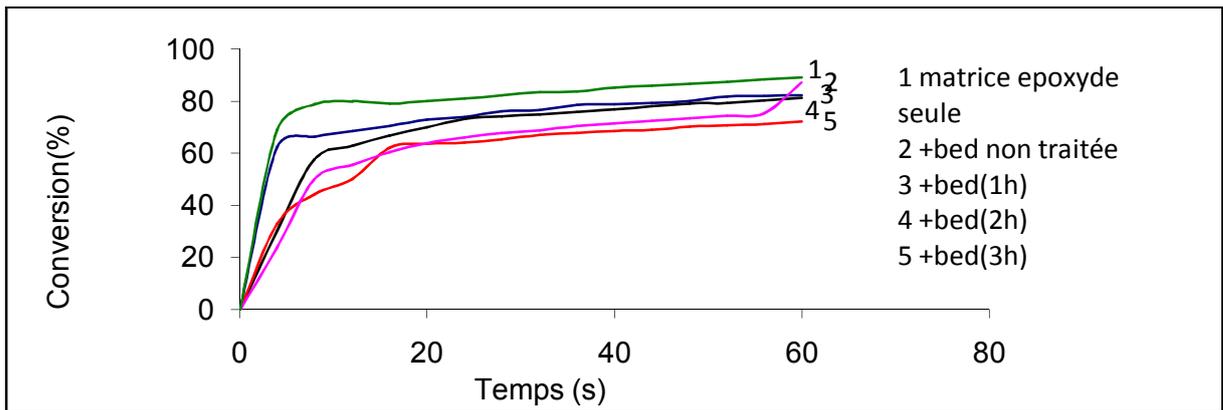


Figure IV.39: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/bed à 1% en masse traité avec S2.

Commentaire:

Le même phénomène est observé dans le cas de l'ajout de renfort traité par S2 à 1% en masse.

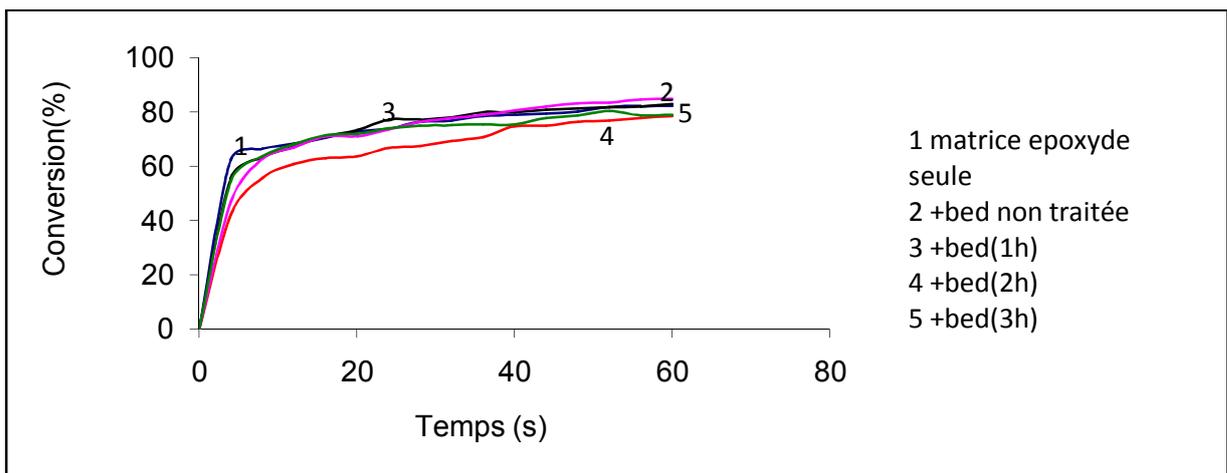


Figure IV.40: Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/bed à 3% en masse traité avec S2.

Commentaire:

Même remarque que précédemment.

Conclusion

Les cinétiques de photopolymérisation du système époxyde sont altérées par:

- La nature de l'argile incorporée (montmorillonite ou beidellite) car une partie des protons photo-générés par l'amorceur est neutralisé par les charges négatives dispersés sur la surface de l'argile.

- La nature de l'amine quaternaire utilisée (S1 ou S2).

IV.2.2 Polymérisation par voie solaire:

IV.2.2.1 Polymérisation solaire de système acrylate:

La polymérisation solaire de système acrylate a été suivie par spectroscopie infra-rouge (pic à 810 cm^{-1} caractéristique de la fonction acrylate). Les cinétiques de polymérisation (mesure de la variation du taux de conversion de la fonction acrylate en fonction du temps) sont rapportées dans les figures IV.41-48.

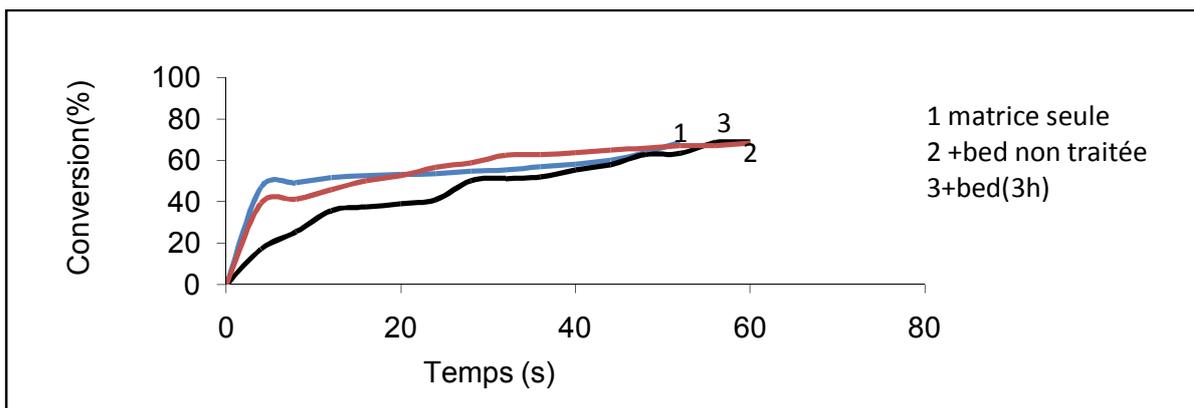


Figure IV.41: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/bed à 3% en masse traité avec S1.

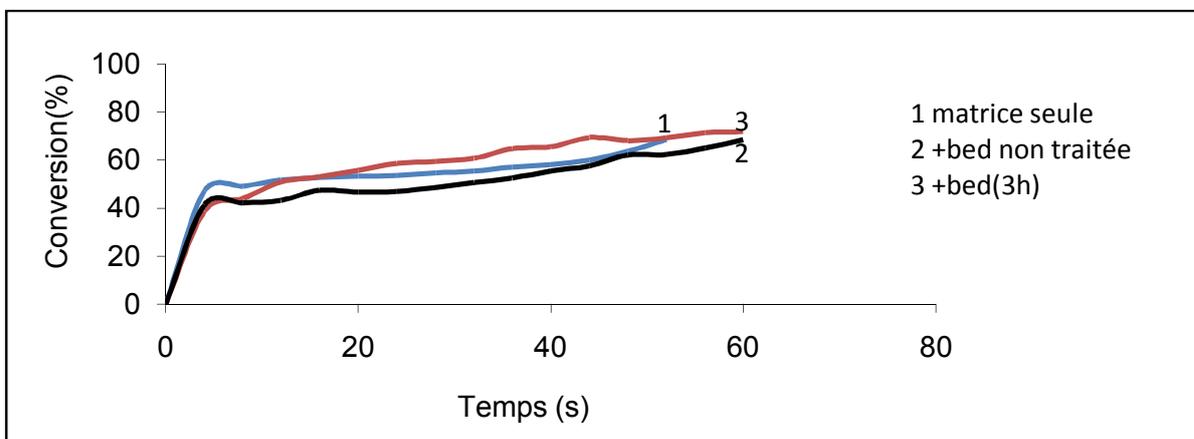


Figure IV.42: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/bed à 3% en masse traité avec S1.

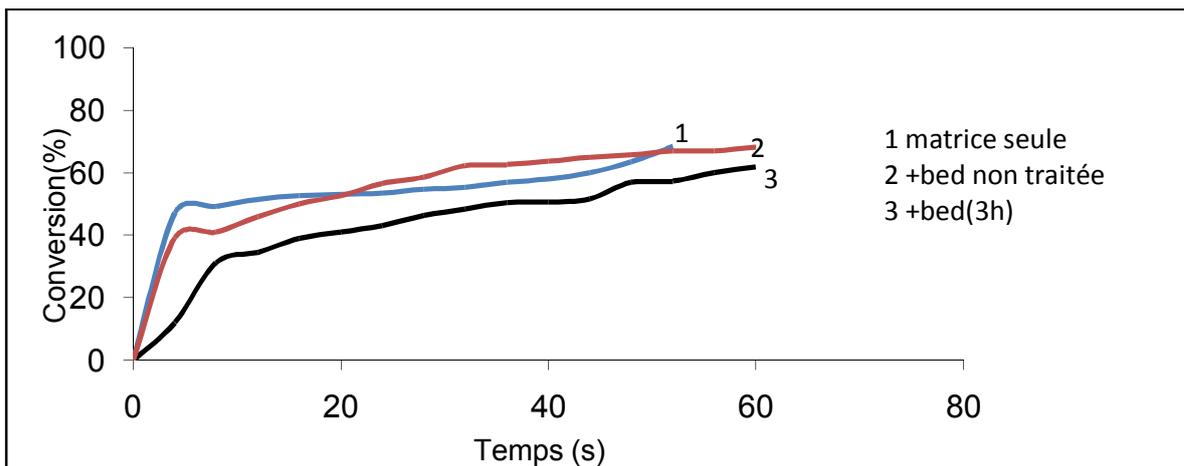


Figure IV.43: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/bed à 1% en masse traité avec S2.

