

THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

par

Natacha CÉLINI

Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère

Soutenue publiquement le 9 novembre 2004 devant le jury composé de :

Madame F. BERGAYA (CRMD, Orléans)

Directeur de thèse

Monsieur L. BOUFENDI (GREMI, Orléans)

Rapporteur

Monsieur J.-F. GERARD (IMP, Lyon)

Président

Madame F. PONCIN-EPAILLARD (PCI – Le Mans)

Directeur de thèse

Monsieur F. THOMAS (LEM, Nancy)

Rapporteur

A mes parents à qui je dois beaucoup,

*à Gérard
à Katia et Valérie
à ma famille et à tous ceux qui me sont chers
à mes futurs beaux-parents.*

En témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma très grande affection.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (UMR 6120) de l'Université du Maine et du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (UMR 6619) de l'Université d'Orléans, dans le cadre d'une bourse de thèse du Ministère de l'Industrie.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Laïfa BOUFENDI, Professeur au Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (Orléans) et à Monsieur Fabien THOMAS, Directeur de Recherche au laboratoire Environnement-Minéralurgie (Nancy) d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs ainsi qu'à Monsieur Jean-François GERARD, Professeur au Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (Lyon) d'avoir présidé le jury de cette thèse et de m'avoir aidé par leurs conseils et leurs critiques judicieuses.

Je tiens également à remercier tous les membres du consortium de ce projet pour les échanges intéressants et conviviaux que l'on a eu lors de nos différentes réunions. Je remercie sincèrement Monsieur Badreddine BERGAYA, Directeur du CRT-Plasma-Laser (Orléans) notamment pour son ouverture d'esprit, Monsieur ANDRE Pascal, Ingénieur à la Pharmacie Centrale de France (Voulte Sur Rhone) et Monsieur Arnaud PIECHACZYK, Ingénieur à Nexans (Lyon) pour avoir aimablement accepté d'être les membres invités du jury de thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Chargée de Recherche au laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces ainsi que Madame Faïza BERGAYA, Directeur de Recherche au Centre de Recherche sur la Matière Divisée de m'avoir guidé et formé au métier de chercheur durant ces trois années. Je les remercie, toutes les deux, pour leur engagement à défendre mon sujet, pour leur soutien constant intensifié pendant les derniers temps de la thèse et pour la confiance qu'elles ont su me témoigner pour faire aboutir ce travail, mais aussi pour leur grande qualité humaine.

Je remercie tout particulièrement toute l'équipe plasma (Aissam, Dominique, Fabienne et Gwen) pour les nombreuses répétitions faites et conseils donnés. Mais, Gwen, je tiens à te dire merci pour ton aide qui m'a été très précieuse en spectroscopie d'émission optique (tant au niveau technique que sur la compréhension des résultats) et pour l'impression (Rires!!!).

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres des laboratoires, techniciens et chercheurs qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de ce mémoire et à également Danielle CHOPLIN «Madame Main sur le Cœur» pour toutes les questions administratives (et il y en a eu).

Pendant ces trois années, j'ai rencontré des potes thésards et non thésards. qui sont devenus rapidement des amis. A ces amis, je dis merci pour tout !!!!!!!

Je commencerai par les plus anciens qui nous ont déjà quitté: Jérôme dit Jeckel, Carole la grande et le sarthois de Marseille Nicolas dit Nico.

Je n'oublierai pas ceux qui vont soutenir leur thèse très prochainement (un petit effort c'est bientôt fini !): Karine «Mme Spet», Matthieu (peut-être futur membre de la famille !!! à mes dépens), Maud «Mme Internet» et Anthonai (qui soutiendra en l'an 2006 voire 2007 peut-être !!).

Je remercie également sincèrement Amina pour sa gentillesse et pour m'avoir accueilli chez elle, pendant pratiquement trois années lors de mes déplacements à Orléans. Je tiens à remercier Tushar (Orléans) pour les différentes discussions «chaudes» que nous avons aux heures de repas sur le plasma et les argiles.

Je remercie également les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu et cru en moi : ma maman, mon papa, mais aussi mes sœurs Valérie et Katia. Je n'oublie pas non plus mes futurs beaux-parents Christine et Toni.

Enfin mes pensées les plus tendres vont à Gérard, «mon bébé géant» qui m'a toujours soutenu et qui a su me supporter pendant toute la rédaction de ce manuscrit. C'est avec ma plus vive affection que je lui dédie cette thèse.

Introduction générale.....1

Chapitre I :Etude bibliographique sur le traitement des charges par plasma et les nanocomposites argile-polymère

I.1 La technique des plasmas froids.....	4
I.1A Définition d'un plasma.....	4
I.1B Création et propriétés du plasma – la polymérisation par plasma	5
I.1C Les différents réacteurs plasma pour traitement de particules en poudre.....	8
a. Réacteur plasma à lit vibrant.....	8
b. Réacteur plasma à lit fluidisé.....	11
c. Autres types de réacteurs plasma.....	11
I.2 Les particules inorganiques.....	11
I.2A Les argiles - structure et propriétés.....	11
I.2B Les argiles modifiées organophiles	15
I.3 Traitement de charges par la technique des plasmas froids	17
I.3A Traitement des particules inorganiques et organiques.....	17
I.3B Traitement de particules polymères.....	19
I.4 Les nanocomposites argile-polymère.....	21
I.4A Les méthodes de préparation des nanocomposites argile-polymère	21
a. Addition directe du polymère.....	22
b. Polymérisation in situ du monomère intercalé.....	23
c. Intercalation en milieu polymère fondu.....	27
I.4B Les principales techniques de caractérisation des nanocomposites.....	31
I.4C Les différentes structures de nanocomposites.....	33
I.4D Modélisation thermodynamique.....	35
I.4E Propriétés des nanocomposites argile-polymère.....	37
a. Stabilité thermique.....	37
b. Réduction de l'inflammabilité des matériaux.....	41
c. Propriétés mécaniques.....	43
I.5 Conclusion de l'étude bibliographique.....	45
Bibliographie.....	46

Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II.1 Les matériaux utilisés.....	52
II.1A Les argiles	52
a. Purification des montmorillonites	52
b. Montmorillonite intercalée par des espèces oligomériques d'Al et de Fe.....	53
c. Lyophilisation de la Laponite.....	53
II.1B Les plaques de silicium.....	54
II.1C Les gaz plasmagènes.....	54
II.2 Traitement des argiles par plasma	54
II.2A Le réacteur plasma.....	54
a. Le système d'excitation.....	54
b. Le réacteur.....	56
c. Le groupe de pompage.....	56
II.2B Procédure de traitement plasma.....	56
II.3 Méthodes de caractérisation de la phase plasma, du dépôt sur silicium et des argiles traitées plasma.....	57
II.3A Les techniques d'analyse in-situ du plasma: spectroscopie d'émission optique.....	57
II.3B Les techniques d'analyse ex-situ du dépôt sur silicium et des argiles traitées plasma.....	62
a. Mesure des angles de contact: détermination de l'énergie de surface.....	62
b. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	64
c. Spectroscopie Photoélectronique de Rayons X.....	66
d. Cinétique de mouillabilité.....	68
e. Diffraction des Rayons X (DRX).....	68
f. Spectroscopie Raman	70
g. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	73
h. Microscopie électronique par transmission (MET).....	73
i. Surface spécifique.....	74
j. Mesures électrophorétiques (ou potentiel zéta) des argiles non traitées plasma	75
II.3C Conditions d'obtention des systèmes argile-polymère à l'état fondu.....	77
a. Propriétés mécaniques.....	77

b. Propriétés de tenue au feu.....	77
II.4 Conclusion sur les matériaux utilisés et techniques expérimentales.....	78
Bibliographie.....	78

Chapitre III : Polymérisation de l'acétylène-plasma et étude de son dépôt sur silicium

III.1 Composition chimique de la phase plasma d'acétylène caractérisée par spectroscopie d'émission optique	80
III.1.A Caractérisation spectroscopique du plasma d'acétylène utilisé.....	80
a. Chimie du plasma d'acétylène (C ₂ H ₂).....	80
b. Bilan des réactions des espèces visibles en spectroscopie d'émission optique.....	84
c. Analyse du plasma d'acétylène (C ₂ H ₂) : influence du débit et de la puissance.....	85
III.2 Cinétique de croissance du dépôt polyacétylène-plasma.....	95
III.2.A Influence du débit sur les énergies de surface et sur la structure du dépôt par IR et XPS.....	95
III.2.B Influence du temps de traitement sur les énergies de surface et sur la structure du dépôt par IR.....	103
III.2.C Influence de la puissance sur les énergies de surface et sur la structure du dépôt par IR et XPS.....	105
III.2.D Influence de la dilution de l'acétylène avec l'hélium sur les énergies de surface et la structure du dépôt par IR et XPS.....	111
III.3 Espèces responsables du caractère hydrophobe du dépôt	117
III.4 Conclusion de cette étude sur le gaz plasmagène et le dépôt obtenu sur plaque de silicium par traitement plasma	119
Bibliographie.....	120

Chapitre IV : Etude de la modification des argiles par plasma

IV.1 Caractérisations physico-chimiques préalables des smectites utilisées.....	124
IV.1A Caractérisation par IR avant traitement plasma.....	124
IV.1B Caractérisation par la spectroscopie Raman avant traitement plasma.....	126
IV.1C Caractérisation par DRX avant traitement plasma.....	126
IV.1D Caractérisation par les isothermes d'adsorption d'azote avant traitement plasma.....	128
IV.1E Caractérisation par ATG avant traitement plasma.....	128
IV.1F Caractérisation par XPS avant traitement plasma.....	130
IV.1G Caractérisation par la MET avant traitement plasma.....	130
IV.1H Caractérisation par le potentiel zéta (ζ) avant traitement plasma.....	134
IV.2 Caractérisations physico-chimiques des argiles traitées plasma.....	140
IV.2A Influence de l'agitation mécanique lors du traitement plasma acétylène et acétylène/hélium.....	140
a Caractérisation par spectroscopies IR et Raman après traitement plasma.....	140
b Caractérisation par DRX après traitement plasma.....	146
c Caractérisation par XPS après traitement plasma.....	150
d Caractérisation par la MET après traitement plasma.....	152
e Caractérisation par ATG après traitement plasma.....	154
IV.2B Effet de l'état initial d'agrégation de la Laponite.....	160
a Caractérisation par IR après traitement plasma.....	164
b Caractérisation par DRX après traitement plasma.....	168
c Caractérisation par la MET après traitement plasma.....	168
IV.2C Effet du temps de traitement.....	168
a Caractérisation par IR après traitement plasma.....	170
b Caractérisation par DRX après traitement plasma.....	170
c Caractérisation par ATG après traitement plasma.....	178
IV.3 Cinétique des argiles modifiées par plasma froid d'acétylène.....	178
IV.3A Effet de la puissance du générateur.....	178
IV.3B Effet du débit de gaz.....	180
IV.3C Effet du temps de traitement.....	184
IV.3D Discussion.....	187

IV.4 Essai de pontage par plasma froid de la MtW brute intercalée.....	188
IV.4A Choix du gaz plasmagène.....	189
IV.4B Caractérisations physico-chimiques de la MtW brute intercalée avant pontage.....	189
IV.4C Caractérisations physico-chimiques de la MtW brute intercalée après pontage par plasma.....	190
a Effet du temps de traitement.....	190
b Effet de la puissance du générateur.....	194
IV.5 Conclusion sur l'étude de la modification des argiles par plasma froid d'acétylène	194
Bibliographie.....	196

Chapitre V : Les (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène

V.1 Synthèse des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène à l'état fondu.....	200
V.2 Propriétés de tenue au feu (cône calorimètre) des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène.....	200
V.2A Les (nano)composites montmorillonite traitée plasma/polyéthylène.....	200
V.2B Les (nano)composites Laponite traitée plasma/polyéthylène	202
V.3 Propriétés mécaniques des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène.....	204
V.3.A Les (nano)composites montmorillonite traitée plasma/polyéthylène.....	204
V.3.B Les (nano)composites Laponite traitée plasma/polyéthylène.....	204
V.4 Conclusion sur l'étude des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène.....	207
Conclusion générale.....	206
Annexes.....	211

Pour alléger la lecture de ce manuscrit, nous avons utilisé différents sigles pour les argiles, les polymères, les nanocomposites ainsi que les techniques expérimentales.

1-Les argiles citées

Abréviation	Nom de l'argile
FHt	Fluorohectorite
Ht	Hectorite
Mt	Montmorillonite
Sap	Saponite

2-Les polymères cités

Abréviation	Nom du polymère
EAV	Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
PE	Polyéthylène
PeHd	Polyéthylène de haute densité
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PEAM	Polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène

3-Les nanocomposites

-pour les ions ammonium ou phosphonium

(N⁺, Cx) : ion ammonium dont la chaîne aliphatique possède x carbones

(P⁺, Cx) : ion phosphonium dont la chaîne aliphatique possède x carbones

-pour les nanocomposites

Nanocomposite Arg/Cx-M : nanocomposite formé d'une argile modifiée par un ion ammonium ou phosphonium de longueur aliphatique égale à x et d'une matrice polymère M.

4-Les techniques expérimentales

Abréviation	Nom de la technique
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons X
IR	Infrarouge
MET	Microscopie Electronique à Transmission
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Le plasma est couramment décrit comme le quatrième état de la matière, les trois premiers étant l'état solide, liquide et gazeux.

On qualifie de plasma froid ou hors équilibre, les plasmas dans lesquels les différentes particules (électrons, ions, atomes et molécules) ont des énergies moyennes très différentes. Par exemple, dans des conditions typiques d'applications des plasmas hors équilibre, l'énergie moyenne des électrons peut être de plusieurs eV, tandis que la température du gaz ne dépasse pas quelques centaines de Kelvin ($1\text{eV}=11600\text{K}$).

Les plasmas froids sont des milieux conducteurs, faiblement ionisés et sont habituellement produits, par des décharges à excitation radio-fréquence ou par des décharges micro-ondes dans un gaz à basse pression. On obtient ainsi un milieu chimiquement très réactif constitué de molécules neutres (majoritaires), d'ions (positifs et négatifs), d'électrons, d'espèces radicalaires (chimiquement très réactives) et d'espèces excitées.

La modification par plasma de particules solides telles que les oxydes, les polymères en poudre est une technique sèche, relativement rapide et peu chère. L'interaction des espèces de la phase plasma avec ces particules solides dépend des conditions de traitement c'est-à-dire la puissance du générateur, la nature et le débit du gaz, le temps de traitement. Des réactions chimiques entre les espèces de la phase plasma et la surface du solide se produisent, induisant la modification des propriétés de surface du solide telle que la mouillabilité. Cette modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau.

Un choix judicieux des gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants, à l'inverse des procédés chimiques utilisés actuellement.

Les argiles, que l'on retrouve dans des domaines tels que la pharmacie, les céramiques, la cosmétique sont également utilisées depuis peu comme charge dans les polymères pour former des nanocomposites argile-polymère permettant l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polymère.

Actuellement, pour préparer un nanocomposite, l'argile au départ hydrophile est rendue hydrophobe donc organophile par un échange cationique du cation de l'argile par un tensioactif possédant une longue chaîne carbonée. Ce traitement nécessite une chimie importante.

Afin de s'affranchir de toute cette chimie, nous traitons l'argile par plasma froid d'un gaz plasmagène carbonée l'acétylène, afin de déposer une couche hydrocarbonée sur les feuillets de l'argile.

Les différents objectifs fondamentaux de ce travail sont :

- de comprendre la chimie du plasma acétylène afin de déterminer les interactions existant entre la phase plasma et l'argile,
- et de déterminer l'effet du traitement plasma sur les deux argiles étudiées.

L'intérêt applicatif de ce travail est l'incorporation de ces argiles traitées par plasma dans une matrice de polyéthylène, afin d'améliorer les propriétés de tenue au feu et mécaniques du polymère.

Le premier chapitre de cette thèse est une étude bibliographique portant sur le traitement des charges par plasma. Cette partie bibliographique décrit également les travaux antérieurs sur la préparation et les propriétés particulières des nanocomposites argile-polymère.

Dans le second chapitre sont décrits les différents matériaux et techniques expérimentales de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la phase plasmagène et de la nature du dépôt sur une surface modèle de silicium.

Dans le quatrième chapitre, sont exposés les résultats concernant les caractérisations physico-chimiques des deux argiles traitées par plasma.

Dans le dernier chapitre, les premiers résultats (tests de tenue au feu et propriétés mécaniques) de nanocomposites à partir de ces argiles traitées par plasma et du polyéthylène sont présentés.

Depuis une trentaine d'années environ, les études fondamentales et appliquées ont montré que la matière, à l'état de particules nanométriques peut présenter des propriétés différentes de celles du massif. On peut citer par exemple la structure des particules d'oxyhydroxydes d'aluminium connu sous le nom d' Al_{13} qui ont servi à préparer les premières argiles pontées montrant des propriétés catalytiques particulières^{1,2}.

Le préfixe nano suivi de tout autre terme à savoir : nanomatériau, nanocomposite, nanotechnologie est devenu un mot-clé dans tous les programmes de recherche, qu'ils soient académiques ou appliqués. Dans tous les pays, de nombreuses institutions telles que les universités, les grandes multinationales, les petites et moyennes entreprises, ainsi que divers organismes publics de recherche se tournent vers les nanotechnologies. Les recherches scientifiques dans ce domaine se sont accrues à partir de 1986 grâce à la découverte de différentes techniques de microscopie telles que la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique³.

Le terme « nanocomposite » a été utilisé pour la première fois dans la littérature depuis seulement 20 ans pour décrire des matériaux biphasiques (céramique-céramique gel) obtenus par un processus sol-gel. Le terme de « nanocomposite » signifie qu'au moins une des phases dispersées a une dimension qui est à l'échelle nanométrique. Les nanocomposites peuvent être formés de phases ordonnées, associées à des phases désordonnées et/ou amorphes. Ils peuvent être formés de phases purement minérales ou purement organiques ou d'un mélange organo/inorganique dit hybride. La phase dispersée est généralement minoritaire par rapport à la matrice avec des proportions entre phase et matrice variables. Les nanocomposites sont ainsi caractérisés par des interactions interfaciales entre la phase et la matrice plus ou moins fortes, ce qui engendre des propriétés physico-chimiques différentes de celle de la matrice seule³.

Les différentes recherches portent soit sur la modification du polymère, soit sur celle de la charge pour rendre les deux éléments plus interactifs. Cependant, la modification des charges par plasma est un sujet qui a été très peu abordé dans la littérature pour former des nanocomposites argile traitée plasma-polymère.

I.1 La technique des plasmas froids

Quand un gaz est exposé à un champ électrique, les molécules du gaz s'ionisent et un plasma froid est créé. Des espèces réactives sont alors formées et interagissent avec la surface en modifiant les propriétés de surface du matériau sans altérer les propriétés de cœur de ce dernier. Ce type de traitement de surface est généralement utilisé pour différents substrats tels que les polymères, les particules inorganiques et organiques.

I.1A Définition d'un plasma

Un plasma est un gaz ionisé, macroscopiquement neutre. Un grand nombre d'espèces chimiques constitue le plasma : ions (majoritairement positifs), électrons, espèces neutres, excitées et métastables. La présence de ces particules chargées (ions et électrons) conduit à des propriétés différentes de celles des gaz parfaits comme, par exemple, les propriétés de transport, la viscosité et la conductibilité thermique. Pour ces raisons, les plasmas sont considérés comme un quatrième état de la matière faisant suite aux états solide, liquide et gazeux. Ils peuvent être obtenus à des températures allant de 3000 à plusieurs millions de Kelvin et ce, à la pression atmosphérique.

On définit leurs densités respectives : n_e (électrons), n_i (ions), n_o (molécules) avec $n_e = n_i = n_o$ puisque macroscopiquement le tout est neutre. Une première classification peut être établie à partir du degré d'ionisation (α) du milieu plasma :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_o} \quad \alpha \text{ variant de } 10^{-10} \text{ à } 1.$$

Trois types de plasmas peuvent alors être distingués :

- les plasmas hors équilibre ou froids, peu ionisés ($\alpha < 10^{-4}$) ; on peut les considérer comme une "mer" de molécules neutres à travers laquelle se déplacent quelques électrons et ions. Ce sont des collisions électron-molécule (ou ion-molécule) qui déterminent la dynamique des particules,
- les plasmas à l'équilibre thermodynamique ou thermiques, avec un gaz fortement ionisé ($\alpha > 10^{-4}$) sans interaction entre les particules : ce sont des plasmas suffisamment dilués dans lesquels les particules chargées suivent sans aucune collision, une trajectoire essentiellement déterminée par les champs électromagnétiques d'origine extérieure,

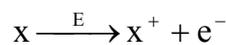
- enfin, les plasmas fortement ionisés avec interactions entre particules : ce sont les interactions coulombiennes ou collectives qui déterminent essentiellement la dynamique des plasmas.

