

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE
M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES**



**FACULTE DES
SCIENCES DE
L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS
MEMOIRE DE MAGISTER**

SPECIALITE : GENIE DES POLYMERES

OPTION : CHIMIE ET PHYSIQUE DES POLYMERES

Présenté par :

M^{me} MOULAHCENE Née ABDELLI Fathia

THEME:

ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOCOMPOSITES

CELLULOSE / MONTMORILLONITE

Soutenu le

devant le jury composé de:

- | | | | |
|--|--------------|--------------------------------|-------------------|
| - M^r BAL Kheir-eddine. | (Pr.) | Université de Blida | Président |
| - M^r DJELALI Nacer-eddine. | (Pr.) | Université de Boumerdes | Examineur |
| - M^r BENRACHEDI Khaled. | (Pr.) | Université de Boumerdes | Examineur |
| - M^r MAALLEM Madani. | (M.C) | Université de Boumerdes | Examineur |
| - M^r ALIOUCHE Djamel. | (Pr.) | Université de Boumerdes | Rapporteur |

BOUMERDES 2008

DEDICACES

A mes chers parents,

A Amar,

A Adel et Sara,

Et à toute ma famille.....

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu le Directeur du laboratoire Traitement et Mise en Forme des Polymères, Monsieur **D.Aliouche**, pour m'y avoir accueillie au sein de son laboratoire, qu'il trouve ici tous mes remerciements ainsi que pour m'avoir encadrée et aidée pour arriver au terme de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à, Monsieur **K.Bal** pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

J'adresse mes remerciements à Messieurs, **K.Benrachedi**, **N.Djelali**, et **M.Maalem** d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie vivement Mr **S.Lamouri**, de l'EMP BEB, d'avoir réalisé l'FTIR de mes échantillons ainsi que pour ses explications et conseils.

Je remercie Le chef de Département Génie des procédés, Mr **A.Mazouz** ainsi que mes enseignants de la poste graduation Mme **Kaddouri.**, et Mr **Meddahi**.

Je remercie également Mme **N.Hebri**, Mr **M.Belkadi**, Mme **K.Guellil**, et Mr **M.Khodja** du CRD SONATRACH pour avoir réalisé les spectres de diffraction des composites ainsi que pour leurs explications et disponibilité.

Je souhaite remercier Mr **R.Zeghouane** et Mme **Y.Hemmache**, du CRND de Draria, pour avoir réalisé l'analyse thermogravimétrique des composites.

Je remercie profondément mon amie Melle **N.Abbad** de la Faculté de Chimie à l'USTHB, pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a apportée.

Un grand merci à **Amar** qui m'a toujours soutenue tout au long de ce mémoire, je lui témoigne toute ma gratitude.

Je n'oublierai pas de remercier mes collègues de la FSI : Mme **M.Belmakcene**, Mme **N.Atti**, Mr **M.Missouri** pour leur aides et encouragements.

RESUME

La résistance du coton au feu peut être obtenue par des procédés conventionnels comme l'ajout de revêtements retard au feu, dérivés halogénés, hydroxydes métalliques...etc. Mais ces techniques causent beaucoup de problèmes à l'environnement, donc il y a un besoin d'utiliser d'autres technologies pour une meilleure utilisation industrielle de la cellulose présente en abondance dans la nature.

L'objectif de ce travail est l'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice cellulose combinée avec de faibles quantités d'argile comme renfort et cela sans avoir recours à un traitement préalable du coton.

La montmorillonite prétraitée avec le dodecylamine est mélangée à la cellulose en proportions bien définies, le tout est introduit dans un solvant spécifique LiCl/DMAc. Après dissolution et précipitation, le produit obtenu est séché puis caractérisé.

L'analyse DRX n'a révélée aucun pic de diffraction ce qui laisse à supposer une structure exfoliée.

L'analyse FTIR a confirmée la présence d'argile dans les composites par l'apparition de ses bandes caractéristiques.

L'analyse morphologique MEB quant à elle, a permis de montrer que les fibres de cellulose étaient dissoutes dans l'échantillon de cellulose seule. Pour les échantillons à 7% et 15% d'argile, nous pouvons dire qu'il y a eu une bonne interaction entre la cellulose dissoute et l'argile, néanmoins une partie de cellulose est dissoute complètement elle correspond à la surface non fibreuse, et une partie de fibres est juste gonflée mais non dissoute.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de tirer des conclusions quant à la dégradation des échantillons, nous pouvons dire que le processus de dégradation est ralenti par l'ajout d'argile et les résidus sont nettement plus élevés, mais l'intervalle de dégradation de la cellulose reste pratiquement inchangé par rapport à l'échantillon témoin de cellulose seule.

MOTS CLES : Nanocomposite, Cellulose, Montmorillonite, Dodecylamine, LiCl/DMAc.

ABSTRACT

The resistance of cotton to fire can be obtained by conventional processes like addition of coatings retarding fire, halogenous derivatives, metal hydroxides... etc. But those techniques cause many problems to environment, therefore there is a need to use other technologies for a better industrial use of cellulose present in abundance in nature.

The objective of this work is the improvement of nanocomposites thermal stability with matrix cellulose combined with low quantities of clay as reinforcement without having recourse to a preliminary treatment of cotton.

Pretreated montmorillonite with dodecylamine is mixed with cellulose in well defined proportions; the mixture is introduced into a specific solvent LiCl/DMAc. After dissolution and precipitation, the product obtained is dried and characterized.

Analysis DRX did not reveal any diffraction peak which supposes an exfoliated structure.

Analysis FTIR confirmed the presence of clay in our composites by the appearance of its characteristic bands.

Morphological analysis MEB allows us to note the dissolution of fibers in cellulose alone. For samples with 7%, and 15% of clay, we can say that there are good interaction between dissolved cellulose and clay, nevertheless part of cellulose is dissolved completely it corresponds to nonfibrous surface, and part of fibers is just swelled but not dissolved.

The thermogravimetric analysis allows some conclusions about degradation of samples, we can say that the process of degradation decrease by addition of clay and the residues are definitely higher, but the interval of decomposition of cellulose remains practically unchanged compared to cellulose alone.

KEYWORDS: Nanocomposite, Cellulose, Montmorillonite, Dodecylamine, LiCl/DMAc.

:

:

...

.LiCl/DMAc

X

IR

%7

MEB

%15

LiCl/DMA

:

SOMMAIRE

DEDICACES

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I LES NANOCOMPOSITES	3
I.1.INTRODUCTION.....	3
I.2.NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE	4
I.3. LES NANOCHARGES.....	5
I.3.1.Types de nanocharges.....	5
I.3.2.Nature des nanocharges.....	5
a) Renforts de types 3D.....	5
b) Renforts de type 2D.....	5
c) Renforts de type 1D.....	5
I.4. LES RENFORTS PLAQUETTAIRES.....	6
I.4.1.Structure et propriétés des phyllosilicates.....	6
a) Le feuillet.....	7
b) La particule primaire.....	7

c) L'agrégat.....	7
I.4.2.Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	9
a)La capacité d'échange cationique.....	9
b) La surface spécifique.....	10
c) Le gonflement.....	11
Le gonflement cristallin.....	12
Le gonflement osmotique	12
I.5.ELABORATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE /ARGILE.....	12
I.5.1.Morphologie des nanocomposites.....	12
I.5.2.Analyse des morphologies.....	14
a)La diffraction des Rayons X (D R X)	14
b) La microscopie Électronique à Transmission (MET).....	15
I.6.NECESSITE DU TRAITEMENT ORGANIQUE DES LAMELLAIRES.....	17
I.7. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ARGILE.....	19
I.7.1. Mélange en solution.....	19
I.7.2.Polymérisation in situ.....	21
I.7.3. Mélange à l'état fondu.....	21
I.8. PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES.....	23
I.8.1.Propriétés thermiques.....	23
a) La stabilité thermique.....	23
b) Propriétés de retard au feu	23
I.8.2. Propriétés barrières.....	24
CHAPITRE II LA CELLULOSE.....	25
II.1.INTRODUCTION.....	25

II.2.COMPOSITION.....	25
II.3. STRUCTURES CHIMIQUE ET CRISTALLINE.....	25
II.3.1.Structure chimique.....	25
II.3.2. Structure cristalline.....	26
a) Les microfibrilles de cellulose	26
b) Les différentes morphologies de la cellulose	28
II.4.CHIMIE DE LA CELLULOSE.....	29
II.4.1.Activation.....	29
II.4.2.Dissolution.....	30
a) Solvants dérivatisants de la cellulose.....	30
b) Solvants non-dérivatisants de la cellulose	30
CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE.....	33
III.1.PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	33
III.2.MATIERES PREMIERES.....	34
III.2.1.La matrice	34
III.2.2.Le renfort.....	34
III.3.PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE SODIQUE.....	34
III.3.1.Protocole opératoire.....	35
III.4.MODIFICATION ORGANOPHILE DE LA MONTMORILLONITE.....	35
III.4.1.Protocole opératoire.....	36

III.5.CARACTERISATION DES MONTMORILLONITES.....	37
III.5.1.La fluorescence X	37
*Mode opératoire	37
III.5.2.La diffraction RX	38
*Mode opératoire.....	39
III.5.3. L’Infra Rouge à Transformée de Fourier	41
III.6.DISSOLUTION DE LA CELLULOSE.....	43
III.6.1.Protocole opératoire	44
III.7.SYNTHESE DES NANOCOMPOSITES.....	44
III.8.CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES.....	45
III.8.1. La Diffraction RX.....	45
III.8.2. L’Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	49
III.8.3.La Microscopie Electronique à Balayage.....	51
III.8.4.L’Analyse Thermogravimétrique.....	55
CONCLUSION.....	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LES NANOCOMPOSITES

Figure I.1 : Microstructure de la montmorillonite.

Figure I.2 : Schéma structural de la montmorillonite.

Figure I.3 : Formule chimique du Bleu de Méthylène.

Figure I.4 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.

Figure I.5 : Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X.

Figure I.6 : Analyse de la microstructure du nanocomposite par Microscopie Électronique à Transmission.

Figure I.7 : Conformations adoptées par le surfactant en fonction de sa densité sur le feuillet et de la longueur de la chaîne alkyle.

Figure I.8 : Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

Figure I.9 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

Figure I.10 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Figure I.11 : Tortuosité du chemin de diffusion.

CHAPITRE II : LA CELLULOSE

Figure II.1 : Structure chimique de la cellulose.

Figure II.2 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, d'après Marchessault et Sundararajan (1983).

Figure II.3 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.

Figure II.4 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Figure II.5 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.

Figure II.6 : Formation de liaison Hydrogène due à l'interaction entre la MMNO et la Cellulose.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure III.1 : Diffractogramme de la Bentonite Sodique.

Figure III.2 : Diffractogramme de la Bentonite Organophile.

Figure III.3 : Spectre FTIR de la Bentonite Sodique.

Figure III.4 : Spectre FTIR de la Bentonite Organophile.

Figure III.5 : Spectres FTIR superposés des Bentonites Sodique et Organophile.

Figure III.6 : Schémas de l'interaction de la cellulose avec LiCl /DMAc.

Figure III. 7 : Diffractogramme du Composite à 0% d'Argile.

Figure III. 8 : Diffractogramme du Composite à 3% d'Argile.

Figure III. 9 : Diffractogramme du Composite à 5% d'Argile.

Figure III. 10 : Diffractogramme du Composite à 7% d'Argile.

Figure III. 11 : Diffractogramme du Composite à 10% d'Argile.

Figure III.12 : Diffractogramme du Composite à 15% d'Argile.

Figure III. 13 : Diffractogrammes superposés des Composites.

Figure III.14 : Spectre FTIR du Composite à 0% argile.

Figure III. 15 : Spectre FTIR du Composite à 3% argile.

Figure III. 16 : Spectre FTIR du Composite à 5% argile.

Figure III.17 : Spectre FTIR du Composite à 7% argile.

Figure III.18 : Micrographies de la cellulose avec 0% d'argile à différents agrandissements.

Figure III.19 : Micrographies de la cellulose avec 7% d'argile à différents agrandissements.

Figure III.20 : Micrographies de la cellulose avec 15% d'argile à différents agrandissements.

Figure III. 21 : Thermogramme du Composite à 0% d'argile.

Figure III.22 : Thermogramme du Composite à 3% d'argile.

Figure III.23 : Thermogramme du Composite à 5% d'argile.

Figure III.24 : Thermogramme du Composite à 10% d'argile.

Figure III. 25 : Thermogrammes superposés des Composites.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Tableau I.2 : Formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles appartenant au groupe des smectites.

Tableau II.1 : Degré de polymérisation (DP) de cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Tableau III.1 : Composition chimique des bentonites.

Tableau III.2 : Données ATG des composites.

INTRODUCTION GENERALE

La formulation des polymères par mélange avec des charges minérales est presque aussi ancienne que les polymères eux-mêmes. Des charges telles que le carbonate de calcium, le talc ou le kaolin sont aujourd'hui couramment utilisées pour ajuster le profil des performances d'un matériau polymère au besoin d'une application. Mais ces deux dernières décennies ont vu l'émergence de charges minérales de dimensions de plus en plus petites pour augmenter les performances globales du matériau.

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années. Bien qu'ils aient la même composition que les composites, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, ils sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère.

Les dimensions de ces feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres en dimensions latérales, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 m².g⁻¹) et un très grand facteur de forme ($L/e > 100$). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions entre phases prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et ce, pour quelques pour cent de charges seulement.

Les principaux enjeux de l'élaboration des nanocomposites concernent l'exfoliation des charges, leur dispersion dans la matrice et enfin, la maîtrise de l'interaction charge-polymère.

Des recherches récentes ont décrits le développement de textiles ignifuges à partir des systèmes nanocomposites Polyamide-6 (Nylon-6)/Argile [1].

Le présent travail rentre dans le même contexte mais en utilisant la cellulose de coton comme matrice. Le but est d'étudier le comportement en température du matériau en présence d'argile.

Notre objectif est donc multiple :

- Modifier l'argile en substituant les ions sodium par l'alkylamine afin d'augmenter sa distance interfoliaire.
- Réussir à dissoudre la cellulose de coton même partiellement.
- Obtenir une structure intercalée ou exfoliée en mélangeant les deux substances.

Ce mémoire est reparti en trois principaux chapitres :

Le premier décrit les différents types de nanocomposites : leur propriétés, procédés d'élaboration et caractérisation ainsi que les nanocharges : leur choix, propriétés, modification...etc.

Le deuxième chapitre est consacré à la matrice cellulose des points de vue : composition, structures chimique et cristalline, morphologies, une synthèse bibliographique des différents solvants pour la cellulose, mécanismes de dissolution.

Dans le troisième chapitre nous aborderons la procédure expérimentale de synthèse des nanocomposites proprement dite en passant par la modification organophile de l'argile. Nous avons tenté de dissoudre la cellulose de coton en utilisant la méthode de Heinze, le solvant nondérivatisant utilisé est le complexe DMAc/LiCl. La synthèse du nanocomposite a été ensuite effectuée. Nous avons synthétisé les composites avec différents taux d'argile allant de 0 à 15% afin d'évaluer l'effet de l'argile sur les propriétés de la cellulose. Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les produits sont : les analyses morphologiques MEB et la DRX, des analyses FTIR, la fluorescence X pour les argiles et enfin l'analyse thermogravimétrique ATG.

CHAPITRE I

LES NANOCOMPOSITES

I.1.INTRODUCTION

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Le Tableau I.1 résume les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Type de renfort	Forme	Dimensions typiques
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30 à 150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15 nm ; longueur : 1 μm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm ; longueur : 10 à 50 μm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50 à 500 nm ; épaisseur : 1 nm

Tableau I.1 Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques et autres.

Le facteur de forme est le paramètre clé. Pour des valeurs comprises entre 50 à 2 000, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 750 à 800 m^2/g dans le cas de renforts lamellaires [2].

Ainsi, l'effet renforçateur des nanoparticules est non seulement lié à leur facteur de forme, mais aussi aux interactions matrice – particule qui en résultent. En faisant abstraction de la géométrie du renfort, un facteur de forme de 500 assure un effet renforçateur équivalent à un composite à fibres longues.

En outre, lorsque leur fraction volumique est supérieure à une fraction volumique critique f_m , des interactions fortes entre renforts apparaissent [2].

Ces fortes interactions entre charges anisotropes peuvent expliquer l'amélioration globale des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites et ce dès les très faibles taux de renforts [3].

D'un point de vue général, le facteur de forme est le paramètre pertinent pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Dans l'espoir d'une amélioration des propriétés mécaniques et barrières, des renforts fortement anisotropes sont préférés, plus particulièrement les structures lamellaires. Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt rigidité et résistance.

Du fait de leur très petite taille, des renforts de silice, sphériques, augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice [4, 5].

I.2.NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE

Les propriétés des matériaux composites sont très influencées par le degré de mélange entre la matrice organique et la phase inorganique. Cette dernière est, en général, une charge minérale.

Dans le cas des composites « classiques » de type fibreux, la taille des renforts conduit fréquemment à un endommagement critique prématuré sous sollicitation mécanique qui provoque une fragilisation rapide du matériau et une opacification très préjudiciable pour des verres organiques [4].

Cela explique l'intérêt porté, ces dernières années, aux nanocomposites dans lesquels les deux phases (matrice polymère et charge minérale) sont combinées à une échelle nanométrique. Lorsque la dispersion est maîtrisée, les particules sont trop petites pour provoquer une opacification du matériau et cette dispersion, à une échelle fine des particules, limite fortement l'endommagement macroscopique du matériau.

Les premières études effectuées sur ces matériaux ont mis en évidence une amélioration globale des propriétés physiques et chimiques, et ce à faible taux de renforts. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche dans le monde concentrent leurs efforts sur l'élaboration de nouveaux systèmes polymères nanocomposites.

I.3. LES NANOCHARGES

I.3.1.Types de nanocharges :

De nombreux types de nanocharges sont utilisés dans le cas des matrices organiques thermoplastiques et thermodurcissables : la silice précipitée, les oxydes de silicium-titane synthétisés par voie sol-gel, les billes de silice, les whiskers de cellulose, les nanotubes de carbone, les renforts plaquettaires...etc.

I.3.2.Nature des nanocharges :

Les différents nanocomposites peuvent être répartis suivant la nature des nanocharges utilisées.

a) Renforts de types 3D :

Ce sont des renforts dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. On a alors affaire à des nanoparticules isodimensionnelles telles que des billes de silice nanométriques (obtenues par voie sol-gel in situ ou par polymérisation directement depuis la surface de la charge).

b) Renforts de type 2D :

Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. De tels renforts conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles en particulier en matière de rigidité.

c) Renforts de type 1D :

Dans ce cas, une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre ; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Ces charges plaquettaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (par exemple : montmorillonite) ou synthétiques (par exemple : laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium $Zr(HPO_4)$). Les nanocomposites sont obtenus par intercalation du polymère dans les galeries situées entre les plans des feuillets.