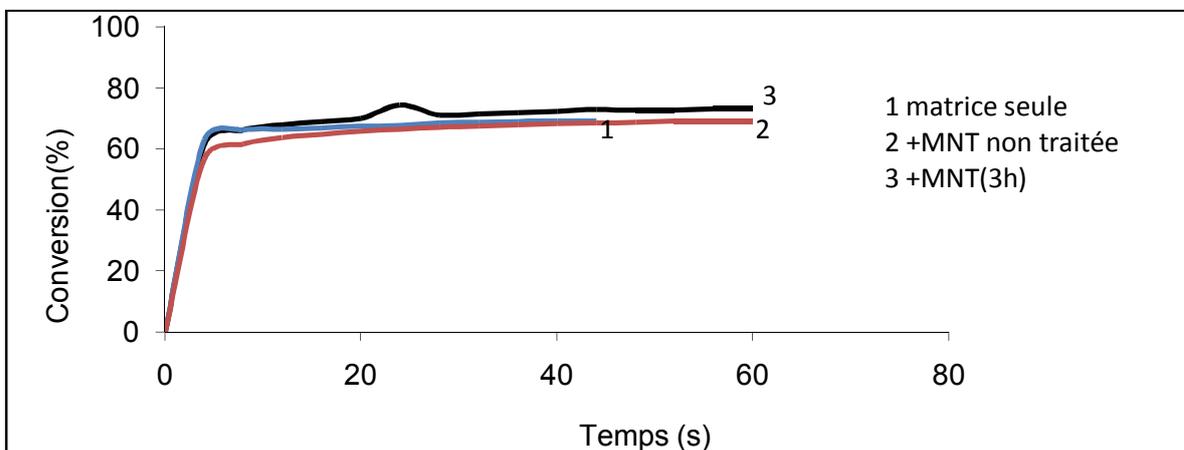


Figure IV.44: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/bed à 1% en masse traité avec S1.

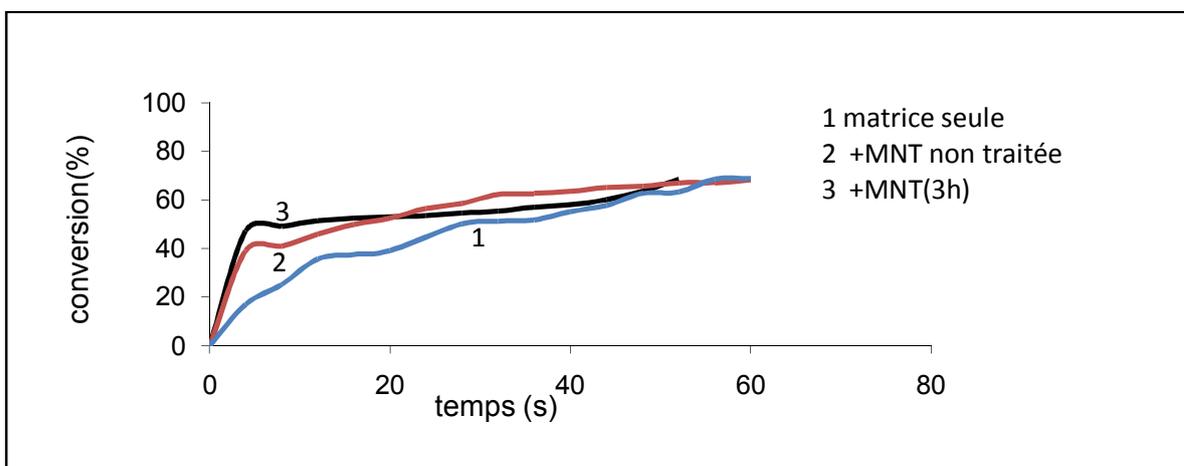


Figure IV.45: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/MNT à 3% en masse traité avec S2.

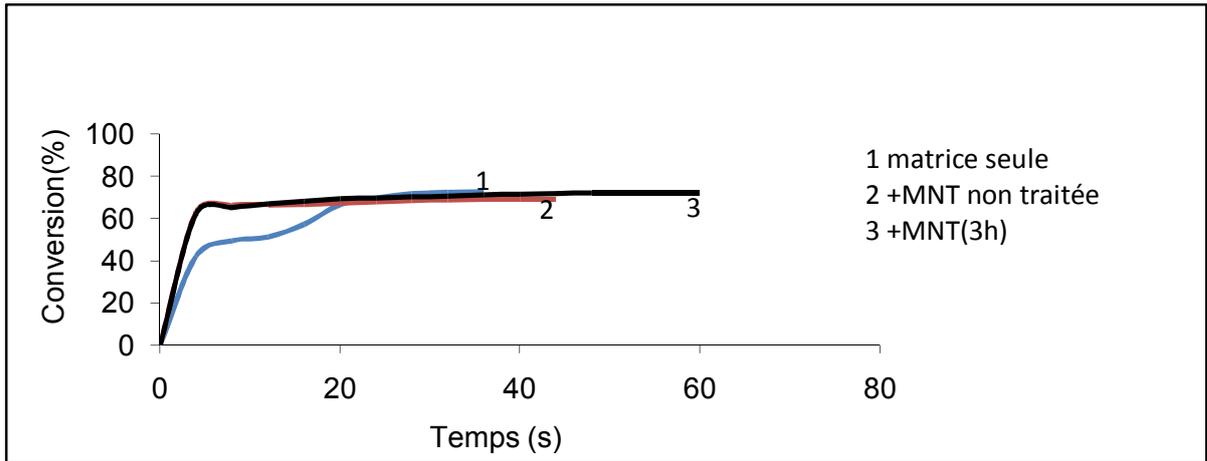


Figure IV.46: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/MNT à 1% en masse traité avec S2.

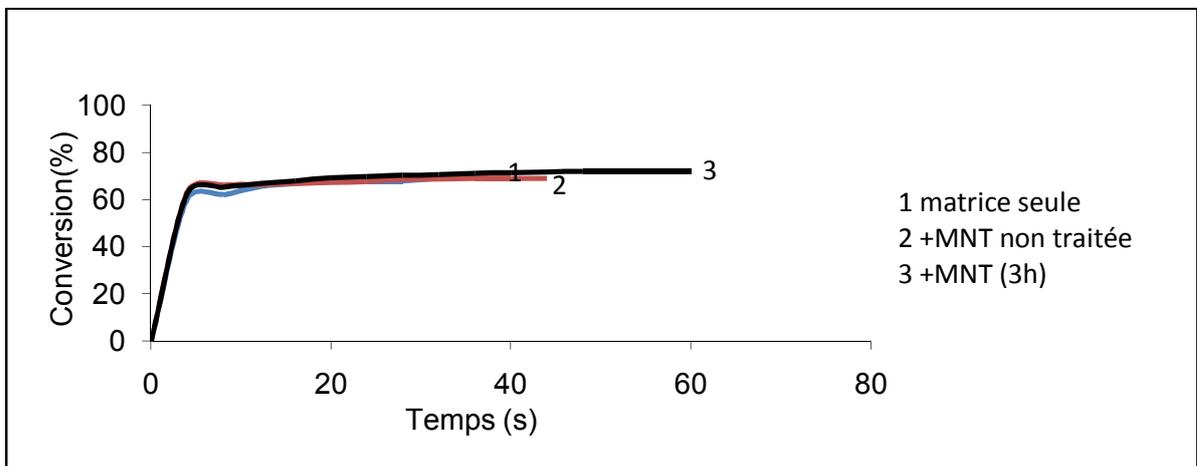


Figure IV.47: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/ MNT à 1% en masse traité avec S1.

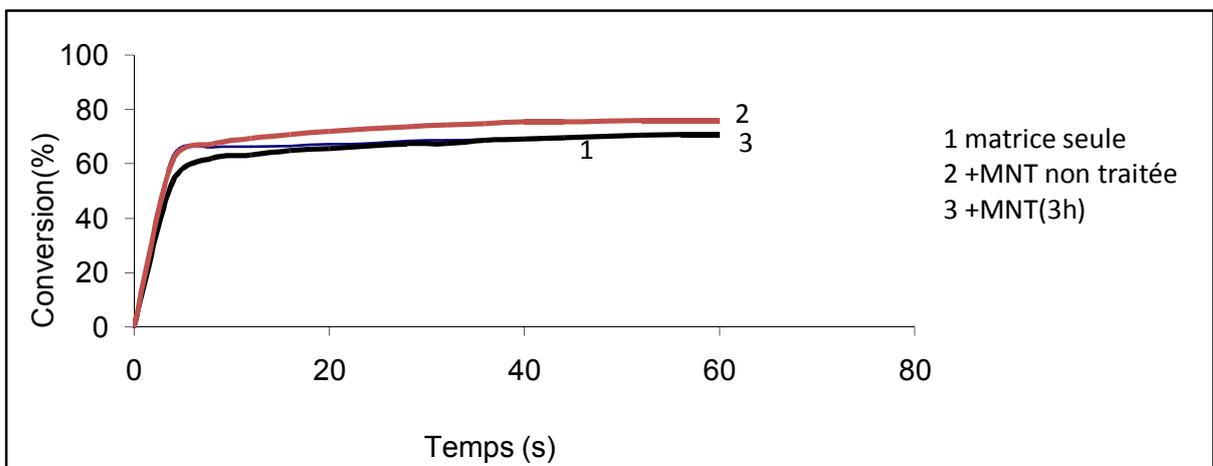


Figure IV.48: Cinétique de polymérisation solaire d'un système acrylate/MNT à 3% en masse traité avec S1.

Conclusion

L'utilisation du soleil comme source de polymérisation donne des résultats encourageants même si nous observons des irrégularités dans l'avancement de la réaction; en effet l'évaluation de l'avancement de la réaction de polymérisation par voie solaire est délicate et dépend de plusieurs facteurs:

- Moment d'exposition (matin, après midi).
- La position de l'échantillon (angle d'exposition).
- Le taux d'humidité.
- La saison.

IV.2.2.2 Polymérisation solaire d'un système époxyde:

La polymérisation solaire de système époxyde a été étudiée par spectroscopie FTIR en suivant la décroissance de la bande d'absorption de la fonction époxyde à 780 cm^{-1} .

Les figures IV.49-56 illustrent les résultats obtenus.

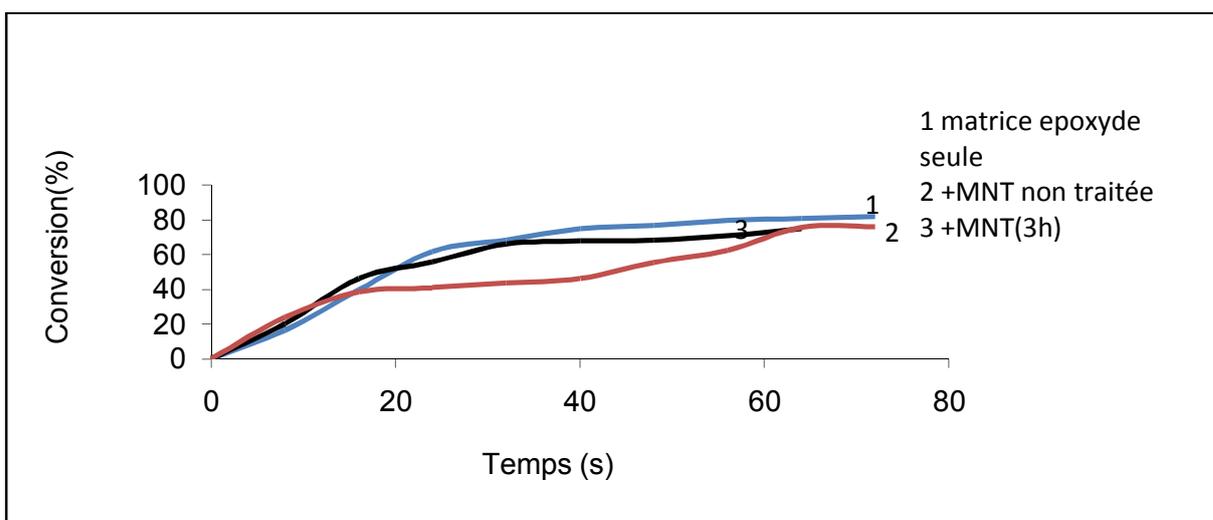


Figure IV.49: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/MNT à 3% en masse traité avec S2.