De nombreux types de plasmas existent à l'état naturel, on retrouve ainsi : les étoiles, les explosions nucléaires, les couronnes et vents solaires, l'ionosphère, ...

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons uniquement aux plasmas froids.

I.1B Création et propriétés du plasma – la polymérisation par plasma

Pour créer un plasma, il est nécessaire de fournir une énergie de façon externe afin de produire l'ionisation du gaz :



La technique la plus utilisée est la «décharge luminescente» dans laquelle des électrons libres gagnent de l'énergie à partir d'un champ électrique imposé et ensuite la perdent au travers de collisions avec les molécules de gaz. Le transfert de l'énergie aux molécules de gaz permet la formation d'espèces chimiques très réactives par dissociation, dont quelques unes deviennent des précurseurs des réactions plasma-surface.

Les plasmas froids sont employés pour la modification de la surface du matériau (par fonctionnalisation, par greffage) soit pour la polymérisation. La fonctionnalisation de la surface implique une réaction chimique entre une espèce réactive du plasma et un atome du matériau. Typiquement, les plasmas créés dans des atmosphères telles que l'oxygène ou l'azote induisent des réactions à la surface du matériau comme la formation de nouveaux groupes chimiques de type oxygéné ou azoté. Cette modification de la surface par plasma implique une modification des propriétés de surface (mouillabilité, adhésion...)⁴. Lorsqu'une molécule organique est mise en jeu dans un plasma, elle se fragmente pour finalement se déposer sur les surfaces du substrat et les parois du réacteur. Elle donne lieu à un dépôt "polymère" suivant un processus appelé polymérisation plasma.

Il existe des différences fondamentales entre les polymérisations conventionnelles et la polymérisation plasma. Les polymères obtenus par plasma se distinguent par deux points essentiels :

- Le « monomère » heurté par les électrons dans la phase gazeuse, subit une fragmentation qui donne naissance à des espèces multiples, neutres ou chargées^{5,6}. Celles-ci interagissent entre elles, pour ensuite former un matériau qui se dépose sur les parois du réacteur ou sur tout substrat placé dans le milieu.

- Contrairement aux polymères conventionnels, les polymères plasma ne sont pas constitués d'une répétition régulière d'une unité monomère, mais forment plutôt un édifice tri-dimensionnel complexe⁷. La structure chimique de ces polymères étant très différente de celle des macromolécules classiques, elle leur confère ainsi des propriétés physiques différentes. En effet, les polymères plasma sont généralement chimiquement inertes, insolubles, thermiquement stables et ont été utilisés dans diverses applications telles que le dépôt de films barrière^{8,9}, le dépôt de films à propriétés optiques^{10,11} ou encore la stabilisation de membranes^{12,13}.

Ce procédé possède plusieurs avantages par rapport à la synthèse conventionnelle des polymères^{5,6} :

- Tout type de molécules organiques est un monomère potentiel pour la polymérisation plasma.

- De tels films adhèrent à une large variété de substrats incluant des polymères, des métaux ou du verre.

- La polymérisation se fait sans l'utilisation de solvants.

- Les épaisseurs des films varient entre 500Å et quelques µm.

- De plus, il est possible de contrôler l'étendue de la polymérisation en faisant varier les différents paramètres du plasma tels que la géométrie du réacteur, la puissance du générateur, la pression, le débit de gaz et la composition du gaz plasmagène....

i) Effet de la puissance du générateur :

L'augmentation de la puissance se traduit par une augmentation du nombre d'électrons et donc de l'augmentation du bombardement des molécules de gaz avec ces électrons. En gardant les autres paramètres constants, la vitesse de dépôt croît avec la puissance¹⁴.

ii) Effet de la pression

Les effets de la pression sur la polymérisation plasma incluent :

-l'effet sur le temps de résidence ; il augmente quand la pression augmente.

-l'effet sur le libre parcours moyen L des molécules de gaz, qui s'exprime par : $L = \frac{1}{4\pi Nr^2}$

avec r étant le rayon de la molécule et N le nombre de molécules par unité de volume.

La pression peut affecter le libre parcours moyen des molécules de gaz à travers la densité de gaz. Biederman¹⁴ observe une augmentation de la vitesse de dépôt avec la pression. Aux fortes pressions, ce dépôt tend à saturer.

iii) Effet du débit de gaz

Quand les autres paramètres sont constants (puissance, pression...), la vitesse du dépôt plasma croît de façon monotone avec l'augmentation du débit jusqu'à épuisement des molécules de gaz dans le réacteur. Toutefois, pour de forts débits de gaz, la vitesse de dépôt décroît car le temps de résidence des molécules de gaz devenant trop court pour permettre une activation de la molécule de gaz¹⁴.

Iiii)Effet du paramètre W/FM

Devant le nombre de variables qui interviennent dans les plasmas, Yasuda¹⁵ a suggéré l'introduction d'un paramètre W/FM. Ce paramètre représente la puissance de la décharge (W) appliquée par unité de masse du monomère (M: poids moléculaire du monomère) multiplié par le débit du gaz (F). Ce paramètre ne tient pas compte de l'effet de la pression.

Il a été observé que les vitesses de dépôt des polymères plasma croissent avec W/FM^{15,16}. A faible W/FM, la vitesse de polymérisation dépend fortement de la structure du gaz. A fort W/FM, la structure du gaz n'a qu'une faible influence sur la vitesse de polymérisation^{15,16}.

D'autres paramètres tels que la géométrie du réacteur¹⁷, la température du substrat¹⁸, la localisation de l'échantillon¹⁹⁻²¹ dans le réacteur, peuvent intervenir sur la composition chimique du dépôt.

En résumé, les conditions nécessaires pour former un polymère plasma sont un faible libre parcours moyen des molécules de gaz pour favoriser les collisions entre molécules-électrons et molécules-ions, un temps de résidence long des espèces, la présence d'électrons de haute énergie. Cependant, l'accroissement de la pression entraînant un dépôt inhomogène, les polymérisations plasma se font sous des pressions inférieures à 1 Torr afin d'obtenir un film homogène⁶.

I.1C Les différents réacteurs plasma pour le traitement de particules

Généralement, les particules sont difficiles à manipuler en raison de leur forte tendance à s'agréger. Cette agrégation de la poudre est à éviter dans le plasma si toute la surface de la poudre doit être traitée. Pour pallier à ce type de problèmes, des réacteurs spécifiques ont été développés.

a. Réacteur plasma à lit vibrant

Un schéma d'un réacteur radiofréquence²²⁻²⁶ dédié au dépôt de films minces sur des nanoparticules d'oxydes est présenté à la Figure I.1. La chambre du réacteur plasma est constituée d'une colonne en verre Pyrex de 80 cm de hauteur et de 6 cm de diamètre. Les nanoparticules sont vigoureusement agitées mécaniquement en bas de la colonne et ainsi toute la surface des nanoparticules peut être totalement exposée au plasma durant le dépôt de films minces. Ce réacteur permet de traiter des quantités de poudre de 40 grammes.

Un réacteur plasma de type réacteur tubulaire sans électrodes, constitué d'une source radiofréquence, avec un agitateur de type aile d'hélice, a été utilisé pour modifier des poudres de silice²⁷.

Un réacteur plasma²⁸ dédié, à la fonctionnalisation de surfaces de fibres a été utilisé. Dans ce cas, les échantillons sont portés dans un plateau en acier inoxydable, qui peut vibrer sous l'effet d'un électro-aimant de 50 Hz (Figure I.2). Ainsi, les fibres sont fluidisées durant le traitement plasma assurant ainsi un traitement homogène. La source radiofréquence est couplée au réacteur à travers une fenêtre en quartz par un anneau en cuivre.

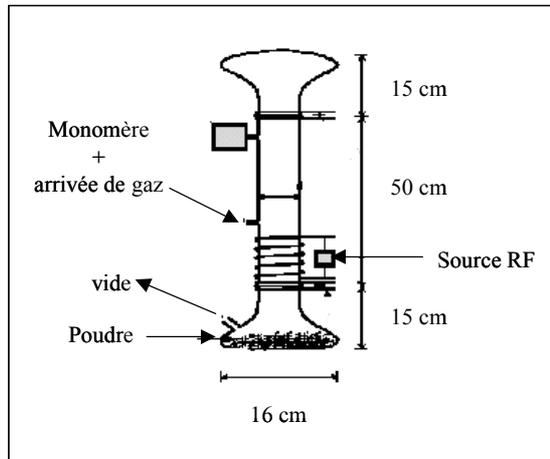


Figure I.1 : Schéma du réacteur plasma pour le dépôt de films minces par polymérisation plasma²⁶

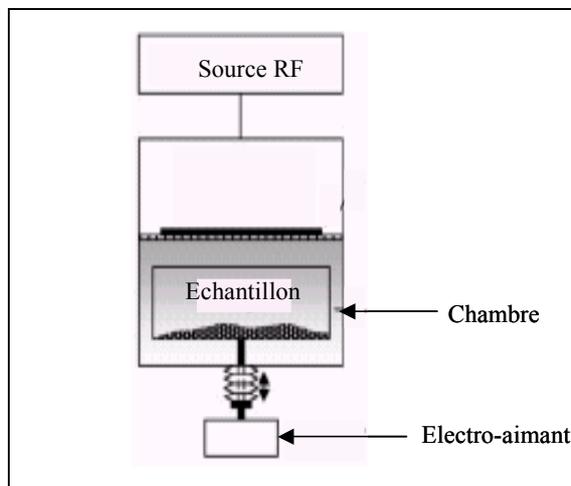


Figure I.2 : Réacteur plasma à lit vibrant²⁸

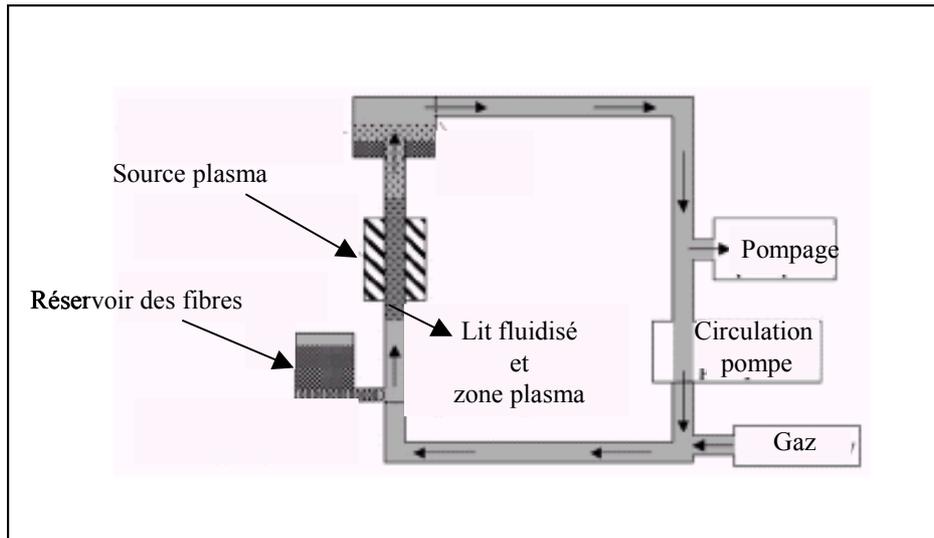


Figure I.3 : Réacteur plasma à lit fluidisé²⁸

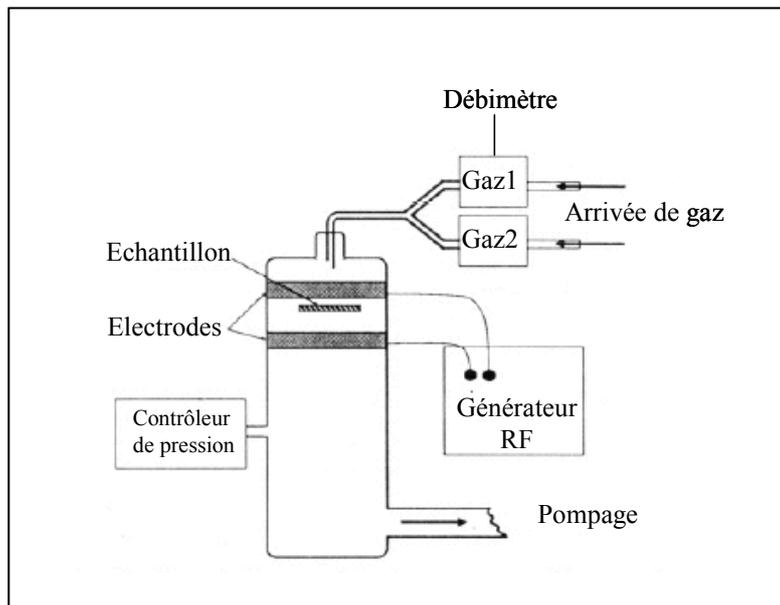


Figure I.4 : Schéma du réacteur plasma dédié à la préparation de surface²⁹

b. Réacteur plasma à lit fluidisé

Dans ce type de réacteur²⁸ (Figure I.3), les fibres placées dans le réservoir sont portées par la vapeur de gaz dans la zone plasma. Dans cette zone, la vitesse de gaz est réduite de 1/10 permettant alors le positionnement de ces fibres. Grâce au flux laminaire du gaz dans la zone plasma, ces fibres restent en fluidisation, c'est-à-dire suspendues dans le fluide.

La mise en suspension des particules étant dépendante des conditions de débit de gaz et de pression, l'utilisation d'un lit fluidisé pour un réacteur plasma, dont la pression de travail est en-dessous de 1-2 Torr, est limitée avec des particules de taille micro ou nanométriques.

c. Autres types de réacteurs plasma

Un réacteur plasma dédié, dans un premier temps à la préparation de surface du mica²⁹, a été utilisé ensuite pour modifier la surface de la kaolinite est présenté à la Figure I.4. La kaolinite préalablement étalée sur un plateau en verre est ensuite placée dans le réacteur entre les deux électrodes. Pour chaque traitement, deux grammes d'argile sont utilisés.

I.2 Les particules inorganiques

I.2A Les smectites - structure et propriétés

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates composés de deux couches tétraédriques (T) de $(\text{SiO}_4)_n$, enrobant une couche d'octaédres (O) d'oxygènes et d'hydroxyles dont les centres sont occupés par des atomes d'Al ou de Mg donnant ainsi un feuillet TOT encore appelé feuillet 2/1. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire (Figure I.5).

Selon l'occupation des sites octaédriques, les phyllosilicates sont dits dioctaédriques (lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent) ou trioctaédriques (quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques divalents).

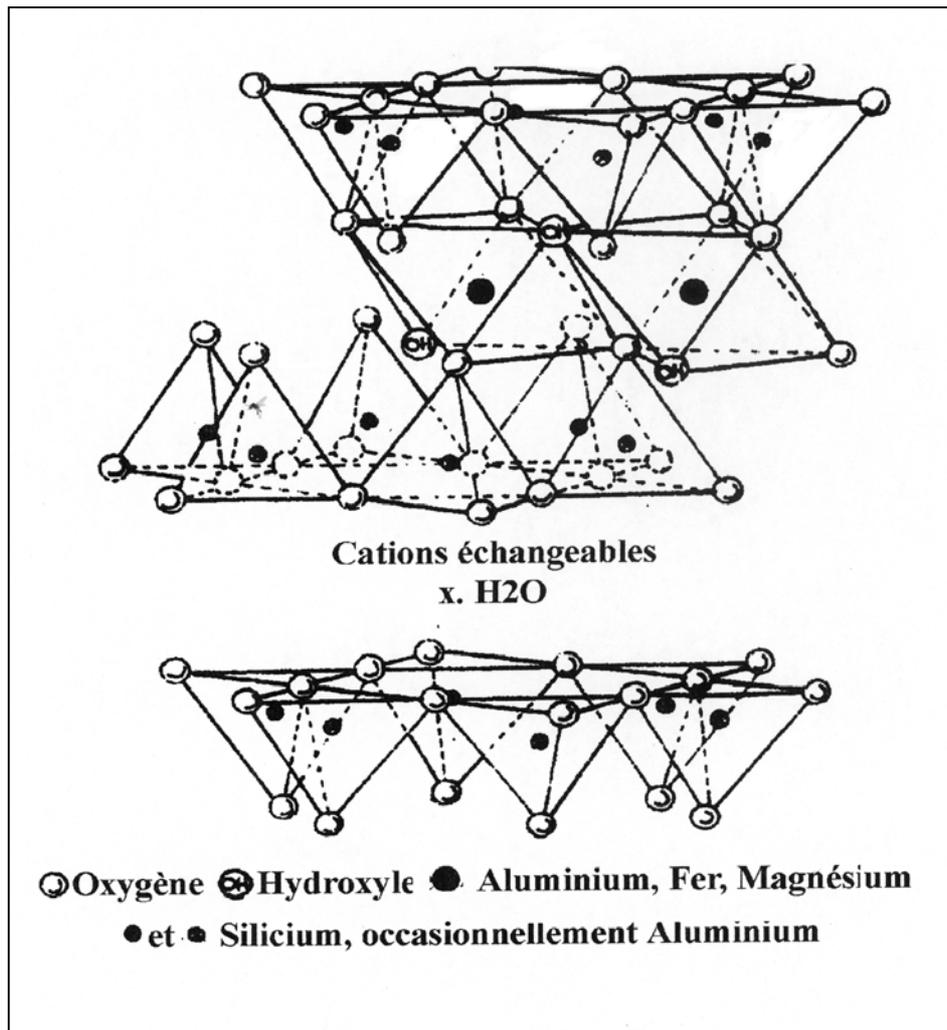


Figure I.5 : Structure 2 : 1 des phyllosilicates

L'existence de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ; ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$) confère un déficit de charge au feuillet.

Afin de rétablir l'électroneutralité, cette charge est compensée par un cation alcalin ou alcalino-terreux plus ou moins hydraté dit cation compensateur et qui vient se loger dans l'espace interfoliaire entre deux feuillets d'argile. En raison de l'existence de ces cations qui peuvent être échangeables, l'argile est caractérisée par une capacité d'échange cationique (CEC). La CEC se définit comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné et s'exprime en milli-équivalent/100g d'argile calcinée.

La charge du feuillet n'est pas localement constante et varie d'un feuillet à un autre et correspond à une valeur moyenne sur toute la structure.

Des molécules d'eau hydratent les cations et s'intercalent généralement dans l'espace interfoliaire des smectites, ce qui conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes". La famille des smectites possède des propriétés uniques d'intercalation. La nature des cations compensateurs (valence, charge, taille et polarisabilité) joue un rôle prépondérant dans le gonflement de ces argiles, car elle conditionne leurs énergies d'hydratation. D'un point de vue textural (Tableau I.1), les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associées, les unes aux autres en nombre variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

Smectites	Formule chimique	Type	Longueur du feuillet (nm)
Montmorillonite	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	dioctaédrique	200-300 (lamelles)
Hectorite	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	trioctaédrique	100-150 (lattes)
Laponite*	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	trioctaédrique	≈30 (disques)

Tableau I.1 : Formules chimiques et caractéristiques texturales des phyllosilicates 2 : 1

* La Laponite est l'équivalent synthétique de l'hectorite

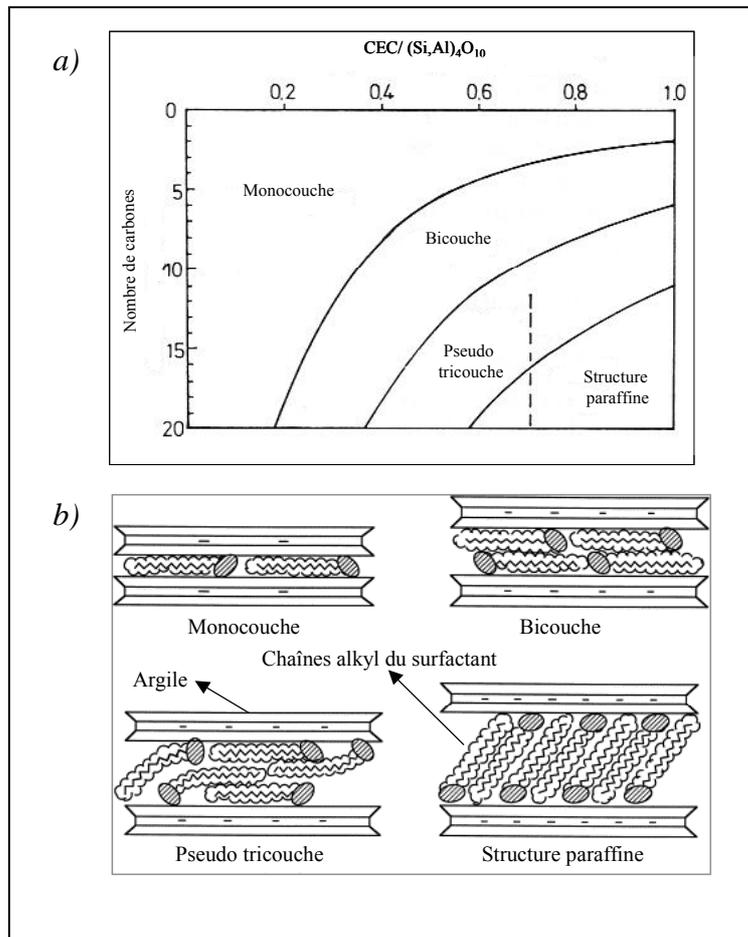


Figure I.6 : a) Arrangements des molécules tensioactives entre les feuillets d'argile³⁰
 b) Représentation schématique des arrangements des molécules tensioactives entre les feuillets d'argile³⁰

L'épaisseur d'un feuillet TOT est d'environ 1 nm et les dimensions latérales de ces argiles varient de 30 nm au micron, leur conférant ainsi un coefficient de surface très élevé (100-1000 m²/g) et un important facteur de forme (longueur/épaisseur > 100). La famille des smectites dites argiles gonflantes comprend la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Mais nous n'étudierons, que la montmorillonite et la Laponite, qui est l'équivalent synthétique de l'hectorite. La bentonite est le nom commercial utilisé pour les échantillons contenant plus de 50% de montmorillonite.