I.4. LES RENFORTS PLAQUETTAIRES

Les renforts de type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont, actuellement, les systèmes les plus étudiés. Cela s'explique par leur abondance et par le fait que la chimie de l'intercalation de ces matériaux a été largement étudiée.

Le renfort le plus couramment utilisé est l'argile, pour deux raisons : son abondance naturelle et son facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates).

L'obtention d'un nanocomposite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se retrouve dispersé dans la matrice. Dans ces conditions, on parle d'exfoliation.

L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple. La préparation d'un nanocomposite polymère/argile nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels (on parle alors d'intercalation), puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation).

I.4.1. Structure et propriétés des phyllosilicates :

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites. Leur principale caractéristique est de posséder cette structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique (et donc un facteur de forme important), ce qui leur confère une grande surface spécifique. Généralement, les argiles contiennent des impuretés telles que du quartz.

Ce sont les silicates les plus utilisés pour l'obtention de nanocomposites à matrice polymère. Ils appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1. Elle comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite mais aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite ou la magadiite [5].

Nous allons restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est cette smectite que nous allons utiliser pour la réalisation des nanocomposites polymère/argile.

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [6] et identifiée par Knight en 1986 [7] .

Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure I.1). Ces particules sont

elles-mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire ou galerie.

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat (Figure I.1) [8].

a) Le feuillet :

Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (Figure I.2).

b) La particule primaire :

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires.

c) L'agrégat :

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [9].



Figure I.1 Microstructure de la montmorillonite.

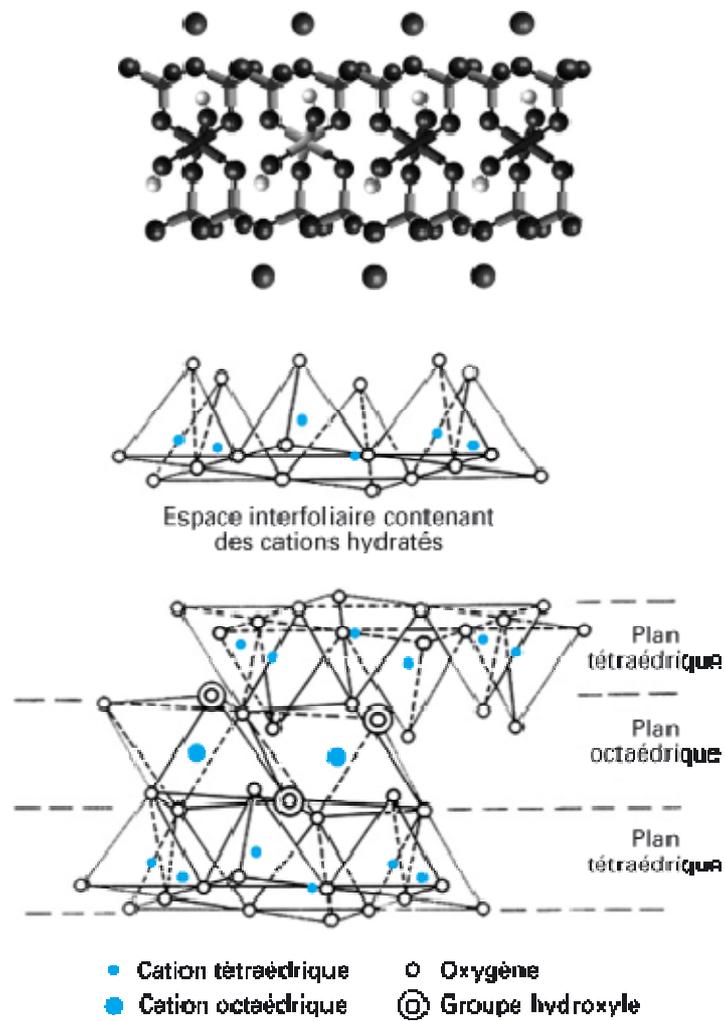


Figure I.2 Schéma structural de la montmorillonite.

L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{+4} dans les sites tétraédriques et Al^{+3} dans les sites octaédriques. En couche octaédrique, et un peu aussi en couche tétraédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente (Al^{+3} est remplacé le plus souvent par Mg^{+2} , Fe^{+2} ou Fe^{+3} et Si^{+4} peut être remplacé par Al^{+3}). Cela a pour conséquence de rompre l'électroneutralité du feuillet [9].

La présence de cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électroneutralité de la particule.

Le Tableau I.2 donne la formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles appartenant au groupe des smectites.

Minéral	Formule générale d'une demi-maille
Montmorillonite	$[\text{Al}_{1,67} \text{Mg}_{0,33} (\text{Na}_{0,33})] \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Hectorite	$[\text{Mg}_{2,67} \text{Li}_{0,33} (\text{Na}_{0,33})] \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{HOOFF})_2$
Saponite	$\text{Mg}_3 [\text{Al}_{0,33} (\text{Na}_{0,33}) \text{Si}_{3,67}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Tableau I.2 Formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles appartenant au groupe des smectites.

I.4.2. Caractéristiques physiques des montmorillonites :

a) La capacité d'échange cationique :

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes.

C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en

nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [10].

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile.

Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce.

Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+ , en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium Na Cl. Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-montmorillonite. Elle est composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire de formule $[\text{Al}_{3,33} \text{Mg}_{0,67}]^{-0,67} \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ et d'un espace interfoliaire aqueux contenant 0,67 Na^+ par maille élémentaire $(n \times \text{H}_2\text{O})\text{Na}^+_{0,67}$.

Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine du traitement des eaux et dans le domaine pharmaceutique.

Le remplacement des cations compensateurs interfoliaires par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les nanocomposites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère.

b) La surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [10].

Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons π des ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface.

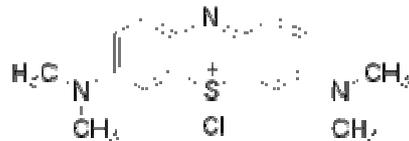


Figure I.3 Formule chimique du Bleu de Méthylène.

c) Le gonflement :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries [10].

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratatable et moins échangeable.

Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases [10] :

- **Le gonflement cristallin :**

Il est également appelé gonflement en présence de vapeur d'eau. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Angströms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Angströms témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [10].

- **Le gonflement osmotique :**

Il est également appelé gonflement « macroscopique » ou gonflement « libre ». Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite.

I.5.ELABORATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE /ARGILE

I.5.1.Morphologie des nanocomposites :

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (Figure I.4).

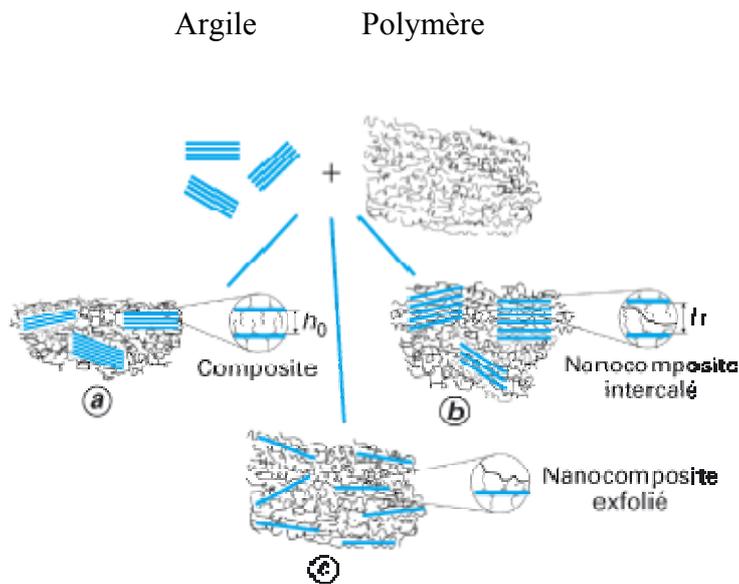


Figure I.4 Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.

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

b) La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (Figure I.4.b). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes.

Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (Figure I.4.c).

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée.

I.5.2. Analyse des morphologies :

Deux techniques sont principalement utilisées pour l'interprétation de la microstructure des nanocomposites lamellaires : la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET) [11,12].

a) La diffraction des Rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (Figure I.5).

En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg, $2d_{001} \sin(\theta) = n\lambda$, donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice.

En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière, de ce fait il n'y a plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour $2\theta < 1^\circ$ soit quand $d_{001} > 5\text{nm}$ [13].

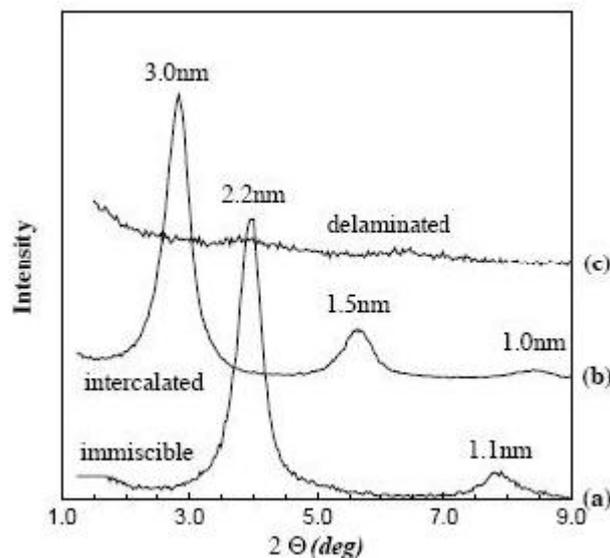


Figure I.5 Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [13].

La diffraction des rayons X apparaît comme une technique rapide pour se renseigner sur la microstructure des nanocomposites. Il a cependant été montré que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [14,15]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction :

- Les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction. C'est le cas, par exemple lorsque la direction de périodicité des plaquettes est parallèle à l'axe faisceau - détecteur en diffraction en réflexion ou perpendiculaire à l'axe faisceau - détecteur en diffraction centrale,
- Trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- La distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Par exemple, quand il y a une distribution non homogène du surfactant ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire,
- Les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas est faible (cf. équation de Scherrer), le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [16, 14, 17].

b) La microscopie Électronique à Transmission (MET):

La microscopie électronique à transmission permet d'observer directement les plaquettes de montmorillonite (Figure I.6). Le contraste observé est un contraste d'absorption, car la densité électronique des plaquettes de montmorillonite est supérieure à celle de la matrice polymère. Cependant, étant donné la faible épaisseur des plaquettes de montmorillonite (1 nanomètre), comparée à l'épaisseur typique d'une coupe ultramicrotomique (50 à 100 nanomètres), le contraste ne pourra être détectable que si les plaquettes exfoliées de montmorillonite sont vues sur la tranche [18].

Si les plaquettes de montmorillonite possèdent une orientation préférentielle dans le

nanocomposite, il convient alors d'en tenir compte lors de la coupe par ultramicrotomie. En pratique, lorsqu'il s'agit de caractériser la microstructure d'un nanocomposite, une seule photographie est généralement donnée dans la littérature. Rappelons que le volume sondé par microscopie électronique à transmission est très petit (typiquement de l'ordre de 10^{-5} mm^3), et qu'une seule photographie peut ne pas être représentative du matériau dans son ensemble.

L'organisation des plaquettes dans la matrice n'est de surcroît généralement pas aussi simple et se manifeste par la co-existence de plaquettes exfoliées, d'amas intercalés et d'agglomérats immiscibles (Figure I.6.b) [14, 19, 20].

Pour ces raisons, des travaux plus récents mettent en avant l'utilisation d'autres techniques d'investigation, plus globales, de la microstructure des nanocomposites.

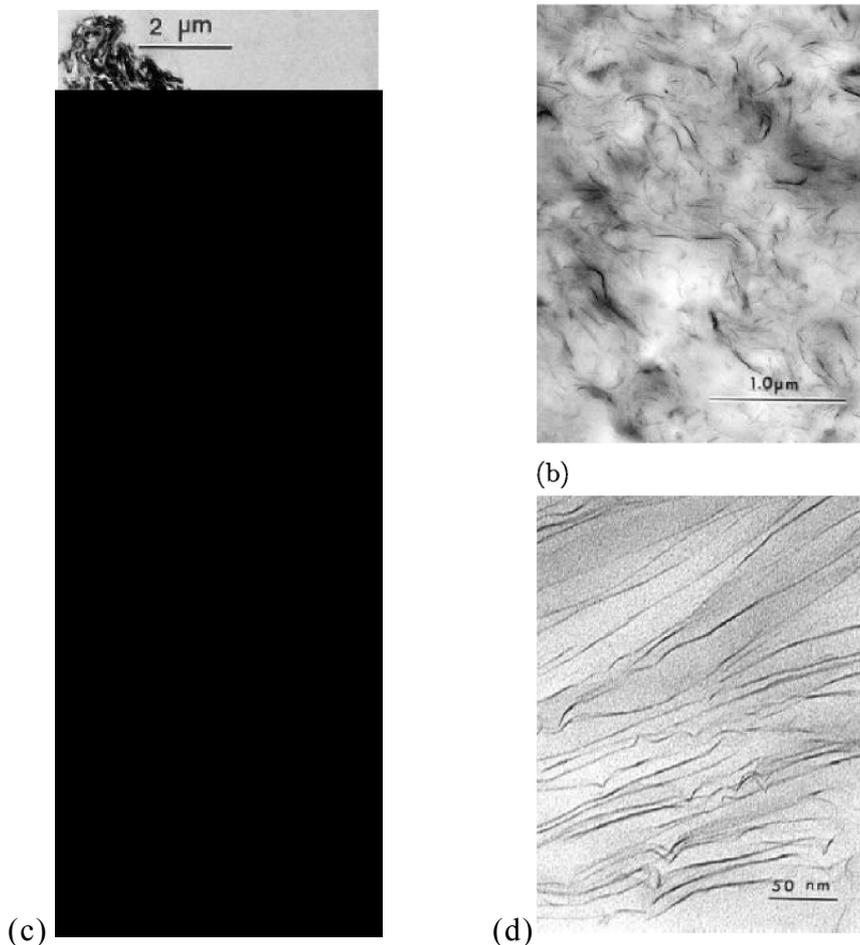


Figure I.6 Analyse de la microstructure du nanocomposite par Microscopie Électronique à Transmission : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée - exfoliée, (c) microstructure intercalée - exfoliée avec des amas moins épais, (d) microstructure exfoliée ordonnée.

I.6.NECESSITE DU TRAITEMENT ORGANIQUE DES LAMELLAIRES

Les aluminosilicates à feuillets habituellement utilisés pour la production de nanocomposites présentent, à l'état naturel, une structure en empilement de feuillets séparés par un espace interfeuillelet ou galerie.

Les feuillets, chargés négativement par substitution isomorphe d'un élément chimique (Si^{+4} , Al^{+3} , Mg^{+2} ...) par un élément de charge inférieure (par exemple, Al^{+3} , Mg^{+2} , Li^{+1} respectivement) sont naturellement neutralisés par des cations monovalents (Na^+ , K^+) ou divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) hydratés et situés dans la galerie.

Cet environnement, fortement hydraté, est habituellement trop hydrophile pour permettre l'intercalation de molécules organiques (polymères).

Une simple réaction d'échange permet d'échanger les cations inorganiques hydrophiles par des cations organiques (ammoniums, phosphoniums...) à longues chaînes alkyles, beaucoup plus lipophiles. Le principe est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins : Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques.

L'échange de ces cations va avoir pour conséquence d'augmenter la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles, les cations organiques jouant le rôle de surfactant.

Les surfactants les plus couramment utilisés lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère sont les ions alkylammonium car facilement échangeables avec les cations compensateurs.

La montmorillonite modifiée par des ions alkylammonium devient suffisamment organophile pour se disperser dans un solvant organique polaire tel que le chloroforme. De manière générale, les cations utilisés sont des amines aliphatiques primaires de formule générale $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$ placées en milieu acide afin de protoner la fonction amine.

Suivant sa longueur, la chaîne alkyle va adopter des conformations différentes, ce qui va modifier l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile.

Deux paramètres jouent un rôle prépondérant dans la conformation adoptée par le surfactant : la capacité d'échange cationique, qui agit sur la densité de cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle, qui influe sur la distance séparant les feuillets.

À partir de données obtenues par diffraction des rayons X, Lagaly propose une structure dans laquelle le surfactant se place parallèlement au feuillet soit en monocouche soit en bicouche ou, suivant sa densité, à la surface du feuillet ; la longueur de la chaîne alkyle adopte alors une structure de type paraffine simple ou double [21].

Plus récemment, des chercheurs ont proposé, à partir de résultats obtenus par spectroscopie FTIR, une structure dont le degré d'ordre est variable [22]. Quand la densité de surfactant sur le feuillet et la longueur de la chaîne alkyle diminuent, la conformation du surfactant est moins ordonnée et d'une structure similaire à celle d'un liquide résultant de l'accroissement du taux de conformation gauche-trans (Figure I.7 a et b).

Lorsque la surface disponible par molécule atteint une certaine valeur, les molécules ne sont pas complètement désordonnées mais adoptent des orientations préférentielles, comme cela est observable dans le domaine des cristaux liquides (Figure I.7 c). Cette interprétation a été récemment confirmée par une simulation par dynamique moléculaire effectuée par Hackett et al [23], dans laquelle le surfactant passe d'une configuration désordonnée à une monocouche plus ordonnée, puis à une pseudo-bicouche désordonnée.

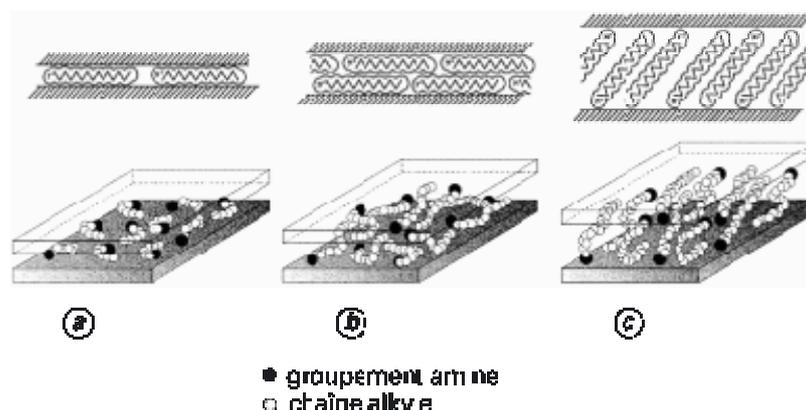


Figure I.7 Conformations adoptées par le surfactant en fonction de sa densité sur le feuillet et de la longueur de la chaîne alkyle.

I.7. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ARGILE

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. Trois principales voies d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu.

I.7.1. Mélange en solution :

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble (Figure I. 8).

