

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons un rappel sur le protocole expérimental pour caractériser les échantillons homoioniques obtenus avec et sans monomère en présentant :

L'étude à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les différents éléments présentes dans le système Argile/Cation/Monomère par diffraction des rayons X.

IV.2 Caractérisation par diffraction des rayons X:

IV.2.1 Préparation des échantillons et méthodes expérimentales:

Une donnée importante pour notre étude est de connaître les distances interfoliaires. En effet celle-ci est effectuée par la présence du cation.

Dans une poudre, la multitude des orientations des cristallites amène à considérer la rotation de cylindre de diffraction autour de l'origine du réseau réciproque. Le résultat est la mise en évidence de pics de diffraction dont le profil est dissymétrique. Seules les réflexions $00l$, qui marquent la périodicité entre feuillets, ne sont pas trop affectées.

Dans notre cas les diagrammes de poudre d'une montmorillonite homoionique avec TPGDA sont représentés sur la (la *figure IV.1*), les mesures sont effectuées à l'ambiante. La radiation utilisée est la K α de cuivre ($\lambda = 1.54$). On voit apparaître les raies d_{001} correspondant au minéral de la montmorillonite (M). L'examen des diffractogrammes d'échantillons traités indique que la totalité des impuretés se composent de silice sous forme de quartz (Q) .

IV.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X de Nanocomposite (la Mont-cations & TPGDA) :

a) comparaisons de la Mont-cations avec et sans TPGDA.

La figure IV.1 présente les diffractogrammes de la Mont-cations et la Mont-cations & TPGDA.

Mont-Na⁺ présente un pic à $2\theta = 7,21^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 11,4$ Å. L'addition TPGDA provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta = 5,27^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001} = 16,73$ Å pour Mont-Na⁺ & TPGDA. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation TPGDA dans les galeries interfoliaires de Mont-Na⁺ par un simple échange cationique. On remarque qu'il y a aussi l'apparition d'un large pic vers $2\theta \sim 5^\circ$, qui peut être dû à une organisation à grande échelle des silicates.

le tableau IV.1 résume décalage de 2θ et différence de la distance interfoliaire d_{001} .

Echantillons	décalage 2θ Mont- cations	Décalage de 2θ Mont-cations & TPGDA	d_{001} (Å)Mont- cations	d_{001} (Å)Mont-cations& TPGDA
Mont-Li ⁺	7,37°	5,13°	11,9	17,2
Mont-Na ⁺	7,21°	5,27°	11,4	16,73
Mont-K ⁺	7,76°	6,29°	11,08	14,03
Mont-Rb ⁺	5,29°	5,59°	11,82	15,80
Mont-Cs ⁺	7,21°	5,55°	12,19	15,91

Tableau IV.1: Caractéristique de la montmorillonite échangée par des métaux alcalins sans et avec TPGDA selon l'axe c à l'ambiante.

D'après cette *figure IV.1* en remarque de manière plus nette que :

- 1- Un décalage de l'angle 2θ et par conséquence une augmentation de la distance interfoliaire d_{001} pour tous les échantillons.
- 2- L'analyse par rayons X a révélé que les intensités des pics correspondants aux principales réflexions de base de Mont-cations sans TPGDA ont diminué, mais la structure de la Mont-cations avec TPGDA n'a pas été modifiée puisque ces raies n'ont pas été déplacées.
- 3- On observe notamment l'apparition de la raie secondaire a la distance interfoliaire $d=8,57\text{Å}$ et $d=5,7\text{Å}$. dans les spectres des nanocomposites (montmorillonite homoionique différent les cations (Li⁺, Na⁺, Cs⁺) avec TPGDA) qui atteste de la présence de l'argile dans les matériaux obtenus. Les systèmes obtenus sont intercalés.