I.2B Les argiles modifiées organophiles

Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique par un surfactant organique³⁰, lors d'une réaction d'échange.

Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile.

La nature de la tête polaire est variable ; elles incluent des cations ammonium ou des cations phosphonium. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates ou bentones. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles accroît la distance basale d_{001} . Cette distance basale de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule.

Lagaly³⁰ utilise la DRX pour déterminer l'orientation et l'arrangement des chaînes alkyle du polymère dans les argiles organophiles. A une température donnée, deux paramètres permettent de déterminer la structure interlamellaire : la longueur de chaîne de la molécule tensioactive et la CEC de l'argile (Figure I.6a).

D'après les résultats obtenus par DRX, les chaînes alkyle de la molécule tensioactive se placent parallèlement à la surface du silicate, pour former soit une monocouche soit une bicouche ou encore une pseudo tricouche. Ces chaînes peuvent s'organiser à la surface en formant une structure de type paraffine³⁰(Figure I.6b).

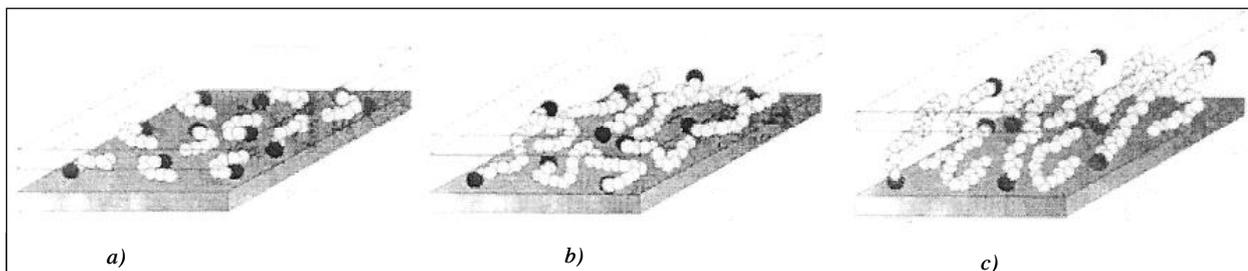


Figure I.7 : Modèles d'agrégation des chaînes alkyle³¹ :
a) pour les petites chaînes alkyle : structure monocouche
b) pour les chaînes de longueur moyenne : structure désordonnée
c) pour les plus longues chaînes alkyle : structure ordonnée

Cependant, ces structures idéales décrites ci-dessus, ont été montrées comme irréalistes par Vaia et al.³¹. Par analyse des spectres IR, ces auteurs montrent en suivant le déplacement de la fréquence des bandes de vibrations d'élongation et de déformation de CH₂ que les chaînes tensioactives intercalées présentent différentes structures (Figure I.7). Pour des molécules tensioactives à courte chaîne (6 carbones), ces molécules sont isolées et adoptent une structure monocouche. Lorsque la longueur de chaîne croît à 9 carbones, les chaînes intercalées s'interpénètrent et adoptent une structure désordonnée proche de l'état liquide pour former une bicouche. Pour des longueurs de chaînes plus grandes, les chaînes ne sont plus complètement désordonnées et présentent un état caractéristique de l'état liquide cristallin. Cette interprétation a été confirmée par des simulations de dynamique moléculaire³².

I.3 Traitement de charges par la technique des plasmas froids

I.3A Traitement des particules inorganiques et organiques

Différentes équipes ont montré qu'il est possible de déposer des couches de taille nanométrique sur des nanoparticules par la polymérisation plasma, avec un réacteur à lit vibrant.

Par exemple, Shi et al.^{22,23} ont déposé une couche de pyrrole de 2 nm sur des nanoparticules d'Al₂O₃ et de 15 nm dans le cas d'un dépôt d'acide acrylique sur des nanoparticules de ZnO²⁵.

Des études ont également été menées sur des nanofibres^{4,28,33} et des nanotubes^{34,35}. Shi et al.³³ ont déposé une couche de polystyrène (PS) d'épaisseur de 3nm sur la surface intérieure et 7nm sur la surface externe des nanofibres. L'ajout d'une faible quantité de ces nanofibres traitées dans une matrice de PS permet d'améliorer leur dispersion dans cette matrice, avec pour conséquence l'amélioration des liaisons interfaciales des nanofibres avec le PS. Ces résultats sont confirmés par des tests mécaniques qui montrent une augmentation de la force de traction pour les composites formés avec des nanofibres traitées.

Des nanofibres de carbone²⁸ ont été également traitées par plasma de CO₂/Ar et O₂/Ar (pour une fréquence de 27,12 MHz). Pour obtenir un traitement homogène, les fibres sont fluidisées soit de façon mécanique (à lit vibrant) ou soit dans une vapeur de gaz (par lit fluidisé). Il est ainsi montré que ces 2 types de plasmas permettent d'accroître la composante polaire de l'énergie de surface ; composante déterminée par la concentration en oxygène contenu par les groupements fonctionnels de surface, engendrés par le traitement plasma. La composante dispersive reste inchangée. Ces résultats sont similaires pour les deux types de traitement.

Brüser et al.⁴ ont fonctionnalisé avec différents gaz (O₂, CO₂, HCOOH et H₂O) ce même type de composés, par plasma radiofréquence de type "tambour rotatif". Ils montrent que l'angle de contact avec l'eau dépend fortement du gaz utilisé et décroît selon l'ordre suivant : HCOOH > H₂O > CO₂ > O₂.

Des résultats intéressants concernant la modification par plasma radiofréquence de la silice sont présentés par Nah et al.²⁷. Ils obtiennent, sur une pastille de bromure de potassium, au bout de 90 secondes, pour une puissance de 20W et une pression de gaz de 40 mTorr, un dépôt par polymérisation de l'acétylène par plasma. Ce résultat est confirmé par IR avec la présence de groupements alkyle et de doubles liaisons carbone-carbone (C=C). La MET montre que la modification de la silice par la polymérisation par plasma améliore sa dispersion dans la résine butadiène-styrène. Ce traitement plasma de la silice augmente les propriétés mécaniques de cette résine, sans détériorer la rupture à l'élongation et la contrainte de la résine originale. L'amélioration de ces propriétés mécaniques augmente avec le taux en silice. L'ajout de la silice modifiée par plasma aurait un effet renforçant pour cette résine.

Récemment, Ming et al.³⁶ ont fait une étude comparative entre la kaolinite traitée par plasma et la kaolinite soumise à un faisceau d'électrons de haute énergie. La kaolinite a été traitée par plusieurs gaz plasmagènes tels que l'azote, l'argon, l'hélium et l'air et ce, pour des temps de traitement et des puissances variables. Par IR, ces auteurs montrent l'apparition de nouvelles bandes à 1407, 1400, 2805, 3010, 3100 et 3280cm⁻¹ qui sont indépendantes du gaz plasmagène. L'intensité de ces bandes augmente avec le temps de traitement et la puissance du générateur.

Ces auteurs attribuent la présence de ces fonctions non pas aux espèces réactives issues de la dissociation du gaz, mais plutôt au bombardement des électrons avec les groupements hydroxyle de surface de l'argile. Cependant, aucune attribution de ces bandes n'a été faite dans cette étude.

Utilisant la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de haute résolution XPS du silicium comme mesure indirecte de l'état de surface de la kaolinite, ces auteurs montrent que quel que soit le gaz plasmagène utilisé, cette largeur est toujours plus petite que celle de la kaolinite soumise au faisceau d'électrons. Ce résultat montre que la rugosité de la surface et les défauts de la structure liés au traitement plasma sont moins importants que ceux apportés lors du traitement de l'argile par le faisceau d'électrons. D'après ces auteurs, ces comportements s'expliquent par la différence énergétique existant entre les électrons du plasma et ceux du faisceau.

Très récemment, Ming et Spark³⁷ ont deutéré la kaolinite afin d'attribuer quelques unes de ces nouvelles bandes IR et de déterminer quels sites sont à l'origine de ces nouvelles bandes. Ils ont ainsi montré que les bandes à 2805, 3010 et 3100cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'élongation de l'hydrogène lié au groupements hydroxyle résultant du traitement plasma et celle à 1407cm⁻¹ correspond au mode de déformation des groupements hydroxyle de Si-OH ou de Al-OH. D'après leur étude, ce sont les sites SiO et AlO qui sont à l'origine des nouvelles fonctions hydroxyle. A partir de ce résultat, ils proposent un mécanisme d'attaque de la kaolinite (Figure I.8) selon lequel, sous l'effet du bombardement des électrons, ces deux liaisons se cassent permettant ainsi la libération de fonctions hydroxyle qui se recombinent pour former de nouvelles liaisons expliquant alors l'apparition de nouvelles bandes IR.

I.3B Traitement de particules polymère

Du polyéthylène haute densité (PEhd)³⁸ sous forme de granulets a été traité en utilisant un mélange de gaz plasmagènes He avec 5% de F₂ ou de CF₄. Les résultats montrent que le débit de gaz, le temps de traitement et la nature du gaz sont des paramètres expérimentaux importants qui ont une influence sur le caractère final de la surface. Une application particulière du plasma a été explorée : la réticulation et/ou la modification chimique de la surface de la poudre.

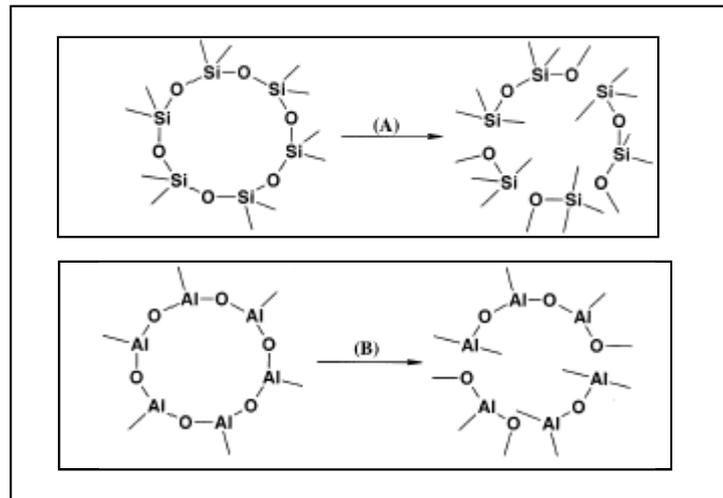


Figure I.8 : Possibles altérations des sites tétraédriques et octaédriques de la kaolinite suite au traitement plasma³⁷

(A) rupture des liaisons SiO du site tétraédrique

(B) rupture des liaisons AlO du site octaédrique

Avec un plasma fluoré (CF_4 dilué dans l'hélium), la particule de PEhd³⁹ a été aussi fluorée avec la création de fonctions telles que CHF-CH₂, CHF-CHF et CF₂ sans changer les propriétés de cœur du polymère⁴⁰. La fluoration augmente avec le temps de traitement et la puissance radiofréquence.

Le PE³⁹ a été traité par plasma d'argon puis greffé avec du méthacrylate de méthyle à 30°C. Le taux de greffage varie entre 11 et 190 %, dépendant des conditions plasma. Le point d'ébullition et la chaleur de fusion du PE traité par plasma sont plus faibles que ceux du polymère non traité.

Le PEhd⁴¹ a été également traité dans un plasma d'oxygène qui modifie les propriétés de surface de ce polymère. La surface initialement hydrophobe devient hydrophile, l'angle de contact avec l'eau chute à 51°. Cependant, le rendement le plus important de ce traitement est obtenu pour un temps de traitement long (3 heures). Des résultats similaires ont été obtenus par Park et al.⁴². Ces auteurs montrent aussi que les fonctions oxygénées formées à la surface du polymère sont associées à des fonctions carbonyle, acide ou ester.

I.4 Les nanocomposites argile-polymère

Le mélange de polymère à l'état fondu et d'argile solide ne peut pas former spontanément un nanocomposite⁴³. Dans ces systèmes immiscibles, la faible interaction physique entre les composants organique et inorganique donne de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En revanche, de fortes interactions entre le polymère et l'argile dans les nanocomposites argile-polymère permettent la dispersion des deux phases à l'échelle nanométrique, conférant aux nanocomposites des propriétés améliorées et parfois nouvelles par rapport au polymère de départ. Cette interaction peut être augmentée en modifiant l'état de surface d'un des deux composants de départ ou les deux.

I.4A Les méthodes de préparation des nanocomposites argile-polymère

Les deux méthodes conventionnelles de préparation des nanocomposites qui se distinguent par les matériaux de départ et le procédé utilisé sont:

i) l'addition directe d'un polymère en utilisant un solvant dans lequel le polymère choisi (ou un précurseur) est soluble (dans l'eau ou dans un solvant organique) à une charge préalablement dispersée en solution aqueuse (ou dans le solvant adéquat).

ii) la polymérisation in situ d'un monomère préalablement intercalé entre les feuillets de l'argile et ce par différentes techniques possibles (UV, chauffage...).

A ces deux approches classiques, s'ajoute une troisième technique dite d'"intercalation à l'état fondu" pour préparer le nanocomposite. Dans ce procédé, le nanocomposite est obtenu en malaxant l'argile (modifiée ou pas) avec le polymère à l'état fondu.

Cette technique possède de grands avantages par rapport aux approches classiques. Ce procédé se fait en absence de solvants organiques et est compatible avec les techniques industrielles telles que l'extrusion et le moulage par injection.

a. Addition directe du polymère

Dans ce cas, il y a exfoliation-adsorption de l'argile par des polymères en solution aqueuse.

Le polymère est mis en solution aqueuse puis ajouté à une dispersion aqueuse d'argile. Généralement, les polymères tels que le POE⁴⁴ portent des groupements chimiques qui les rendent compatibles avec les surfaces hydrophiles de l'argile.

Aranda et Ruiz-Hitzky⁴⁵ décrivent pour la première fois la préparation de nanocomposites Mt-POE par cette méthode. Ils réalisent une série d'expériences pour intercaler le POE (masse moléculaire de 10^5 g/mol) dans une montmorillonite sodique en utilisant différents solvants polaires tels que l'eau, le méthanol, l'acétonitrile et des mélanges (1:1) eau/méthanol et méthanol/acétonitrile.

L'effet de la nature du solvant sur la capacité d'insertion des chaînes polymère dans les feuillets d'argile est étudié. La forte polarité de l'eau entraîne le craquage des films. Le méthanol est un bon solvant pour des masses moléculaires importantes tandis que l'association eau/méthanol apparaît convenir pour l'intercalation, bien que le craquage des films soit encore observé.

Des nanocomposites Ht-POE et Mt-POE intercalés sont également obtenus en utilisant de l'acétonitrile et le mélange méthanol/acétonitrile. Des tests de stabilité (pendant deux heures et à température ambiante) de ces nanocomposites avec différents solvants (eau, acétonitrile, méthanol et éthanol) dénotent de leur grande stabilité.

Wu et al.⁴⁷ intercalent le POE dans une Mt sodique en utilisant cette méthode dans l'acétonitrile, permettant l'incorporation stœchiométrique d'une ou de deux chaînes polymère dans les feuillets de l'argile, augmentant ainsi, respectivement, la distance basale de la Mt de 9,8Å à 13,6Å voire 17,1Å.

Par ailleurs, Shen et al.⁴⁸ montrent que la distribution des distances basales d_{001} est plus homogène quand le taux d'argile augmente. La taille de l'espacement interfoliaire augmente de 4,7Å à 5,3Å pour des taux de POE variant entre 2 et 10%. Pour des concentrations supérieures à 15%, elle reste constante et est égale à 8,3Å, résultats confirmés par d'autres travaux⁴⁹. Aranda et al.⁵⁰ ont également intercalé du POE dans une Mt pour laquelle le cation échangeable est un ion ammonium NH_4^+ . Par ATG, ils ont mis en évidence que l'eau dans cette Mt de l'ordre de 10% en masse, décroît à peu près de 1% après l'intercalation des chaînes POE. D'après leurs résultats, l'eau d'hydratation des cations est remplacée par les chaînes POE.

Bujdak et al.⁵¹ ont d'une part confirmé ce résultat, et ont montré que la quantité de polymère absorbé est contrôlée par la densité de charge des feuillets. Les chaînes de POE se fixent parallèlement à la surface de l'argile⁴⁴.

Dans certains cas, il peut y avoir exfoliation-adsorption de l'argile par des polymères en émulsion dans une dispersion aqueuse.

b. Polymérisation in situ du monomère intercalé

La polymérisation in situ est étudiée depuis les années 60, mais les travaux menés par Toyota⁴⁶ à partir des années 90 vont relancer l'intérêt de l'étude des nanocomposites argile-polymère par cette technique. En effet, Usiki et al.⁴⁶ sont les premiers à avoir polymérisé le ϵ -caprolactame dans les feuillets de Mt traitée de façon organophile avec l'acide aminododécanoïque. L'intercalation de ce monomère puis sa polymérisation provoque l'éclatement de la structure de la Mt pour des taux massiques en argile inférieurs à 30% (Figure I.9). Pour des fractions massiques supérieures, des structures intercalées sont obtenues et la distance basale d_{001} du nanocomposite est proche de celle de la Mt organophile.

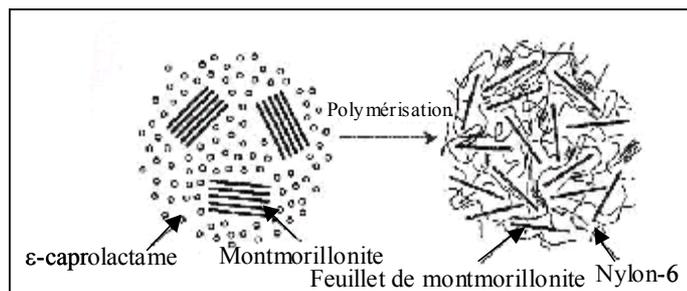


Figure I.9 : Schéma de la polymérisation du ϵ -caprolactame⁴⁶

En ce qui concerne la famille importante des oléfines, Tudor et al.⁵² furent les premiers à utiliser la polymérisation d'intercalation pour préparer des nanocomposites argile-PP. Ils ont démontré la capacité des catalyseurs métallocènes solubles pour intercaler et promouvoir la polymérisation du PP dans les feuillets d'argile. Une Laponite (RD) a été traitée pour la première fois avec un catalyseur métallique de transition l'aluminoxane de méthyle (MAO) de formule $[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{THF})]^+$; ceci afin d'enlever les protons acide de l'argile et de permettre l'adsorption du catalyseur métallique.

Durant le premier traitement, les analyses en DRX ne montrent aucune augmentation de la distance basale, bien que le pic de diffraction d_{001} s'élargit. En revanche, l'accroissement du taux en Al et la complète disparition du signal des Si-OH sur les spectres IR montrent la réaction d'adsorption du MAO dans l'espace interlamellaire.

Avec l'addition du catalyseur métallocène, une réaction d'échange cationique se déroule entre Na^+ de MAO-Ht traitée et le catalyseur métallocène, montrée par l'augmentation de la distance entre feuillets (4,7Å, distance en accord avec la taille des espèces). En utilisant un silicate synthétique type mica fluoré, ne possédant pas de protons, le catalyseur est directement intercalé dans les feuillets sans utiliser le traitement de MAO. Ces deux argiles modifiées, en contact avec un excès de MAO, produisent des oligomères de PP. Cependant, ces auteurs n'ont pas reporté la caractérisation de ces composites.