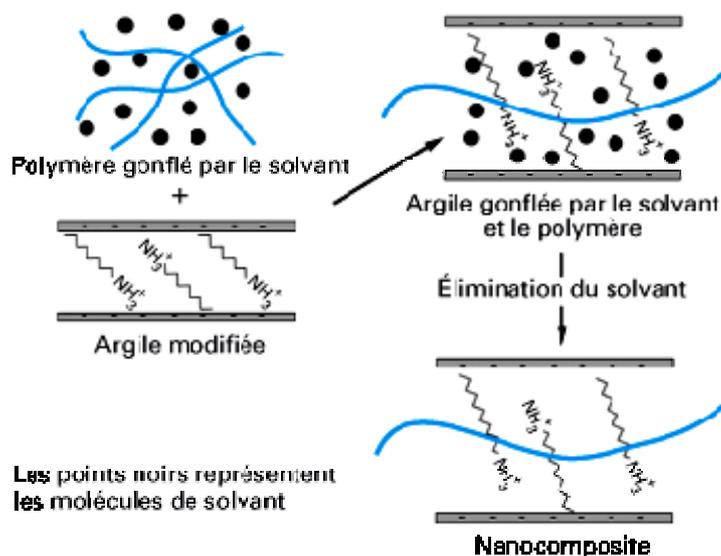


Figure I.8 Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

Étant donné les faibles forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets, un solvant adéquat disperse aisément les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. Par évaporation du solvant, on obtient le nanocomposite. La force motrice de l'intercalation du polymère est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère [24] .

Cette méthode présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas de polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) [25,26], poly (oxyde d'éthylène) [27,28,29] , la poly(vinylpyrrolidone) [30] et l'acide polyacrylique [29].

L'intérêt, dans les cas cités, est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, la Na-montmorillonite se disperse totalement dans l'eau distillée. En revanche, la forte interaction qui existe entre les macromolécules et les feuillets d'argile aboutit, dans de nombreux cas, à la réaggrégation des feuillets d'argile. C'est le cas pour le poly (oxyde d'éthylène) (PEO) [26] et la poly (vinylpyrrolidone) [30], en revanche, dans le cas du poly (alcool vinylique) [26], la distribution colloïdale reste préservée.

L'utilisation de solvants organiques peut être envisagée ; Wu et Lerner [31] ont élaboré des nanocomposites à matrice PEO intercalés en dispersant de la Na-montmorillonite et de la Na-hectorite dans de l'acétonitrile. Une augmentation de l'espace interfoliaire de 0,98 nm à respectivement 1,36 nm et 1,71 nm est observée. Ogata et al [32] utilisent un mélange en solution pour préparer des nanocomposites à base de poly (lactide) (PLA) et de poly (-caprolactone) (PCL) en dispersant de la montmorillonite modifiée par du distéaryldiméthylammonium dans du chloroforme à chaud. Bien qu'aucune intercalation ne soit mise en évidence dans ces deux cas, la présence de tactoïdes, formant une superstructure dans l'épaisseur du film, permet d'améliorer nettement les propriétés mécaniques.

L'utilisation de solvants organiques nécessite une modification des argiles pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante dans le solvant.

Le choix des constituants est déterminant dans la réussite de l'élaboration du nanocomposite. Cette voie peut s'avérer très utile dans le cas de polymères insolubles dans les solvants organiques.

La solution consiste alors à utiliser des précurseurs polymères, solubles dans le solvant choisi, puis à effectuer la réaction de conversion chimique ou thermique. Cette approche a donné des résultats très intéressants, comme dans le cas des polyimides [33, 34] , par exemple.

I.7.2. Polymérisation in situ :

Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (Figure I.9). L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère [2].

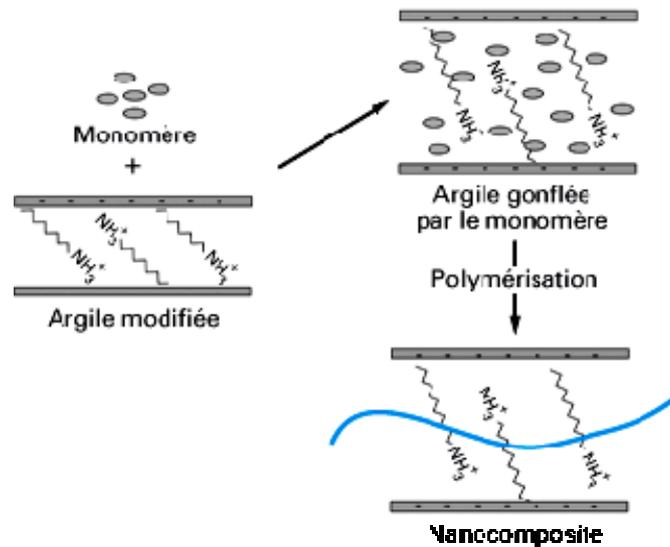


Figure I.9 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

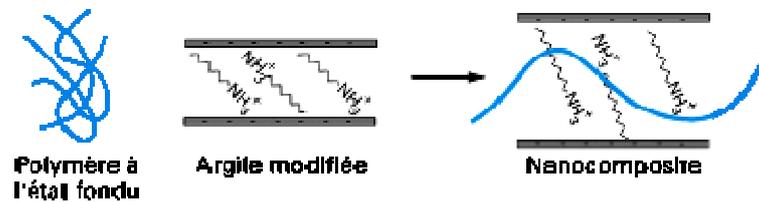
La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile.

Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation.

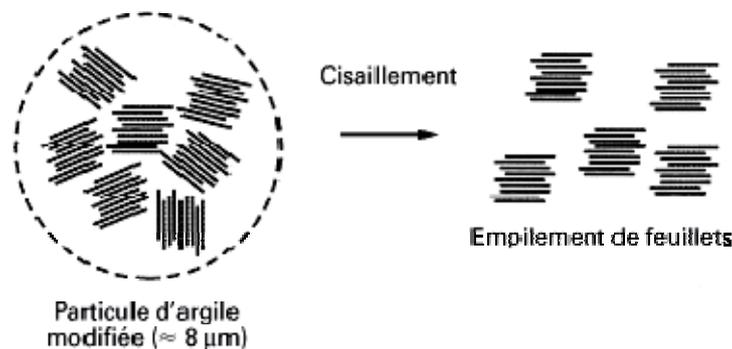
I.7.3. Mélange à l'état fondu :

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993 [35]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non.

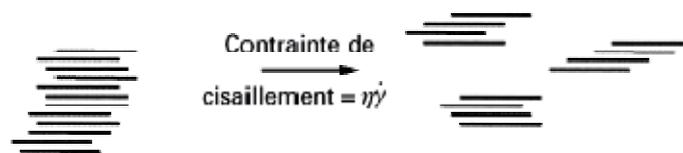
Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (Figure I.10).



(a) schéma global



(b) empilement de feuillets de silicate ou tactoïdes



(c) le cisaillement des empilements de feuillets conduit à des tactoïdes de plus petite taille



(d) la séparation des feuillets est obtenue par un effet combiné diffusion/cisaillement

Figure I.10 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

I.8. PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES

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

I.8.1. Propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de montmorillonite à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

a) La stabilité thermique :

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [10].

b) Propriétés de retard au feu :

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment [36].

L'addition de produits antifeu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [37].

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (H_c), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu [38,39].

I.8.2. Propriétés barrières :

Le facteur de forme élevé de la montmorillonite finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée [40], comme schématisé grossièrement sur la Figure I.11.

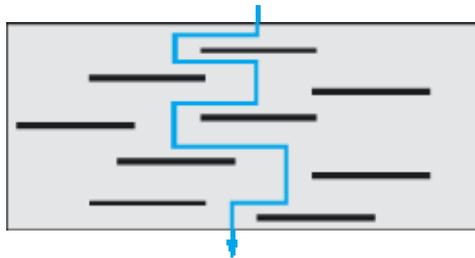


Figure I.11 Tortuosité du chemin de diffusion.

Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la distribution des tailles des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière [41].

CHAPITRE II

LA CELLULOSE

II.1.INTRODUCTION

La cellulose est le biopolymère le plus abondant biosynthétisé par la nature. A l'état natif, cet homopolymère se présente sous forme de microfibrilles qui sont organisées après la biosynthèse selon des arrangements et orientations précises [42].

II.2.COMPOSITION

En 1838, Payen était le 1^{er} à déterminer la composition élémentaire de la cellulose, avec 44-45% en carbone, 6.0-6.5% en hydrogène et le reste en oxygène. A partir de cela, il a été conclu que la cellulose a comme formule empirique $C_6 H_{10} O_5$ [43].

II.3. STRUCTURES CHIMIQUE ET CRISTALLINE

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur la planète, représentant plus de la moitié de la biomasse terrestre. On estime que la nature produit entre 10^{10} et 10^{11} tonnes de cellulose chaque année [44]. Elle est le constituant majeur des organismes photosynthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. On la rencontre également dans certaines algues, quelques champignons, bactéries...etc.

II.3.1.Structure chimique :

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons (1-4). L'unité de répétition, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glucosidique $C_1 -O-C_4$ [42] (Figure II.1).

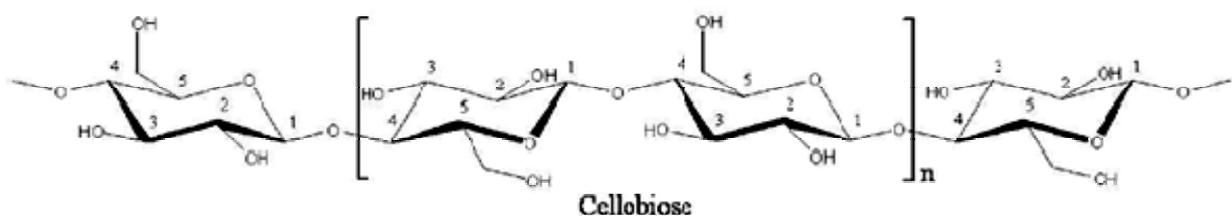


Figure II.1 Structure chimique de la cellulose.

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale (Tableau II.1) [45].

Espèce végétale	Degré de polymérisation ou DP
Epicéa	8 000
Lin, ramie, chanvre	9 000
Coton	10 000
Algue valonia	26 500

Tableau II.1 Degré de polymérisation (DP) de cellulose provenant de différentes espèces végétales.

II.3.2. Structure cristalline :

Pendant de nombreuses années, la cellulose native a suscité l'intérêt d'une large communauté qui cherchait à élucider sa structure cristalline.

a) Les microfibrilles de cellulose :

A l'état natif, la cellulose de type I fait partie d'un édifice architectural complexe qui dépend de l'organisme considéré.

Sur la base d'observations par microscopie électronique, il est aujourd'hui admis que la microfibrille est l'élément structural de base constitué de chaînes cellulosiques parallèles les unes aux autres (Figure II.2) [46].

Les trois groupes hydroxyles par résidu forment au sein de la structure cristalline des liaisons hydrogène intramoléculaires, qui confèrent une certaine rigidité à la chaîne, et intermoléculaires, qui favorisent un état solide ordonné.

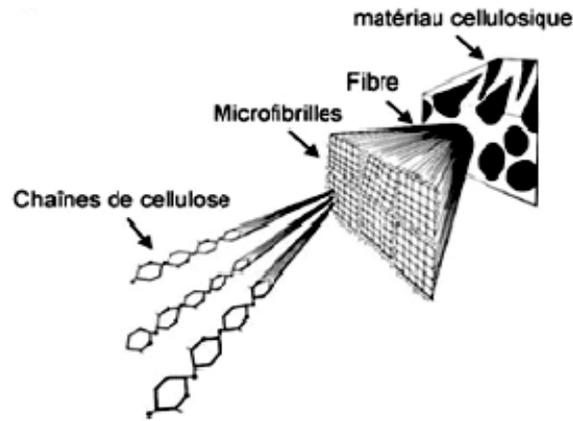


Figure II.2 Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, d'après Marchessault et Sundararajan (1983).

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que deux motifs -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (Figure II.3).

Il existe d'autres liaisons hydrogène pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose.

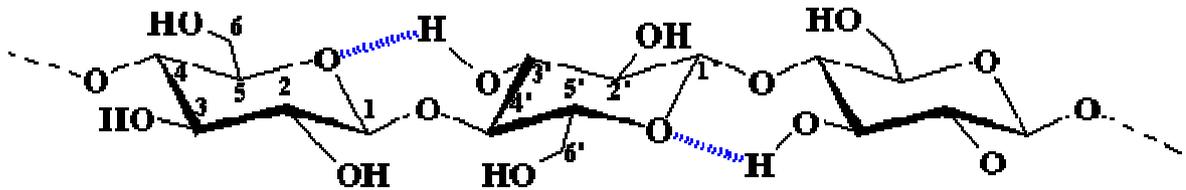


Figure II.3 Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (Figure II.4). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

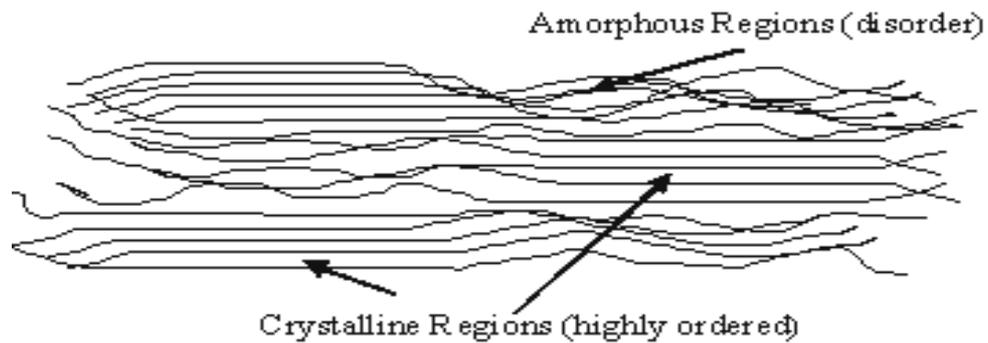


Figure II.4 Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

b) Les différentes morphologies de la cellulose :

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose (I α , I β , II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, Infra-Rouge et de diffraction X [47,48]. Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la Figure II.5 [49].

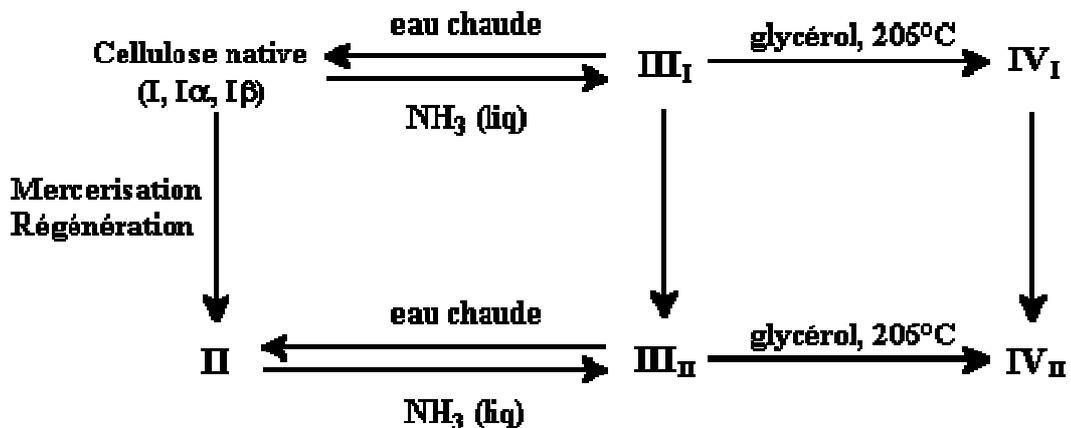


Figure II.5 Interconversions entre les différentes formes de cellulose.

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II.

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est-à-dire sous la forme du mélange des celluloses I α , et I β . La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

* La mercérisation (Mercer, 1844) est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la

cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.

* La régénération consiste en la destruction de la viscosse (cellulose greffée par du sulfure de Carbone).

Les formes III_I et III_{II}, quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IV_I et IV_{II} par chauffage à 206°C dans le glycérol [49].

II.4.CHIMIE DE LA CELLULOSE

La cellulose peut être considérée comme un polyol où bon nombre des groupements hydroxyles sont engagés dans des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, comportant des régions plus ou moins cristallines. Compte tenu de cette structure assez particulière, la cellulose s'avère peu modifiable chimiquement. Pour toutes ces raisons il est nécessaire de procéder à un traitement préalable à sa transformation mais également à sa dissolution, la cellulose étant en effet peu ou pas soluble dans les solvants organiques usuels.

II.4.1.Activation :

Si actuellement il existe plusieurs méthodes pour activer la cellulose, tous ces traitements ont pour but de rompre les liaisons hydrogène et/ou diminuer sa cristallinité. L'activation de la cellulose la plus connue, conduit à une cellulose partiellement hydrolysée par rupture des liaisons osidiques [32].

Ce traitement consiste en une immersion du polymère pendant une minute dans une solution acide sulfurique suivie d'une filtration et du séchage du résidu. Le polymère ainsi partiellement hydrolysé est alors appelé « hydrocellulose de Girard ». On remarque également un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

La mercerisation qui rappelons le consiste en l'immersion de la cellulose native dans une solution de soude est également utilisée pour activer la cellulose, ce qui dans ce cas se traduit également par un gonflement des fibres. Une immersion dans une solution d'ammoniac pendant une heure peut également être utilisée. Ces différents traitements sont ensuite suivis d'abondants lavages utilisant des solvants déshydratants tels l'acétone, le

méthanol, ou encore l'hexane. Enfin un stockage au dessiccateur évite la réhydratation de la cellulose activée [50].

II.4.2.Dissolution :

Comme il n'est pas possible de faire fondre la cellulose, celle-ci se dégradant avant d'atteindre son point de fusion, il s'avère nécessaire de la dissoudre pour l'étudier ou bien pour la modifier chimiquement. Rappelons que la présence des nombreuses liaisons hydrogène rendent la cellulose insoluble dans l'eau ainsi que dans la plupart des solvants organiques, de ce fait la rupture des liaisons hydrogène est indispensable à sa dissolution.

De plus, une activation s'avère nécessaire pour la rendre plus réactive. La recherche de solvants capables de dissoudre la cellulose, afin notamment de caractériser les matériaux cellulosiques a stimulé la découverte de nouveaux solvants.

Cependant l'analyse de la littérature révèle un nombre restreint de solvants ou de systèmes de solvants pour ce polymère. Ceux-ci peuvent être classés en deux familles suivant qu'ils modifient ou non la structure et/ou la composition même de la cellulose [45].

a) Solvants dérivatisants de la cellulose :

La cellulose étant peu ou pas soluble dans les solvants organiques usuels, des méthodes employant des solvants dits dérivatisants ont été développées. Ces solvants sont ainsi appelés car ils conduisent à une cellulose dérivatisée. Dans ce cas, la cellulose réagit avec le solvant pour former des intermédiaires cellulosiques organosolubles et hydrolytiquement instables.

Ceci permet de résoudre le problème de solubilisation du polymère. Parmi les plus rencontrés on peut citer le solvant DMF/N₂O₄ ou DMSO/NOCl et le mélange DMSO/Formaldéhyde. L'inconvénient majeur de ces solvants dérivatisants est l'existence de réactions parasites secondaires durant la dissolution, ce qui aboutit à la formation de structures cellulosiques non définies.