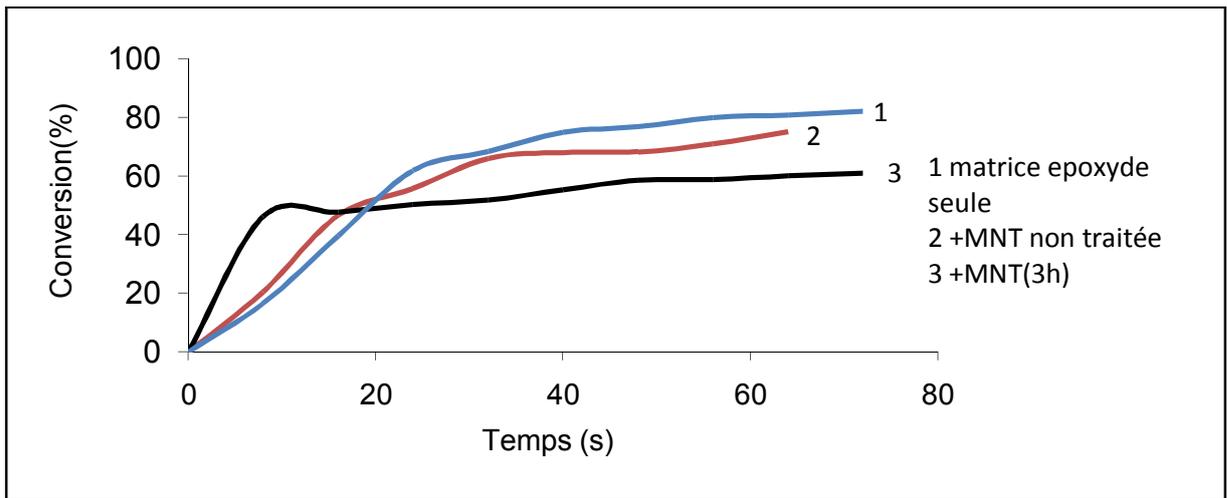


Figure IV.50: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/MNT à 3% en masse traité avec S1.

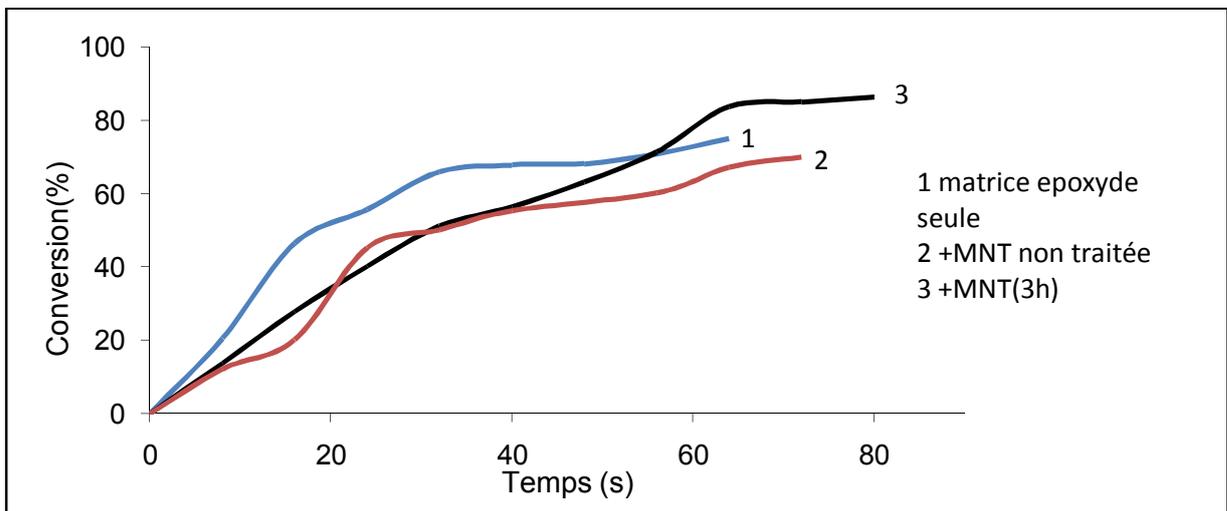


Figure IV.51: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/MNT à 1% en masse traité avec S1.

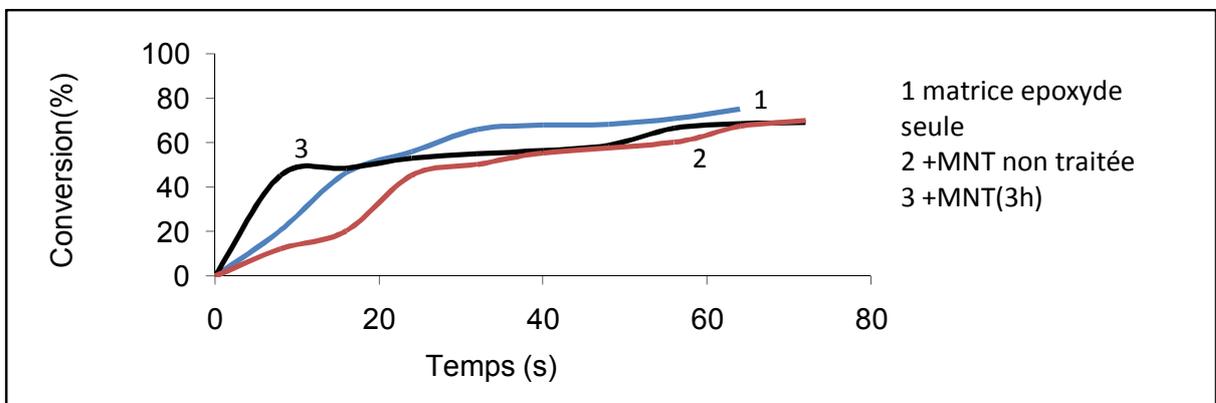


Figure IV.52: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/MNT à 1% en masse traité avec S2.

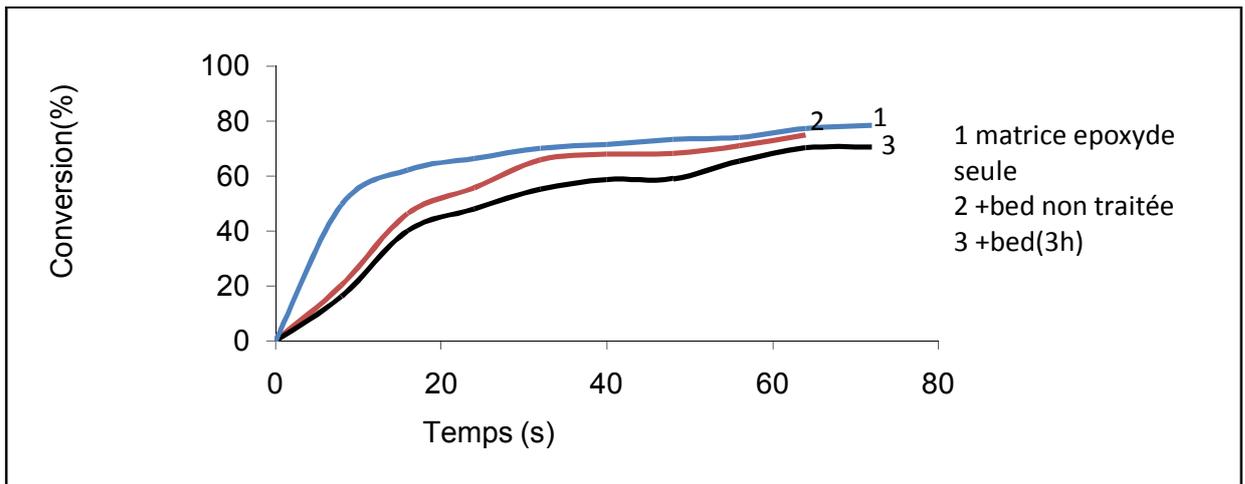


Figure IV.53: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/bed à 1% en masse traité avec S1.

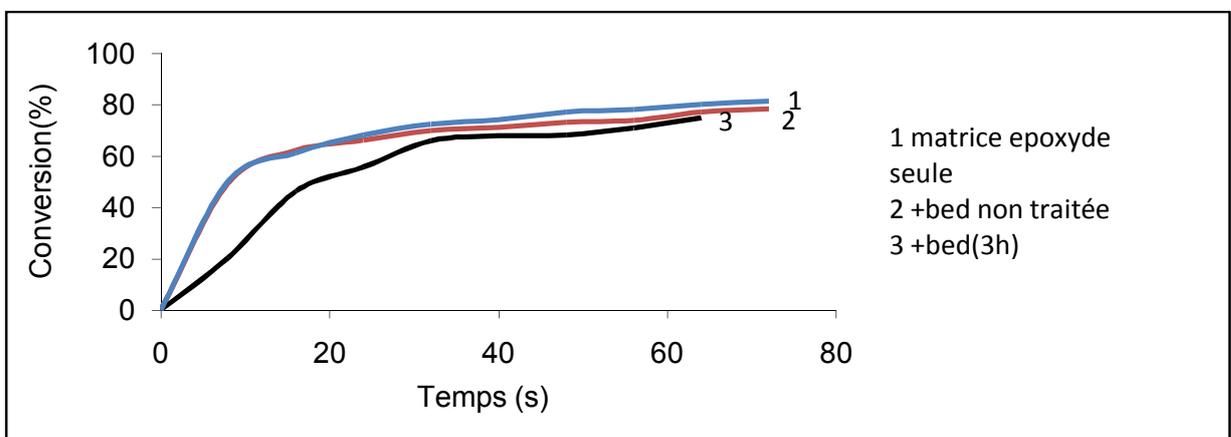


Figure IV.54: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/bed à 1% en masse traité avec S2.