Pour la synthèse des nanocomposites argile/PE, Bergman et al.⁵³ utilisent un catalyseur à base de palladium le $[\{2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C-M}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6}\}\text{Pd}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_4]\}$ et une Fht modifiée avec l'ion tétradécyle ammonium (C14N-2). L'intercalation de ce catalyseur dans les espaces interlamellaires de la Fht (C14N-2) se fait en suspension dans le toluène. Les résultats en DRX révèlent un changement de la structure du silicate ; un accroissement de la distance basale de C₄N-2 de 19,9 à 27,6Å a été trouvé. Puis l'argile intercalée est exposée à un flux d'acétylène. Au bout de 2 heures, le monomère est consommé de façon importante. Après 12 heures, les analyses du polyacétylène par chromatographie d'exclusion stérique donnent une masse moléculaire de 159000 g/mol. Après 24 heures, la DRX montre l'absence complète du pic de diffraction d_{001} et suggère donc l'obtention d'un nanocomposite complètement exfolié.

Récemment, Jin et al.⁵⁴ ont développé une méthode d'exfoliation in-situ durant la polymérisation de l'éthylène en fixant un catalyseur de Ziegler-Natta à base de titane (TiCl_4) sur la surface de la Mt. La Mt est modifiée par des sels organiques porteurs des groupements hydroxyle (Mt/OH), car ces groupements offrent plus de sites pour le greffage du catalyseur dans les feuillets d'argile. Puis, cette argile (Mt/OH) est mise en solution avec le catalyseur. La polymérisation de l'éthylène a été effectuée, sous azote, pour des températures variant entre 30 et 50°C et pour une pression fixée à 4 bars. Le polymère est précipité dans le méthanol, séparé par filtration puis séché sous vide. La DRX de cette poudre montre que cette première étape permet d'obtenir une exfoliation des feuillets de la Mt. Ensuite, cette poudre, servant de masterbatch, est ensuite mélangée au PEhd. D'après les résultats en DRX et les observations en MET, les feuillets de la Mt sont totalement dispersés dans la matrice de PEhd.

Alexandre et al.⁵⁵ obtiennent des nanocomposites par une technique qu'ils qualifient de "polymérisation-filling" qui ressemble à la polymérisation in-situ avec une seule différence, les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif, mais traités chimiquement par la mise en contact directe avec le monomère. Cette technique consiste à fixer sur la surface d'une Mt ou d'une Laponite, un catalyseur de coordination qui inclut des métallocènes activés au MAO pour polymériser l'éthylène.

Le traitement de la charge assez compliqué nécessite plusieurs opérations successives (mise en suspension diluée, distillation, dissolution dans un solvant organique, évaporation, chauffage à 150°C, lavages par du toluène et remise en suspension dans un solvant). La polymérisation de l'éthylène se fait en autoclave à 70°C et en surpression d'hydrogène. Les échantillons traités à l'hydrogène donnent des structures exfoliées, résultat obtenu pour la première fois avec des argiles non organophiles, et expliqué par la présence du couple (catalyseur+MAO) absorbé sur l'argile qui force la polymérisation in-situ.

Heinemann et al.⁵⁶ ont également préparé des nanocomposites en utilisant cette méthode.

c. Intercalation en milieu polymère fondu

Récemment, l'intercalation en milieu fondu dite « melt-intercalation » est devenue la technique standard de préparation des nanocomposites argile-polymère.

La Figure I.10 représente une illustration schématique de la formation des nanocomposites par l'intercalation en milieu fondu.

Ce procédé nécessite un recuit du mélange (polymère et argile organophile), au-dessus de la température de fusion du polymère parfois sous cisaillement. Lors du recuit, les chaînes polymères diffusent dans les espaces poreux entre les feuillets d'argile.

Une série de nanocomposites allant de la structure intercalée à la structure exfoliée est obtenue, dépendant du degré de pénétration des chaînes polymères entre les feuillets d'argile. L'intercalation des chaînes polymères dépend de la fonctionnalisation du silicate et des interactions des constituants de la matrice.

Voyons quelques exemples de nanocomposites obtenus à l'état fondu. Nous ne citerons que les polymères à base de PP et de PE.

i. Le Polypropylène (PP):

C'est une des polyoléfinés les plus utilisées. Ne possédant pas de groupements polaires, l'intercalation directe de PP dans les espaces entre les feuillets de l'argile est impossible.

Afin de surmonter cette difficulté, Usiki et al.⁵⁸ furent les premiers à préparer des nanocomposites argile-PP, en utilisant un oligomère fonctionnel PP hydroxylé (PP-OH) en tant que compatibilisant.

Dans cette approche, le (PP-OH) est intercalé entre les feuillets de la Mt /2C18, grâce aux fortes liaisons hydrogène créées entre les groupements OH de l'oligomère et les oxygènes du silicate. Ainsi, la distance interfoliaire augmente et les interactions entre feuillets deviennent faibles. La Mt /2C18-(PP-OH) est ensuite mélangé dans la matrice de PP et donne une nanomorphologie intercalée.

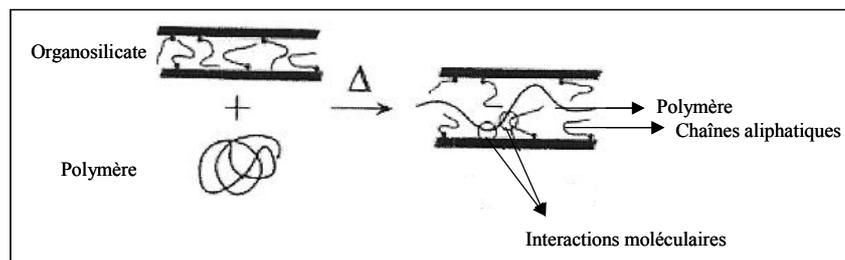


Figure I.10 : Représentation schématique de l'intercalation en milieu fondu à partir d'une argile organophile⁵⁷

D'autres travaux confirment aussi l'obtention de structures intercalées⁵⁹. Pour ce type de matrice, la longueur de chaîne est un facteur prédominant pour la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice : une argile traitée avec un ion ammonium de longueur 18 se dispersera de façon plus homogène qu'une argile traitée avec un tensioactif dont le nombre de carbones est égale à 16⁶⁰.

Afin d'améliorer la dispersion des feuillets dans la matrice polymère et d'augmenter la distance entre feuillets, Liu et al.⁶¹ ont préparé des nanocomposites argile/PP, en phase fondue, par greffage du 2,3-méthacrylate propyl époxy (EM) sur l'argile rendue préalablement organophile par l'ion ammonium (N⁺, C18).

Cette nouvelle argile Mt/C18/EM possède une distance inter-feuillet plus grande que celle obtenue pour l'argile modifiée par l'ion (N⁺, C18) ; la distance basale étant égale à 19,6Å pour la montmorillonite Mt/C18 et à 29,8Å pour l'argile Mt/C18/EM. L'augmentation de cette distance met en évidence l'intercalation de EM dans l'argile organophile Mt/C18. L'argile Mt/C18/EM est ensuite mélangée au PP.

Pour des concentrations massiques en argile variant entre 1 et 3%, la distance inter-feuillets augmente entre 49,2Å et 50,9Å. L'amélioration de la dispersion des feuillets dans la matrice polymère, mise en évidence par MET, montre un mélange de structures intercalée et exfoliée ; la structure intercalée étant tout de même majoritaire. Au-delà de 3 %, l'espace interfoliaire se referme.

Récemment, Zhang et al.⁶² ont préparé des nanocomposites montmorillonite/PP en milieu fondu. Ces nanocomposites sont préparés en 3 étapes. Dans un premier temps, la montmorillonite organophile est d'abord modifiée avec l'anhydride maléique (MA) en présence d'un amorceur et d'un agent co-gonflant.

La DRX confirme l'augmentation de la distance basale pour l'argile Mt/MA ($d_{001}=30\text{Å}$ pour l'argile Mt/MA et $d_{001}=19\text{Å}$ pour l'argile organophile). Dans un second temps, un master batch est préparé à partir de l'argile Mt/MA et de PP en milieu fondu. A ce niveau, la MET et la DRX démontrent que les feuillets d'argile sont partiellement exfoliés. Dans une dernière étape, ce master batch mélangé au PP dans un mélangeur interne pendant 15 minutes à 190°C permet d'améliorer l'exfoliation des feuillets de la Mt dans la matrice PP. Ce résultat serait expliqué par l'effet du mélangeage sur la structure partiellement exfoliée du master batch, obtenue lors de la dernière étape.

ii. Le PE et ses copolymères PEAM et EAV:

Wang et al.⁶³ étudient aussi l'obtention de nanocomposites par cette technique (malaxage à 140°C, 60 rpm, pendant 20 minutes) d'un PE greffé avec de l'anhydride maléique (PEAM) avec des argiles organophiles (5% en poids).

Des Mt sodiques échangées par des ions ammonium quaternaires (N⁺, C12), (N⁺, C16) et (N⁺, C18) ont été testées. Les résultats de DRX et de MET de ces systèmes Mt/PEAM confirment l'importance de la longueur de la chaîne et donc de l'hydrophobicité de la charge sur la structure de ces nanocomposites. Pour une longueur de chaîne de l'ion ammonium égale à 16 ou à 18, une intercalation partielle est obtenue. Pour des chaînes plus courtes (pour une longueur de chaîne égale à 12), un microcomposite est obtenu, résultats confirmés par d'autres équipes^{64,65}.

La capacité d'intercalation du polymère dans les feuillets de l'argile semble limitée : les feuillets d'une Mt organophile trop écartés ne favorisent pas la pénétration du PE dans les galeries. En effet, le PE mélangé avec une argile organophile échangée par l'ion ammonium (N⁺, C18), mais où l'amine introduite est en excès donne une distance basale 2 fois plus grande que celle de la Mt/C18. Cependant, le nanocomposite obtenu a une distance basale plus faible que celle de la Mt/C18.

L'intercalation du PE ne dépendrait pas de la distance initiale de la charge, mais plutôt de l'état d'équilibre thermodynamique entre l'hydrophilicité de l'argile et l'hydrophobicité du tensioactif ainsi que du PE.

Zanetti et al.⁶⁶ ont préparé des nanocomposites FHt-EAV ou des nanocomposites Mt-EAV avec de l'EAV contenant 19 % en masse de groupements d'acétate de vinyle (AV). Ces argiles ont été modifiées avec 2 tensioactifs (N⁺, 18) ou (N⁺, C12).

Ces argiles modifiées sont alors mélangées à l'EAV dans une extrudeuse bis-vis pendant 5 min à 120°C. Un nanocomposite exfolié est obtenu pour le système FHt/C18-EAV, tandis que les deux systèmes FHt/C12-EAV et Mt/C12-EAV donnent un microcomposite, expliqué par la faible compatibilité de l'argile avec le copolymère. Une situation intermédiaire, où coexistent une structure intercalée et exfoliée, est obtenue dans le cas du nanocomposite Mt/C18-EAV.

Cette étude montre que la nanomorphologie du composite dépend à la fois du type de silicate et du type du tensioactif utilisés pour modifier l'argile.

Jéon et al.⁶⁷ ont préparé par cette technique des nanocomposites Mt/C18-EAV. Ils montrent l'effet d'une série d'EAV avec différentes compositions massiques en groupements AV (3 à 28 %) sur la structure finale du nanocomposite. Pour un taux en AV inférieur à 15%, la distance basale augmente. Pour des taux supérieurs à 15%, les feuillets se collapsent et la distance basale n'augmente plus.

Zhang et al.⁶⁸ complètent ce travail en étudiant l'effet de la composition du copolymère EAV, pour des taux en AV variant entre 28 et 80% sur la nanomorphologie du composite à partir d'une Mt modifiée avec un ion ammonium (N⁺, C18).

L'intercalation est indépendante du taux en AV, tout en notant que pour des concentrations supérieures à 40%, elle n'est pas homogène. La présence de structures intercalées et du polymère se trouvant à l'extérieur des feuillets est mise en évidence par la MET.

L'augmentation du nombre de chaînes alkyle du tensioactif (3 chaînes en C18) permet d'améliorer la distance basale; elle passe de 13,3Å pour une Mt traitée avec un surfactant (N⁺, C18) à 37,2Å pour une Mt modifiée avec un tensioactif possédant 3 chaînes alkyle en C18. Le système MT/3C18-PE est partiellement exfolié. Ce gain en distance étant important, les chaînes polymères peuvent s'insérer très facilement en cassant partiellement l'ordre des feuillets de la montmorillonite.

I.4B Les principales techniques de caractérisation des nanocomposites

Plusieurs techniques sont utilisées aujourd'hui, afin de définir les paramètres structuraux tels que l'exfoliation, l'intercalation, les répartitions et orientations des particules, les porosités interfoliaires et interparticulaires ainsi que la texture des charges.

La structure des nanocomposites est généralement établie par DRX et par MET. La DRX est utilisée essentiellement pour déterminer la structure des nanocomposites⁶⁹⁻⁷¹ et dans certains cas, pour suivre la cinétique d'intercalation du polymère⁷². En étudiant la position, la forme et l'intensité de la réflexion basale (généralement la réflexion basale d_{001}), la structure du nanocomposite peut être identifiée.

Pour les systèmes argile-polymère immiscibles ou microcomposites, la structure du silicate n'est pas affectée, ceci se traduit par une réflexion basale de départ qui reste identique à celle de l'argile organophile.

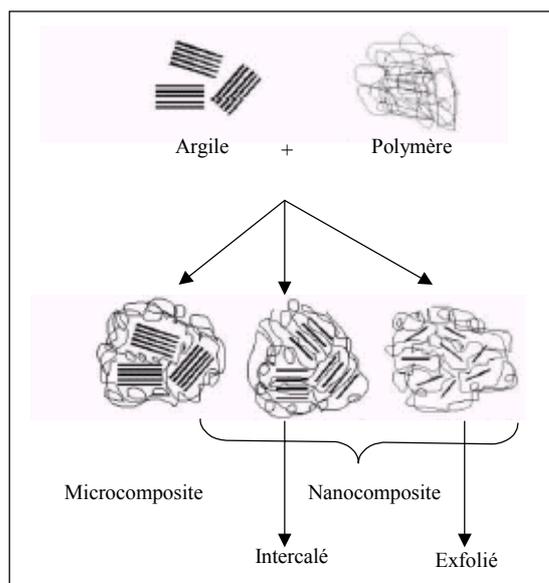


Figure I.11 : Illustration schématique des trois différents types de nanocomposites argile-polymère

En revanche pour les systèmes exfoliés, la délamination des feuillets de l'argile organophile dans une matrice polymère entraîne la disparition du pic de réflexion basale d_{001} de l'argile.

Pour le système intercalé, l'expansion finie des feuillets de l'argile organophile dans la matrice polymère donne une nouvelle réflexion basale d_{001} plus grande que celle de l'argile organophile. Plus le pic est fin, plus le système est ordonné.

Pour ce qui concerne le polymère, les pics de diffraction sont obtenus dans le cas où ce dernier est cristallin, et ce quel que soit le type de composites obtenus. Pour un polymère amorphe, aucun pic de diffraction n'est observé.

Bien que cette technique soit importante pour déterminer la distance entre les feuillets des argiles de départ et des systèmes intercalés ou non, on peut difficilement déterminer la distribution spatiale des feuillets. Ainsi, la MET permet d'identifier la texture du nanocomposite et d'obtenir la distribution des phases en présence et éventuellement les défauts de morphologie.

I.4C Les différentes structures de nanocomposites

Un pourcentage de charge d'argile, généralement faible (2 - 10%), est dispersé dans la matrice polymère, généralement à l'état fondu. Les différentes structures des composites argile/polymère, résultant de différentes méthodes de préparation (ajout de polymères liquide, fondu ou polymérisation in-situ du monomère) peuvent se classer en trois catégories⁷³ (Figure I.11):

i) des microcomposites formés par démixion des deux phases polymère et argile correspondent à une incompatibilité ou à une très faible compatibilité entre les deux constituants ; cette catégorie ne présente pas de propriétés intéressantes par rapport à celles du polymère de départ.

ii) Les nanocomposites argile-polymère intercalés formés par intercalation des chaînes polymère qui s'orientent entre les feuillets d'argile ; la structure bien ordonnée en feuillets des argiles est alors conservée.

iii) Une structure exfoliée est obtenue par dispersion complète et homogène des feuillets élémentaires (ou de particules constituées de quelques feuillets) de l'argile dans la masse du polymère. Dans cette structure, l'arrangement ordonné des feuillets est perdu.

Dans beaucoup de cas, des structures intercalée et exfoliée coexistent dans la matrice polymère, elles sont dites «structures mixtes».

Pour obtenir l'hybride idéal, c'est à dire dans lequel tous les feuillets élémentaires de l'argile sont dispersés dans la masse du polymère, le défi principal est d'ordre thermodynamique⁷⁴. Ceci consiste, d'une part, à surmonter la barrière entropique liée au confinement du polymère qui doit pénétrer dans un espace interfoliaire de taille restreinte à l'échelle du nanomètre (espace plus petit que la taille d'une pelote polymère) et d'autre part, à rendre compatible la surface organophobe des feuillets d'argile avec le polymère.

La nature de la chaîne alkyle est un facteur déterminant pour la structure du nanocomposite obtenue avec un polymère donné. Par exemple, pour un taux massique en argile de 3%, des nanocomposites exfoliés sont obtenus avec une Mt organophile traitée avec un ion phényle alkyle ammonium alors que les Mt traitées avec un ion alkyle ammonium linéaire donnent des nanocomposites intercalés⁷⁵. Pour une matrice polymère polyimide⁷⁶, une chaîne alkyle de 12 carbones est suffisante pour obtenir une structure totalement exfoliée. En revanche, pour une matrice PE, seule une chaîne alkyle possédant 18 carbones permet la formation d'un nanocomposite exfolié⁶⁰.

La CEC des argiles est aussi un facteur important dans la synthèse de ces nanocomposites, car il détermine la quantité d'ions alkyle intercalés dans les feuillets d'argile⁷⁷.

Dans ce contexte, une montmorillonite avec une faible CEC, sera toujours gonflée dans une résine époxy, phénomène expliqué par l'homopolymérisation de la résine, causant alors la diffusion de nouvelles molécules époxy entre les feuillets d'argile. Un écartement optimal des feuillets favoriserait alors la diffusion de ces molécules. En revanche, le temps de gonflement des argiles avec une CEC importante, a été montré comme étant un facteur critique pour l'obtention d'un nanocomposite exfolié⁷⁸.

I.4D Modélisation thermodynamique

Le modèle de Vaia et Giannelis :

Comme le nombre de paramètres chimiques, semble, à priori, nettement plus réduit que dans les procédés conventionnels, l'intercalation en milieu fondu a suscité, assez rapidement une analyse thermodynamique relativement simple du mécanisme du mélange. La thermodynamique qui contrôle l'interaction du polymère dans l'argile modifiée, a été approchée par Vaia et Giannelis^{57,74}. Ils appliquent un modèle de réseau de champ moyen, présentant les calculs de la théorie de champ moyen en accord avec les résultats expérimentaux. Ce modèle montre que l'intercalation est dépendante de facteurs entropiques et enthalpiques. Le confinement des chaînes polymères, à l'intérieur de l'espace interlamellaire de l'argile, a pour conséquence une perte de leur entropie globale mais cette pénalité d'entropie peut être compensée par une augmentation de la liberté de conformation des chaînes alkyle du surfactant au fur et à mesure que ces chaînes écartent les feuillets. Comme de petites augmentations de l'espace interlamellaire n'influencent pas fondamentalement le changement d'entropie totale, l'intercalation sera plutôt contrôlée par les modifications de l'enthalpie totale. D'après ces auteurs, l'enthalpie de mélange comporte deux composantes :

- des interactions apolaires entre les chaînes polymères et les chaînes alkyl du tensioactif, fixées par leur tête polaire à la surface des feuillets d'argile. Ces interactions, sont en général, très insuffisantes pour induire une bonne intercalation du polymère.

- des interactions polaires entre le polymère et le feuillet de silicate, ce dernier possédant un caractère d'acide de Lewis ou de base de Lewis.

De ce fait, comme dans la plupart des argiles organiquement modifiées, les chaînes de surfactant sont apolaires, ce sont les forces de dispersion de type van der Waals qui dominent les interactions polymère-surfactant. Ces forces de dispersion deviennent favorables lorsque la distance basale du silicate atteint une valeur un peu supérieure à $2h_{\infty}$ où h_{∞} désigne la longueur de la chaîne du surfactant lorsque la chaîne est complètement étirée. Pour les distances inférieures à $2h_{\infty}$, les interactions polymère-surface doivent dominer. Ainsi, pour ces distances, plus les interactions sont favorables entre le polymère et la surface du silicate, plus l'énergie nécessaire à la dispersion au sein du fondu de polymère diminue. L'enthalpie de mélange peut être ainsi favorable lorsqu'il existe une compétition entre le polymère et le surfactant vis à vis de la surface des feuillets.

L'énergie de surface interne du système comporte trois composantes: ϵ_{ap} qui représente l'interaction de paire chaînes alkyle-polymère, ϵ_{sp} l'interaction de paire surface du feuillet-polymère et ϵ_{sa} l'interaction de paire surface du feuillet-chaînes alkyle.