La toxicité de ces solvants ainsi que l'existence de réactions secondaires a motivé la recherche de nouveaux solvants dits nondérivatisants [45].

b) Solvants non-dérivatisants de la cellulose :

Les solvants dits non-dérivatisants permettent de solubiliser la cellulose sans la modifier chimiquement, c'est-à-dire sans fonctionnaliser les hydroxyles.

Bien qu'une grande variété de ces solvants ait été développée et étudiée durant les dernières années, seuls quelques uns ont montré une application potentielle pour la fonctionnalisation contrôlée et homogène de polysaccharides, les limites étant souvent dues à leur grande toxicité. Malgré tout, certains solvants se sont montrés efficaces pour la dissolution de la cellulose [51].

- Les systèmes contenant SO_2 combiné avec des amines aliphatiques et un liquide organique polaire approprié, le composant sulfureux peut être remplacé par SOCl_2 . Les liquides polaires employés sont par exemple N,N-diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), N,N-diméthylacétamide (DMAc), ou formamide, l'interaction de ces solvants peut être comprise comme étant une interaction donneur-accepteur d'électron.
- Les systèmes de solvant d'un groupement amine contenant un composant actif dans un liquide organique polaire approprié avec un autre composant comme l'éthanolamine et ou un sel inorganique approprié comme le bromure de sodium qui est ajouté pour faciliter la dissolution de la cellulose.
- Un autre groupe de systèmes de solvant organiques non dérivatisant pour la cellulose, qui est considéré aujourd'hui comme le mieux approprié vu son utilisation pratique, tirant profit de la forte interaction intermoléculaire considérée entre le polymère et certains composés organiques aprotiques dipolaires avec les dipôles $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ou $\text{C}=\text{O}$. La N-méthylmorpholine N oxyde (MMNO) et son monohydrate forment la base d'un processus utilisé actuellement pour la fabrication de fibre cellulosique. La MMNO est produite par l'oxydation de l'amine tertiaire la N-méthylmorpholine (NMM) avec du peroxyde d'hydrogène à 150°C [52]. La $\text{MMNO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissout la cellulose même à haut degré de polymérisation [53]. L'interaction entre la MMNO et la cellulose peut être interprétée par la formation d'une liaison Hydrogène-Complexe avec une interaction ionique superposée [54] (Figure II.6).

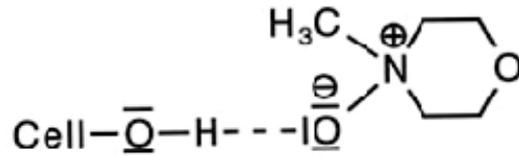


Figure II.6 Formation de liaison Hydrogène due à l'interaction entre la MMNO et la Cellulose.

- Il existe aussi un autre solvant important qui est l'hydroxyde de sodium, il permet de solubiliser la cellulose dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10%. Cependant cette méthode est réservée aux polymères de faibles DP [40].
- Enfin on trouve le complexe LiCl /DMAc, qui peut être utilisé pour l'éthérisation et l'estérification de la cellulose, le solvant n'altère que peu ou pas la structure de la cellulose, l'absence de signaux supplémentaires dans le spectre RMN du ^{13}C de la solution de cellulose dans ce dernier par rapport à celui de la cellulose prouve que le solvant est vrai [55].

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

1) Chlorure de Sodium :

Il est utilisé pour la mise en forme sodique de la bentonite par échange d'ions.

Formule chimique : NaCl.

Poids moléculaire : $M=58,44$ g/mol.

Aspect : cristaux blancs.

2) Acide chlorhydrique 37% :

Utilisé dans la modification organophile de l'argile.

Formule chimique : HCl.

Poids moléculaire : $M=36,46$ g/mol.

3) Dodecylamine :

Utilisée dans la modification organophile de l'argile.

Pureté : 98%.

Formule chimique : $C_{12}H_{27}N$.

Poids moléculaire : $M=185,36$ g/mol.

4) Ethanol :

Utilisé dans la modification organophile de l'argile.

Formule chimique : CH_3CH_2OH .

Poids moléculaire : $M=46,07$ g/mol.

5) Chlorure de Lithium :

Utilisé pour la dissolution de la cellulose.

Formule chimique : LiCl.

Poids moléculaire : $M=42,39$ g/mol.

Aspect extérieur : poudre blanche.

6) N, N Diméthylacetamide DMAc :

Utilisée pour la dissolution de la cellulose.

Formule chimique : C_4H_9NO .

Poids moléculaire : $M=87,12$ g/mol.

Température d'ébullition : $164,5-167,5^\circ C$.

Densité : $0,94 g/cm^3$.

7) Acetonitrile :

Utilisé pour précipiter le nanocomposite (comme bain de non solvant).

Formule chimique : CH_3CN .

Poids moléculaire : $M = 41,05 \text{ g/mol}$.

Densité : $0,779 \text{ g/cm}^3$.

Aspect : liquide incolore.

Remarque :

Tous les produits chimiques ont été utilisés tels que reçus.

III.2.MATIERES PREMIERES

III.2.1.La matrice :

Le coton utilisé en tant que matrice est constitué de fibres courtes débouillies et blanchies.

*Aspect physique : fins rubans blancs, spiralés. Densité : $1,54 \text{ g/cm}^3$.

*Longueur des fibres : 8 – 14 mm. Teneur en α -cellulose : 88 - 92 %.

*Teneur en hémicellulose : < 1 %. Taux d'humidité conventionnel : 8,5 %.

III.2.2.Le renfort :

La charge ou le renfort argileux utilisé est une montmorillonite issue du gisement de Maghnia.

III.3.PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE SODIQUE

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros et peu hydratables, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ou Mg^{+2} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5,15 ou 20 Angstroms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de

réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

Des recherches ont prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80% avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{+2} < Mg^{+2} < Na^+ < Li^+$ [10].

Nous avons donc procédé à l'enrichissement de la montmorillonite brute en ions Sodium Na^+ .

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions Sodium aux ions initialement présents dans les galeries. Les ions Sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

III.3.1. Protocole opératoire :

L'échantillon d'argile est mis en forme sodique par suite d'un échange d'ions avec une solution de NaCl (0.5 M) à trois reprises. La fraction d'argile est séparée par sédimentation [56,57].

Les ions Cl^- gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée à trois reprises.

La bentonite sodique recueillie est séchée à 80°C à l'étuve pendant 3 jours puis stockée.

C'est donc à partir de la montmorillonite sodique que nous synthétiserons des montmorillonites organophiles.

III.4. MODIFICATION ORGANOPHILE DE LA MONTMORILLONITE

Il existe plusieurs méthodes de modification organophile : l'échange cationique, le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

Nous avons synthétisé la montmorillonite organophile par la technique de l'échange cationique.

Cette voie de comptabilisation de la montmorillonite avec la matrice (ou ses précurseurs) consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles.

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium.

Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent.

La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [10].

Les échanges cationiques ont été réalisés avec des ions dodécylammonium $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_3^+$ issus de l'ionisation de la Dodecylamine.

III.4.1. Protocole opératoire :

a) Nous introduisons dans une fiole jaugée d'un (1) litre, 10 ml d'acide chlorhydrique à 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution est versée dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté.

b) Cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C pour le procédé optimisé), sur un agitateur magnétique chauffant.

Lorsque la température est stable, nous introduisons 10^{-2} moles de l'amine que nous souhaitons ioniser. Après trois heures d'agitation à 80°C, l'amine est dissoute et ionisée.

c) Nous introduisons 10 grammes de montmorillonite.

Après trois heures d'échange cationique, la suspension est filtrée à l'aide d'un fritté de porosité 3 (diamètre maximal des pores est de 16 à 40 μm).

La montmorillonite est alors rincée six fois successivement par addition dans le fritté de 300 ml d'eau distillée à 80°C afin d'éliminer les cations inorganiques. Nous veillons lors des rinçages à ce que la montmorillonite reste tout le temps en suspension et ne colmate pas les pores du fritté en agitant régulièrement la suspension.

L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au résidu de rinçage. S'il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent, les rinçages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures.

Lorsque nous avons souhaité éliminer les ions alkylammonium physisorbés, la montmorillonite était lavée après l'élimination des ions chlorures par un mélange eau/éthanol (50/50) préalablement chauffé à 60°C. L'élimination de cette couche physisorbée permet d'augmenter la tenue en température des montmorillonites organophiles [10].

d) Lorsque les phases de rinçage et de lavage sont achevées, la suspension est filtrée totalement, puis séchée pendant 36 heures à 85°C en étuve, broyée et conservée dans un dessiccateur. Le broyage est effectué à l'aide d'un mortier.

III.5.CARACTERISATION DES MONTMORILLONITES

Les techniques d'analyse ont été utilisées aussi bien pour caractériser les montmorillonites naturelles que les montmorillonites organophiles.

III.5.1.La fluorescence X :

Nous avons déterminé la composition chimique des bentonites au Service DRX du CRD/SONATRACH, à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X à dispersion de longueur d'onde SRS 3400 Séquentiel 7KP1025.

L'analyse par fluorescence X est basée sur l'excitation des raies spectrales X caractéristiques des atomes, et permet ainsi de les identifier et de déterminer leur concentration dans l'échantillon.

***Mode opératoire :**

Sécher l'échantillon de bentonite dans une étuve à température de 120°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, prendre 1,5 gr de bentonite et ajouter 7,63 gr de fondant qui est le tétra borate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Mélanger bien ces deux substances dans un creusé en platine, et le mettre dans le four à température de 1000°C pendant 30 min. Verser le liquide obtenu dans la coupelle et à température ambiante il devient solide. L'échantillon est prêt à analyser.

La composition chimique des argiles brute, sodique et organophile est présentée dans le tableau III.1.

Bentonites / Oxydes %	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	TiO₂	SO₃	PAF
Bentonite brute	62,92	15,59	1,97	0,35	2,03	3,62	3,36	0,201	0,33	10,04
Bentonite sodique	57,22	14,76	1,89	0,29	1,92	5,99	2,99	0,182	0,07	15,04
Bentonite organophile	57,21	14,74	2,01	0,17	1,74	0,83	3,16	0,191	0,07	18,63

Tableau III.1 Composition chimique des bentonites.

D'après les résultats de la fluorescence X, on peut déduire un certain nombre de conclusions :

- Pour la sodification,
 - la diminution du taux de quartz, et des oxydes : Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂ et SO₃ montre qu'il y a eu purification.
 - la teneur en oxyde de sodium a augmenté ce qui démontre la sodification.
- Pour ce qui est de la modification organophile,
 - la teneur en sodium a subi une diminution considérable de 5,99% à 0,83% ce qui prouve un bon échange ionique c'est-à-dire une bonne substitution des ions Sodium par le radical alkyle.

III.5.2.La diffraction RX :

Nous avons utilisé pour toutes les caractérisations par DRX le diffractomètre PAnalytical X'PertPRO de marque PHILIPS au niveau du service DRX au CRD/SONATRACH. La source de rayons X est un tube « céramique » muni d'une anode en cuivre alimentée par un courant de 45 kV pour une intensité de 40mA. La longueur d'onde utilisée est 1,54 Angstrom.

***Principe :**

La loi de Bragg permet de comprendre qu'étant donné que la longueur d'onde λ du faisceau X ne varie pas, l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon est accessible en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau θ .

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

Loi de Bragg.

Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction θ , équivalent à une distance réticulaire d d'après la loi de Bragg.

***Mode opératoire :**

Pour l'analyse des montmorillonites organophiles et hydrophiles, la poudre est disposée dans un porte échantillon garantissant l'obtention d'une surface de poudre plane. Les porte échantillons sont ensuite chargés dans le passeur d'échantillons.

Les courbes de diffraction des argiles sodique et organophile sont représentées sur les Figures III.1 et III.2.

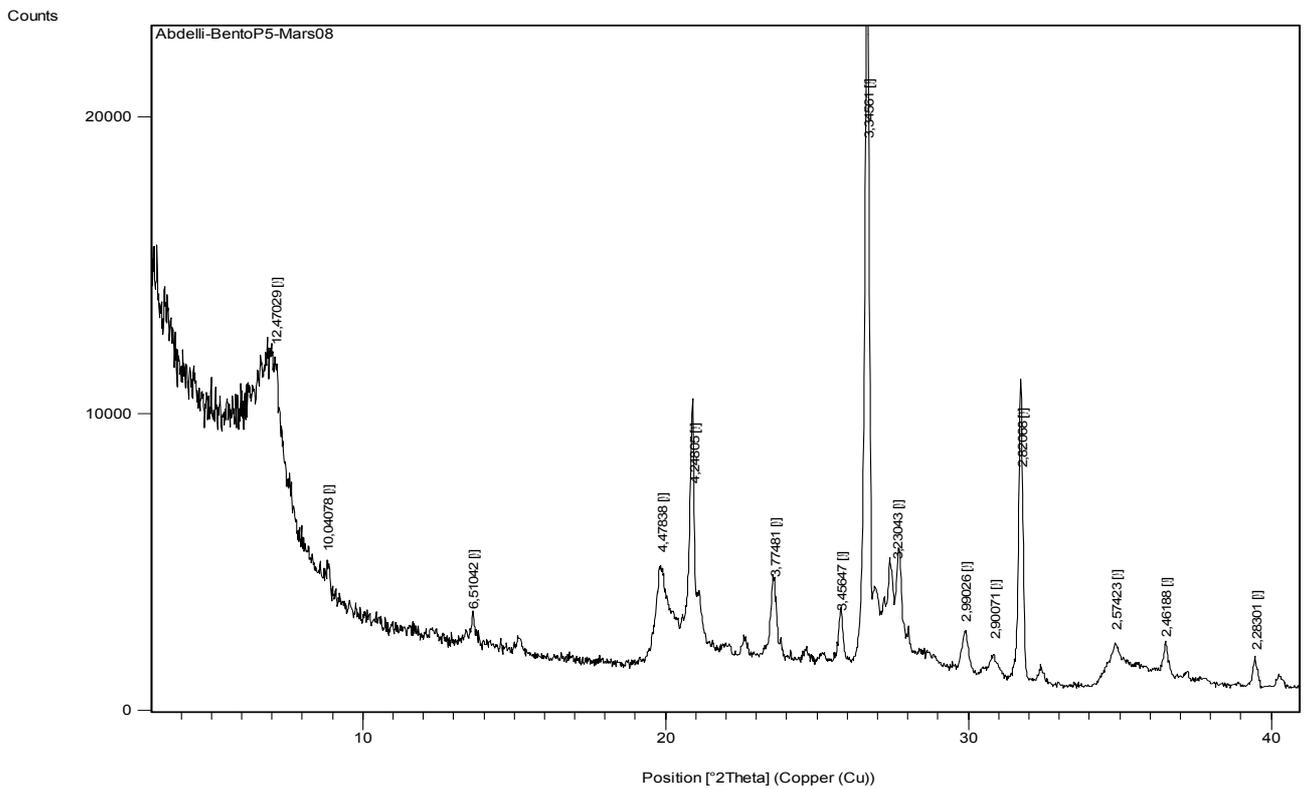


Figure III.1 Diffractogramme de la Montmorillonite Sodique.

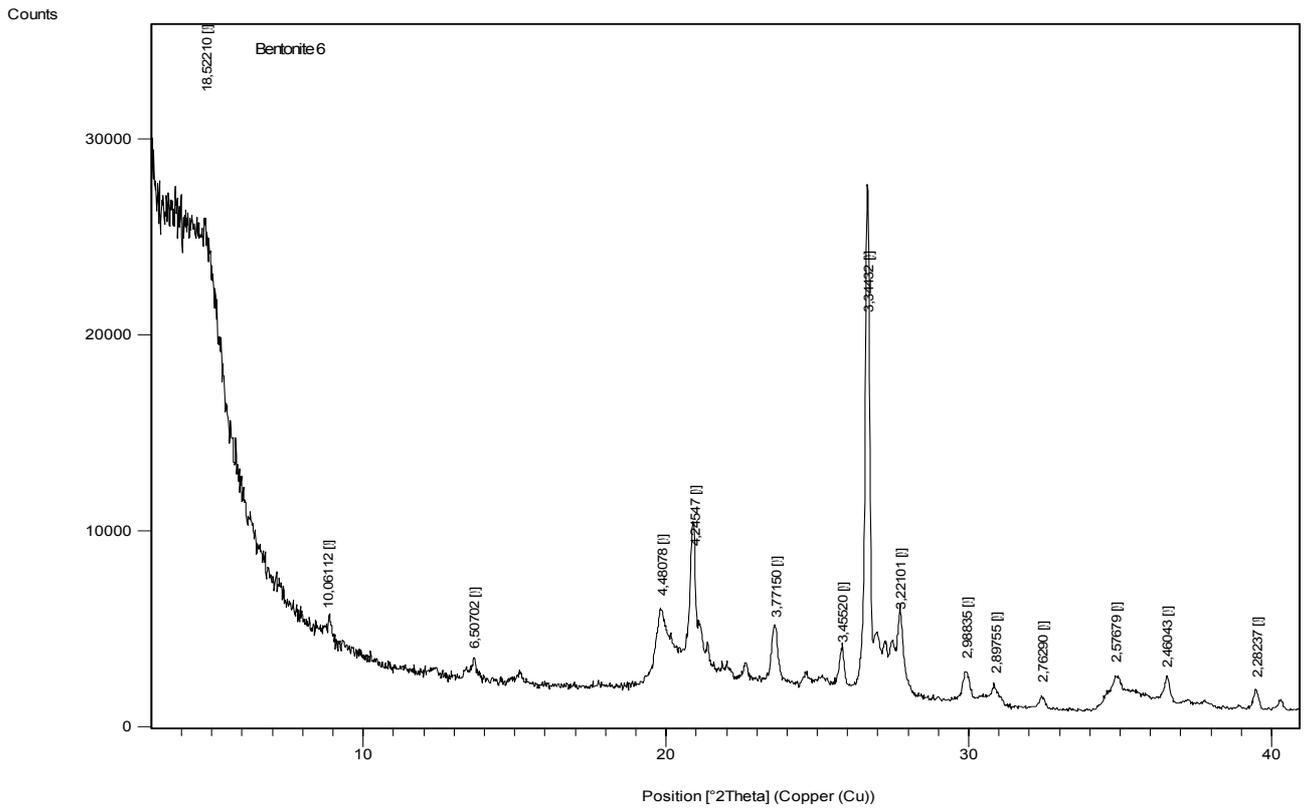


Figure III.2 Diffractogramme de la Montmorillonite Organophile.

- Nous remarquons que la structure de l'argile est préservée après la modification organophile puisque les deux diffractogrammes sont similaires sauf pour le processus d'intercalation observé.
- L'augmentation de la distance interfoliaire de $12,47\text{\AA}$ pour l'argile sodique à $18,52\text{\AA}$ pour l'argile organophile, confirme l'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace occupé initialement par les ions sodium.