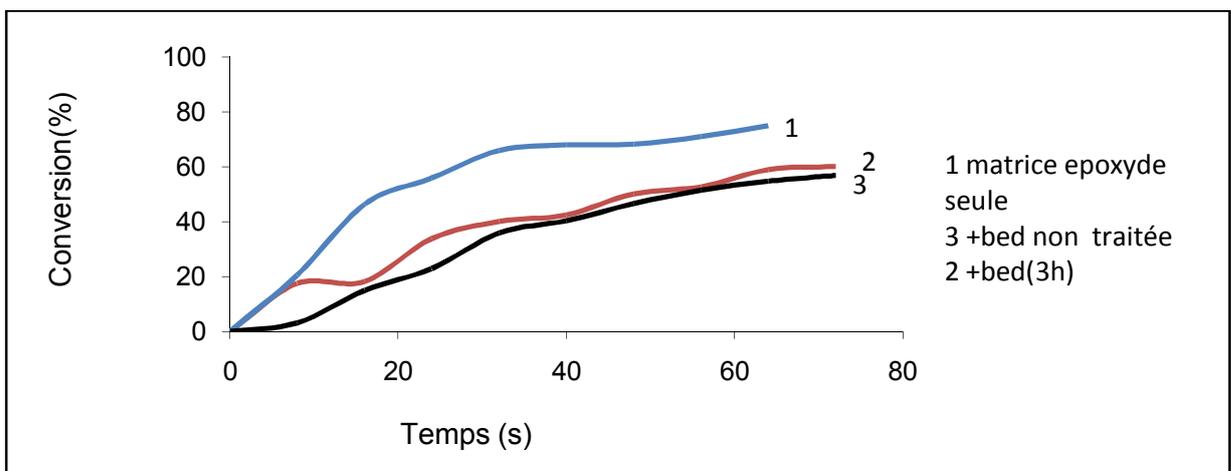


Figure IV.55: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/bed à 3% en masse traité avec S1.

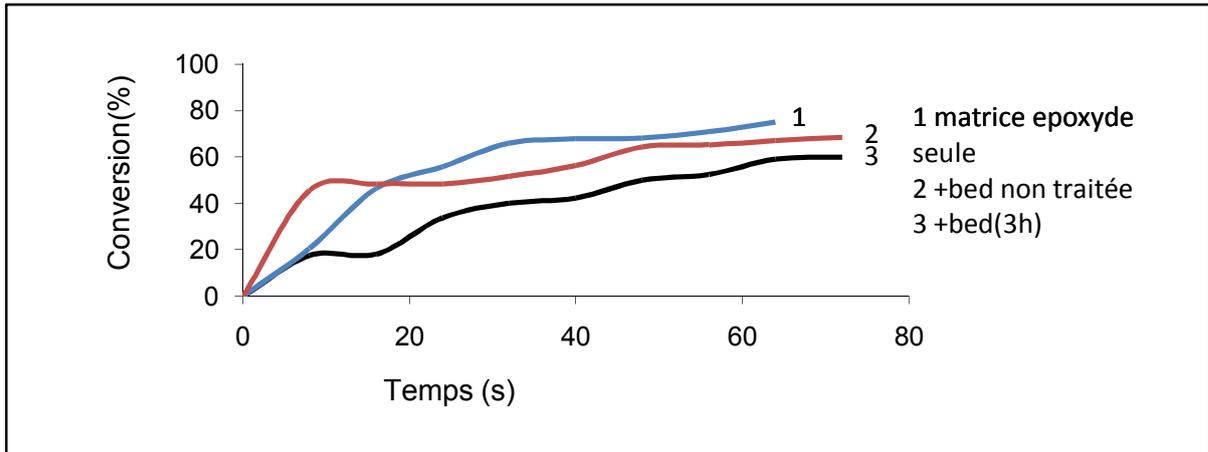


Figure IV.56: Cinétique de polymérisation solaire d'un système époxyde/bed à 3% en masse traité avec S2.

Conclusion

Nous remarquons dans ce cas aussi des irrégularités dans l'avancement de la réaction pour les mêmes raisons que nous avons développées plus haut.

Par ailleurs nous constatons que la vitesse de polymérisation solaire et le taux de conversion de nos systèmes époxydes diminuent toujours quand nous incorporons le renfort traité ou non traité, ceci revient au fait qu'une partie de photons solaires est neutralisée par les charges négatives dispersées à la surface de l'argile. Ce résultat confirme celui trouvé en photopolymérisation avec les mêmes systèmes époxydes.

IV.3 RESISTANCE AUX SOLVANTS DE MATERIAUX POLYACRYLATE ET POLYEPOXYDE RENFORCES :

Une fois nos matériaux synthétisés, nous nous sommes intéressés à évaluer leurs comportements vis-à-vis des solvants.

Notre choix s'est porté sur trois solvants:

- Un solvant aprotique polaire: le chloroforme (CHCl_3).
- Un solvant portique polaire: l'éthanol (EtOH).
- Un solvant apolaire: le n-hexane (C_6H_{14}).

La résistance aux solvants est quantifiée en mesurant la masse de nos échantillons avant et après leur séjour dans un solvant à différents temps.

IV.3.1 Résistance aux solvants d'un composite à matrice polyacrylate:

L'effet des 3 solvants sur nos matériaux est illustré dans les figures suivantes:

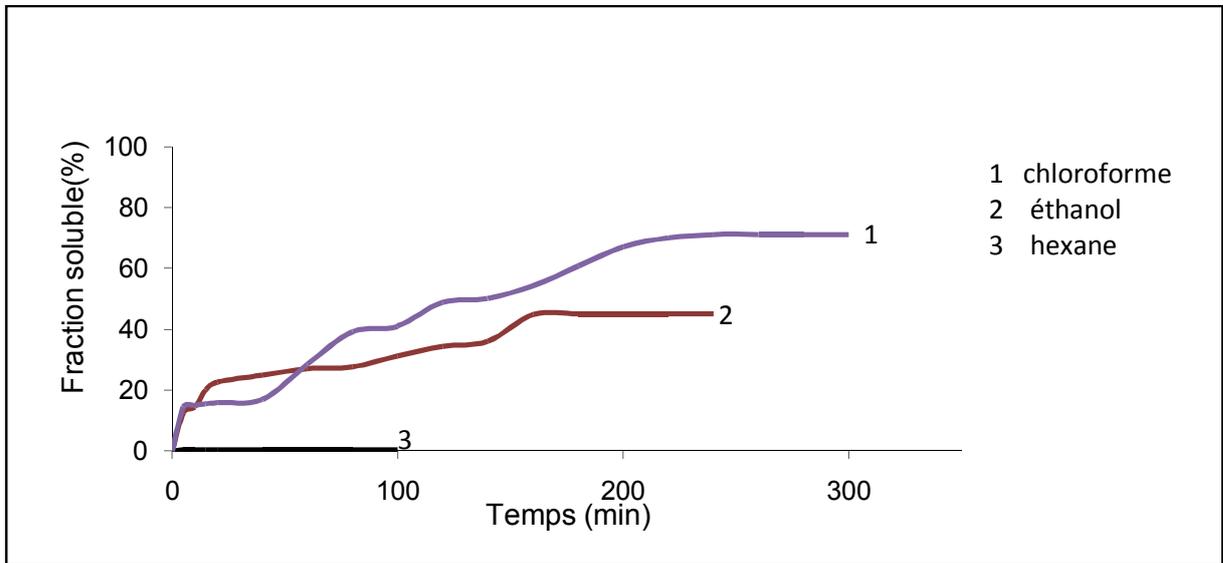


Figure IV.49: Dégradation chimique d'un polyacrylate seul.

Commentaire:

Le polyacrylate seul (sans renfort) est plus soluble dans un solvant aprotique polaire (CHCl_3) et est inerte vis-à-vis du n-hexane.

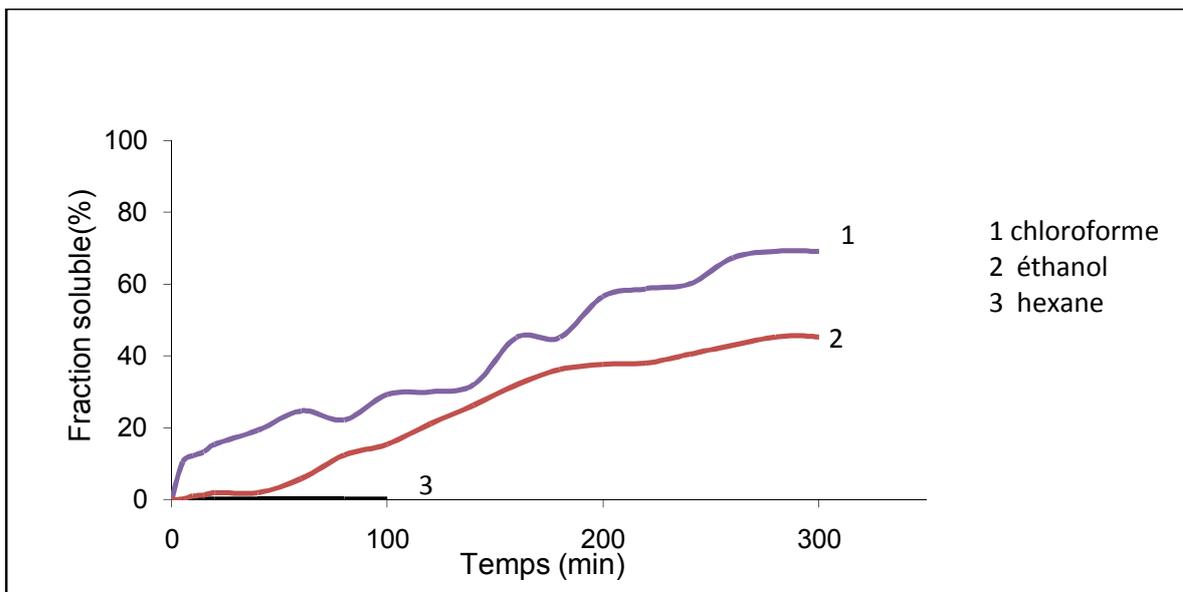


Figure IV.50: Dégradation chimique d'un composite acrylate/MNT non traitée à 3% en masse.

Commentaire:

L'addition du renfort, non traité; à 3% en masse ne semble pas ralentir la dégradation chimique.