Selon ce modèle,

$$\epsilon_{sp,sa} \approx \Delta\gamma_s$$

$$\epsilon_{ap} \approx \gamma_{ap} ;$$

où γ_{ap} représente les interactions apolaires et $\Delta\gamma_s$ les variations d'énergie d'origine polaire qui font intervenir des interactions par échange d'électrons.

Ces relations traduisent l'effet compétitif entre le polymère et le tensioactif vis à vis de la surface du feuillet. Il faut que le polymère soit porteur, comme le surfactant, de groupes polaires interagissant comme donneur (ou accepteur) avec les sites polaires de la surface de l'argile. Pour que les conditions de miscibilité polymère-argile soient favorables, il faut que $\Delta\gamma_s$ soit négatif. La variation d'enthalpie ΔH (dépendante à la fois de $\Delta\gamma_s$, γ_{ap} et de la variation d'entropie ΔS) en fonction de la hauteur de l'espace interlamellaire $h-h_0$, peut présenter trois modes :

- ΔH est toujours positive ; Le système est immiscible

- ΔH passe par un minimum négatif puis devient positive ; il existe un état d'intercalation stable, avec une distance inter-lamellaire bien définie. Si elle devient négative, on observe un mélange d'états intercalés et d'états exfoliés.

- ΔH décroît de façon monotone par valeurs négatives; Le système est idéalement exfolié.

Le modèle de Balazs :

Balazs et al.⁷⁹ ont choisi la théorie du champ self-consistent dans le but de rechercher les facteurs favorisant la pénétration du polymère dans l'espace interlamellaire. Ils ont montré qu'en augmentant la longueur de la chaîne alkyle jusqu'à une valeur proche de celle du polymère, la séparation des feuillets est améliorée par la création d'une large interface (ou interphase) qui permet au polymère de gagner en liberté conformationnelle. Par conséquent, des structures intercalées et même exfoliées peuvent se former même en présence d'interactions légèrement défavorables. L'effet de la densité de greffage des chaînes du surfactant a été également étudié. Une densité excessive de chaînes alkyle greffées peut interdire la formation de structures intercalées.

Dans le cas du polyéthylène, une solution, suggérée par les travaux de Balazs et al.^{80,81}, consisterait à remplacer le surfactant par une faible proportion de chaînes du même polyéthylène, de préférence de longueur de chaînes un peu plus courte, sur lequel serait greffé un groupe polaire adapté à la charge polaire du feuillet.

I.4E Propriétés des nanocomposites argile-polymère

La présence d'argiles dans une matrice polymère permet d'améliorer différentes propriétés du polymère telles que la résistance à l'impact, la perméabilité à divers gaz (l'oxygène par exemple). Par ailleurs, la stabilité du polymère est améliorée et l'inflammation est retardée. La nanodispersion des feuillets d'argiles dans la matrice du polymère permet aussi de diminuer sa conductivité.

Nous allons nous intéresser, plus spécifiquement aux propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites, qui font l'objet de ce projet de recherche.

a. Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un polymère est souvent étudiée par analyses thermogravimétriques (ATG). La perte de poids due à la formation de produits volatils après dégradation est suivie en fonction de la température.

Quand la montée en température se fait sous le débit d'un gaz inerte, une dégradation non oxydative a lieu, tandis que l'utilisation de l'air ou de l'oxygène induit une oxydation de l'échantillon. Généralement, l'incorporation d'argile dans une matrice polymère permet d'améliorer la stabilité thermique, celle-ci joue le rôle d'un isolant et d'une barrière pour les produits volatils générés durant la décomposition.

Blumstein et al.⁸² reportent pour la première fois, l'amélioration de la stabilité d'un nanocomposite à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'une Mt, préparé par polymérisation in-situ. Les analyses thermogravimétriques révèlent que la température de dégradation du polymère est augmentée de 40 à 50°C, quand la Mt est rajoutée.

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites préparés avec différentes argiles et différents polymères a été récemment reportée⁸³⁻⁸⁷.

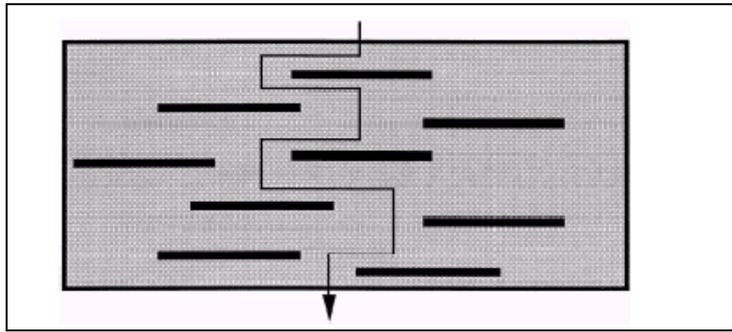


Figure I.12 : Modèle proposé pour l'effet labyrinthe des feuillets d'argile dans un nanocomposite⁷⁶

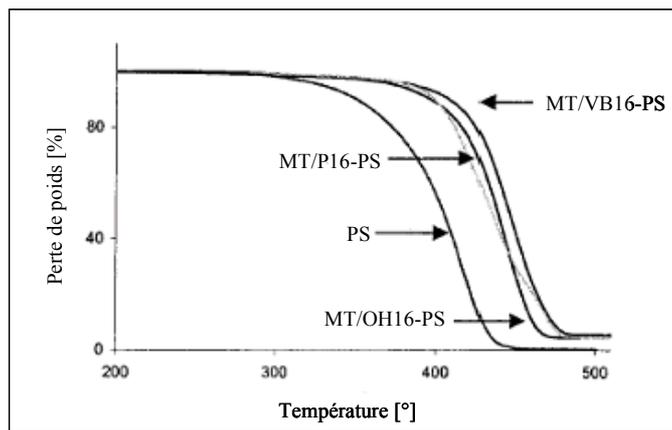


Figure I.13 : Courbes ATG pour le polystyrène et ses différents nanocomposites⁸³

Zanetti et al.⁶⁶ ont étudié le comportement thermique, sous atmosphère N₂ et sous air, des nanocomposites préparés avec de l'EAV et une FHT ainsi qu'une Mt, toutes deux rendues organophiles avec un cation ammonium (N⁺, C18).

La décylation sous atmosphère N₂ de l'EAV est accélérée, et a lieu à des températures plus faibles que celle du polymère pur. Ceci est dû à l'effet catalytique des sites acides forts créés lors de la décomposition thermique de l'argile modifiée.

Le ralentissement de la volatilisation du polymère déacétylé serait dû à l'"effet labyrinthe" des feuillets d'argile dans la matrice polymère, effet schématisé à la Figure I.12 par Yano et al.⁷⁶

Sous air, le nanocomposite montre un retard important dans la dégradation thermique, expliqué par la création d'une couche barrière à la surface du matériau, qui le protège de la thermo-oxydation et décale ainsi la perte de masse. Ce phénomène a été principalement observé pour des nanocomposites exfoliés⁸⁸, donc pour un contact intime entre l'argile et le polymère. Cette thermo-oxydation est dépendante du taux en AV du copolymère EAV⁶⁶.

Selon Gilman⁸⁶, l'effet barrière augmente au cours de la volatilisation permettant le rassemblement des feuillets réticulés à la surface du polymère. La stabilité du nanocomposite formé à partir d'une Mt modifiée avec différents types d'ions (phosphonium et ammonium) est améliorée par rapport à celle du PS seul (Figure I.13). La température de début de dégradation du polymère est augmentée de 50°C. Pour l'argile modifiée avec l'ion phosphonium Mt/P16, il existe une seconde étape dans la dégradation pour 30% de la dégradation du nanocomposite due à l'existence d'une certaine interaction entre le polymère et l'argile à cette température. Ce phénomène est expliqué par le fait que les ions phosphonium ont une température de décomposition plus grande que celles des ions ammonium, impliquant la formation d'un charbonnement à des temps plus longs servant à retenir le polystyrène.

Par ailleurs, il a été montré pour un nanocomposite⁸⁹ préparé avec un polyester aliphatique et une argile organophile, que les température et vitesse de dégradation thermique augmentent avec le taux en argile.

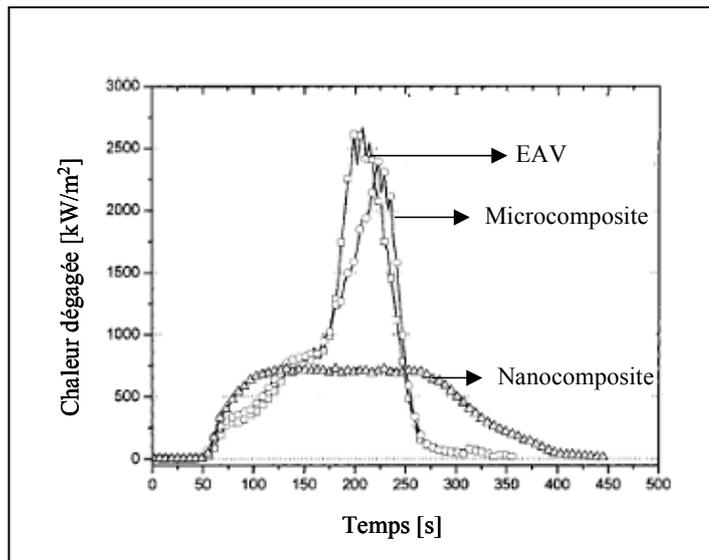


Figure I.14 : Evolution de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le polymère EAV, son microcomposite et son nanocomposite⁹⁰

b. Réduction de l'inflammabilité des matériaux

Les essais au comportement au feu sont généralement réalisés à partir d'un équipement Cône Calorimètre. Cette méthode d'essais est basée sur le pouvoir calorifique de combustion proportionnel à la quantité d'oxygène requise pour la combustion. Le débit calorifique est l'une des variables les plus importantes qui permet de déterminer le risque dû à un incendie.

Les calorimètres permettent d'accéder à des grandeurs telles que la quantité de chaleur dégagée par unité de surface HRR (Heat Release Rate) et la production des différents gaz (CO, CO₂).

La quantité de chaleur dégagée, en particulier le maximum du pic HRR et sa surface sont considérés comme les paramètres les plus importants pour les propriétés d'inflammabilité du matériau.

Gilman⁸⁶ a observé sur différentes matrices polymère (le PS, le Nylon-6 et le PP greffé à l'anhydride maléique PP-g-AM) que les paramètres tels que le silicate utilisé, le niveau de dispersion dans la matrice polymère et le processus de dégradation influencent la réduction de l'inflammabilité du matériau. Les données de cône calorimètre pour ces nanocomposites montrent une réduction du pic HRR jusqu'à 70%. Selon l'auteur⁸⁶, ces résultats sont dus à la nanodispersion de la Mt, qui pour autant n'est pas totalement exfoliée dans la matrice polymère. Une couche protectrice est alors formée à la surface du matériau qui rassemble les feuillets d'argile catalysant, ainsi, la formation du charbonnement du polymère.

Peu d'études ont été menées sur des matrices polyoléfiniques telles que les nanocomposites Mt/PE. Pour ces systèmes, la réduction du pic HRR est moins importante que pour les autres systèmes. Pour les nanocomposites Mt/C16-PE et Mt/C18-PE (à 5 % argile), leurs pics de HRR sont diminués respectivement de 32 % et de 30 % par rapport à celui du pic du PE^{64,87}. Pour les composites préparés avec le polymère EAV^{90,91}, les essais de combustion montrent que pour son microcomposite correspondant, celui-ci brûle de la même façon que le polymère pur (Figure I.14). En revanche, le pic de débit calorifique du nanocomposite est réduit de 80%.

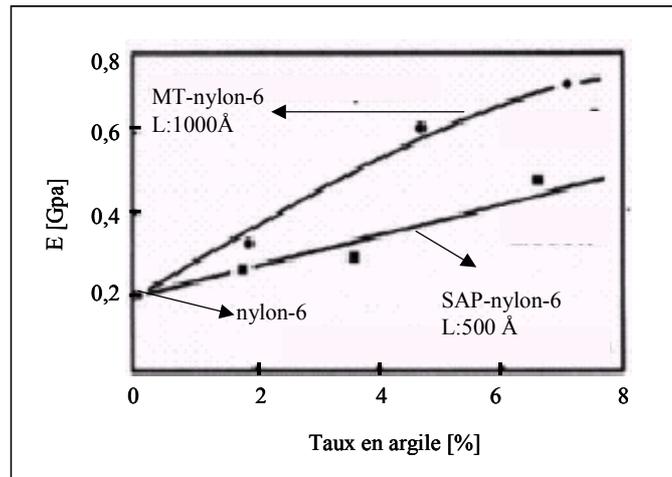


Figure I.15 : Evolution des modules de Young pour les nanocomposites Mt-nylon-6 et Sap-nylon-6 avec le taux massique en argile⁹²

Selon ces études⁹¹, le temps d'inflammation reste inchangé. Par contre, le début de dégradation est différent : pour le nanocomposite, le débit calorifique est plus important dans les premières minutes de combustion. Ceci serait dû à l'émission de produits volatils inflammables liée à la décomposition thermique de l'ion alkyle ammonium présent dans la structure feuilletée de l'argile.

L'effet barrière de l'argile limitant la volatilisation des groupements AV et la diffusion de l'oxygène dans le matériau, permet de ralentir la dégradation de l'EAV. Ainsi, cette bonne dispersion permet également de réduire la vitesse de diffusion des produits volatils et par conséquent d'améliorer les propriétés de tenue de feu du matériau.

De la même façon, pour le PS⁸³ par exemple, les résultats montrent que la réduction de la vitesse de dégagement de chaleur est principalement due à la réduction de la vitesse de perte de masse de l'échantillon et donc à la diminution de la quantité de produits volatils libérés.

L'effet de la nature de la tête polaire de la molécule tensioactive (ammonium ou phosphonium) sur les produits issus de la décomposition est mis en évidence⁸³. L'argile traitée avec un tensioactif possédant une tête polaire de type phosphonium permet la formation d'un charbonnement plus rapidement. Ce comportement a pour effet de ralentir la vitesse de dégradation du polymère.

c. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du polymère telles que le module de Young, la contrainte et l'allongement à la rupture sont améliorées quand l'ajout d'une argile permet la formation d'un nanocomposite.

Les nanocomposites argile/nylon-6⁹³ préparés par polymérisation in situ d'intercalation du ϵ -caprolactame, permettant la formation de structures exfoliées, montrent une augmentation importante des propriétés mécaniques, pour des taux en argile faible. Cette augmentation est expliquée par la forte interaction créée entre la matrice polymère et les feuillets d'argile, par la formation de liaisons hydrogène.

Pour les nanocomposites argile/nylon-6, l'amélioration des modules mécaniques dépend de la taille moyenne des particules d'argiles dispersées dans la matrice polymère^{92,93}.

En effet, les travaux de Kojima et al.⁹² montrent une évolution différente des modules de Young, fonction de la taille du feuillet d'argile (Figure I.15). L'augmentation du module de Young du nylon-6 est plus importante quand l'argile Mt est rajoutée dans sa matrice.

Les nanocomposites à 5% en argile présentent une élongation à la rupture élevée. La présence d'un fort taux en argile (10%) a un effet négatif sur ce paramètre⁹⁴. Ce résultat serait la conséquence de la présence d'agrégats dans la matrice polymère. Des résultats similaires ont été trouvés avec d'autres matrices telles que le PP^{59,61,95}

I.5 Conclusion de l'étude bibliographique

Tous ces résultats bibliographiques montrent qu'un polymère ne peut former un nanocomposite avec une argile non organiquement modifiée, que s'il est porteur de groupements fonctionnels compatibles avec la surface du silicate.

Cependant, certains polymères solubles en phase aqueuse peuvent réagir avec une argile gonflante non traitée. Ce procédé par voie liquide est conditionné par le choix solvant/polymère.

La polymérisation in situ, est une autre voie d'obtention des nanocomposites. Cette technique est peu utilisée dans le domaine industriel, car limitée par le choix du monomère.

Depuis moins de 10 ans, une méthode plus directe qui a permis d'éliminer certaines étapes impliquées dans les procédés décrits précédemment, est celle de l'intercalation en milieu fondu, qui malaxe l'argile dans le polymère à l'état fondu.

Dans cette technique, la compatibilité argile-polymère est un élément important pour la morphologie du nanocomposite.

L'obtention d'un nanocomposite par cette technique dépend d'une forte interdépendance entre plusieurs paramètres qui conditionnent l'énergie interne du système : à savoir la CEC et l'état d'agrégation de l'argile, la longueur des chaînes alkyle du tensioactif, la masse du polymère.

Grâce à la nanodispersion des feuillets d'argiles dans la matrice polymère, les propriétés mécaniques du polymère sont améliorées. De la même façon, la présence des nanoparticules d'argiles améliore la stabilité du polymère, en jouant le rôle de barrière de diffusion, limitant les produits volatils issus de la dégradation du matériau. Ainsi, les propriétés d'inflammabilité du polymère sont améliorées.

D'après notre étude bibliographique et au stade de notre connaissance actuelle, il est à noter que quelques travaux concernent la synthèse de nanoparticules par voie plasma froid. Quelques publications traitent du dépôt (taille et distribution) plasma sur des particules organiques

Mais à ce jour, une seule étude systématique a été faite sur la modification par plasma froid de la kaolinite.

La kaolinite est une argile de structure 1:1, différente des smectites 2:1 que nous avons étudiées dans ce travail. De plus, elle n'a pas été traitée par un gaz plasmagène hydrophobe.

L'objectif de ce travail est de traiter des smectites par plasma d'un gaz hydrophobe, pour modifier leurs propriétés de surface. Ceci afin d'obtenir une dispersion à l'échelle nanométrique du polymère fondu dans l'argile. L'argile plasmifiée servira de charge-au polymère pour améliorer la tenue au feu.

Bibliographie

- (1) Barrault, J.; Gatineau, L.; Hassoun, N.; Bergaya, F. Selective syngas conversion over mixed Al-Fe pillared laponite clay *Energy and Fuels* 1992, 6, 760-763.
- (2) Bergaya, F.; Hassoun, N.; Gatineau, L.; Barrault, J. In *Preparation of Catalysts*; Science, E., Ed.; Poncelet, Jacobs, P.A., Grange, P., Delmon B., 1991, 329-336.
- (3) Bergaya, F.; Tchoubar, D. Rapport nanocomposites: Analyse critique bibliographique Juin 2002.
- (4) Bruser, V.; Heintze, M.; Brandl, W.; Marginean, G.; Bubert, H. Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas *Diamond and Related Materials* 2004, 13, 1177-1181.
- (5) Yasuda, H. *Glow discharge polymerization*; Academic Press: New-York, 1978.
- (6) Morosoff, N. *An introduction to plasma polymerization*; Academic Press: New-York, 1990.
- (7) Tibbit, J. M. Structural characterization of plasma-polymerized hydrocarbons *J. Macromol., Sci-Chem.* 1976, A10, 1623-1648.
- (8) Creatore, M.; Palumbo, F.; d'Agostino, R.; Fayet, P. RF plasma deposition of SiO₂-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation *Surface and Coatings Technology* 2001, 142-144, 163-168.
- (9) Feichtinger, J.; Galm, R.; Walker, M.; Baumgartner, K.-M.; Schulz, A.; Rauchle, E.; Schumacher, U. Plasma polymerized barrier films on membranes for direct methanol fuel cells *Surface and Coatings Technology* 2001, 142-144, 181-186.
- (10) Bhuiyan, A. H.; Bhoraskar, S. V. Suitability of plasma polymerized polyacrylonitrile for photovoltaic application *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1987, 56, 609-613.
- (11) Osada, Y.; Mizumoto, A.; Tsuruta, H. Photovoltaic and catalytic activity of plasma-polymerized phthalocyanine films *J. Macromol., Sci-Chem.* 1987, A24, 403-418.
- (12) Janasek, D.; Spohn, U.; Kiesow, A.; Heilmann, A. Enzyme modified membranes protected by plasma polymer layers *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 78, 228-231.
- (13) Sakata, J.; Hirai, M.; Yamamoto, M. Plasma-polymerized membranes and gaz permeability III *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 34, 2701-2711.
- (14) Biesderman, H. Polymer films prepared by plasma polymerization and their potential application *Vacuum* 1987, 37, 367-373.