III.5.3. L'Infra Rouge à Transformée de Fourier :

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a été réalisée à la Faculté de Chimie de USTHB à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 560 ESP sur une gamme d'ondes allant de 500 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (rapport KBr/Argile de 1-2%).

Les résultats de l'analyse FTIR des argiles sont présentés sur les Figures III.3, III.4 et III.5.

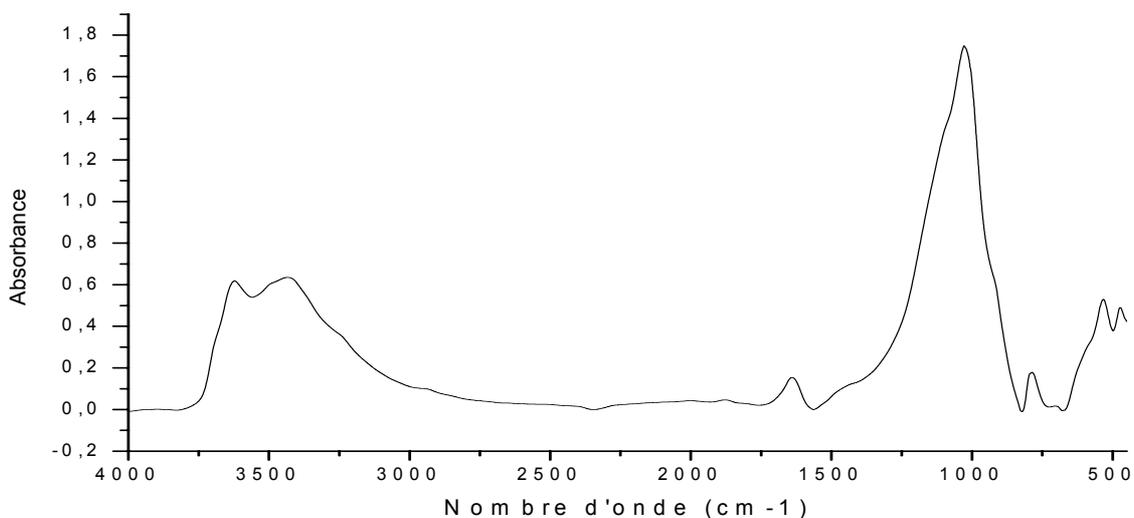


Figure III.3 Spectre FTIR de la Montmorillonite Sodique.

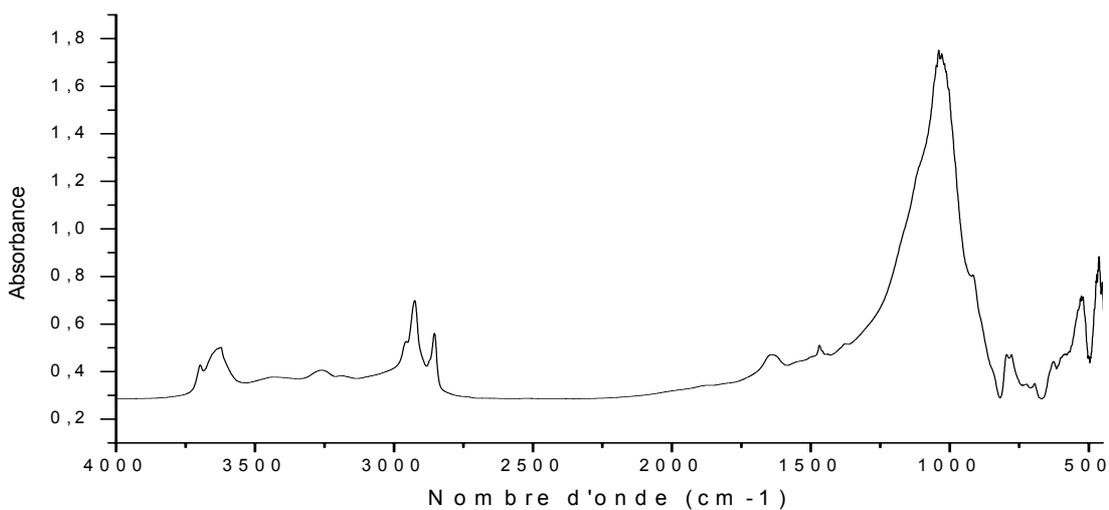


Figure III.4 Spectre FTIR de la Montmorillonite Organophile.

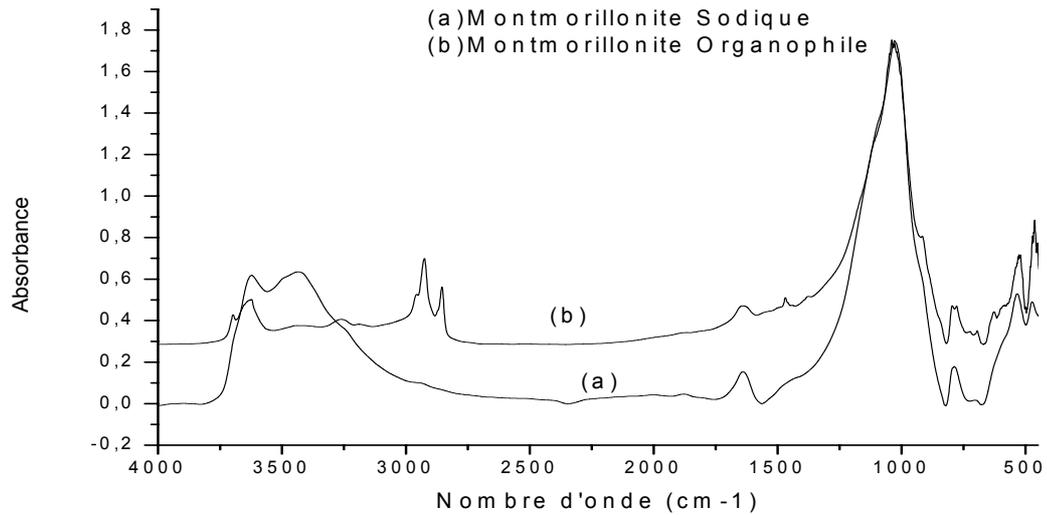


Figure III.5 Spectres FTIR superposés des Montmorillonites Sodique et Organophile.

L'examen des deux spectres de l'argile sodique et l'argile organophile fait apparaître ce qui suit :

- La bande d'absorption située à 3620 cm^{-1} est relative aux vibrations d'élongation des groupements O-H de la couche octaédrique caractérisant la montmorillonite elle est présente dans les deux spectres.
- Un pic d'absorption à 3430 cm^{-1} dans la bentonite sodique est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite. Ce pic a disparu dans la montmorillonite organophile, il est conclu que le caractère hydrophobe de la dodécylamine a permis d'expulser l'eau adsorbée présente entre les galeries mais sans influencer sur l'eau de constitution du réseau cristallin de la montmorillonite [58].
- Le pic d'absorption à 1030 cm^{-1} caractérise la vibration de valence de la liaison Si-O.
- Les bandes situées à 529 cm^{-1} et 462 cm^{-1} caractérisent les vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O respectivement [59].
- L'apparition de nouveaux pics d'absorption pour la bentonite organophile à 2925 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des groupements $-\text{CH}_2-$, et la bande à 1468 cm^{-1} est relative au vibrations de déformation du même groupement [60], ceci indique que le groupement organophile a été intercalé dans les galeries de la montmorillonite.

III.6. DISSOLUTION DE LA CELLULOSE

Parmi les différents systèmes de solvants permettant la dissolution de la cellulose cités au chapitre II, nous avons utilisé le système de solvant DMAc/LiCl car il présente l'avantage de ne pas dégrader la cellulose. Nous avons adapté la méthode de Heinze [51,61].

La procédure de dissolution de la cellulose dans LiCl/DMAc est réalisée sur des solutions contenant un pourcentage de 15 à 17 % en cellulose [62,63], la quantité de LiCl varie de 3 à 11% avec une concentration optimale entre 5 et 9 %.

Les schémas de l'interaction entre la cellulose et le complexe LiCl/DMAc sont donnés sur la Figure III.6.

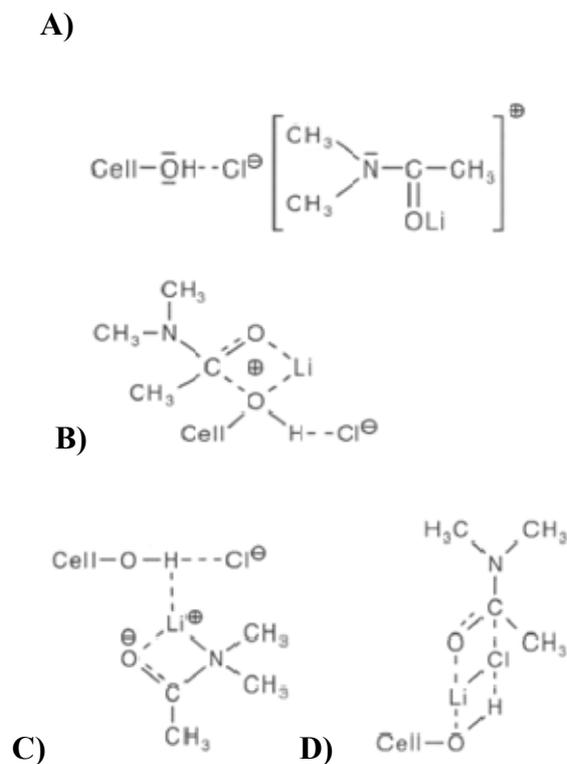


Figure III.6 Schémas de l'interaction de la cellulose avec LiCl /DMAc [64].

- Concernant le schéma (A), l'ion Cl^- est conjointement lié avec l'hydroxyle de la cellulose et le macrocation [62].

- Pour ce qui est du schéma **(B)**, le complexe LiCl/DMAc/Cellulose montre le Li⁺ lié avec l'oxygène du carbonyle du DMAc et avec l'oxygène de l'hydroxyle de la cellulose laissant le Cl⁻ libre [55].
- Le schéma **(C)** quant à lui, montre que l'ion Li⁺ est intensément complexé avec les atomes oxygène et azote de la molécule de DMAc aussi bien qu'avec l'oxygène de l'hydroxyle de la cellulose [65].
- Le schéma **(D)** décrit une structure « sandwich » du complexe [66].

Tous les schémas proposés nous emmènent aux mêmes observations à savoir la complexation de Li⁺ avec le carbonyle de DMAc et la formation de liaisons hydrogènes entre Cl⁻ et les groupements hydroxyles de la cellulose. Ceci est dû au fort caractère acide de Lewis de LiCl, qui résulte de la forte attraction de Li⁺ au carbonyle du DMAc, laissant l'ion chlorure libre pour former des liaisons hydrogènes en solution [67].

III.6.1. Protocole opératoire :

Une quantité de cellulose est immergée dans un premier temps dans 1L de DMA pendant 2 heures à 120°C, sous agitation. Par la suite, la suspension est refroidie à 100°C puis 80 g de chlorure de lithium sont ajoutés. La cellulose est alors dissoute dans le mélange DMA/LiCl après une nuit d'agitation à température ambiante [51].

III.7. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES

Le montage utilisé pour la synthèse des nanocomposites est celui du chauffage à reflux. Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation.

- Une quantité connue d'argile est mise en contact avec une quantité du même solvant que la cellulose pendant 3 heures à 80°C pour permettre le gonflement de l'argile.
- Les nanocomposites à matrice cellulose contenant 0-15 % en poids d'argile montmorillonitique comme renfort ont été préparés par lots de 1-2 grammes de matériau en mélangeant la cellulose dissoute et l'argile gonflée à 120°C pendant 1 heure [68].

Les matériaux obtenus sont précipités dans l'acétonitrile puis filtrés et lavés une seconde fois avec l'acétonitrile suivis de deux lavages à l'eau distillée.

Remarque :

Pour obtenir des nanocomposites sous forme de films, nous avons pris une quantité de solution qu'on a pressé entre deux rectangles en verre, on les immerge ensuite dans l'acétonitrile pendant 1 heure puis dans l'eau distillée.

Après le dernier lavage et la filtration les échantillons sont collectés et séchés à 120°C sous vide.

III.8.CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

III.8.1. La diffraction RX :

On utilise le même appareillage que celui de la caractérisation des montmorillonites sauf que le mode opératoire diffère.

Des échantillons d'un centimètre carré et d'un millimètre d'épaisseur sont prélevés sur les plaques réalisées. La découpe de l'échantillon se fait au cutter. La surface exposée au faisceau des rayons X n'est jamais une surface découpée afin d'assurer au maximum la planéité de l'échantillon.

On a procédé à une analyse aux bas angles, le balayage était dans l'intervalle $2,01^\circ < 2\theta < 14,98^\circ$.

Les résultats de la caractérisation par DRX des nanocomposites sont donnés sur les Figures III.7, III.8, III.9, III.10, III.11, III.12 et III.13.

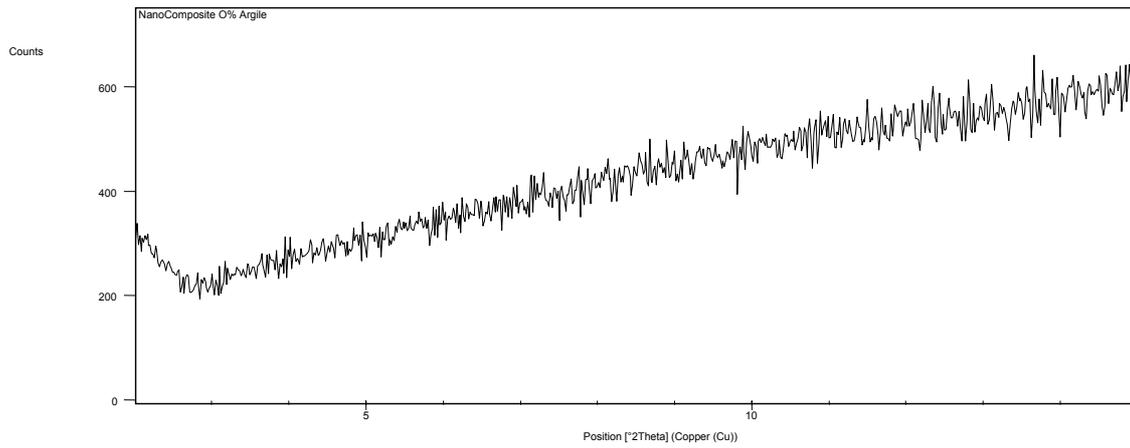


Figure III. 7 Diffractogramme du Composite à 0% d'Argile.

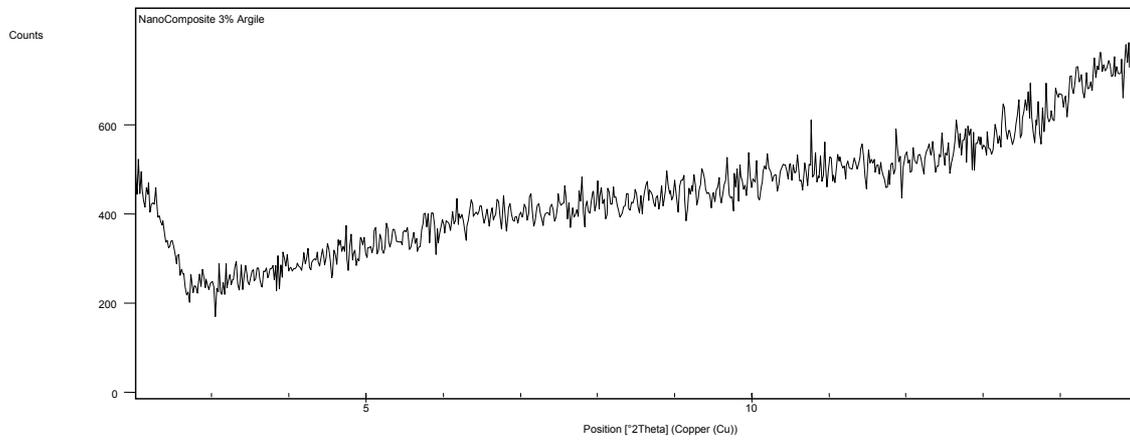


Figure III. 8 Diffractogramme du Composite à 3% d'Argile.

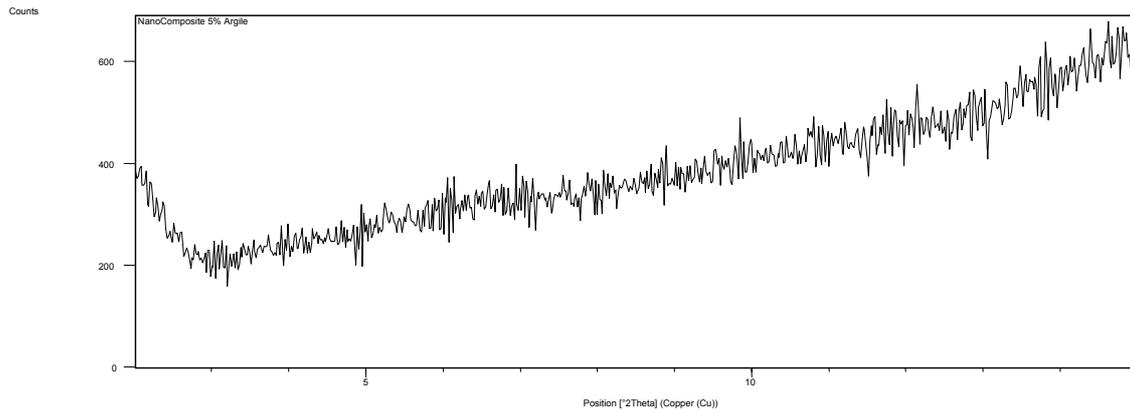


Figure III. 9 Diffractogramme du Composite à 5% d'Argile.

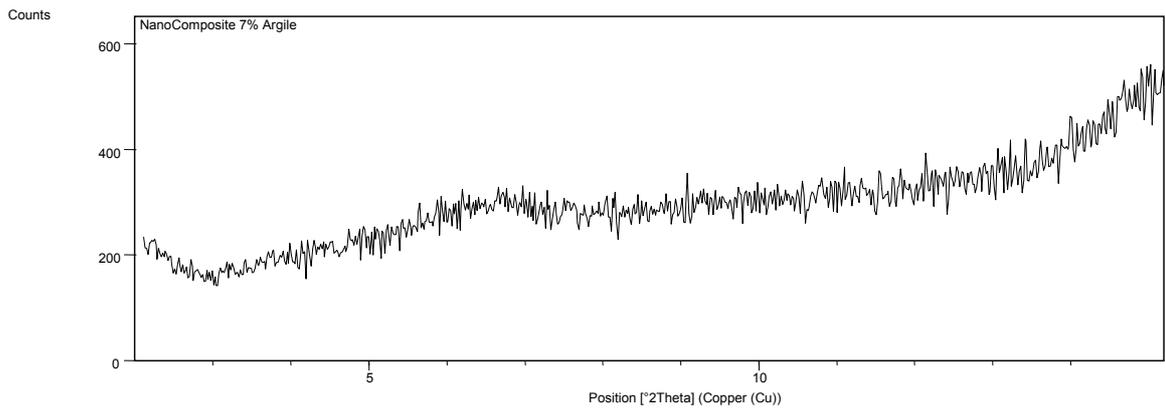


Figure III. 10 Diffractogramme du Composite à 7% d'Argile.