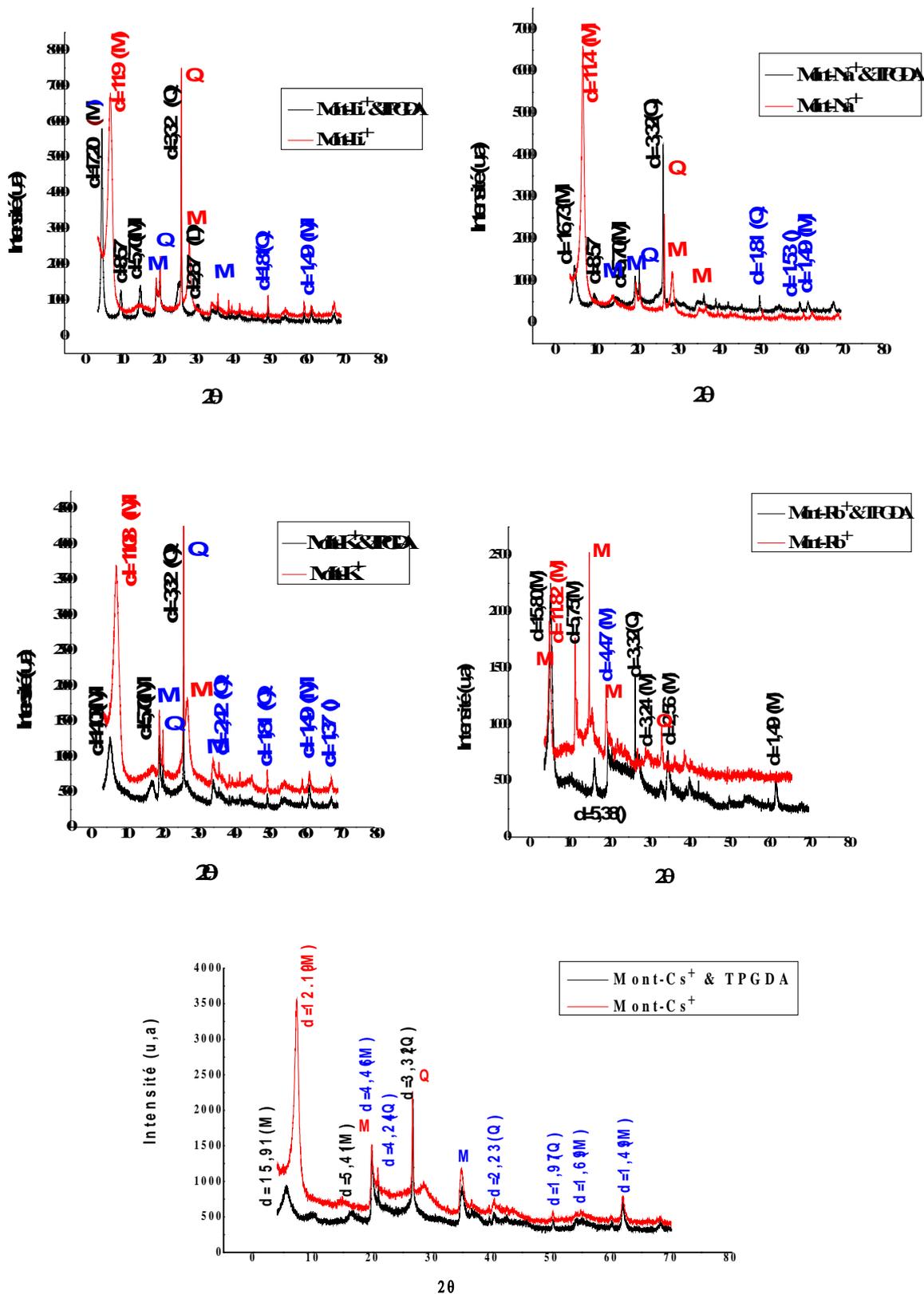


Figure IV.1: Diffractogrammes X d'une montmorillonite homoionique avec et sans TPGDA. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz

- 4- Diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la montmorillonite pendant Les diffractogrammes des nanocomposites Mont/TPGDA avec les cations (Na^+ , K^+ , Cs^+). ce qui peut être expliqué par l'établissement d'un léger désordre au niveau de la maille du matériau, ce qui suggère l'établissement de liaisons chimiques entre la molécule organique et la surface du matériau [14].
- 5- Disparition un pic à $2\theta = 11,86^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 7,45 \text{ \AA}$ pour l'argile Mont-Rb⁺ avec TPGDA.

b) comparaison de la montmorillonite homoionique avec TPGDA selon les cations

La figure IV.2 permettent de calculer la valeur de la distance interfoliaire d_{001} dans l'échantillon montmorillonite homoionique avec TPGDA.