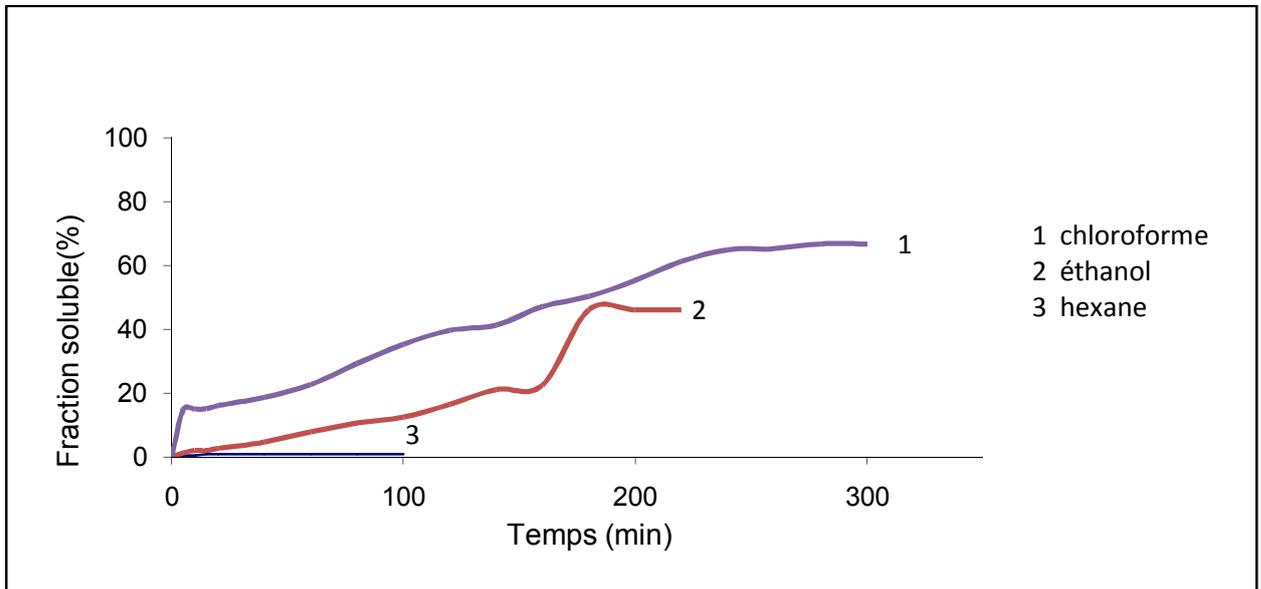


Figure IV.51: Dégradation chimique d'un composite acrylate/MNT à 3% en masse traitée avec S1 durant 3h.

Commentaire:

La même remarque est faite quand nous ajoutons le MMT traitée par S1.

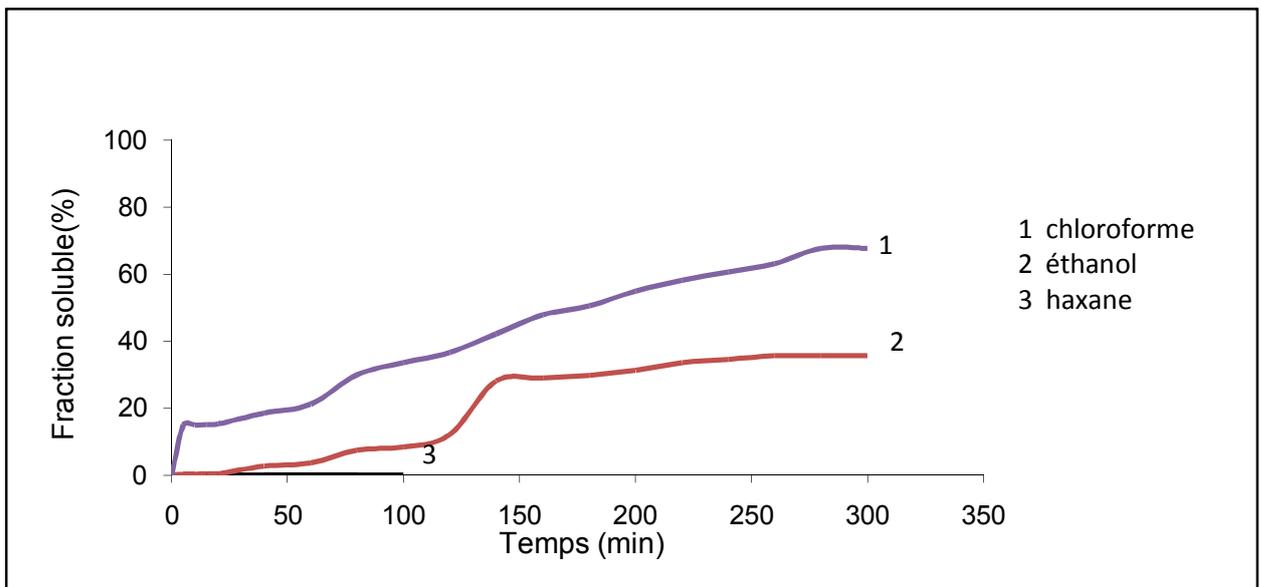


Figure IV.52: Dégradation chimique d'un composite acrylate/bed non traitée à 3% en masse.

Commentaire:

L'utilisation d'un autre renfort, en l'occurrence la beidellite à l'état non traité n'améliore guère la dégradation chimique du polymère acrylate.

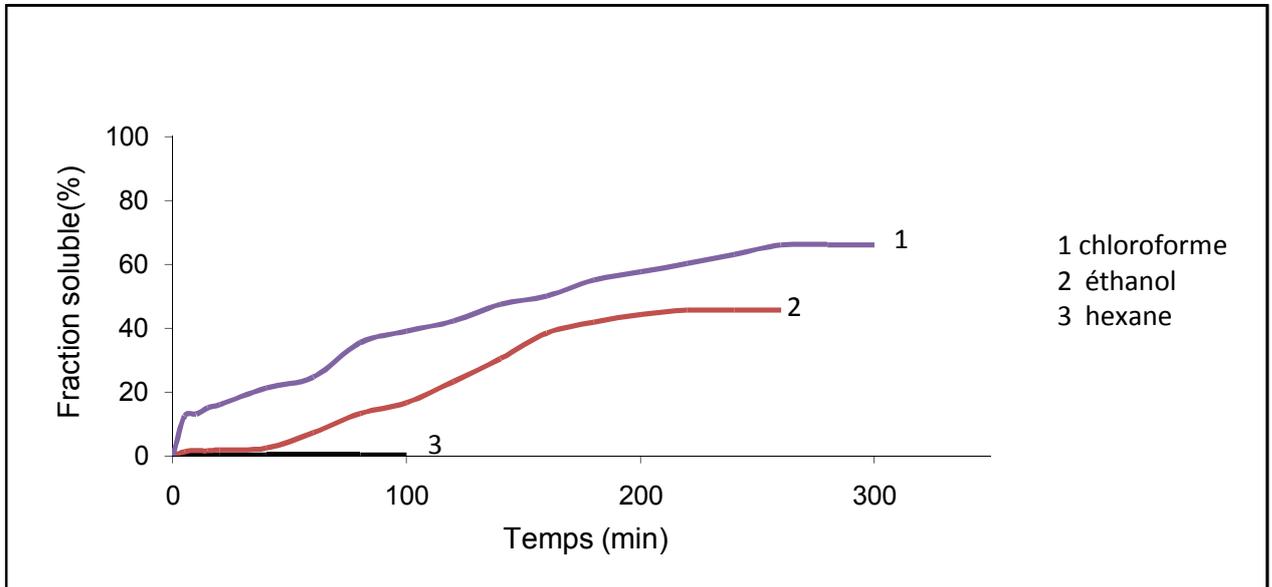


Figure IV.53: Dégradation chimique d'un composite acrylate/bed à 3% en masse traité avec S1 durant 3h

Commentaire:

L'augmentation de la concentration du renfort n'apporte pas de modification sur la dégradation chimique du polymère acrylate.

Le tableau IV.1 rassemble les fractions solubles du polyacrylate dans les trois solvants au bout de 300 mn.

	CHCl3(%)	Ethanol(%)	Hexane(%)
Acrylate seul	71.19	44.93	0.5
+MNT non traité (3%)	67.36	45.22	0.88
+MNT(S1) (3%)	65.16	46.05	0.8
+bed non traité 3%	67.61	44.54	0
+bed(S1) (3%)	65.96	44.3	0.19

Tableau IV.1: dégradation chimique de polymère acrylate et leur composite correspondant.

Commentaire:

Nous remarquons que l'addition de renforts traités et non traités en différentes concentration ne modifie pas le comportement du polymère vis-à-vis des trois solvants.

IV.3.2 Résistance aux solvants d'un composite à matrice polyépoxyde:

L'étude de la résistance aux solvants de nos matériaux polyépoxydes et de leurs composites a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment.

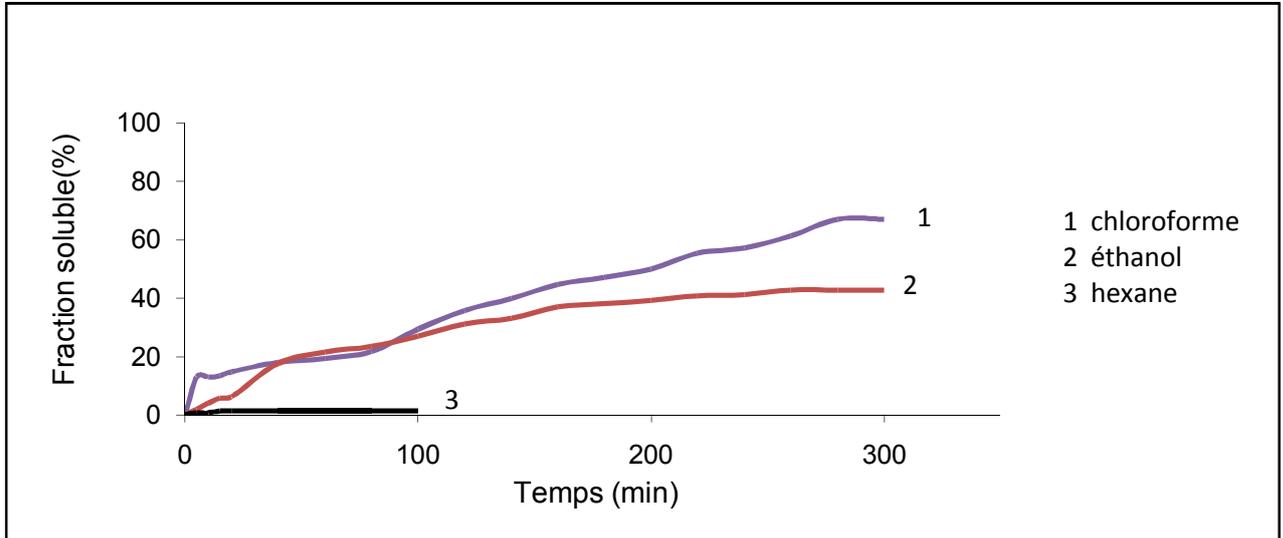


Figure IV.54: Dégradation chimique d'un polymère époxyde seul.