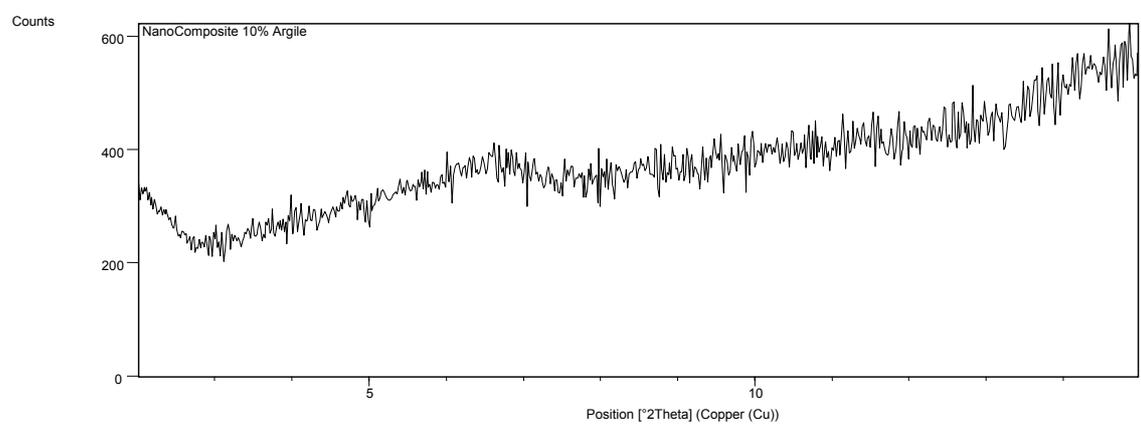


Figure III. 11 Diffractogramme du Composite à 10% d'Argile.

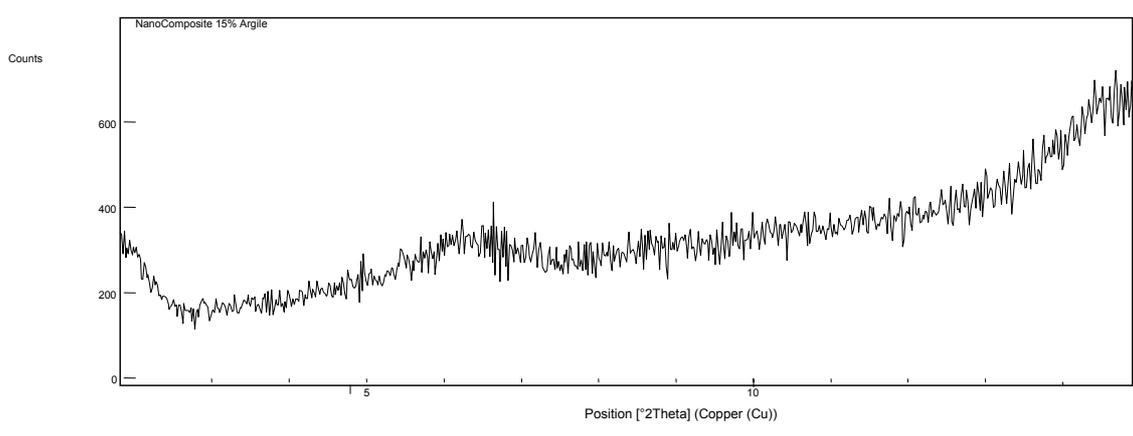


Figure III.12 Diffractogramme du Composite à 15% d'Argile.

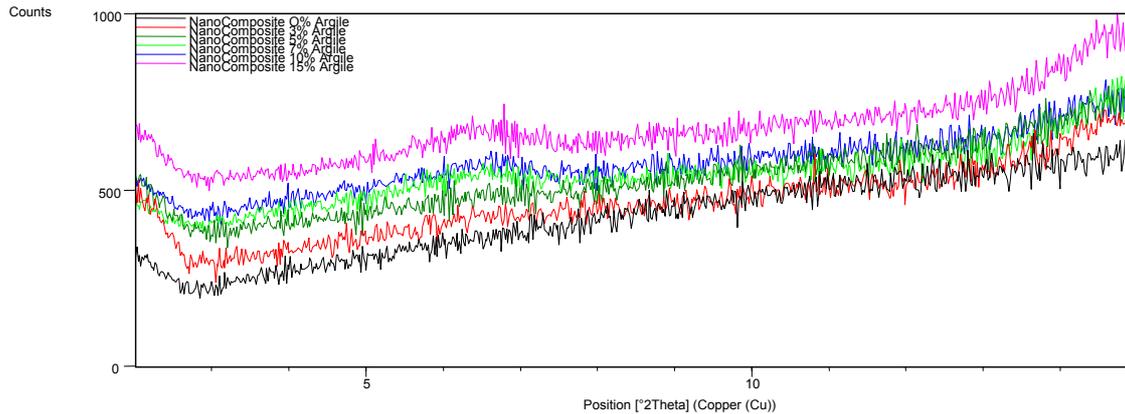


Figure III. 13 Diffractogrammes superposés des Composites.

L'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles montre qu'il n'y a aucun pic de diffraction apparent dans la région entre $2\theta = 2^\circ$ - 14° et cela pour tous les composites analysés.

D'après la littérature plusieurs possibilités peuvent être indiquées dans ce cas :

- l'état d'exfoliation est obtenu.
- un état partiellement intercalé et partiellement exfolié se prépare.
- trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- la distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Par exemple, quand il y a une distribution non homogène du surfactant ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire,
- les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas est faible, le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

Dans notre cas on ne peut pas se prononcer sur l'état de dispersion car la DRX seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation, une analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) est nécessaire.

III.8.2. L'Infra Rouge à Transformée de Fourier :

L'analyse FTIR a été faite de la même manière que les argiles, on coupe des petits fragments des composites que l'on disperse dans le KBr, les pastilles sont confectionnées et passées dans le spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures III.14, III.15, III.16 et III.17.

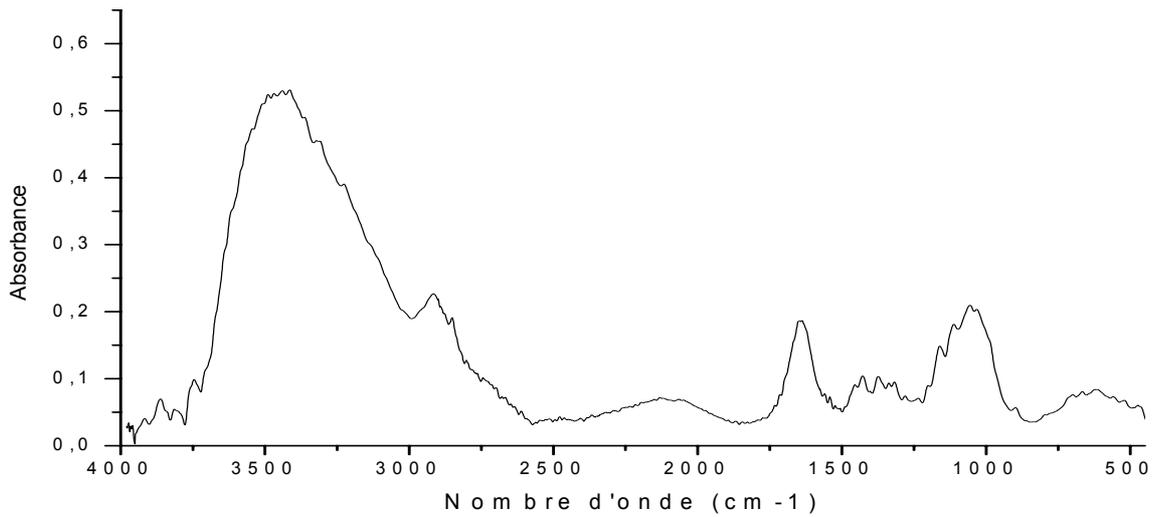


Figure III.14 Spectre FTIR du Composite à 0% argile.

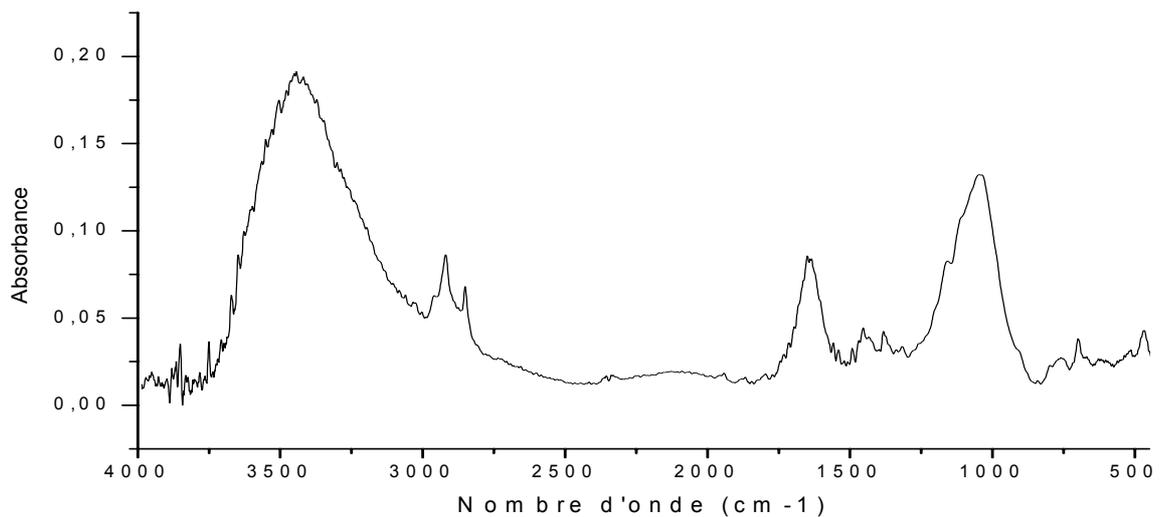


Figure III. 15 Spectre FTIR du Composite à 3% argile.

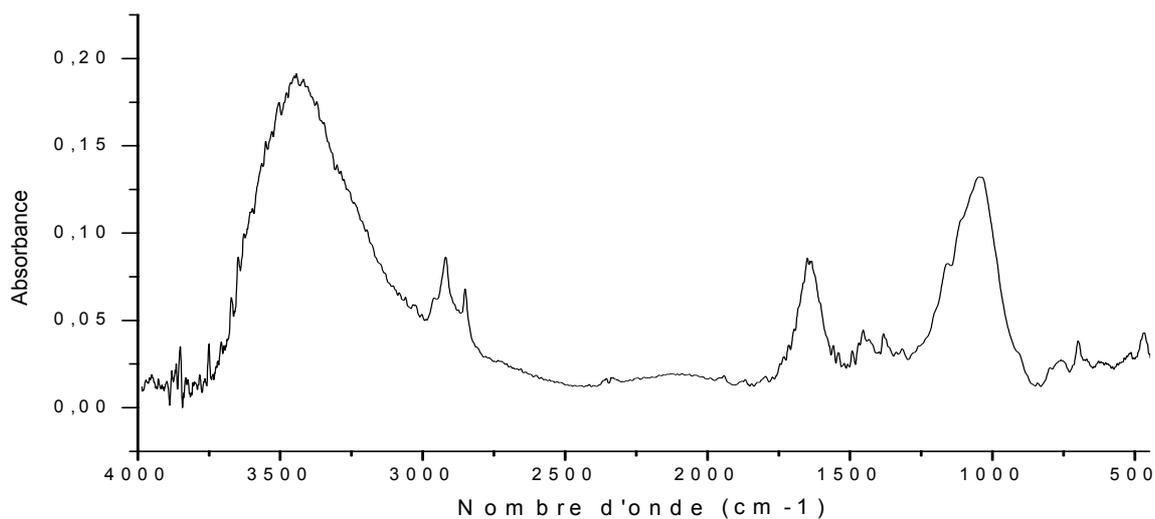


Figure III. 16 Spectre FTIR du Composite à 5% argile.

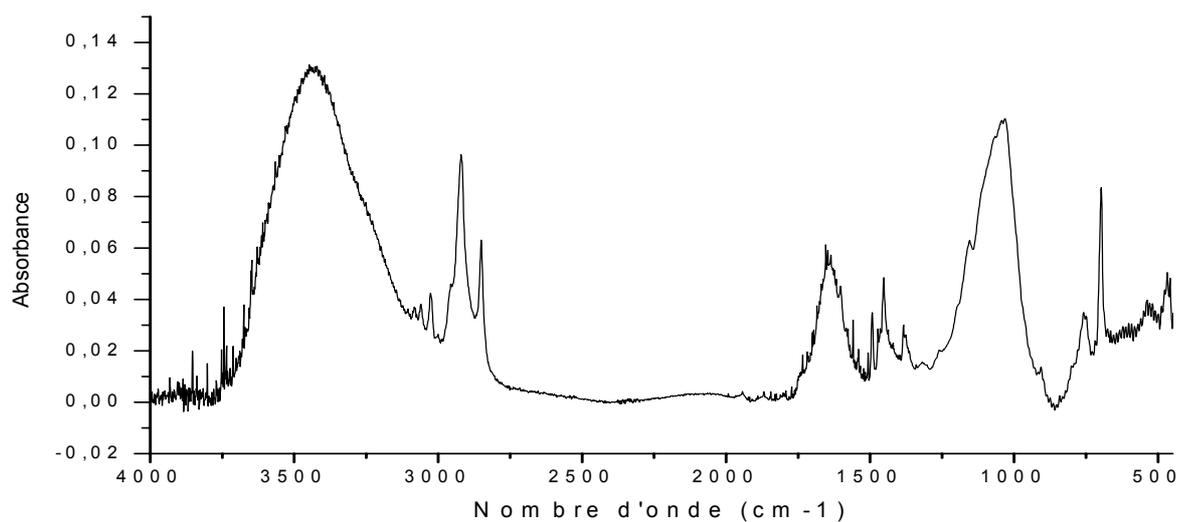


Figure III.17 Spectre FTIR du Composite à 7% argile.

Nous observons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption par rapport au composite à 0% d'argile elles sont interprétées comme suit :

- la vibration de valence de la liaison Si-O vers : 1037cm⁻¹ pour le composite à 3%.
1038 cm⁻¹ pour le composite à 5%.
1029 cm⁻¹ pour le composite à 7%.
- la vibration de valence de la liaison Al-O vers : 695cm⁻¹ pour le 3%et 5%.
694 cm⁻¹ pour le composite à 7%.

- la vibration de déformation de la liaison Si-O à : 470cm^{-1} pour le composite à 3%.
 466 cm^{-1} pour le composite à 5%.
 467 cm^{-1} pour le composite à 7%.

III.8.3.La Microscopie Electronique à Balayage :

Le MEB permet l'étude morphologique externe des échantillons.

Nous avons observés les changements de surface externes des composites Cellulose/Argile grâce à un MEB Philips de la série XL 20 au niveau du département Stratigraphie CRD/SONATRACH.

Les micrographies MEB représentatives de la cellulose seule, des nanocomposites à 7% et 15% d'argiles sont données sur les Figures III.18, III.19 et III.20 respectivement.

En observant les micrographies des différents échantillons nous pouvons conclure ce qui suit :

- Pour l'échantillon de cellulose seule, la surface observée semble non homogène les grosses bulles sont attribuées au solvant utilisé pour dissoudre la cellulose qui semble ne pas bien disperser dans la matrice. L'absence de fibres signifie que la cellulose est dissoute complètement.
- Pour les échantillons à 7% et 15% d'argile, nous observons une surface plus ou moins homogène ce qui est signe d'une bonne interaction entre la cellulose dissoute et l'argile. On peut dire que la dissolution de la cellulose n'est pas totale une partie est dissoute complètement, elle correspond à la surface non fibreuse et une partie de fibres est gonflée mais non dissoute.