Les valeurs obtenues est ordonnées comme suivant:

$$\mathbf{d_{001}(\text{Mont-Li}^+ \& \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Na}^+ \& \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Cs}^+ \& \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Rb}^+ \& \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-K}^+ \& \text{TPGDA})}$$

Cet ordre de variation peut être expliqué par le fait que

- 1- les cations alcalins Rb⁺, Cs⁺ qui possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité hexagonales peuvent une position proche de ces cavités.
- 2- les petits cations (Li⁺ et Na⁺ pour les cations compensateurs alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, par contre cation K⁺ suit le potentiel inhibiteur [1].

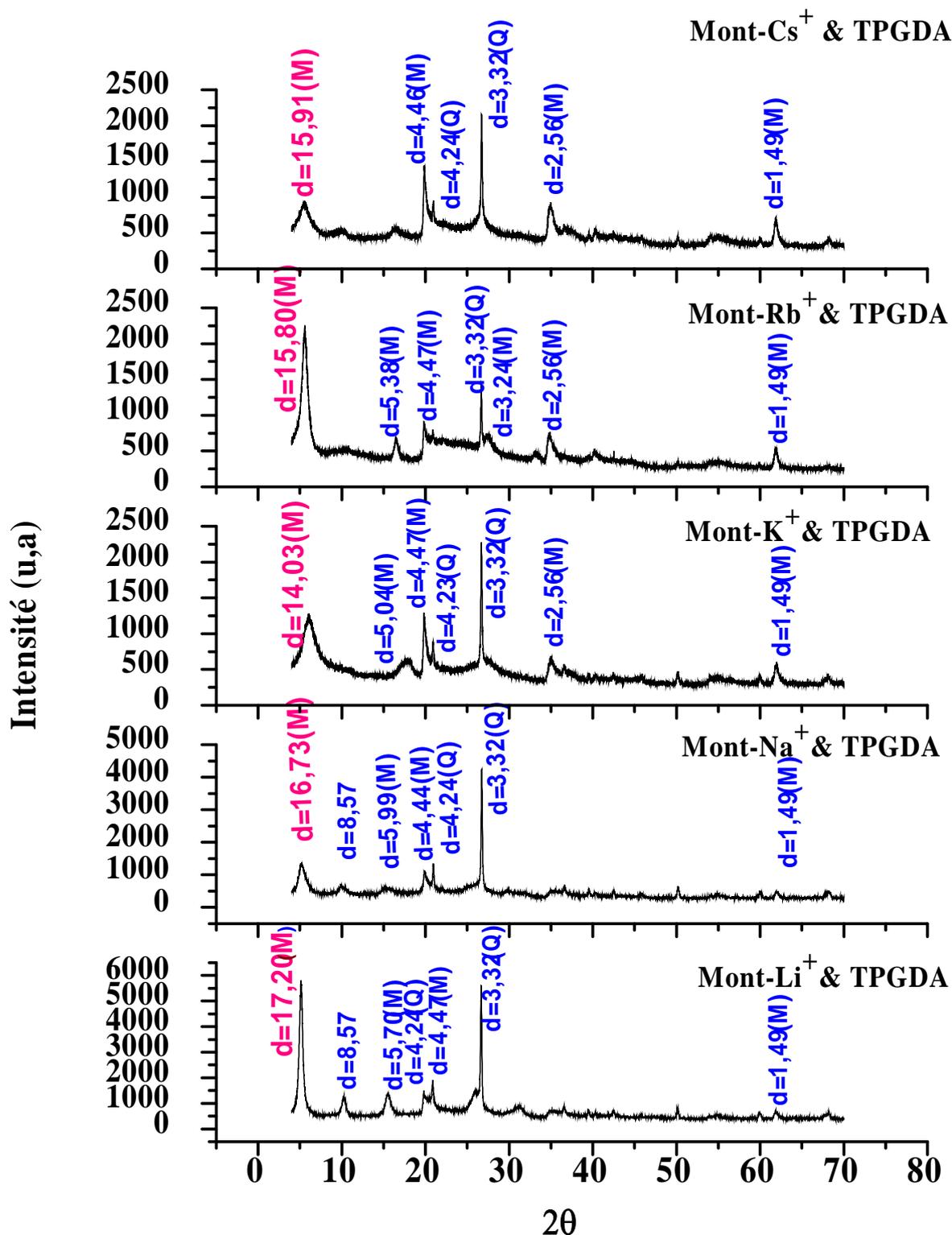


Figure IV.2 : Diffractogrammes X d'une montmorillonite homoionique avec TPGDA. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz

Le *Tableau IV.2* conclut les résultats comparatifs entre distance interfoliaire selon rayon ionique des cations

Echantillons	Mont-Li ⁺	Mont-Na ⁺	Mont-K ⁺	Mont-Rb ⁺	Mont-Cs ⁺
d_{001} () Mont-cations	11,9	11,4	11,08	11,82	12,19
d_{001} () Mont-cations & TPGDA	17,2	16,73	14,03	15,80	15,91
Rayon ionique ()	0,6	0,95	1,33	1,48	1,69

Tableau IV.2: Distance interfoliaire pour une Mont-homoionique avec et sans TPGDA et rayon ionique des cations.