- (15) Yasuda, H.; Hirotsu, T. Critical evaluation of conditions of plasma polymerization *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, *16*, 743-759.
- (16) Czeremuskin, G.; Wrobel, A. M.; Kryszewski, M. Plasma polymerization of organoisothiocyanates. I: Characterization of deposition process and deposited materials *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, *44*, 883-889.
- (17) Kobayashi, H.; Bell, A. T.; Shen, M. Effects of monomer flow rate, flow configuration and reactor geometry on the rate of plasma polymerization *J. Macromol., Sci-Chem.* 1976, *A10*, 491-500.
- (18) Ohkubo, J.; Inagaki, N. Influences of the system pressure and the substrate temperature on plasmas polymers *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, *41*, 349-359.
- (19) Yasuda, H.; Hirotsu, T. Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. I. Acetylene, ethylene, and the effect of carrier gas *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978, *16*, 229-241.
- (20) Yasuda, H.; Hirotsu, T. Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. II. Effect of reactor design *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978, *16*, 313-326.
- (21) Yasuda, H.; Hirotsu, T. Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. III. Effect of discharge power *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978, *16*, 2587-2592.
- (22) Shi, D.; Wang, S. X.; Van Ooij, W. J.; Wang, L. M.; Zhao, J.; Yu, Z. Uniform deposition of ultrathin polymer films on the surfaces of Al₂O₃ nanoparticles by a plasma treatment *Applied Physics Letters* 2001, *78*, 1243-1245.
- (23) Shi, D.; He, P.; Wang, S. X.; Van Ooij, W. J.; Wang, L. M.; Zhao, J.; Yu, Z. Interfacial particle bonding via an ultrathin polymer film on Al₂O₃ nanoparticles by plasma polymerization *J. Mater. Res.* 2002, *17*, 981-990.
- (24) He, P.; Lian, J.; Wang, L. M.; Van Ooij, W. J.; Shi, D. Deposition of polymer thin films on ZnO nanoparticles by a plasma treatment *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002, *703*, V6.27.21-V26.27.26.
- (25) Shi, D.; He, P.; Lian, J.; Wang, L.; Van Ooij, W. J. Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles *J. Mater. Res.* 2002, *17*, 2555-2560.
- (26) Shi, D.; Yu, Z.; Wang, S. X.; Van Ooij, W. J.; Zhao, J. G. Multi-layer coating of ultrathin polymer films on nanoparticles of alumina by a plasma treatment *Mat. Res. Soc. Symp.* 2001, *635*, C4.28.21-C24.28.26.
- (27) Nah, C.; Huh, M.-Y.; Rhee, J. M.; Yoon, T.-H. Plasma surface modification of silica and its effect on properties of styrene-butadiene rubber compound *Polym. Int.* 2002, *51*, 510-518.
- (28) Heintze, M.; Bruser, V.; Brandl, W.; Marginean, G.; Bubert, H.; Haiber, S. Surface functionalisation of carbon nano-fibres in fluidised bed plasma *Surface and Coatings Technology* 2003, *174-175*, 831-834.
- (29) Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. Plasma modification of mica: forces between fluorocarbon surfaces in water and a non polar liquid *J. Phys. Chem.* 1989, *93*, 6121-6125.
- (30) Lagaly, G. Interactions of alkylamines with different types of layered compounds *Solid State Ionics* 1986, *22*, 43-51.
- (31) Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates *Chem. Mater.* 1994, *6*, 1017-1022.
- (32) Hackett, E.; Manias, E.; Giannelis, E. P. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates *J. Chem. Phys.* 1998, *108*, 7410-7415.
- (33) Shi, D.; Lian, J.; He, P.; Wang, L. M.; Xiao, F.; Yang, L.; Schulz, M. J.; Mast, D. B. Plasma coating of carbon nanofibers for enhanced dispersion and interfacial bonding in polymer composites *Applied Physics Letters* 2003, *83*, 1-4.

- (34) Shi, D.; Lian, J.; He, P.; Wang, L. M.; Van Ooij, W. J.; Schulz, M.; Liu, Y.; Mast, D. B. Plasma deposition of ultrathin polymer films on carbon nanotubes *Applied Physics Letters* 2002, 81, 1-3.
- (35) Bubert, H.; Haiber, S.; Brandl, W.; Marginean, G.; Heintze, M.; Bruser, V. Characterization of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes *Diamond and Related Materials* 2003, 12, 811-815.
- (36) Ming, H.; Spark, K. M.; Smart, R. S. C. Comparaison of radio-frequency-plasma and ion-beam-induced surface modification of kaolinite *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3196-3203.
- (37) Ming, H.; Spark, K. M. Radio frequency plasma-induced hydrogen bonding on kaolinite *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 694-702.
- (38) In-Houng, L.; Cohen, E.; Baddour, R. F. Plasma surface modification of polymer powders with application to thermal energy storage *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, 31, 901-910.
- (39) Tian, J.; Lin, X. A.; Xu, J. P.; Huang, B. T. A differential scanning calorimetry study of plasma irradiation grafting of nascent polyethylene reactor powder *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 55, 741-746.
- (40) Park, S. H.; Kim, S. D. Plasma surface treatment of HDPE powders by CF₄ plasma in a fluidized bed reactor *Polym. Bul.* 1998, 41, 479-486.
- (41) Inagaki, N.; Tasaka, S.; Abe, H. Surface modification of polyethylene powder using plasma reactor with fluidized bed *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 959-601.
- (42) Park, S. H.; Kim, S. D. Oxygen plasma surface treatment of polymer powder in a fluidized bed reactor *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, 133, 33-39.
- (43) Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates *Chem. Mater.* 1993, 5, 1694-1696.
- (44) Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T. Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay mineral blends *Polymer* 1997, 38, 5115-5118.
- (45) Aranda, P.; Galvan, J. C.; Casal, B.; Ruiz-Hitzky, E. Ionic conductivity in layer silicates controlled by intercalation of macrocyclic and polymeric oxyethylene compounds *Electrochimica Acta* 1992, 37, 1573-1577.
- (46) Usiki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon6-clay hybrid *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179-1184.
- (47) Wu, J.; Lerner, M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers *Chem. Mater.* 1993, 5, 835-838.
- (48) Shen, Z.; Simon, G. P.; Cheng, Y.-B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites *Polymer* 2002, 43, 4251-4260.
- (49) Wu, H.-D.; Tseng, C.-R.; Chang, F.-C. Chain conformation and crystallization behavior of the syndiotactic polystyrene nanocomposites studied using fourier transform infrared analysis *Macromolecules* 2001, 34, 2992-2999.
- (50) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Poly(ethylene oxide)/NH₄⁺-smectite nanocomposites *Applied Clay Science* 1999, 15, 119-135.
- (51) Bujdak, J.; Hackett, E.; Giannelis, E. P. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates: implications on nanocomposite polymer electrolyte *Chem. Mater.* 2000, 2000, 2138-2174.
- (52) Tudor, J.; Willington, L.; O'hare, D.; Royan, B. Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propène polymerization catalysts *Chem. Comm.* 1996, 2031-2032.

- (53) Bergman, J. S.; Chen, H.; Giannelis, E. P.; Thomas, M. G. Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites : a catalyst intercalation and in situ polymerization approach *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 1999, 21, 2179-2180.
- (54) Jin, Y.-H.; Park, h.-J.; Im, S.-S.; Kwak, S. Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene *Macromol. Rapid. Commun.* 2002, 23, 135-140.
- (55) Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J. M.; Jérôme, R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties *Polymer* 2002, 43, 2123-2132.
- (56) Heinemann, J.; Reichert, P.; Thomson, R.; Mulhaupt, R. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates *Macromol. Rapid. Commun.* 1999, 20, 423-430.
- (57) Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Lattice Model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates *Macromolecules* 1997, 30, 7990-7999.
- (58) Usiki, A.; Kato, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. Synthesis of polypropylene-clay hybrid *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 137-139.
- (59) Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usiki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids *Macromolecules* 1997, 30, 6333-6338.
- (60) Tang, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Zong, R.; Gui, Z.; Chen, Z.; Fan, W. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, 127-131.
- (61) Liu, X.; Wu, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation *Polymer* 2001, 2001, 10013-10019.
- (62) Zhang, Y.-Q.; Lee, J.-H.; Rhee, J. M.; Rhee, K. Y. Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt *Composites Science and Technology* 2004, 64, 1383-1389.
- (63) Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites 2001.
- (64) Wang, S.; Hu, Y.; Zhongkai, Q.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite *Materials Letters* 2002, 4222, 1-4.
- (65) Gopakumar, T. G.; Lee, J. A.; Parent, J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites *Polymer* 2002, 43, 5483-5491.
- (66) Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites *Polymer* 2001, 42, 4501-4507.
- (67) Jeon, C. H.; Ryu, S. H.; Chang, Y. W. Preparation and characterization of ethylene vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposite *Polymer. Int.* 2003, 52, 153-157.
- (68) Zhang, W.; Chen, D.; Zhao, Q.; Fang, Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites *Polymer* 2003, 44, 7953-7961.
- (69) Ishida, H.; Campbell, S.; Blackwell, J. General approach to nanocomposite preparation *Chem. Mater.* 2000, 12, 1260-1267.
- (70) Zeng, C.; Lee, L. J. Poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization *Macromolecules* 2001, 34, 4098-4103.
- (71) LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview *Applied Clay Science* 1999, 15, 11-29.

- (72) Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. Microstructural evolution of melt-intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites *Chem. Mater.* 1996, 8, 2628-2635.
- (73) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 1539-1641.
- (74) Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Polymer Melt Intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment *Macromolecules* 1997, 30, 8000-8009.
- (75) Liang, Z.-M.; Yin, J.; Xu, H.-J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers *Polymer* 2003, 44, 1391-1399.
- (76) Yano, K.; Usiki, A.; Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.* 1997, 35, 2289-2294.
- (77) Van Olphen, H. *An introduction to clay colloid chemistry*; John Wiley and Sons ed. New-York, 1977.
- (78) Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure *Polymer* 2001, 42, 1303-1310.
- (79) Ginzburg, V. V.; Singh, C.; Balazs, A. C. Theoretical phase diagrams of polymer/clay composites : The role of grafted organic modifiers *Macromolecules* 2000, 33, 1089-1099.
- (80) Ginzburg, V. V.; Gibbons, C.; Qiu, F.; Peng, G.; Balazs, A. C. Modeling the dynamic behavior of diblock copolymer/particle composites *Macromolecules* 2000, 33, 6140-6147.
- (81) Balazs, A. C. Predicting the morphology of nanostructured composites *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2003, 7, 27-33.
- (82) Blumstein, A. Thermal degradation of the inserted polymers *J. Polym. Sci. A* 1965, 3, 2665-2673.
- (83) Zhu, J.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites *Chem. Mater.* 2001, 13, 3774-3780.
- (84) Tyan, H.-L.; Liu, Y.-C.; Wei, K.-H. Thermally and mechanically enhanced clay/polyimide nanocomposite via reactive organoclay *Chem. Mater.* 1999, 11, 1942-1947.
- (85) Tyan, H.-L.; Leu, C.-M.; Wei, K.-H. Effect of reactivity of organics-modified montmorillonite on the thermal and mechanical properties of montmorillonite/polyimide nanocomposites *Chem. Mater.* 2001, 13, 222-226.
- (86) Gilman, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites *Applied Clay Science* 1999, 15, 31-49.
- (87) Zhang, J.; Wilkie, C. A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2003, 80, 163-169.
- (88) Riva, A.; Zanetti, M.; Braglia, M.; Camino, G.; Falqui, L. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, 299-304.
- (89) Lim, S. T.; Hyun, Y. H.; Hyung, J. C. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites *Chem. Mater.* 2002, 14, 1839-1844.
- (90) Zanetti, M.; Kashiwagi, T.; Falqui, L.; Camino, G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites *Chem. Mater.* 2002, 14, 881-887.
- (91) Zanetti, M.; Camino, G.; Mülhaupt, R. Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2001, 74, 413-417.
- (92) Kojima, Y.; Usiki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical properties of nylon6-clay hybrid *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1185-1189.

- (93) Usiki, A.; Koiwai, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; T., K.; Kamigaito, O. Interaction of nylon6-clay surface and mechanical properties of nylon6-clay hybrid *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 55, 119-123.
- (94) Krikorian, V.; Pochan, D. J. Poly(L-lactic acid)/layered silicates nanocomposite: fabrication, characterization, and properties *Chem. Mater.* 2003, 15, 4317-4324.
- (95) Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usiki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 67, 87-92.

Ce chapitre, divisé en trois grandes parties, est dédié à la description des matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

Dans une première partie, les matériaux utilisés tels que les argiles et les plaques de silicium sont décrites.

Dans une seconde partie, sont présentés le réacteur plasma ainsi que la procédure de traitement plasma.

Et, dans une dernière partie, les différentes méthodes de caractérisation de la phase plasma, du dépôt sur silicium et des argiles traitées plasma sont expliquées. L'élaboration des nanocomposites ainsi que les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques et de tenue au feu de ces matériaux sont également présentées.

II.1 Les matériaux utilisés

II.1A Les smectites

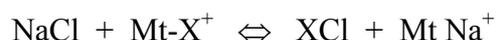
- La montmorillonite du Wyoming (MtW) utilisée à l'état brut et après purification, est une smectite dioctaédrique de couleur grise fournie par le "Comptoir des Minéraux et des Matières Premières" en France.

- La montmorillonite du Maroc (MtM) utilisée après purification, est une smectite dioctaédrique de couleur blanche fournie par le BRPM (Bureau de Recherche des Participations Minières) du Maroc.

- La Laponite RD, smectite trioctaédrique de couleur blanche, considérée comme l'équivalent synthétique de l'hectorite, est fournie par les industries "Laporte". Cette argile a été également utilisée après lyophilisation.

a. Purification des montmorillonites

La purification de la phase argileuse avec un rapport solide/liquide d'environ 10% est conduite selon un échange sodique avec une solution de NaCl 1N. Plusieurs cycles d'agitation-centrifugation sont réalisés. L'équilibre qui s'opère à chaque cycle entre le cation échangeable initial (X^+) de la Mt et le cation Na^+ de la solution, est forcé par l'apport d'ions sodium en excès, selon la réaction d'échange cationique:



De plus, l'excès de sel augmentant la force ionique de la solution et par conséquent la sédimentation des particules, la fraction argileuse de diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$ est alors séparée par sédimentation (selon la loi de Stokes) de la fraction grossière, où se trouve l'essentiel des impuretés.

A la fin de ces échanges, l'excès de chlorure est éliminé par lavage à l'eau. Quand les solutions ne sédimentent plus car la force ionique diminue, le lavage est poursuivi par dialyse, où les suspensions sont alors conditionnées dans des sacs à dialyse de porosité inférieure à $50\mu\text{m}$ et plongées dans un réservoir d'eau. L'élimination des ions chlorures obéit à la loi de diffusion de Fick. La diffusion des ions s'arrête lorsque les concentrations en ions chlorures du réservoir et des sacs à dialyse sont égales.

L'absence de chlorures est alors vérifiée par le test classique au nitrate d'argent ou par mesure de la conductivité. La fraction fine argileuse est récupérée des sacs de dialyse puis séchée à l'étuve à 40°C .

b. Montmorillonite intercalée par des espèces oligomériques d'Al et de Fe

Les argiles intercalées simultanément par les oligomères d'Al et de Fe ont été préparées au CRMD par Tushar Mandalia^{1,2}. Le protocole adopté consiste à obtenir une solution préalable d' Al_{13} et d'oligomères de fer suivant le mode opératoire suivant:

La solution d'oligomère d'Al est préparée avec 0,4M de AlCl_3 , 6 H_2O et 0,4M de NaOH pour un rapport OH/Al de 2,2. La solution d'oligomère de Fe est obtenue en mélangeant 0,2M de FeCl_3 et 0,2 ml de Na_2CO_3 pour un rapport base/Fe de 2.

Ces suspensions d'oligomères sont vieilles pendant 7 jours puis ajoutées à une suspension argileuse de Mt (à 2%) pour un rapport de concentration solution oligomérique de 10mmol/g d'argile. Les suspensions sont agitées pendant une journée à température ambiante, puis centrifugées et lavées avec de l'eau déionisée jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures.

Le but est d'obtenir des argiles pontées en substituant l'étape de chauffage dans un four classique par un pontage obtenu par traitement plasma des argiles intercalées.

c. Lyophilisation de la Laponite

Le principe consiste à plonger le système argile-eau dans l'azote liquide, de façon à provoquer une congélation rapide. Les cristaux de glace formés sont ensuite supprimés par sublimation.

Nous avons réalisé la lyophilisation à l'aide d'un lyophilisateur de Bioblock Scientific (Alpha 1-2 LD) auquel a été rajoutée une pompe primaire ALCATEL (Pascal 2005 C1).

Les suspensions de Laponite ont été préparées à un pH ajusté à 10, par addition de NaOH afin d'éviter toute dissolution de l'argile³. Elles sont ensuite agitées pendant une nuit.

II.1B Les plaques de silicium

Les plaques de silicium utilisées sont de type P dopées au Bore. Elles ont un diamètre 2 pouces pour une épaisseur de $275 \pm 25 \mu\text{m}$. Elles sont fournies par Siltronix. Avant le dépôt, elles sont nettoyées dans un premier temps avec une solution Pirrhana (30 % de H_2O_2 +70 % H_2SO_4) dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Dans un second temps, elles sont nettoyées avec de l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Pour finir, elles sont rincées à l'eau distillée puis séchées.

II.1C Les gaz

Les gaz utilisés provenant d'Air Liquide sont l'acétylène (C_2H_2) et l'hélium (He). Ces deux gaz sont de pureté > à 99,995 %.

II.2 Traitement des argiles par plasma

II.2A Le réacteur plasma

L'appareillage à plasma froid (Figure II.1) est un prototype conçu au LPCI, et ce dans le cadre du projet MINEFI. Il a été mis au point à Metal Process (Grenoble). Ce réacteur initialement conçu pour le traitement des poudres, permet également le dépôt sur des surfaces polymères ou sur des plaques de silicium. Cet équipement est composé de trois parties principales: le système d'excitation, le réacteur et le groupe de pompage.

a. Le système d'excitation

Le générateur est un modèle SAIREM délivrant, à une puissance s'échelonnant entre 0 et 600W, une onde électromagnétique de radiofréquence (13,56 MHz). La puissance incidente (P_i) et la puissance réfléchie (P_r) sont mesurées à l'aide d'un Wattmètre (Métrix). La puissance réfléchie est ajustée de manière à ce qu'elle soit minimale.

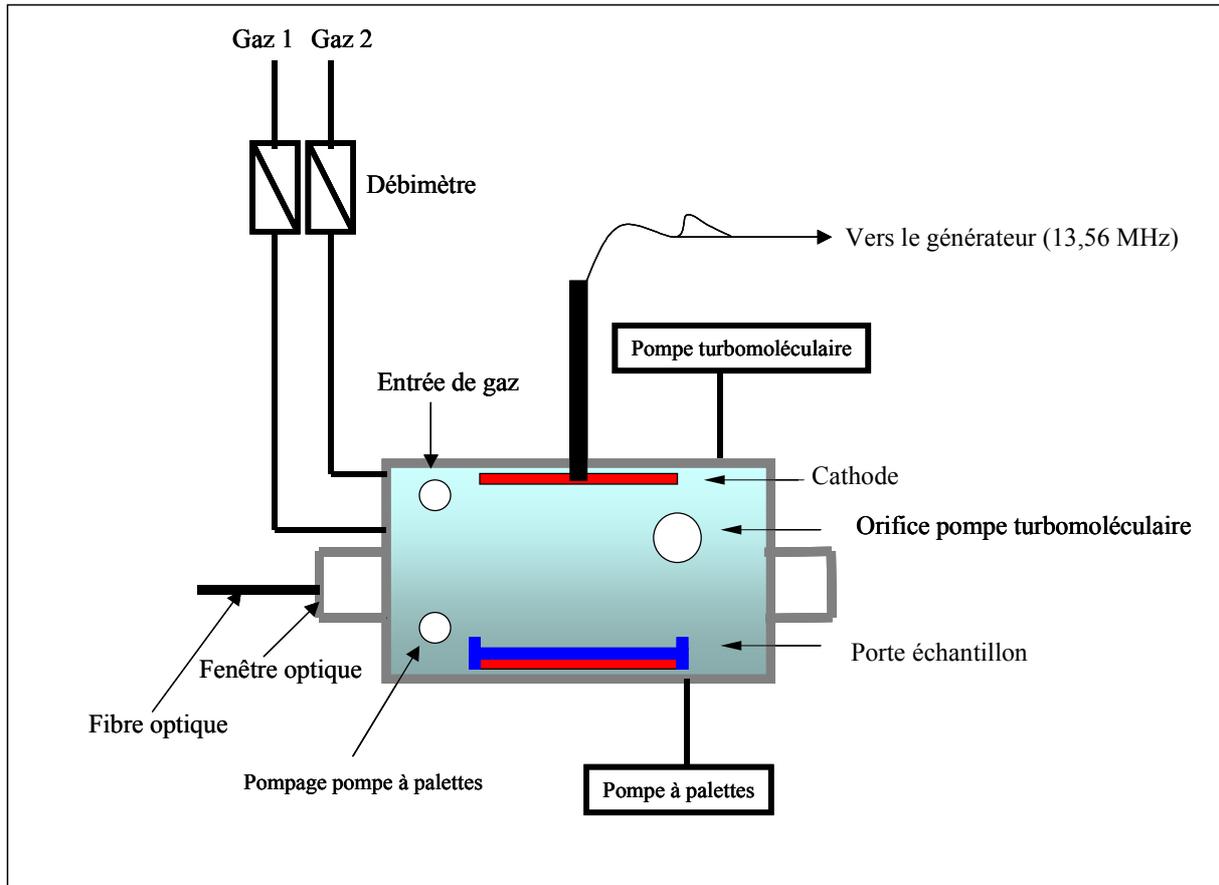


Figure II.1 : Représentation schématique de l'appareillage à plasma froid (Laboratoire du PCI)

b. Le réacteur

Le réacteur est une chambre en aluminium de 310 mm de longueur et de 255 mm de largeur contenant une cathode et une anode, pour lequel la cathode est directement rattachée au générateur et l'anode à la masse. Une boîte d'accord constituée de deux manettes, placée entre le générateur et le réacteur, permet d'obtenir une puissance incidente maximale.