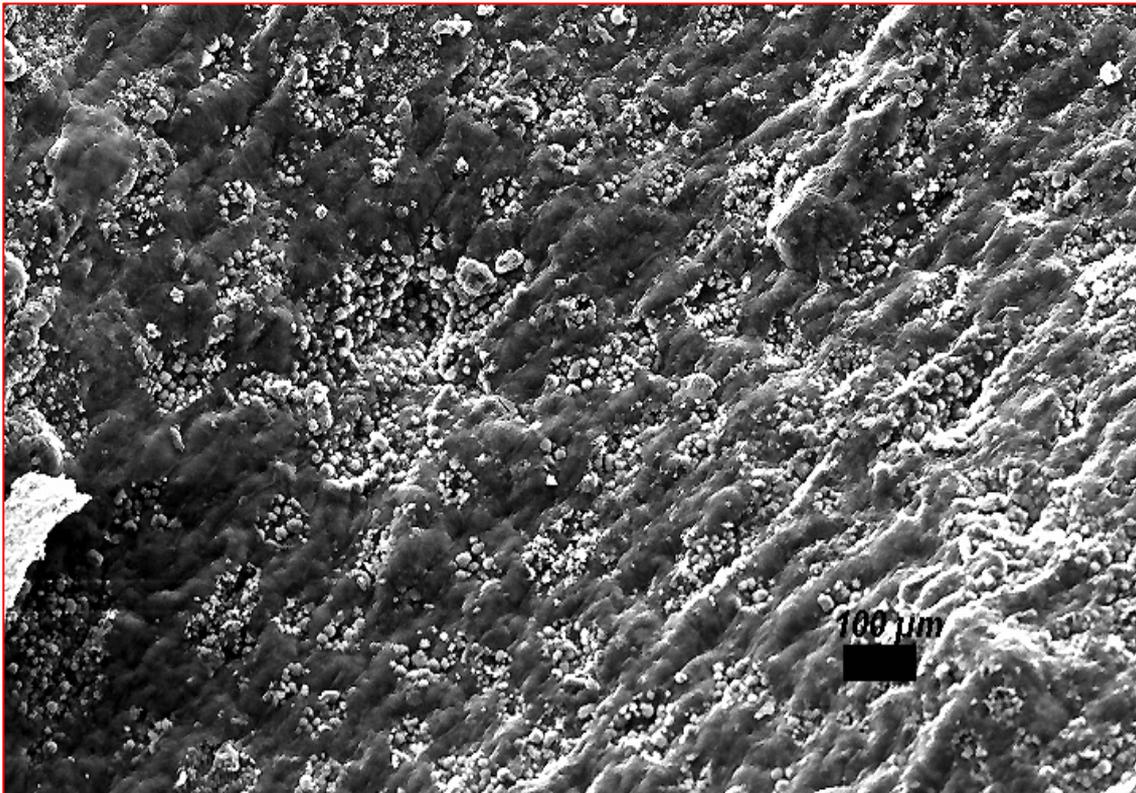
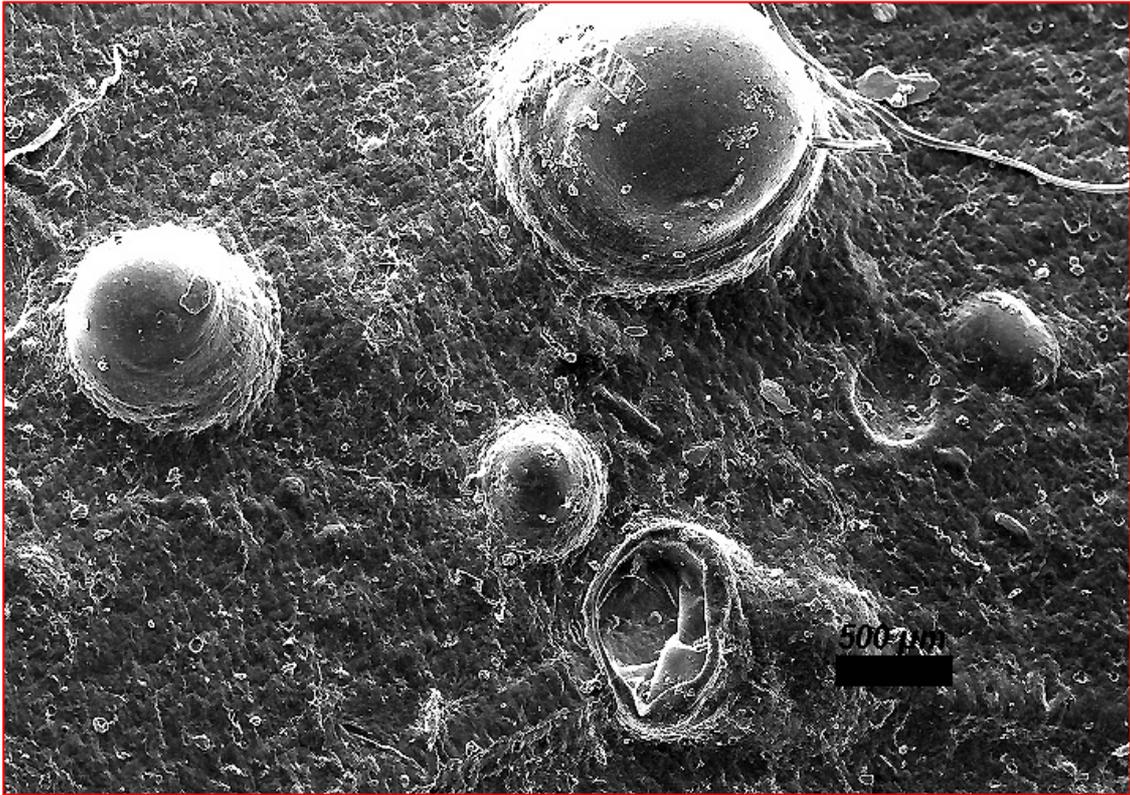


Figure III.18 Micrographies de la cellulose avec 0% d'argile à différents agrandissements.

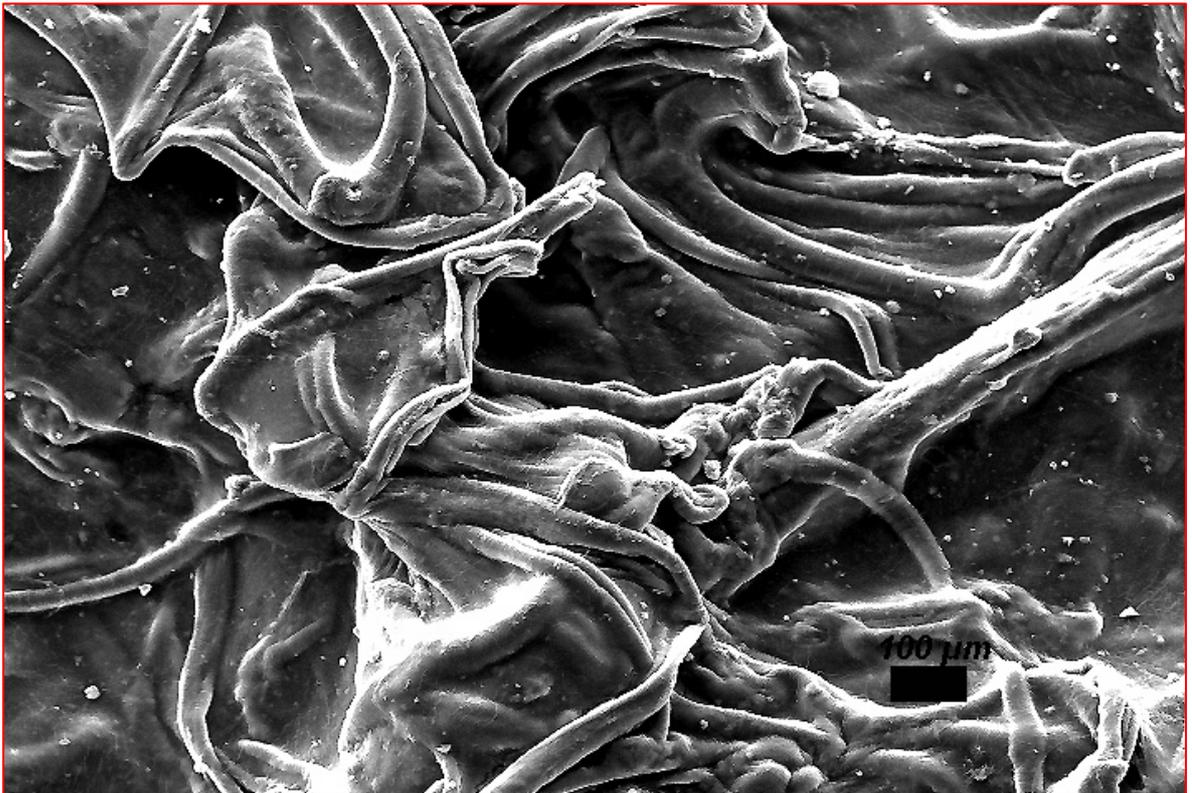
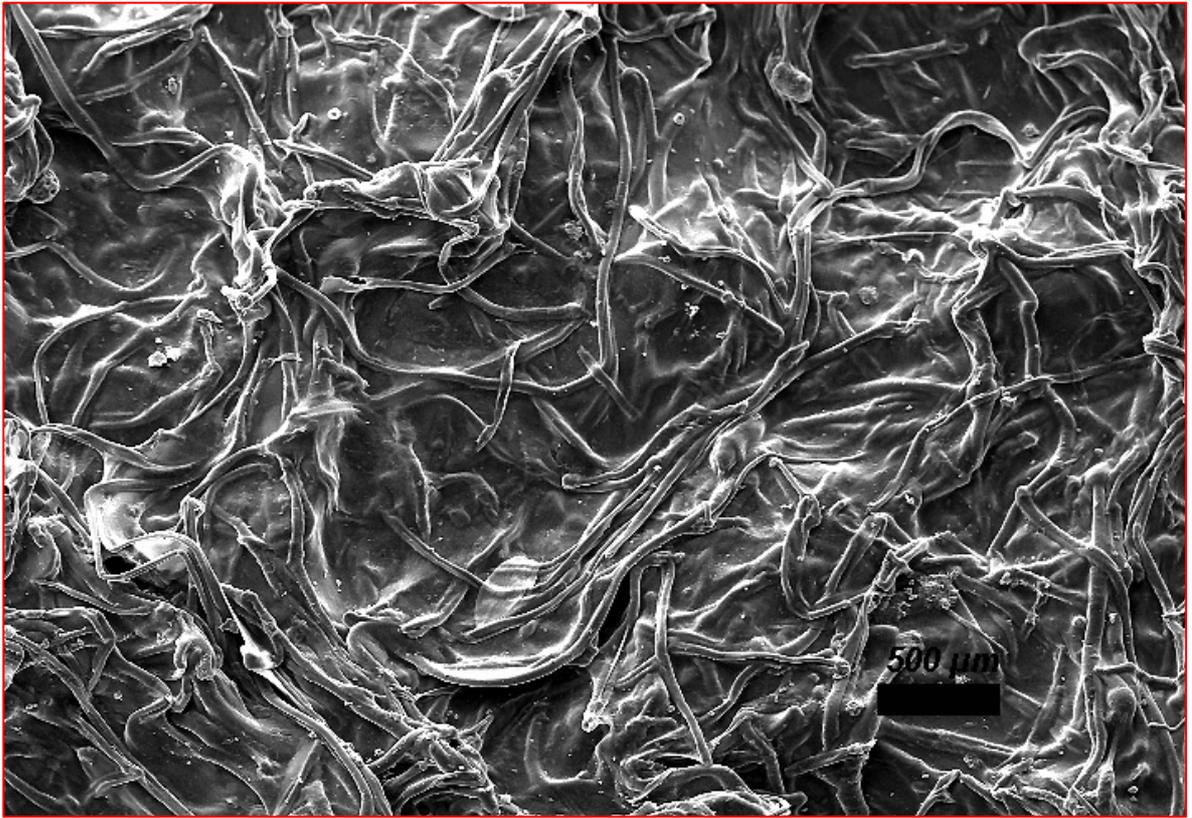


Figure III.19 Micrographies de la cellulose avec 7% d'argile à différents agrandissements.

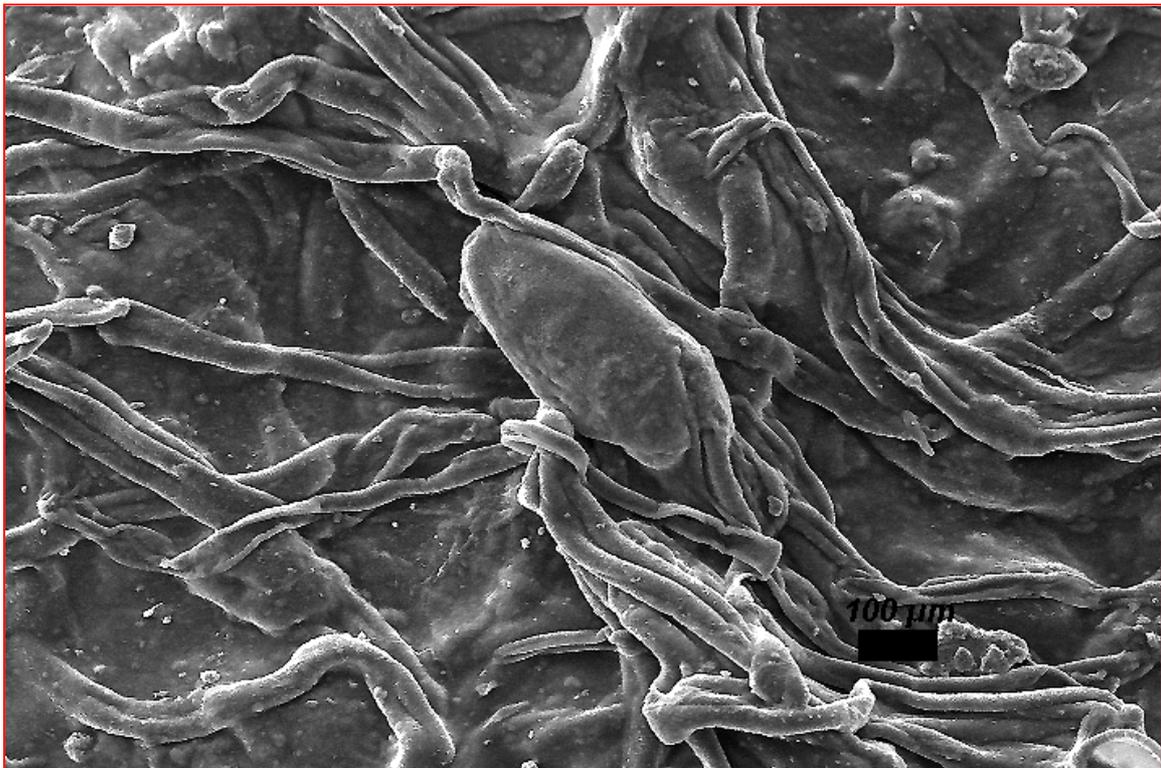
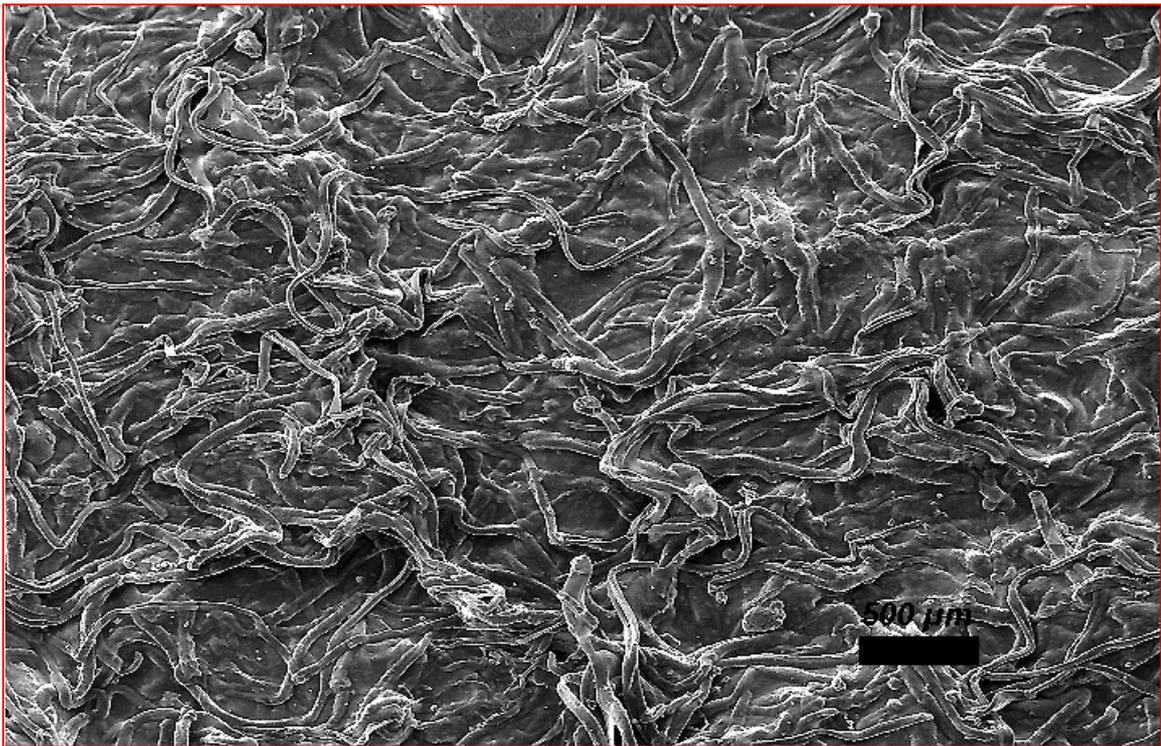


Figure III.20 Micrographies de la cellulose avec 15% d'argile à différents agrandissements.

III.8.4.L'Analyse Thermogravimétrique :

L'appareil que nous avons utilisé est un SETARAM LabsysTM TG-DTA 12 du CRND/Draria, les échantillons que nous avons caractérisés ont été soumis à une rampe de température de 20°C à 400°C réalisée à une vitesse de 10°C/min sous un flux d'Hélium.

*Principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) : mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température [69].

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

Les résultats obtenus lors de l'analyse Thermogravimétrique sont donnés sur les Figures III.21, III.22, III.23, III.24 et III.25.

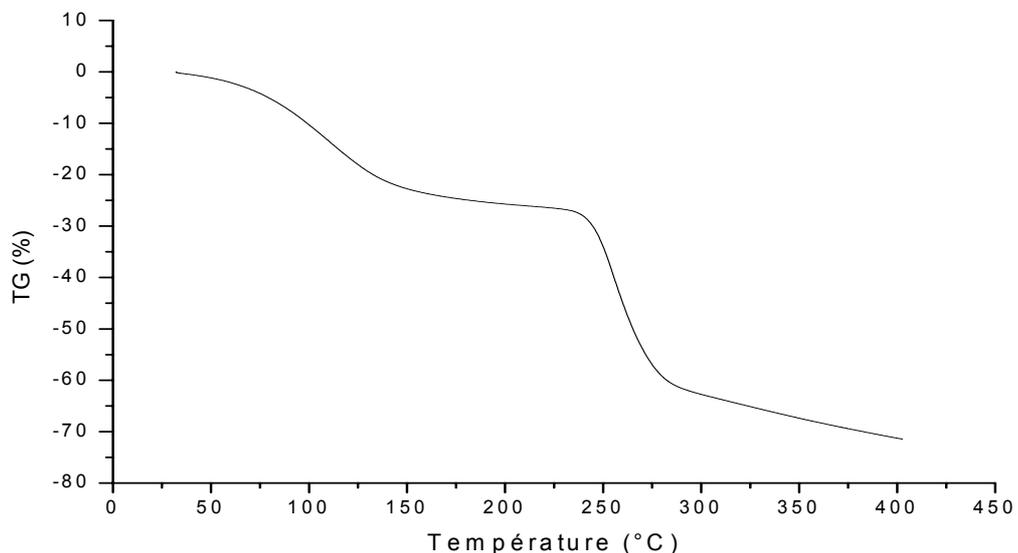


Figure III. 21 Thermogramme du Composite à 0% d'argile.

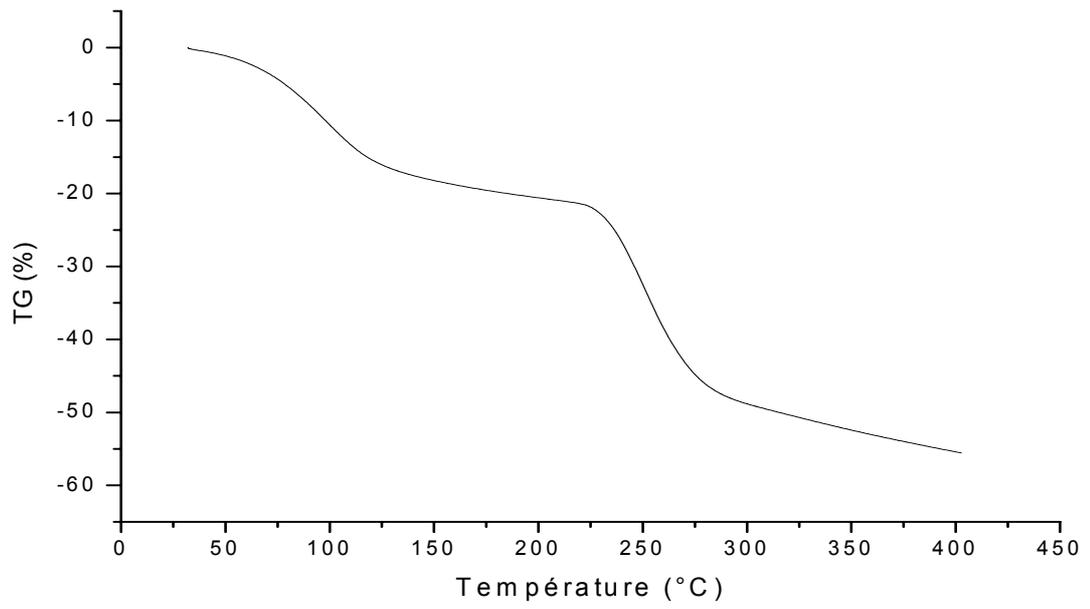


Figure III.22 Thermogramme du Composite à 3% d'argile.