Les valeurs sont représentées dans *la figure IV.3*:

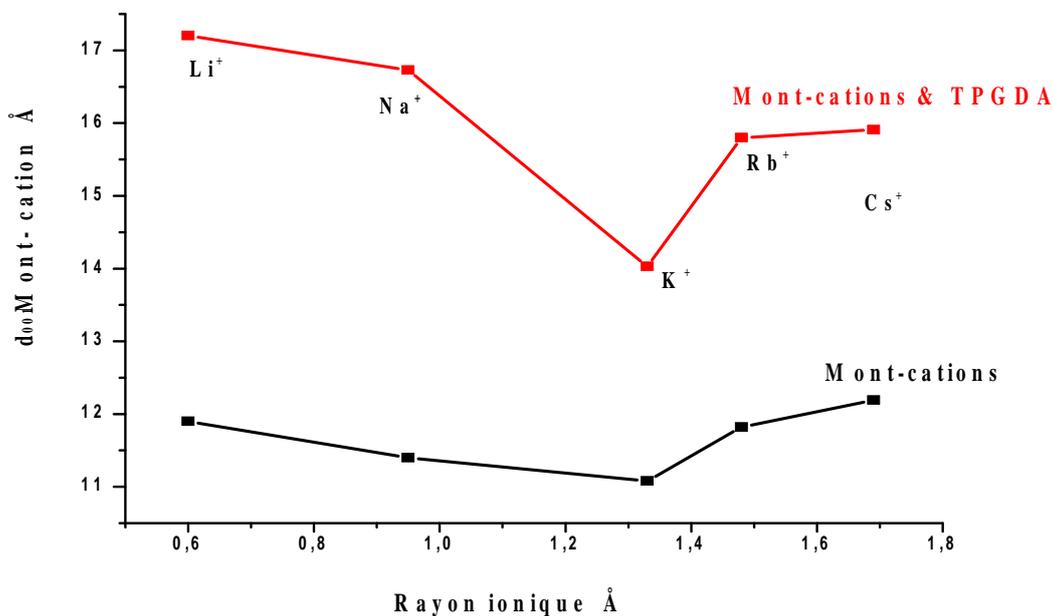


Figure IV.3: Variation de distance interfoliaire d'une montmorillonite homoionique avec et sans TPGDA en fonction du Rayon ionique.

IV.3 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge :

Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage. Elle permet aussi de différencier un matériau dioctaédrique d'un autre trioctaédrique.

IV.3.1 Préparation des échantillons et méthodes expérimentales :

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur un interféromètre à transformée de Fourier type " Nicolet Avatar 330 FT-IR" sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les échantillons sont dilués dans du bromure de potassium (KBr) 2 mg d'argile dans 150 mg de KBr. Après homogénéisation, le mélange est pastillé à $5 \cdot 10^8$ Pa. Cette pastille est alors analysée en adsorption entre 4000 et 400 cm^{-1} .

IV.3.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de Nanocomposite (la Mont- cations & TPGDA) :

Les principales bandes de vibration observées en absorption, caractéristiques de la montmorillonite homoionique avec TPGDA, sont :

Bandes IRTF caractéristique en(cm^{-1})	Liaison et nature de vibrations
3640	O-H vibrations d'élongation[7.8. 9]
3450	H-O-H vibrations de déformation[10]
2974	CH ₃ [5]
2863	CH ₂ [5]
1715	C=O
1640	H-O-H vibrations de valence[10]
1396	CH ₃ [5]
1050	Al-Al-OH liaison de déformation[11]
796	Al-Mg-OH liaison de déformation Quartz. [7.12.13] C=C Elongation de l'acrylate
514	Si-O-Al vibrations de déformation
465,8	

Tableau IV.3: Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalins avec et sans TPGDA.