Commentaire:

Dans ce cas aussi nous remarquons que l'attaque du chloroforme est plus importante que celle de l'éthanol.

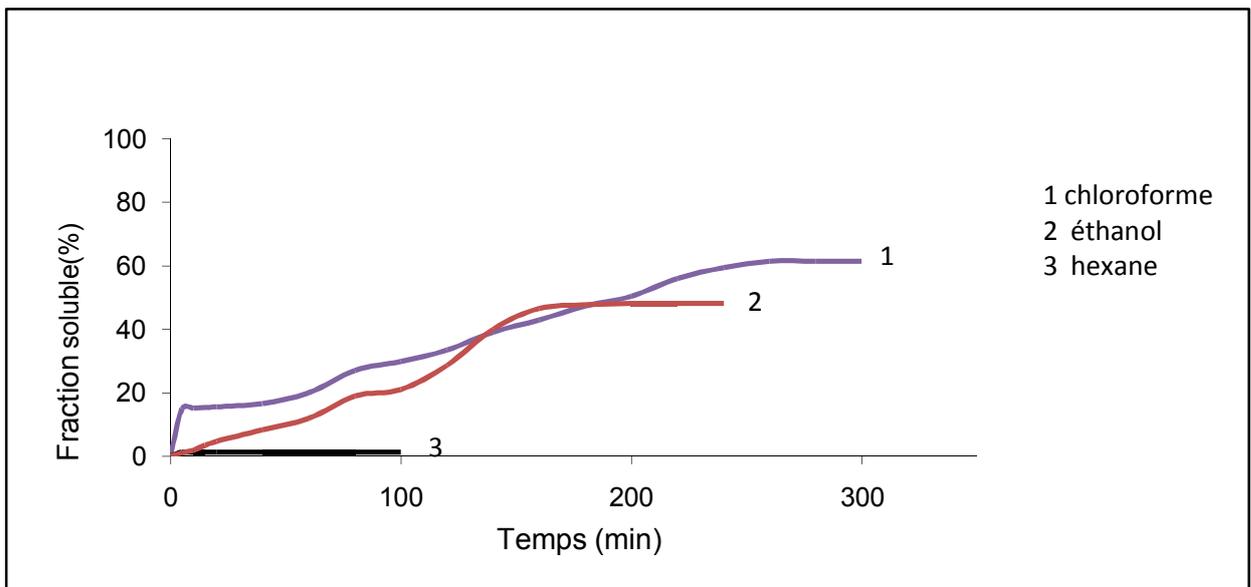


Figure IV.55: Dégradation chimique d'un composite époxyde/MNT non traitée à 3% en masse.

Commentaire:

L'addition du renfort, non traité, à 3% en masse, ne semble pas également ralentir la dégradation chimique.

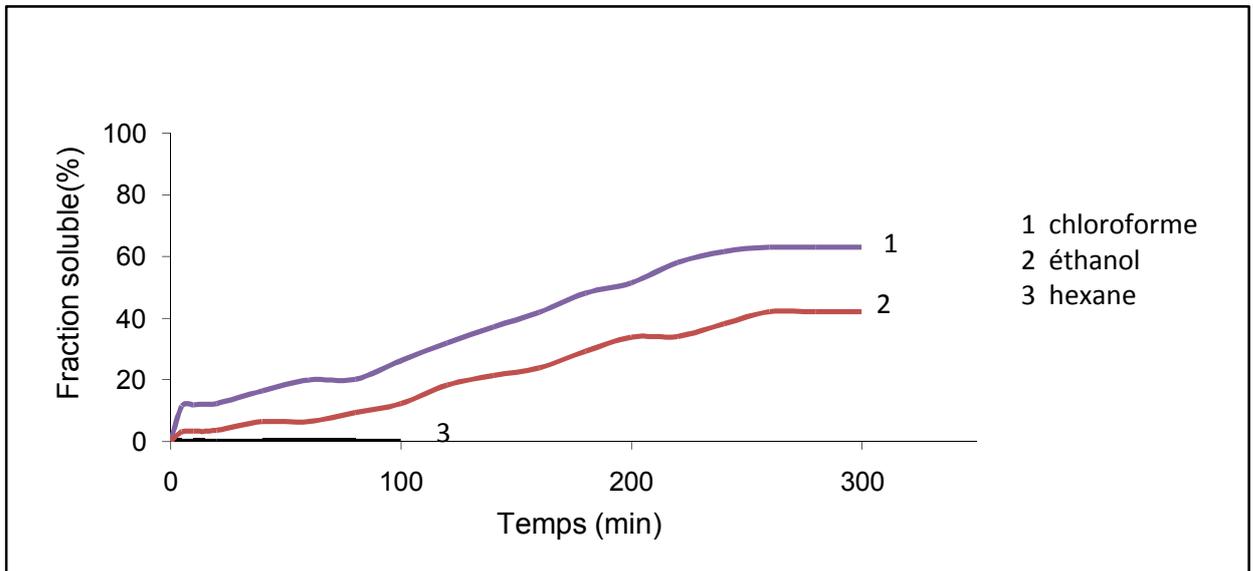


Figure IV.56: Dégradation chimique d'un composite époxyde/MNT à 3% en masse traitée avec S1 durant 3h.

Commentaire:

La même remarque est faite si nous ajoutons le MMT traitée par S1 à 3% en masse.

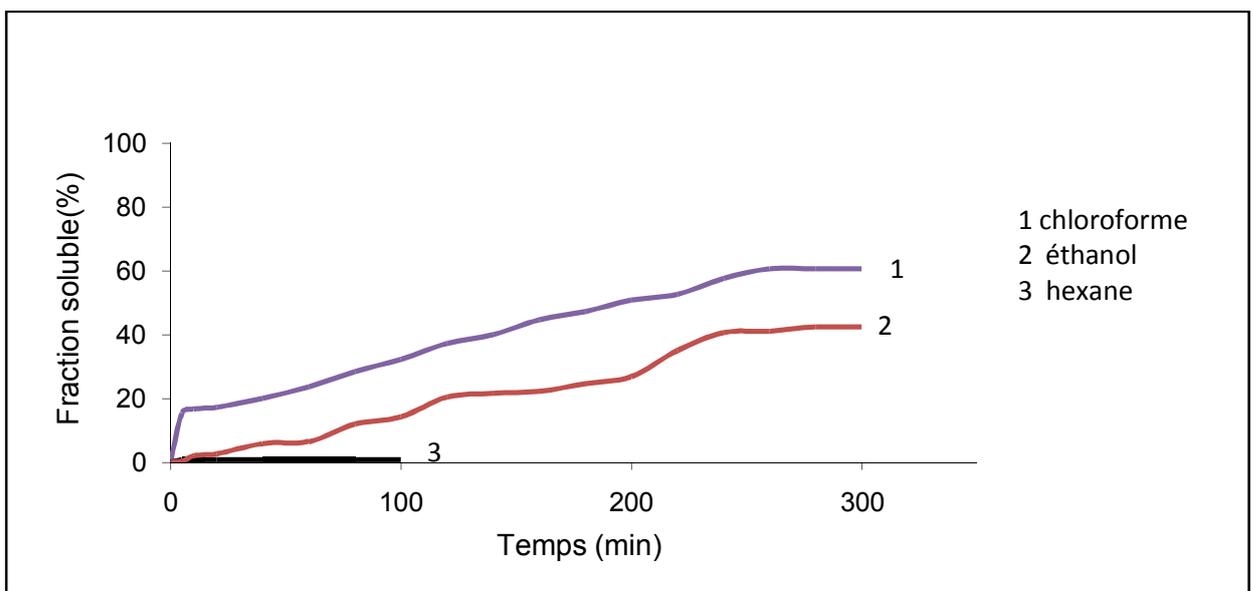


Figure IV.57: Dégradation chimique d'un composite époxyde/bed non traitée à 3% en masse.

Commentaire:

L'utilisation d'un autre renfort, en l'occurrence la beidellite à l'état non traitée n'effectue guère la dégradation chimique de polymère époxyde.

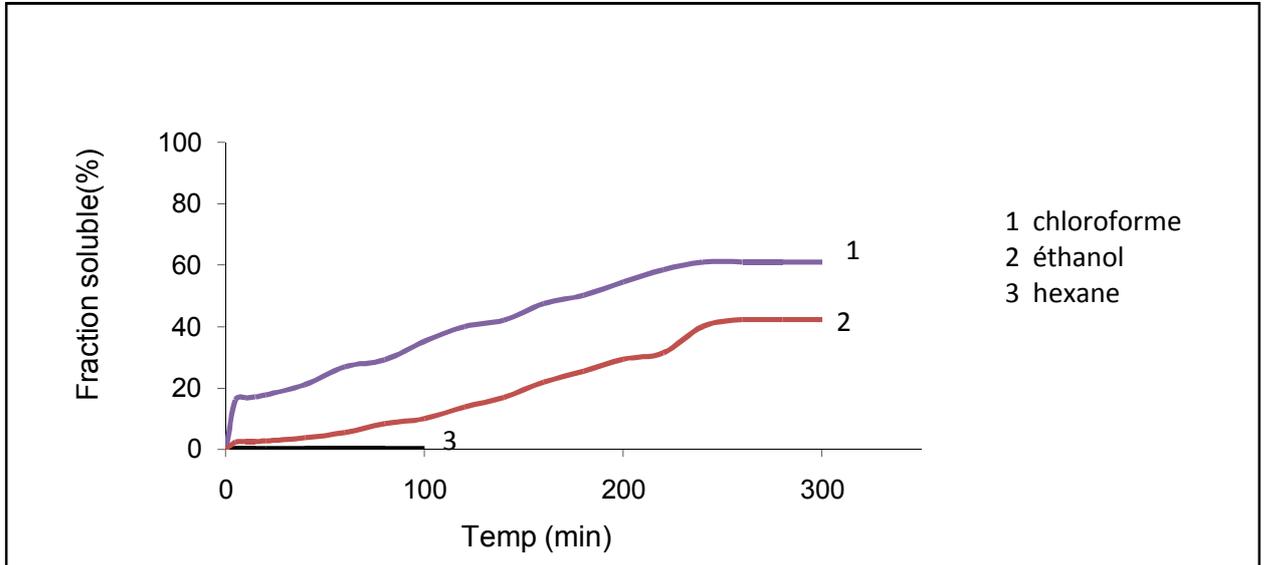


Figure IV.58: Dégradation chimique d'un composite époxyde/bed à 3% en masse traitée avec S1 durant 3h.