Le plasma est créé entre l'anode et la cathode, son intensité variant avec la puissance et le débit.

Ce réacteur possède un porte-échantillon posé sur un plateau vibrant. Il est muni sur ses côtés de deux fenêtres optiques dont une est employée pour les analyses par spectroscopie d'émission optique. Le réacteur est installé sur une armoire de contrôle.

c. Le groupe de pompage

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (CIT-ALCATEL Pascal N°2010 SD) et d'une pompe turbomoléculaire (ALCATEL ATP 80/100).

La pression (p) est mesurée au moyen d'une jauge combinée Pirani/cathode froide ACC 1009. Le flux de gaz (Q) est contrôlé par un régulateur de débit massique FC 7700 CDC (Area). Le débit affiché sur l'unité de contrôle ROD-4 (Area) est exprimé en sccm ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) pour des conditions standard de pression et de température. Le débit et la pression sont des paramètres liés : la pression varie avec le flux en raison d'un pompage constant. Par exemple, à un débit de 10 sccm correspond une pression de l'ordre de 0,021 mbar.

Quatre paramètres à optimiser selon le matériau utilisé, conditionnent la modification superficielle de ce matériau exposé au plasma: la puissance d'excitation (P en W), la durée du traitement (t en min), le débit du gaz (Q en sccm) et la fréquence d'agitation (f en u.a.) dans le cas de traitement des poudres.

II.2B Procédure de traitement

La masse d'argile traitée par plasma est de 2g par expérience. Le protocole à suivre, décrit ci-dessous, depuis l'introduction de l'échantillon dans le réacteur jusqu'à la remise à l'air du réacteur en fin d'opération, est toujours scrupuleusement respecté.

- introduction de l'échantillon dans le réacteur
- vide par pompage primaire (10^{-2} mbar)
- ouverture de la vanne d'isolement

- vide pompage secondaire ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar)
- vibration de la poudre pendant 1min30 à $f = 100$. **La poudre alors étalée sur le porte-échantillon, permet d'améliorer l'homogénéité du traitement sur la totalité de la surface de l'argile.
- introduction du (ou des) gaz
- traitement plasma
- arrêt de la décharge et du débit gazeux
- fermeture de la vanne d'isolement
- arrêt du pompage
- remise à la pression atmosphérique
- ouverture du réacteur

II.3 Méthodes de caractérisation de la phase plasma, du dépôt sur silicium et des argiles traitées plasma

II.3A Les techniques d'analyse in-situ du plasma: spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une technique régulièrement utilisée pour analyser les décharges plasma puisqu'elle est simple à mettre en œuvre et sensible. Néanmoins, dans le cas des décharges de composés hydrocarbonés, peu d'espèces émettent dans le domaine UV-Visible. Ainsi, le rôle des espèces non- ou peu- émissives ne peut donc pas être déterminé bien qu'elles participent aux réactions.

Un spectre d'émission optique est constitué des raies des espèces radiatives présentes dans le plasma. Son étude permet donc de connaître une partie des espèces constituant le plasma et d'étudier les variations de ces espèces en fonction des paramètres de la décharge. L'intensité d'une raie d'une espèce radiative A^* excitée par une collision électronique directe



est fonction de la densité totale d'électrons (n_e),

de la densité des espèces à l'état initial $[A]$,

du coefficient d'Einstein de la transition observée A_{ij} ,

de la somme des taux des processus radiatifs de cet état Σ_i ,

de la section efficace d'excitation radiative σ_A , et

de la fonction de distribution des énergies des électrons $f(\varepsilon)$ (f_{dee})

telle que:

$$I_A \propto \frac{[A]n_e}{\sum_j A_{i,j}} \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \sigma_A(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} d\varepsilon$$

Un changement des paramètres du plasma (puissance ou débit) agit aussi bien sur les densités électroniques des espèces que sur la fonction de distribution des énergies. Il est donc difficile d'affecter la variation de l'intensité comme étant due à la variation de la concentration de l'espèce A.

Cependant, une analyse quantitative est possible en utilisant l'actinométrie. Il s'agit de rajouter au plasma un faible pourcentage (< 2 % en général) d'un gaz rare (l'argon le plus souvent) de manière à compenser l'effet des variations de la densité électronique et de la fonction de distribution (f_{dee}).

En effet, si on s'intéresse au quotient des intensités de l'espèce A (I_A) et de celle de l'actinomètre (I_{act}) on obtient l'équation suivante:

$$\frac{I_A}{I_{act}} \propto \frac{[A] \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \sigma_A(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{[Act] \int_{\varepsilon_{act}}^{\infty} \sigma_{Act}(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}$$

Si les énergies d'excitation électronique et les sections efficaces de l'espèce A et de l'actinomètre sont similaires (en terme d'amplitude et dépendance énergétique), on peut écrire :

$$\frac{I_A}{I_{act}} \propto \frac{[A]}{[Act]} C$$

L'utilisation de cette technique implique de s'assurer que l'addition du gaz actinomètre en faible pourcentage ne modifie pas les caractéristiques du plasma à étudier.

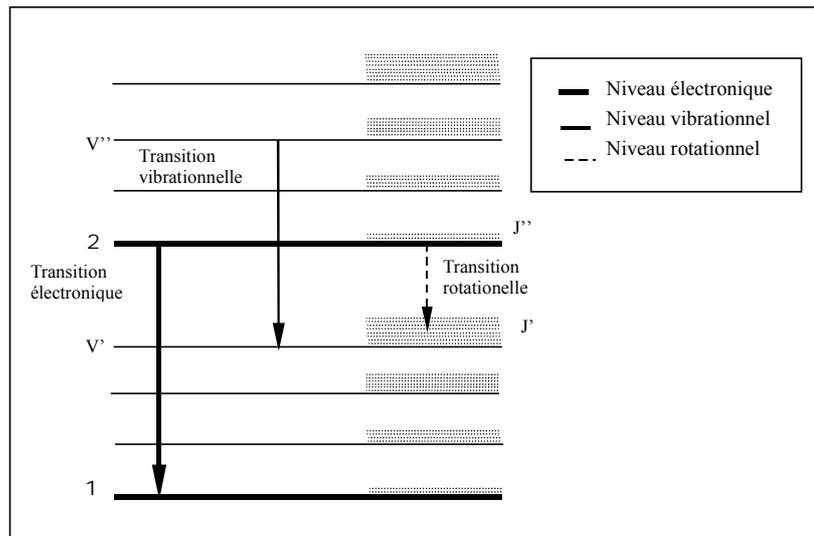


Figure II.2 : Décomposition des niveaux d'énergie d'une molécule en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels

Les molécules peuvent être excitées comme les atomes dans différents états électroniques (Figure II.2) mais elles possèdent deux degrés de liberté supplémentaires qui sont la vibration le long de l'axe internucléaire et la rotation de l'ensemble.

D'un point de vue général, l'énergie d'un niveau excité d'une molécule est définie par la relation:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

avec E_e , l'énergie électronique ; E_v , l'énergie vibrationnelle et E_r , l'énergie rotationnelle.

Les ordres de grandeur des écarts énergétiques entre les niveaux excités sont les suivants :

- quelques eV entre deux états électroniques,
- quelques 10^{-1} eV entre deux niveaux vibrationnels successifs d'un même état électronique,
- quelques 10^{-2} eV entre deux niveaux rotationnels d'un même état électronique vibrationnel.

On observe des règles de sélection pour les différentes transitions entre états excités, elles s'expriment en utilisant les notations classiques en physique moléculaire :

- transitions électroniques : +/-, g/u,
- transitions vibrationnelles: les transitions entre niveaux vibrationnels d'un même état électronique sont interdites,
- transitions rotationnelles : $\Delta J = 0$ ou ± 1 .

On observera donc, pour chaque transition entre deux états électroniquement excités, un ensemble de séries de transitions vibrationnelles correspondant à des ΔV entiers, et, pour chaque bande représentant une transition vibrationnelle, trois groupes – appelés "branches" – de raies rotationnelles, notés P, Q, R et correspondant respectivement à $\Delta J = -1$, $\Delta J = 0$, et $\Delta J = +1$.

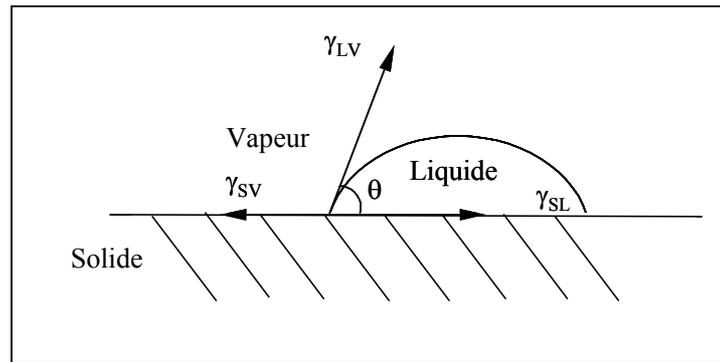


Figure II.3 : Equilibre d'une goutte de liquide sur un solide

Dans notre dispositif, l'émission lumineuse du plasma est captée au niveau d'une fenêtre optique située sur le côté du réacteur de traitement et transmise au moyen d'une fibre optique en PMMA, jusqu'à la fente d'entrée d'un spectromètre JOBIN YVON HR 320. Le balayage en longueurs d'onde s'opère sur le plan de la fente de sortie grâce à la rotation d'un réseau de diffraction (gravé à 1200 traits.mm⁻¹) avec une résolution de 0,4 Å. Le signal est ensuite amplifié par un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 et traité à l'aide d'un micro-ordinateur équipé du logiciel PRISME (version 3.2, JOBIN YVON). Le spectromètre est couplé à un Spectralink JOBIN YVON pour le contrôle et l'acquisition des données.

II.3B Les techniques d'analyse ex-situ du dépôt sur silicium et des argiles traitées plasma

a. Mesure des angles de contact: détermination de l'énergie de surface

L'énergie libre de surface correspond à la variation d'enthalpie libre (G) mise en jeu pour accroître la surface d'une unité d'aire (A):

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n}$$

Pour un solide, on parle généralement d'énergie de surface et pour un liquide de tension superficielle. L'unité légale est le mJ.m⁻² ou le mN.m⁻¹. Dans le cas d'un solide, il n'existe pas de méthode directe et simple permettant d'accéder à l'énergie libre de surface. Pour déterminer cette dernière, on a recours à une méthode indirecte comme la mesure de l'angle de raccordement, ou angle de contact, que fait une goutte de liquide déposée à la surface de solide.

La relation de Young relie l'angle de contact θ de la goutte avec la surface solide aux tensions interfaciales au point triple liquide/solide/vapeur (Figure II.3).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

avec γ_{LV} , la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_{SV} , la tension interfaciale entre le solide et le liquide et γ_{SL} , la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide.

Le travail d'adhésion entre un solide et un liquide est déterminé à partir de l'angle de contact entre un liquide et un solide en utilisant la relation de Dupré-Young.

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

avec γ_L , la tension superficielle du liquide

Différentes approches (Fowkes, Van Oss ou de Owen-Wend) sont possibles pour déterminer l'énergie superficielle d'un matériau. Cependant, ces dernières font encore l'objet de discussions car aucune ne propose une modélisation capable de décrire d'une manière générale l'ensemble des interactions susceptibles de se développer à une interface. Les modèles les plus couramment utilisés pour estimer l'énergie libre d'une surface solide reposent sur une approche additive.

Dans notre cas, l'objectif est d'effectuer une étude comparative des propriétés dispersive et polaire de différents dépôts par plasma. Dans cette optique, nous avons choisi la théorie de Fowkes modèle d'Young qui s'appuie sur des interactions électrostatiques.

Cette théorie dissocie les interactions dispersives des interactions polaires. Elle permet ainsi d'avoir une idée du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface, en calculant les composantes polaire γ_s^p et dispersive γ_s^d de l'énergie de surface γ_s^t telles que:

$$\gamma_s^t = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

A partir de deux liquides de référence, l'eau et le diiodométhane, pour lesquels les valeurs γ_L^d et γ_L^p sont connues (voir Tableau II.1, ci-dessous), il est possible de déterminer les énergies de surface dispersive et polaire des dépôts par plasma.

Liquide de référence	γ_L^t	γ_L^p	γ_L^d
Eau	72,8	21,7	51,1
Diiodométhane	50,8	49,5	1,3

Tableau II.1: Paramètres de tension superficielle des deux liquides de référence retenus⁴

Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact est un goniomètre RAMEHART modèle 100-10 équipé :

- d'une lunette grossissant 23 fois,
- d'une plate-forme inclinable pouvant également se déplacer latéralement et verticalement,
- de deux microseringues CLIMONT S-1200 A comportant des graduations de 1 μ l,
- d'un système d'éclairage.

Chaque mesure de mouillage est basée sur un minimum de 5 gouttes différentes d'un volume de 1 μ l pour le diiodométhane et de 2 μ l pour l'eau.

b. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les atomes sont soumis en permanence à des mouvements de vibration correspondants à des élongations ou des déformations de liaisons. La matière irradiée par une radiation Infrarouge absorbera de l'énergie à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente et de celle de l'un des mouvements de vibration rentrent en résonance. Ces mouvements de vibration sont décomposés en modes normaux. Chaque mode normal est considéré par une fréquence de vibration. Pour que ces modes soient actifs en IR, il faut qu'il y ait variation du moment dipolaire du système ou de la molécule. Le moment dipolaire est lié à un déplacement du barycentre des charges positives et négatives.

Nous avons utilisé la spectroscopie IR par transmission. Dans ce cas, le vecteur champ électrique est contenu dans un plan perpendiculaire au faisceau incident et prend toutes les directions possibles. Tous les modes de vibration des molécules irradiées qui ont des composantes dans ce plan seront actifs.

Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} et accumulés 100 fois. Les spectres sont obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} en employant le détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée).

Deux types de pastilles de bromure de potassium sont préparées. La pastille est ensuite placée sur le porte-échantillon puis traversée par le faisceau IR. Au cours de la traversée de la pastille, le faisceau est alors partiellement adsorbé durant son parcours.

- Pour l'étude du dépôt plasma, des pastilles de bromure de potassium de masse égale à 0,1g sont préparées. Sur chacune d'elles, des dépôts sont effectués par plasma pour différentes conditions de traitement plasma.

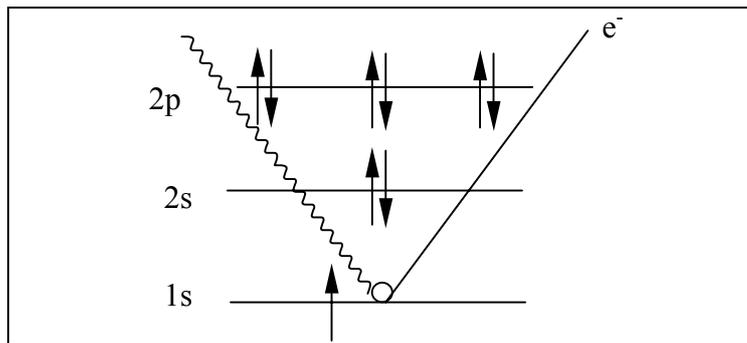


Figure II.4: Schéma de principe de l'XPS

Le calcul d'aire de certains pics du spectre IR est effectué, par le biais du logiciel OS2, ceci par l'intégration de chacun de ces pics entre 2 bornes que nous choisissons. Les quatre pics ainsi que leurs bornes d'intégration sont donnés dans le Tableau II.2 qui suit.

Attribution pics	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Bornes d'intégration (cm ⁻¹)
CH ₃	2965	2955-3000
CH ₂	2925	3000-2895
C=O (cétones)	1835	1855-1811
C=C	1645	1672-1586
C-C	1008	1261-844

Tableau II.2 : Les pics ainsi que les bornes d'intégration pour le calcul d'aire

- Pour l'étude du dépôt plasma sur les argiles, des pastilles (0,1 grammes) sous forme de dispersion de bromure de potassium (0,099 grammes) et d'argiles traitées plasma (0,001 grammes) sont conditionnées.

c Spectroscopie Photoélectronique de Rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoelectrons X (XPS) constitue une technique précieuse pour l'analyse des surfaces polymères et s'avère particulièrement bien adaptée à l'étude des modifications chimiques induites par le traitement plasma. Son principe repose sur une détermination issue d'un bombardement mono-énergétique de rayons X (Figure II.4). La mesure des énergies cinétiques des électrons émis par effet photoélectrique permet d'accéder aux énergies de liaison.

La détermination précise des énergies des niveaux électroniques se fait par l'utilisation de l'effet photoélectrique et la mesure de l'énergie cinétique E_{cin} des électrons émis. La conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit:

$$h\nu = E_{cin} + EL$$

avec E_{cin} : l'énergie cinétique de l'électron éjecté et caractéristique de l'élément analysé, et EL : l'énergie de liaison de l'électron équivalente au travail de sortie.

Par cette relation, l'énergie de liaison est alors directement accessible. Un compteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité (coups.s⁻¹ ou cps) et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

- Pour l'analyse du dépôt plasma sur les plaques de silicium, les analyses ont été réalisées sur l'appareil LHS 12 (Leybold) du Laboratoire des Couches Minces de l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes. Le rayonnement RX incident correspond à la raie K α du magnésium d'énergie 1,2536 keV. L'acquisition des données s'effectue numériquement par un ordinateur de type Hewlett-Packard HP 2436E.

- Pour l'analyse des argiles traitées plasma, le spectromètre Escalab VG 220 du CRMD a été utilisé. Cet appareil possède l'avantage d'analyser des poudres, grâce à un porte-échantillon spécialement dédié au poudre, évitant d'en perdre dans la chambre d'analyse. Le rayonnement RX incident correspond à la raie K α du magnésium d'énergie 1,2536 keV. L'acquisition des données s'effectue numériquement avec le programme Advantage.

La raie du pic C1s située à 284,6eV attribuée aux liaisons C-C, C-H est généralement prise comme référence pour corriger les spectres du déplacement chimique généré par l'effet de charge. Sur les spectres XPS, on note également, la présence de pics de haute énergie (EL > 700eV) dus à l'excitation des électrons de valence et à l'émission provoquée par les électrons des couches supérieures lors de la relaxation des atomes après photoionisation (émission Auger).

L'application d'un programme de décomposition (Peak Fit) nous a permis d'obtenir des informations plus détaillées sur les états de liaison des différents atomes du film polymère ou de l'argile ainsi que sur la proportion relative de chaque composante (estimée à partir d'un calcul d'aire). La procédure de décomposition employée est basée sur l'algorithme de D.W. Marquardt autorisant la variation de plusieurs paramètres tels que le rapport des courbes Gaussienne/Lorenzienne de la forme de la raie, la largeur à mi-hauteur, la position énergétique et l'intensité de la contribution considérée. Enfin, les tables établies par G. Beamson⁵ ont servi de référence pour nous aider à attribuer au mieux les différentes contributions. Connaissant la position de chaque composante, il est possible de décomposer l'ensemble afin de calculer le pourcentage relatif de chaque fonction.

d. Cinétique de mouillabilité

Ces manipulations de cinétique de mouillabilité nous permettent de caractériser les interactions entre un liquide et l'argile^{6,7}. Nous déterminons deux paramètres tels que le temps au plateau (t_p) et la masse adsorbée du liquide (m_{ab}).

Pour déterminer les cinétiques, nous avons utilisé :

- une balance,
- 1 bécher de 200 mL,
- des embouts de pipette (5ml de 15 cm de hauteur),
- et l'argile.

Le protocole que nous avons mis au point est le suivant : la partie inférieure de l'embout est obstruée avec du coton afin d'éviter tout relarguage de l'argile au cours de l'expérience. 0,200 g de l'argile est placé dans cet embout (hauteur de 3 cm), qui est mis en contact avec le liquide. A $t=0$, la balance est tarée. Ainsi, la masse du liquide absorbée en fonction du temps est lue directement sur la balance.

e. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le dispositif expérimental utilisé est un générateur PHILIPS PW 1830 équipé d'un goniomètre PW 3020 à géométrie de Bragg-Brentano. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de Rayons X de longueur λ est envoyé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé.