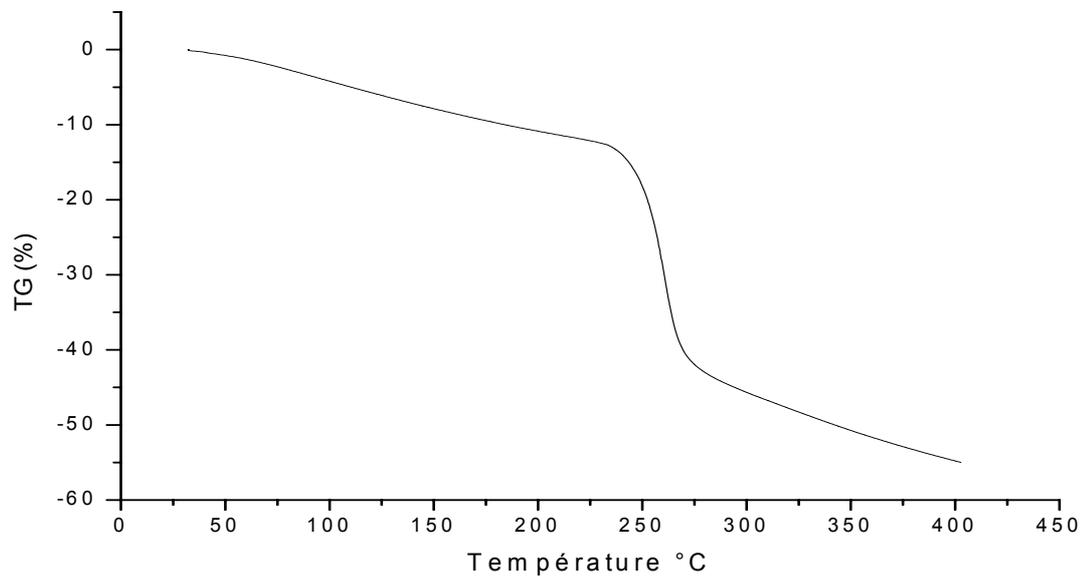


Figure III.23 Thermogramme du Composite à 5% d'argile.

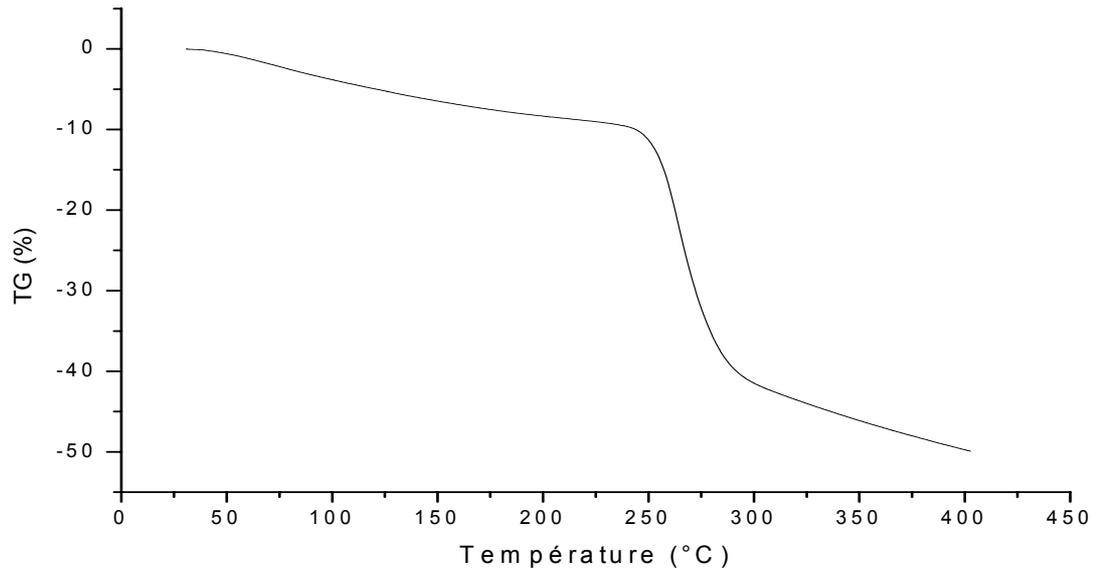


Figure III.24 Thermogramme du Composite à 10% d'argile.

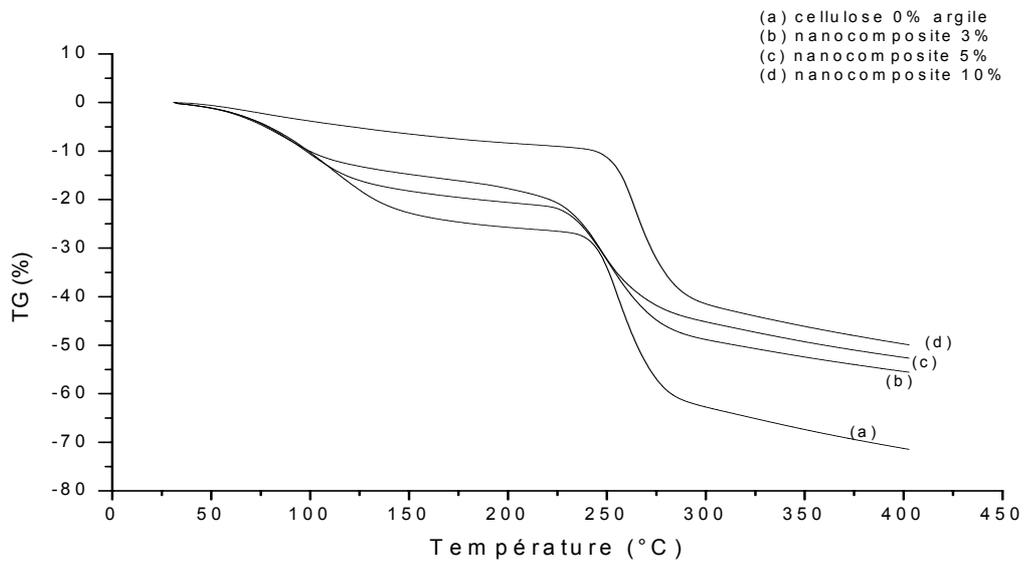


Figure III. 25 Thermogrammes superposés des Composites.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée pour les nanocomposites à 3%,5% et 10% d'argile ainsi que pour la cellulose pure, d'après la Figure III.25 regroupant toutes les courbes, nous pouvons observer ce qui suit :

- On assiste à un processus de dégradation similaire pour tout les échantillons vu l'allure des courbes, sauf que pour les échantillons à 0%,3% et 5% la dégradation se fait en deux étapes (présence de deux paliers, le premier se situe entre 100°C et 130°C relatif au départ de l'humidité et la désorption des gaz [70]) et pour l'échantillon à 10% en une seule étape.
- Pour les échantillons à 0%, 3% et 5% la dégradation se fait à la même vitesse jusqu'à 100°C puis il y a changement de vitesse pour un croisement vers 245°C où les trois échantillons perdent un même taux de leur masse à savoir 32%.

Nous avons dressé, à partir des courbes ATG, un tableau illustrant le processus de dégradation en indiquant pour tous les échantillons trois températures à savoir :

- $T_{10\%}$ c'est la température à laquelle 10% de masse est perdu, et elle caractérise le début de la dégradation.
- $T_{50\%}$ c'est la température à laquelle 50% de masse est perdu, et elle caractérise la vitesse de dégradation.
- Le Résidu à 400°C c'est la fraction non volatile à 400°C.

	$T_{10\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	Résidu à 400°C %
Cellulose seule	100	265	28
Nanocomposite 3%	100	315	44
Nanocomposite 5%	100	359	48
Nanocomposite 10%	245	400	50

Tableau III.2 Données ATG des composites

D'après les données sur le tableau, nous pouvons dire que le processus de dégradation est ralenti par l'ajout d'argile et les résidus sont nettement plus élevés, mais l'intervalle de dégradation de la cellulose reste pratiquement aux mêmes limites pour tout les échantillons à savoir entre 233°C- 283°C.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites Cellulose/Argile.

On a procédé d'abord à la modification de l'argile par introduction de groupement alkyle, cette modification à (02) intérêts :

- 1) améliorer l'affinité avec la cellulose puisque la synthèse des nanocomposites se déroule en milieu organique.
- 2) augmenter la distance réticulaire de l'argile pour permettre l'intercalation de la cellulose entre ses feuillets.

L'analyse FTIR a montré qu'il y a bien eu modification de l'argile par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives au groupement fonctionnel de l'agent d'intercalation.

L'analyse par DRX a fait apparaître une augmentation de la distance réticulaire, elle était de 12\AA pour l'argile sodique et elle a atteint les 18\AA pour l'argile organophile, nous pouvons affirmer que la modification est réussie.

La synthèse des nanocomposites a été tentée, et les produits obtenus ont été caractérisés par analyses : DRX, FTIR, MEB et TG.

L'analyse par DRX n'a révélé aucun pic de diffraction, ce qui est caractéristique d'une structure exfoliée, et que l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière, par conséquent la distance interfeuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites de l'appareil, néanmoins nous ne pouvons pas tirer de conclusion sans l'analyse complémentaire qui est la microscopie électronique en transmission (TEM) qui montre la morphologie réelle et sans ambiguïté.

L'FTIR montre qu'il y a bien de l'argile dans les composites par l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'argile.

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage a permis constater la dissolution des fibres de cellulose seule, pour les échantillons à 7% et 15% d'argile, nous pouvons dire qu'il y a une bonne interaction entre la cellulose dissoute et l'argile. Néanmoins une partie de cellulose est dissoute complètement, elle correspond à la surface non fibreuse et une partie de fibres est gonflée mais non dissoute.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de tirer des conclusions quant à la dégradation des échantillons, nous pouvons dire que le processus de dégradation est ralenti par l'ajout d'argile et les résidus sont nettement plus élevés, mais l'intervalle de dégradation de la cellulose reste pratiquement inchangé par rapport à l'échantillon témoin de cellulose seule.

Enfin nous proposons de poursuivre cette étude en se basant sur la préparation de fibres à partir de ces composés, et analyser ensuite leurs propriétés mécaniques afin de voir l'effet d'ajout d'argile à différents taux ainsi que les propriétés de retard à la flamme et cela dans le but de valoriser la cellulose.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Bourbigot, E.Devaux., X.Flambard, *Polymer Degradation and Stability*, (2002),75,397.
- [2] J-M.Gloaguen et J-M.Lefebvre, *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*, Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [3] L-A.Utracki, J-A.Covas, *Rheology of multiphases systems*, Kluwer Academic Publishers, p. 113-137, Dordrecht (1995).
- [4] J-M .Jethamahani, W-T Ford, *Chem Mater*, no 8, p. 2138 (1996).
- [5] Z .Pu, *Chem. Mater*, no 9, p. 2442 (1997).
- [6] A-A .Damour, D .Salvetat, *Ann. Chim. Phys. Ser.*, 21, p. 376-383 (1847).
- [7] W-C .Knight, *Eng. Min. J.*, 66, p. 491 (1986).
- [8] S. Boucard , *Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004), 303 p.
- [9]A. Mathieu-Sicaud., J. Mering., and I. Perrin-Bonnet, *Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations* , *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, vol. 74 :p. 439–455, (1951).
- [10] L. Le Pluart, *Nanocomposites montmorillonite/époxyde*, *Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [11] M. Alexandre and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a news class of materials*, *Materials Science and Engineering : R: Reports*, vol. 28 n°1-2 :p. 1–63, (2000).
- [12] S-S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing*, *Progress in polymer science*, vol. 28, n°11 :p. 1539–1641, (2003).
- [13] A.VERMOGEN, *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires*. Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [14] A-B. Morgan and J-W. Gilman, *Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative*

study, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87 :p. 1329–1338, 2003.

[15] R. Vaia and W. Liu, X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites

: Model and practice, *Journal of polymer science : part B : Polymer physics*, vol. 40 :p. 1590–1600, 2002.

[16] R. Wagener and T-J-G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, vol. 44 :p. 7513–7518, 2003.

[17] D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J-C. Merino, and J-M. Pastor, Polypropylene–clay nanocomposites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion, *European polymer journal*, vol. 39 :p. 945–950, (2003).

[18] A-B. Morgan, J-W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, p. 1329-1338 (2003).

[19] R. Wagener T-J Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, vol. 44 :p. 7513–7518, (2003).

[20] D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J-C. Merino, and J-M. Pastor, Polypropylene–clay nanocomposites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion, *European polymer journal*, vol. 39 :p. 945–950, (2003).

[21] G. Lagaly, *Solid State Ionics*, 22, p. 43-51 (1986).

[22] R-A. Vaia, R-K. Teukolsky, *Chem. Mater.*, 6, p. 1017-1022 (1994).

[23] E. Hackett, E. Manias, E-P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, 108, p. 7410-7415 (1998).

[24] B. Theng, Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Amsterdam, p. 133 (1979).

[25] D-J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, 18, p. 647-664 (1963).

[26] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 573-581 (1997).

[27] X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara, *Colloid Polym. Sci.*, 267, p. 899-906 (1989).

[28] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, J-C. Galvan, *Adv. Mater.*, 7 (1995).

[29] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood, *Vibr. Spectrosc.*, 14, p. 19-34 (1997).

[30] R. Levy, C-W. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 50, p. 442-450 (1975).

[31] J. Wu, M-M. Lerner, *Chem. Mater.*, 5, p. 835-838 (1993).

[32] A. Girard, *Ann. Chem. Phys.*, (1881), 24, 333.

[33] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 31, p. 2493-2498 (1993).

[34] T. Lan, P-D. Kaviratna, T-J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 6, p. 573-575 (1994).

[35] R-A. Vaia, E-P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, p. 7990-7999 (1997).

[36] C. Vovelle, J-L. Delfau, *Combustion des plastiques AM 3 170. Base documentaire*

« Plastiques et composites » (1997).

[37] J-W. Gilman, *Chem. Mater.*, 12, p. 1866 (2000).

[38] V. Babraukas, R-D. Peacock, *Fire Safety Journal*, 18, p. 255-261 (1992).

[39] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, p. 45-50 (1990).

[40] T. Rosenau, A. Hofinger, A. Potthast, P. Kosma, *Polymer*, 44, (2003), pp 6153–6158.

[41] A. Okada, *Polym. Prep.*, 28, p. 447 (1987).

[42] S. Elazzouzi, Auto-organisation de microcristaux de cellulose de coton en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).

[43] C. Cuissinat, Etude des mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose native, Thèse de Doctorat de l'École des Mines de Paris (2006).

[44] D. Hon, (1994), *Cellulose : a random walk along its historical path*, *Cellulose*, 1, 1-25.

[45] M. Krouit, Vers de nouveaux films photobactéricides élaborés à partir de cellulose et de porphyrines, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, Septembre (2006).

[46] R-D. Preston, E. Nicolai, R. Reed et A. Millard, (1948), *Electron-microscope study of cellulose in the wall of Valonia ventricosa*, *Nature*, 162, 665-667.

[47] H. Chanzy, K. Imada, A. Mollard, R. Vuong et F. Barnoud, (1979), *Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured in vitro*, *Protoplasma*, 100, 303-316.

[48] A. Isogai, (1994), *Allomorphs of the cellulose and other polysaccharides on Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Munich, Hanser Publishers.

[49] LM. Kroon-Batenburg, B. Bouma, J. Kroon, *Macromol.*, (1996), 29, 5695-5699.

[50] B. Morgenstern, W. Berger, *Acta Polymer*, (1993), 44, 100-102.

[51] T. Heinze, T-F. Liebert, K-S. Pfeiffer, M-A. Hussain, *Celulose*, (2003), 10, 283-296.

[52] R. Gavillon, Préparation et caractérisation de matériaux cellulosiques ultra poreux, Thèse de Doctorat de l'École des Mines de Paris Mars (2007).

[53] T. Roseneau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, The chemistry of side reactions and by-product formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process), *Progress in Polymer Science*, 26, 9, pp 1763-1837, (2001).

[54] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, *Fundamentals and Analytical Methods, Comprehensive cellulose Chemistry, Vol1*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (1998).

[55] A. El-Kafrawy, *J. Appl. Poly. Sci.*, 27, 2435-2443 (1982).

[56] P. Mehra, M.L. Jackson, Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite citrate

buffered with sodium bicarbonate, clay and clay miner.17,p253-264,(1960).

[57] M.Robert, D.Tessier, Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques,(1974),Ann.Argon.25,N°6,p 859-882.

[58] Lu. Wen-hua, Zaho. Guang-jie, Preparation and charcterization of wood/montmorillonite nanocomposites, Forestry Studies in China, Vol8, No, (2006).

[59] Qinghong. Kong, Yuan. Hu, Synthesis and Properties of Poly (methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites Using Natural Montmorillonite and Synthetic Fe-Montmorillonite by Emulsion Polymerization,Polymer Composites,(2006).

[60]J-R.Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques, Dunod, (1970).

[61] M-A.Rousselle, Textile Research Journal., (2002),72,131.

[62] C-L.McCormick, P-A.Callais, et B-H.Hutchinson, Jr Macromolecules,18,2394 (1985).

[63]G.Conio, P.Corrado, J.Polymer.Science.Lett.Ed,22,273 (1984).

[64]T-R..Dawsey and C-L.McCormick, The Lithium Chloride/Dimethylacetamide Solvent for Cellulose, Macromolecular Chemistry and Physics Revue, C30 405-440 (1990).

[65] A-F.Turbak,TAPPI,67,94 (1984).

[66]M.Vincendon,Makromol.Chem,186,1787-1795 (1985).

[67]L-K.Golova,V-G.Kulichikhin, and S.-P.Papkov, Polym.Sci.USSR,28,1995 (1986).

[68]C-D.Delhom, Preparation and characterisation of cellulose/clay nanocomposites, Graduate Student Conference, May 3, (2003).

[69] J-L. Daudon, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation.

[70] Cuiyu. yin, Jianbo. Li, Chemical modification of cotton cellulose in supercritical carbon dioxide : Synthesis and charcterization of cellulose carbamate, Carbohydrate Polymers 67 (2007) 147-154.