Commentaire:

L'augmentation de la concentration du renfort n'apporte pas de modification sur la dégradation chimique de polymère époxyde.

Le tableau ci-après rassemble les fractions solubles du polymère époxyde et de ses composites au bout de 300 mn.

	CHCl ₃ (%)	Ethanol (%)	Hexane (%)
Epoxyde seul	67.14	42.83	1.32
+MNT non traité (3%)	61.61	46.61	1.23
+MNT(S1) (3%)	62.95	42.05	0.2
+bed non traitée (3%)	60.6	40.69	0.81
+bed(S1) (3%)	60.96	42.19	0.2

Tableau IV.2: Dégradation chimique de polymère polyépoxyde et ses composites.

Commentaire

Nous remarquons que l'addition des renforts traités et non traités à différentes concentrations améliore un peu la dégradation chimique du matériau vis-à-vis du solvant polaire aprotique.

Par ailleurs le composite polyépoxyde semble mieux résister à ce type de solvant que le composite polyacrylate (tableau IV.3).

	CHCl3(%)	Ethanol(%)	Hexane(%)
Acrylate seul	71.19	44.93	0.5
+MNT non traité (3%)	67.36	45.22	0.88
+MNT(S1) (3%)	65.16	46.05	0.8
+bed non traité 3%	67.61	44.54	0
+bed(S1) (3%)	65.96	44.3	0.19
Epoxyde seul	67.14	42.83	1.32
+MNT non traité (3%)	61.61	46.61	1.23
+MNT(S1) (3%)	62.95	42.05	0.2
+bed non traitée (3%)	60.6	40.69	0.81
+bed(S1) (3%)	60.96	42.19	0.2

Tableau IV.3: Dégradation chimique de polymère polyacrylate, polyépoxyde et leurs composites correspondants.

IV.4 ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE MATERIAUX

POLYACRYLATE ET POLYEPOXYDE:

IV.4.1 Cas d'un matériau polyacrylate:

Notre étude a porté sur l'évaluation de la biodégradation de nos matériaux mis dans un sol sec, à pH neutre, pendant 60 jours. La spectroscopie RTIF a été utilisée pour suivre l'évolution de la biodégradation.

Partant de la constatation que notre matériau présente des fonctions acrylates, nous avons voulu savoir si cette fonction était hydrolysable dans le cas d'un réseau polymère. La spectroscopie IR nous a donné un début de réponse, en effet le séjour du polymère réseau acrylate dans le sol a impliqué l'apparition de plusieurs bandes caractéristiques de la fonction carboxylique (preuve de l'hydrolyse), voir figure IV-59;

- $\nu_{\text{O-H}} = 2900-3000 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{O-H}} = 1350-1450 \text{ cm}^{-1}$

Les polymères polyacrylates sont donc biodégradables (la bibliographie a révélé qu'aucune étude antérieure n'a été faite sur ce point)

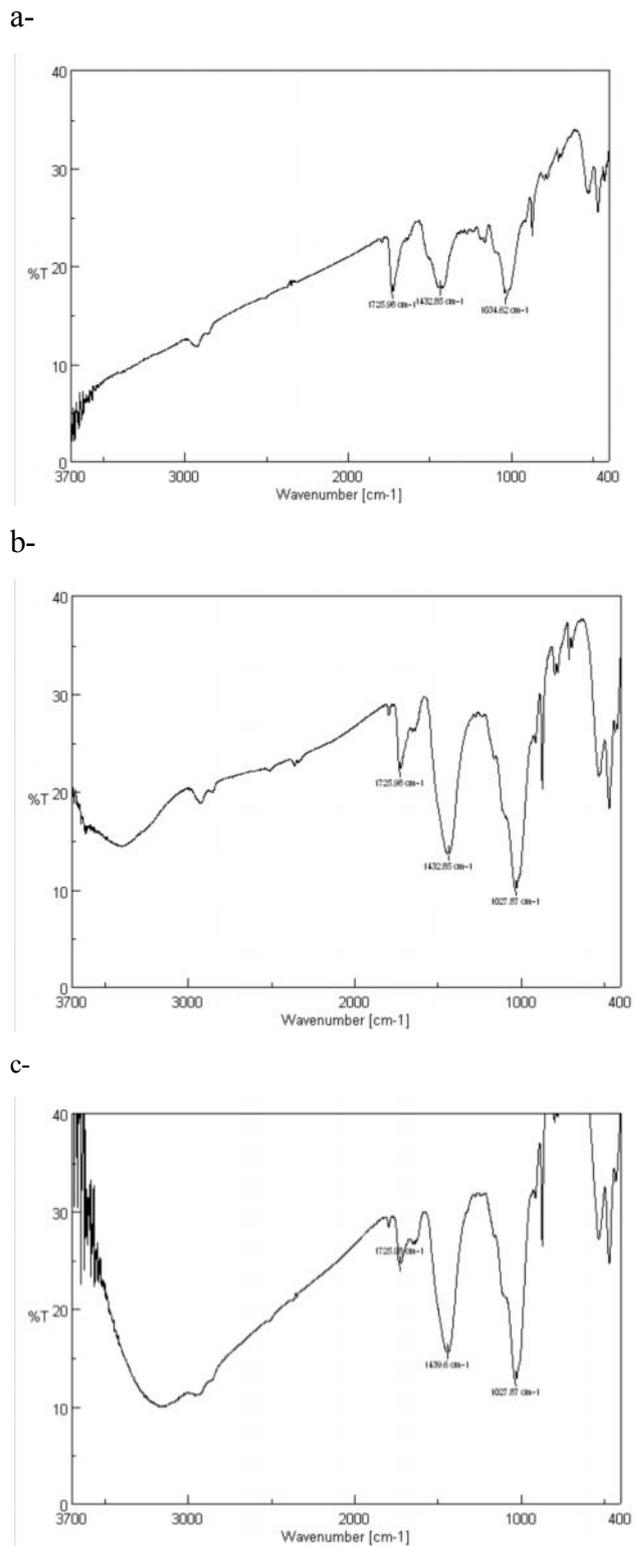
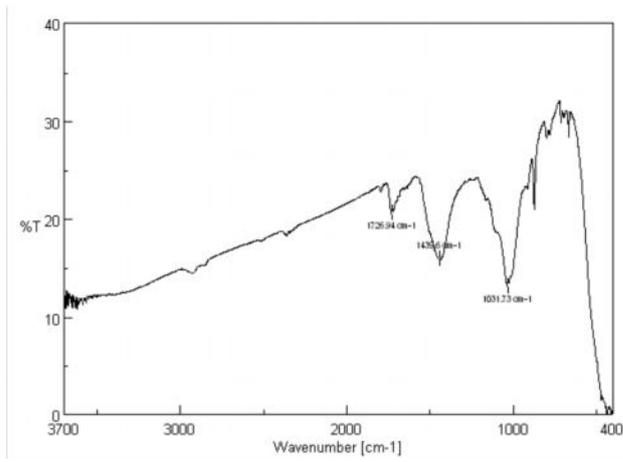


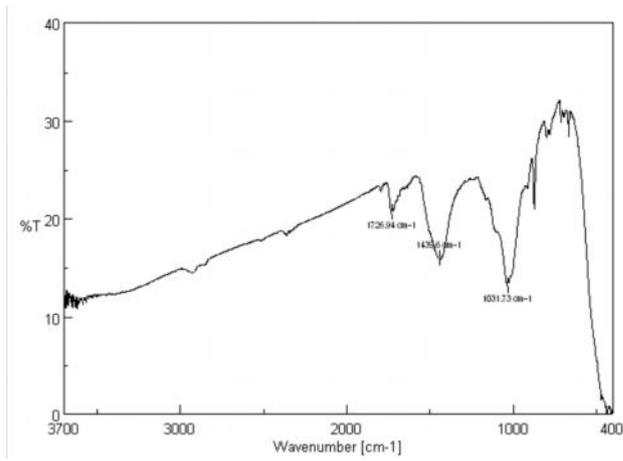
Figure IV-67: spectres IR d'un polymère polyacrylate non biodégradé (a: 0 jour) et biodégradé (b: 10 jours, c: 60 jours)

Par ailleurs l'incorporation d'un renfort smectite dans le réseau polymère ralentit la biodégradabilité de ce dernier (figure IV-60).

a-



b-



c-

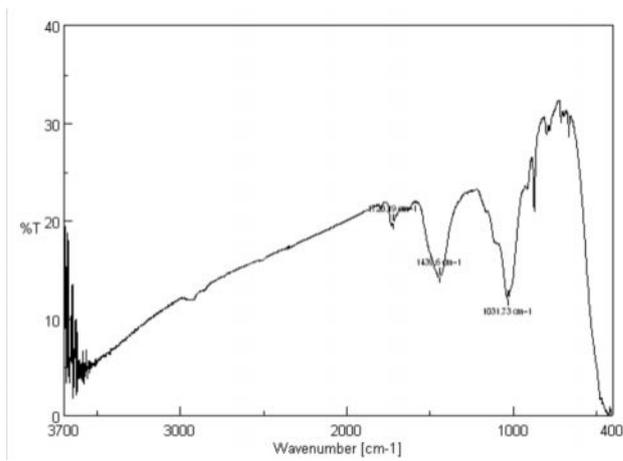


Figure IV-68: spectres IR d'un polymère composite polyacrylate (a: 0 jour, b: 10 jours, c : 60jours)

Conclusion:

Le polyacrylate peut donc s'avérer biodégradable et que l'incorporation d'argile diminue cette tendance.

IV.4.2 Cas d'un matériau polyépoxyde

L'étude est en cours et les premiers résultats sont encourageants.

Conclusion

CONCLUSION

Pour synthétiser nos matériaux composites à matrice polymère (polyacrylate et époxyde) et à renforts de smectiques (montmorillonite et beidellite), nous avons au préalable traité les renforts pour assurer une compatibilité polymère-argile. Pour obtenir une modification de la surface des argiles, nous avons utilisé deux types d'ammoniums quaternaires comme agent compatibilisant:

Le bromure de triméthylhexadécylammonium et le bromure de tétrabutylammonium. Le traitement a été confirmé par spectroscopie FTIR (apparition de la bande des C-H) et par diffraction RX (écartement des feuillettes). Nous avons également optimisé le temps nécessaire pour rendre organophile nos argiles (une heure au lieu de trois comme révélé dans la littérature).