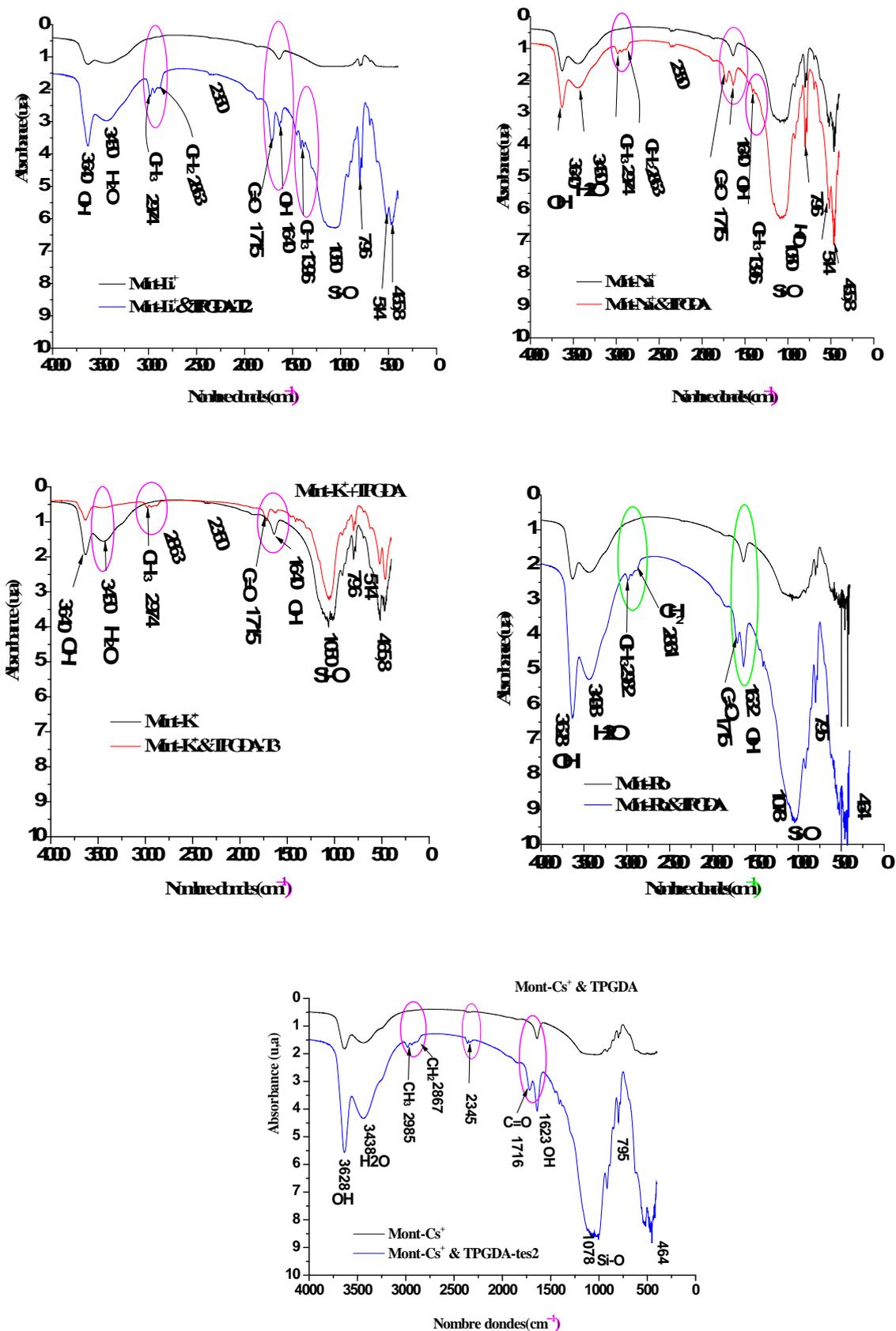


Figure IV.4: Spectres IR d'une montmorillonite homoionique avec et sans TPGDA.

La (figure IV.4) représente les spectres IR des cinq montmorillonites échangées par les métaux alcalins avec et sans TPGDA. Ce dernier présente les bandes de vibrations caractéristiques suivantes :

la bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense .

et des épaulements à 3640 et 3450 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite.

- 3640 cm^{-1} Al-Al-OH correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- la bande 3450 cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O [2].
- la bande 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

la bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1050 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

De plus, cette bande d'absorption, large et intense, tend à masquer l'absorption de toutes les autres liaisons interatomiques.

- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al et Mg en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} .
- 914.2 cm^{-1} correspond à Al-Al-OH [3].
- 848.6 cm^{-1} correspond à Al-Mg-OH [4].
- la bande faible 796 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du quartz.
- 514 cm^{-1} , 465 et 425 ,Si-O-Al liaison de vibration de déformation .

Le tableau IV.4 présente Apparition des nouveaux pics pour l'argile Mont-cation avec TPGDA.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
465,8	Si-O-Al
514	
1396	CH ₃
1715	C=O
2863	CH ₂
2974	CH ₃
1640-810	C=C Elongation de l'acrylate

Tableau IV.4: Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une montmorillonite homoionique avec TPGDA

Les spectres IR du nanocomposites d'une montmorillonite homoionique avec TPGDA (*Tableau IV.4*) indiquent les bandes caractéristiques du montmorillonite échangée avec TPGDA qui sont :

- La bande d'absorption à 2974 cm^{-1} Elongation asymétrique du CH_3 et La bande de 2863 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de valence des groupements $-\text{CH}_2$.
- bande à 1468 cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du même groupement. Déformation asymétrique du CH_3 [5].
- une bande de faible intensité à 1715 cm^{-1} , caractéristique des modes de vibration d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ (cette bande d'absorption est révélatrice de la présence de la matière organique) [6].
- Les bandes à 1396 cm^{-1} déformation C-H de la chaîne latérale

III.4 Conclusion :

Cette présente étude avait pour objectif principal d'obtenir des montmorillonites homoioniques ainsi leur caractérisation. Nous avons donc procédé à la sédimentation ainsi à l'échange avec les métaux alcalins. Les résultats des analyses par diffraction des rayons X ont montré que les argiles obtenues sont correctement échangées et intercalées par le monomère de type TPGDA dont les valeurs sont ordonnées comme suit:

$$d_{001}(\text{Mont-Li}^+ \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Na}^+ \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Cs}^+ \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-Rb}^+ \text{TPGDA}) > d_{001}(\text{Mont-K}^+ \text{TPGDA})$$

Ces résultats corrélés avec les analyses des spectres Infrarouge (IR) permettent d'affirmer que le traitement utilisé pour l'obtention des argiles homoioniques ne réduit pas leurs structures.

IV.5 Références bibliographiques :

- [1] I. Bérend, Les mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse INPL, Nancy, 1991.
- [2] L. Lerot, P. F. Low, Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite , Clays and Clay Minerals 24, 1976, 191-199.
- [3] N.I.E., Shewring, T.G.J.Jones, G. Maitland, J. Yarwood, Fourier transform infrared spectroscopic techniques to investigate surface hydration processes on bentonite. Journal of Colloid Interface Science, 176, 1995, 308–317.
- [4] G. Johnston, C. T. Sposito, C. Erickson, Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite, Clays and Clay Minerals, 40, 1992, 722 -730.
- [5] D. Benaissam. Approche théorique et expérimentale du comportement électro optique des systèmes polymères/cristaux liquides. thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2009.
- [6] P. Salerno, M. B Asenjo, S. Mendioroz, Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, Thermochemica Acta, 379, 2001,101-109.
- [7] V.C . Farmer , Layer silicates In infrared Spectre of Minerals, Mineralogical Society, London, 1974.
- [8] J. Madejova, P. Komadel, Cícel B, Infrared study of octahedral site population in smectites. Clay Minerals, vol. 29, 1994.
- [9] P. Komadel, J. Madejova, J.W. Stucki, Partial stabilization of Fe (II) in reduced ferrous smectites by Li fixation. Clays clay miner, vol. 47, 1999.
- [10] J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, Hebert.H.J, Moog.H.C, Applied Clay Science 20. 2002.
- [11] J. Madejova, K. Bujda, M. Janek, P. Komadel, Spectrochimica Acta Part A 54 Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral Smectites and hectorite, 1998.
- [12] B.A. Goodman, J.D. Russel, A.R Fraser, Woodhams F.W.D. A Mossbauer and IR Spectroscopic study of the structure of nontronite. Clays Clay Miner, 24.1976.
- [13] C. Craciun, Influence of the Fe³⁺ for Al³⁺ octahedral substitutions on the IR spectra of Montmorillonite minerals. Spectroscopy Letters, vol. 17, 1984.
- [14] Dai, J.C., Huang, J.T., 1999. Surface modification of clays and clay-rubber composite. Applied Clay Science 15, 51 – 65.