Nous avons également démontré qu'une amine quaternaire linéaire pénètre, mieux dans les espaces interfoliaires qu'une amine ramifiée.

Les matériaux ont été synthétisés par polymérisation photo-induite (UV) et par voie solaire. L'étude des cinétiques de photopolymérisation révèle que l'ajout de l'argile organophile influe peu sur le taux de conversion des acrylates, par contre dans les époxydes l'influence est plus marquée, en effet une partie des protons, photo-générés par l'amorceur, est neutralisée par les charges négatives dispersées sur la surface de l'argile.

Les polymères composites obtenus sont translucides, assez, peu ou insolubles dans les solvants organiques selon que ces derniers soient polaires aprotiques, polaires protiques ou apolaires.

Par ailleurs des essais de biodégradabilité, réalisés dans un sol sec, ont montré que la matrice polyacrylate était biodégradable et que l'association intime de la charge argileuse et de la matrice organique à l'échelle moléculaire diminue cette biodégradabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. C. Decker, Materials Science and Technology, Processing of Polymers (Ed: Cahn .R. W., Kramer E.J.) Vol 18, 615-657 (1997).
- [2]. K Zahouily, thèse de doctorat, université de Haute Alsace, Mulhouse-France(1986).
- [3]. C-Decker, prog.polym.sci. vol.21, 593-650(1996).
- [4]. H.J.Hageman, photopolymerization and photoimaging Science and technology, P.1 (Ed Norman-Allen Elsevier Applied science (1989).
- [5]. C.Decker, Hand book of polymer science and technology, Vol.3, N. P. Cheremini soff, ed. M.Deker, New York, P.451, (1989).
- [6]. C.Decker and T.Bendaikha, appl. polym. sci. vol. 70, 2269- 2282 (1998).
- [7]. C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, Eds, Radiation curing of Polymeric Materials (A. C. S. Sympo.: ser.417), America Chemical. Society, Wachington, D. C., (1990).
- [8]. N. S. Allen, “photopolymerization and photoimaging. Science and technology” chapitre IV. page. 115 .Elsevier. Applied Science (1989).
- [9]. K. Moussa, thèse d'état, université Haute Alsace, Mulhouse, France (1988).
- [10]. C. Decker, Prog. Polym. Sci., 21, 593-650 (1996)
- [11]. A. C Scranton, C.N Bowman, R. W Peiffer, “Photopolymerization. Fundamentals and Applications”, (eds) ACS series 673, Amer. Chem. Soc. Washington DC (1997).
- [12]. J. F Rabek J. F, Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: Theory and Applications”, Wiley and Sons, New York (1987).
- [13] H. Suquet, C.Malard, E. Copin et H.Pezerat, Clay Miner, 16, pp. 53-67, (1981).
- [14]. M. E. Tucker (1981) - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell . (1981)

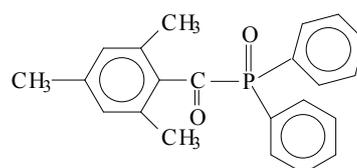
- [15]. S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Les argiles, Editions Septima (1989)
- [16]. S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles. Classification et Nomenclature. Masson (1982)
- [17]. B. Velde, Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Verlag (1995)
- [18]. S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles. Structures et propriétés Physicochimiques. Masson (1982)
- [19]. B. Velde. Introduction to clay minerals. Chapman and Hall (1992)
- [20]. Eslinger, E and Peaver, D Clay minerals for petroleum geologists and engineers, Short course, Tulsa, USA (1988)

STRUCTURE CHIMIQUE DES COMPOSES UTILISES

A. Polymérisation radicalaire

1. Photoamorceur

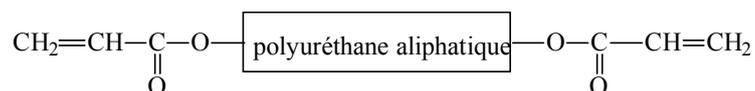
TPO de BASF



Oxyde de triarylphosphine

2. Oligomère téléchélique

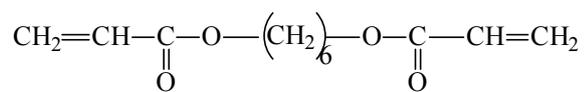
Ebécryl 8402 de UCB chemicals



Polyuréthane acrylate

3- Monomère multifonctionnel

HDDA de UCB chemicals

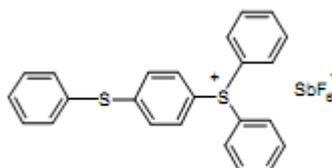


Hexanediol diacrylate

B. Polymérisation cationique

1. Photoamorceur

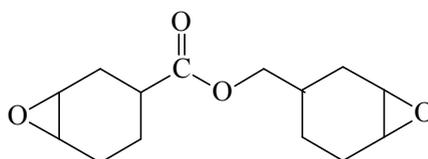
Cyracure 6976 de DOW chemicals



Sel de triarylsulfonium

2. Monomère

UVR 6105 de DOW chemicals



Diépoxyde cycloaliphatique

Sommaire :

Abréviation.....	1
Introduction.....	2

Chapitre I

Généralités sur la photopolymérisation

I.1 : Généralités sur la photopolymérisation.....	3
I.2 : Détermination de la vitesse de la photopolymérisation.....	6
I.3 : Application de la photopolymérisation.....	8

Chapitre II

Généralités sur l'argile

II.1 : Généralités.....	10
II.2 : Domaine d'utilisation.....	11
II.3 : Structure d'argile.....	13
II.4 : Les minéraux argileux.....	14
II.5 : Propriétés des argiles.....	18
II.6 : L'acidité des argiles.....	20

Chapitre III

Techniques expérimentales

III.1 : Réactifs et produits.....	21
III.2 : Description des dispositifs de synthèse.....	21
III.3 : Matériels utilisés.....	23

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 : Mise au point d'argile organophiles.....	28
IV.2.1 : Traitement organophile.....	28
IV.1.2 : Confirmation de l'insertion.....	28
IV.1.3 : Confirmation de l'ouverture des feuillets.....	38
IV.2 : Etude cinétique de systèmes polyacrylate et polyépoxyde.....	41
IV.2.1 : Polymérisation photo-induite.....	41
IV.2.2 : Polymérisation par voie solaire.....	50
IV.3 : Résistance aux solvants de matériaux polyacrylate et polyépoxyde.....	56
IV.4 : Etude de biodégradations de matériaux polyacrylate et polyépoxyde.....	63
Conclusion.....	67
Bibliographie.....	68
Annexe.....	70

SYNTHESIS OF POLYMER REINFORCED AT POLYACRYLATE AND POLYEPOXYDE MATRIX

Abstract :

The composite polymer hybrid organic / inorganic is at present, considered as carrier materials of innovation in many areas: optical (nonlinear), electronic, mechanical, catalyzers, adhesives, packing, sensors, biology.

The objective of our study is to synthesize polymer matrix composite materials (polyacrylate and epoxy) with reinforcements smectite (montmorillonite and beidellite) The compatibility of polymer-clay has been optimized by surface modification of clay. The treatment was confirmed by FTIR spectroscopy.

The composite materials were synthesized by photoinduced polymerization and by solar way.

The study of curing kinetics obtained show that the addition of organophilic clay has little effect on the conversion of acrylates while in the epoxy influence is more pronounced, some of the protons generated by the photo-initiator is neutralized by the negative charges dispersed on the surface of the clay

The obtained polymer composites are translucent, slightly or insoluble in organic solvents and exhibit improved mechanical properties compared to the resin alone.

Moreover, the intimate association of the reinforcement and the organic matrix at the molecular level does decrease the biodegradability of the material relative to that of the polymer matrix.

Keywords: Composite, UV-Curing, Acrylate, Epoxide, Clay

Résumé :

Les polymères composites hybrides organique/ inorganique sont, à l'heure actuelle, considérés comme des matériaux porteurs d'innovation dans de nombreux domaines: optique (non linéaire), électronique, mécanique, catalyseurs, colles, emballages, capteurs, biologie.

L'objectif de cette étude est de synthétiser des matériaux composites à matrice polymère (polyacrylate et époxyde) et à renforts de smectiques (montmorillonite et beidellite). La compatibilité polymère-argile a été optimisée grâce à une modification de la surface des argiles. Le traitement a été confirmé par spectroscopie FTIR Les matériaux ont été synthétisés par polymérisation photo-induite et par voie solaire. L'étude des cinétiques de photopolymérisation obtenus révèlent que l'ajout de l'argile organophile influe peu sur le taux de conversion des acrylates par contre dans les époxydes l'influence est plus marquée, une partie des protons photo-générés par l'amorceur est neutralisé par les charges négatives dispersés sur la surface de l'argile.

Les polymères composites obtenus sont translucides, peu ou insolubles dans les solvants organiques. L'association intime de la charge et de la matrice organique à l'échelle moléculaire diminue la biodégradabilité constatée du matériau par rapport à celle de la matrice polymère.

Mots clés: Composite, Photopolymérisation, Acrylate, Epoxide, Argile

ملخص

تعتبر مركبات البلمر الهجينة العضوية/الغير عضوية في الوقت الحاضر كمواد أساسية في العديد من المجالات: البصرية (الغير خطية)، الالكترونية، الميكانيكية، محفزات، مواد لاصقة، وعلم الأحياء.

الهدف من هذه الدراسة هو تحليل المواد المركبة لحاضنة البلمر (بولي أكريلات وبولي

ايوكسيد) و تعزيز المركبات الطينية (beidellite و montmorillonite) و قد تم تحسين

التوافق في البلمر-طين عن طريق تغيير سطح الطين، وتم تأكيد المعالجة من خلال مطيافية FTIR وقد تم اصطناع المواد عن طريق الأشعة فوق البنفسجية و عن طريق الأشعة الشمسية.

بينت دراسة حركية البلمرة الضوئية ان إضافة الطين العضوي يؤثر بنسبة قليلة على درجه تحول الاكريلات في حين يؤثر بنسبة أكبر على درجة تحول الايوكسيد، لأن جزءا من البروتونات الناتجة عن التفكك الضوئي للمحفز تستقطب من طرف الشحنات السالبة الموجودة على سطح الطين. تكون مركبات البلمر الناتجة شفافة، دائبة، أو غير قابلة للذوبان في المذيبات العضوية. ويخفض الترابط الحميمي بين الشحنة والحاضنة العضوية على مستوى الجزئي قابلية المواد للتحليل الحيوي مقارنة بما كانت عليه في حاضنة البلمر.

كلمات البحث:

مركب، بلمرة ضوئية، أكريلات، ايوكسيد، طين .