Lorsqu'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans du réseau d'un cristal avec un angle d'incidence θ , la diffraction a lieu seulement lorsque les distances parcourues par les rayons réfléchis par les plans parallèles successifs diffèrent d'un nombre entier de longueur d'onde (loi de Bragg) telle que :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{où } d \text{ est la distance interréticulaire et } n \text{ l'ordre de diffraction}$$

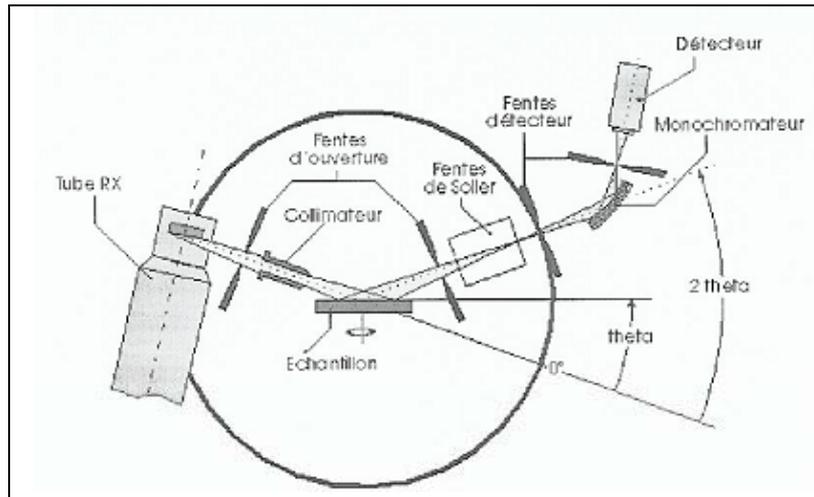


Figure II.5 : Schéma de l'installation

En changeant l'angle θ , les conditions de la loi de Bragg sont satisfaisantes pour différents d . En relevant les positions angulaires et les intensités des pics résultant de la diffraction, on obtient un diagramme (diffractogramme) caractéristique de l'échantillon. L'enregistrement est obtenu en faisant varier l'angle entre 1° et 80° . La source des rayons X est fixe et lorsque le porte-échantillon varie d'un angle θ , le détecteur varie d'un angle 2θ .

Le schéma de l'installation est présenté à la Figure II.5. La source de rayons X est un tube céramique muni d'une anode en cuivre et alimenté par un courant de 40kV pour une intensité de 30 mA. La longueur utilisée est de 1,54 Angströms.

L'équipement du diffractomètre comprend :

- Un monochromateur arrière
- Un compteur à scintillations fente/collimateur

Pour l'analyse des argiles brutes et modifiées, la poudre est étalée sur le porte-échantillon plan à l'aide d'une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane, puis placée dans le diffractomètre. Pour l'analyse des systèmes argile-polymère, les plaques de ces systèmes sont placées directement dans le diffractomètre.

f. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de sonder les états vibrationnels d'un matériau solide, liquide ou gazeux. Cette technique non destructive est très sensible à la matière étudiée.

Pour observer l'effet Raman, un échantillon de matériau est soumis à une lumière monochromatique. Cette radiation incidente (dite radiation excitatrice) émise le plus souvent par un laser (laser à Argon). On la choisit toutefois hors d'une bande de forte absorption du milieu à étudier. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchiée ou absorbée et une autre fraction beaucoup plus faible est diffusée.

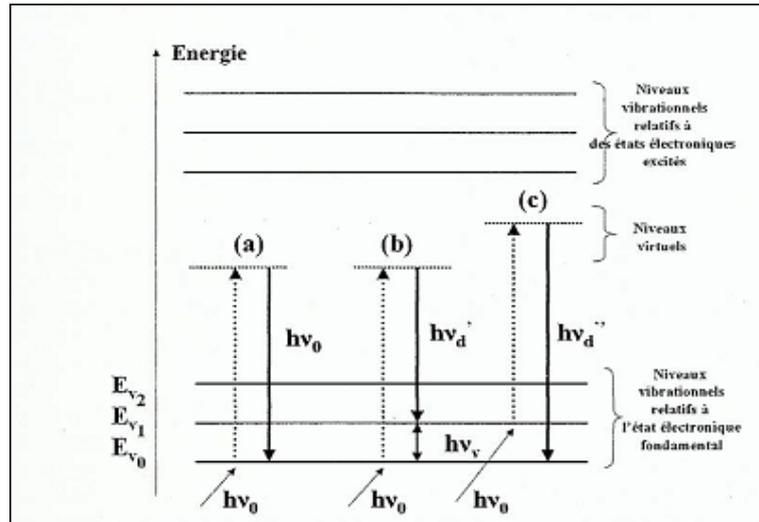


Figure II.6 : Description quantique du processus de diffusion Raman

a) diffusion Rayleigh

b) Raman Stokes

c) Raman anti-Stokes

D'un point de vue quantique, un photon incident d'énergie $h\nu_0$ interagit avec la matière caractérisée par ses différentes fréquences de vibration ν_v et il porte alors le système étudié, initialement dans un état v d'énergie $E_i = E_v = h\nu_v (v+1/2)$, à un état virtuel d'énergie $E' = E_i + h\nu_0$. Le système « retombe quasi instantanément » dans un état réel de plus basse énergie E_f et rayonne un photon. Trois processus peuvent être considérés (Figure II.6) :

- la transition la plus probable ramène le système dans son état initial ($E_f = E_i$). Le photon diffusé a la même énergie que le photon incident, soit $E_d = h\nu_0$. Ce processus conduit à la raie Rayleigh.

- une transition est aussi possible entre l'état vibrationnel fondamental $E_0 = E_{v0}$ vers le premier état excité $E_f = E_{v1}$. Le photon diffusé a une énergie plus petite que le photon incident $E_d = h\nu_d = h\nu_0 - h\nu_v$. C'est une radiation Raman Stokes.

- une transition est aussi possible entre le premier état vibrationnel excité $E_0 = E_{v1}$ et l'état vibrationnel fondamental $E_f = E_{v0}$. Le photon diffusé a cette fois une énergie plus grande que le photon incident $E_d' = h\nu_d' = h\nu_0 + h\nu_v$. C'est une radiation Raman-Stokes.

L'appareillage utilisé (au LPEC) pour réaliser les expériences de diffusion Raman comporte essentiellement une source monochromatique. C'est un laser à Argon-Krypton (Spectrum, Cohérent), d'une puissance maximale de 2,5W. Il peut émettre des longueurs d'ondes comprises entre 454nm et 649nm.

La plupart de nos expériences ont été réalisées à une longueur d'onde de 514,5nm. Le spectromètre est un appareil T64000 (Jobin-Yvon, Horiba). Son spectrographe est équipé de deux réseaux de diffraction qui permettent des analyses soit avec une grande sensibilité grâce au réseau peu dispersif (600 tr/mm), soit avec une grande résolution (réseau à 18000 tr/mm).

Le système de détection utilisé est un détecteur multicanal CCD à haute sensibilité et avec un niveau de bruit de fond abaissé par refroidissement ($T=140K$). Toutes les mesures ont été effectuées sous microscope (« micro-Raman »). L'appareil est équipé d'un système confocal qui permet d'augmenter la résolution spatiale, latérale et en profondeur.

g. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de températures qui peuvent lui être appliqués.

L'argile à analyser placée dans un creuset est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température sous atmosphère contrôlée (montées, descentes et isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'appareil que nous utilisons est une TG-DTA 92-18 de SETARAM. Les argiles que nous caractérisons sont soumises à une rampe de température de 20°C à 1000°C réalisée à 20°C/min sous un flux d'argon. Il est nécessaire d'utiliser des nacelles en alumine pour des caractérisations à haute température.

h. Microscopie électronique par transmission (MET)

L'interaction des électrons avec un solide cristallisé se décrit par un phénomène de diffraction comme dans le cas des Rayons X. L'immense avantage de la microscopie électronique par rapport à la DRX est la possibilité de focaliser les électrons à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques qui peuvent être assimilées à des lentilles minces. Dès lors, le microscope électronique à transmission permet de visualiser aussi bien des sections de l'espace réciproque que l'image directe de l'objet correspondant.

Tous les faisceaux diffractés par chaque point de l'objet se recombinent en phase et en amplitude pour converger dans le plan focal de la lentille (plan d'Abbe) : obtention d'un diagramme de diffraction. L'image directe que l'on observe dans le plan image de la lentille (plan de Gauss) est décrite comme issue de la transformation de Fourier de l'image d'Abbe. Compte-tenu de la valeur de la longueur d'onde associée aux électrons (0,037Å pour une tension de 100 kV), il est théoriquement possible d'obtenir une projection atomique de l'objet.

Cependant, les lentilles ne sont pas parfaites et l'image formée dans le plan image objectif est sujette aux différents aberrations des lentilles comme par exemple l'aberration de sphéricité. Les termes de déphasage liés à l'aberration de sphéricité sont minimisés si l'on interpose dans le plan focal image un diaphragme objectif pour ne prendre en compte qu'un nombre limité de réflexion (h,k,l). On élimine ainsi « le bruit de fond occasionné » par les autres faisceaux. Cependant, le choix du diaphragme est un compromis qui doit conserver une résolution correcte.

Pour le microscope que nous utilisons (PHILIPS CM 20), la source d'électrons est un monocristal de LAB6 chauffé par un courant électrique. L'appareil fonctionne sous une tension d'accélération des électrons variant entre 20 et 200kV. Pour une tension de 100kV, la longueur d'onde du faisceau d'électrons est de 0,0037nm et la résolution est de l'ordre de 0,3nm. Il est équipé d'une caméra CCD à bas niveau et d'un dispositif de microanalyse par dispersion d'énergies des Rayons X.

Des dépôts orientés ont été faits sur une résine acrylique (LR White) dure très fluide. L'argile mise dans un tube à hémolyse est mise en contact avec de l'alcool puis placée dans un bain à ultrasons. Quelques gouttes de cette suspension sont placées dans un fond de moule. Le dépôt séché est recouvert de la résine, puis mis sous pression (pression maximum=2 bars) dans une «cocotte-minute» traditionnelle. La résine recouverte de l'argile est coupée perpendiculairement au dépôt orienté avec un couteau diamant (Drukker). Les différents coupes ont une épaisseur de l'ordre de 50-70 μm . Elles sont ensuite récupérées par capillarité sur une grille de microscopie.

Cette méthode est utilisée aussi bien pour les argiles non traitées, traitées par plasma, lyophilisées avec ou sans traitement plasma.

i. Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET permet de déterminer les surfaces des poudres ou des granulats. Dans le but de mesurer la surface spécifique des argiles, on établit expérimentalement une isotherme d'adsorption physique. On mesure le volume du composé gazeux (N₂) adsorbé sur le solide (V_{ads}) en fonction de la pression d'équilibre, pour une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). La surface spécifique d'un corps est le rapport de sa surface développée à sa masse et est exprimée en m²/g.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau absorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Outre la détermination de la surface spécifique, les isothermes d'adsorption-désorption rendent compte de la porosité de l'échantillon.

Nous réalisons les mesures à l'aide d'un appareil automatique Carlo-Erba Sorptomatic 1900. Nous utilisons une cellule à col fin pour réduire le volume mort, ce qui confère une plus grande exactitude à la mesure de la surface.

Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-4}$ Torr), à une température comprise entre 160°C et 210°C pendant une durée de 8h.

j. Mesures électrophorétiques (ou potentiel zéta) des argiles non traitées plasma

C'est une des méthodes électrocinétiques qui permet de déterminer le potentiel zeta des particules argileuses. Si une des deux phases est constituée d'un liquide dans lequel la deuxième phase est composée de particules chargées, ces particules peuvent alors être induites à bouger sous l'effet d'un champ électrique externe appliquée à travers le système. Ceci est appelée l'électrophorèse. La mesure des vitesses des particules sous un champ électrique externe connu permet de déterminer le potentiel zeta (potentiel- ζ).

La vitesse électrophorétique des particules colloïdales peut être directement déterminée par l'observation directe de la solution colloïdale dans un capillaire. Les particules chargées soumis à un champ électrique sont soumises à une force qui leur font atteindre une vitesse constante v .

La mobilité électrophorétique μ des particules est donnée par la formule :

$$\mu = v / E$$

où v est la vitesse de la particule et E le champ électrique uniforme ($E = V / l$) avec V , la différence de potentiel imposée entre les électrodes et l , la largeur effective de la cellule.

La taille des particules argileuses est suffisante devant la longueur de Debye κ^{-1} , et

$$v = \mu E$$

d'où

$$\mu = \varepsilon \zeta / \eta \quad (\text{Equation de Smouchowski}^8)$$

avec ε , la permittivité du milieu, η , la viscosité du milieu et ζ , le potentiel zeta

Pour déterminer la vitesse d'une particule, nous chronométrons le temps de traversée sur une certaine distance (un ou deux carreaux).

Pour faciliter les mesures de potentiel Zeta, il faut se placer dans une configuration particulière (travailler dans le plan *stationnaire*, c'est -à- dire se placer dans la région où la vitesse du milieu de suspension est nulle). C'est à cet endroit qu'il convient d'effectuer les mesures, ceci permettant de s'affranchir du problème d'électro-osmose (accélération de l'écoulement des particules le long de la paroi de la cellule dû à la présence de charges sur la cellule).

L'appareil de microélectrophorèse utilisé est le Mark II de Rank Brothers Compagny.

Il est constitué :

- d'une lampe qui éclaire l'intérieur de la cellule,
- d'une cuve remplie d'eau,
- d'une caméra vidéo qui observe l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire du microscope,
- d'une pompe à circulation,
- d'un écran qui permet de suivre l'évolution des particules au cours du temps. Sur cet écran est surimposé un quadrillage à l'image pour lequel une arête est égale à 120 μm .
- et d'une cellule de mesure en quartz en forme de veine d'où l'appellation de "microélectrophorèse en veine liquide".

Des suspensions argileuses (0,01% en masse) ont été préparées: 7mg de Mt (Wyoming ou marocaine) ont été mis en contact avec 33cm³ de NaCl (10⁻²M, 10⁻³M et 10⁻⁴M). Ces suspensions sont alors agitées pendant une nuit. Pour faire varier le pH, NaOH (10⁻²M) et HCl (10⁻²M) ont été utilisés. Le pH de ces différentes suspensions argileuses a été pris avec un pH-mètre (électrode de verre).

Approximativement, 15 ml de la suspension sont introduits dans la cellule de mesure. Une fois placé dans le plan stationnaire, la cellule est alors éclairée par une lampe. Nous plaçons les électrodes aux embouchures de la cellule et nous appliquons un champ électrique aux électrodes.

Nous mesurons la vitesse de quelques dizaines de particules en effectuant une moyenne sur toutes ces vitesses. Nous travaillons pendant des temps courts (4 à 5 minutes maximum) afin d'éviter l'échauffement des électrodes.

II.3C Conditions d'obtention des systèmes argile-polymère à l'état fondu

Les préparations des nanocomposites ont été faites chez Nexans (notre partenaire industriel).

Un mélangeur interne Bradender 370cm³ est utilisé pour faire les différents mélanges de l'argile et du polymère à l'état fondu (5% en argile). Le protocole de mélangeage consiste à introduire d'abord dans le mélangeur le polymère à une vitesse de 30tr/min, puis d'augmenter la vitesse à 60tr/min pendant 2 minutes afin de faciliter la fusion du polymère. La charge est ensuite ajoutée à 30tr/min pendant 15 minutes.

a. Propriétés mécaniques

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de 3 paramètres tels que la contrainte de rupture, l'allongement à la rupture et au module de Young.

Ces essais sont réalisés avec des éprouvettes de type H2 découpées sur une plaque de 1 millimètre d'épaisseur environ. On utilise une machine de traction de type ZWICK 1010. On travaille à température ambiante.

b. Propriétés de tenue au feu

L'appareil utilisé est un cône calorimètre de Fire Testing Technology. La méthode d'essai se fonde sur la constatation selon laquelle, généralement, le pouvoir calorifique de combustion est proportionnel à la quantité d'oxygène requise pour la combustion. Cette relation donne environ 13.1×10^3 kJ de chaleur libérée par kilogramme d'oxygène consommé.

Les éprouvettes utilisées pour l'essai sont des plaques de 100mm de côté et de 3mm d'épaisseur qui sont brûlées à l'horizontale dans des conditions d'air ambiant, tout en étant soumises à un éclairage énergétique externe de 30kW/m². L'ignition est réalisée par des électrodes placées au-dessus de l'éprouvette, que l'on retire dès le début de la combustion.

Au cours de l'essai, des capteurs mesurent les concentrations en oxygène, un laser mesure l'opacité des fumées dégagés et une balance mesure la perte de masse.

On s'intéresse essentiellement à la perte de masse, à la fumée libérée, au pic de chaleur dégagée et à la chaleur totale dégagée.

I.4 Conclusion sur les matériaux utilisés et techniques expérimentales

Dans notre étude, nous avons choisi de travailler essentiellement avec deux argiles, l'une d'entre elles étant une smectite dioctaédrique la montmorillonite du Wyoming et l'autre une smectite trioctaédrique, la Laponite RD.

Pour caractériser la nature chimique du dépôt par plasma sur des plaques de silicium, nous utilisons l'IR et l'XPS. L'appréciation des propriétés de surface se fait à partir de mesures d'angle de contact.

La composition de la phase plasma est, quant à elle, déterminée par la spectroscopie d'émission optique.

La caractérisation de l'effet du traitement plasma sur les argiles est menée par un nombre important de techniques telles que, par exemple, l'IR, l'XPS, la MET, le Raman.....

Bibliographie

- (1) Mandalia, T.; Crespin, M.; Messad, D.; Bergaya, F. Large interlayer repeat distances observed for montmorillonites treated by mixed Al-Fe and Fe pillaring solutions *Chem. Commun.* 1998, 19, 2111-2112.
- (2) Mandalia, T.; Bergaya, F. Mesoporous smectites obtained by addition of Al and Fe pillaring solutions *soumis à Microporous and mesoporous materials* 2004.
- (3) Thompson, D. W.; Butterworth, J. T. The nature of laponite and its aqueous dispersions *Journal of Colloid and Interface Science* 1992, 151, 236-243.
- (4) Correia, N. T.; Ramos, J. J. M.; Saramago, B. J. V.; Calado, J. C. G. Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 189, 361-369.
- (5) Beamson, G.; Briggs, D. *High resolution XPS of organics polymers*; Wiley & Sons ed. Chichester, 1992.
- (6) Gonzalez-Martin, M. L.; Janczuk, B.; Labajos-Broncano, L.; Bruque, J. M.; Gonzalez-Garcia, C. M. Analysis of the silica surface free energy by the imbibition technique *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, 240, 467-472.
- (7) Chisowski, E.; Perea-Carpio, R. A novel method for surface free-energy determination of powdered solids *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, 240, 473-479.
- (8) Hunter, R. J. In *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic Press: New York/London, 1981, p Chap. 3.

Le procédé de polymérisation-plasma¹ est connu et utilisé pour le dépôt de films organiques de nature diverse. La structure du film et la composition dépendent essentiellement du monomère utilisé ou de la vapeur organique de départ, mais aussi des paramètres de dépôt tels que la puissance appliquée lors de la décharge, le débit de gaz, la pression du système².

Dans le cadre de ce travail, nous avons fait le choix de déposer une couche hydrocarbonée à partir d'un gaz monomère l'acétylène ; ceci afin d'obtenir un film de plus en plus apolaire et donc de moins en moins polaire. Les films de carbone déposés par plasma sont considérés comme une classe spéciale de polymères. En effet, leur composition et leur structure diffèrent des polymères préparés de façon conventionnelle, dû au haut degré de fragmentation moléculaire de la phase plasma³. Ceci se traduit par la perte de l'unité monomère, donnant une structure réticulée, ramifiée et désordonnée. Ces caractéristiques confèrent à ces films une bonne adhérence sur des substrats incluant des polymères, le verre ou encore des métaux⁴.

Dans une première partie de ce chapitre, nous cherchons à déterminer les différentes espèces présentes dans la phase plasma pour différentes conditions de débit d'acétylène et de puissance radiofréquence (RF) injectée dans la phase plasma. En comparant avec la bibliographie, une corrélation est établie entre les résultats d'analyse de surface du dépôt et la chimie de la décharge RF d'acétylène. Ceci afin de déterminer les espèces plasmagènes qui seraient responsables du caractère hydrophobe de la surface.

Dans une seconde partie, le rendement de ce dépôt est discuté en termes d'énergie de surface. L'influence de l'ajout d'un gaz diluant l'hélium est également étudié. Les conditions pour lesquelles le film est le moins polaire sont alors établies. Par spectroscopie IR, nous discutons la structure du film en fonction du débit, de la puissance, du temps de traitement et de la dilution avec l'hélium. La quantification de ce dépôt à différentes conditions de traitement est établie par XPS.

III.1 Composition chimique de la phase plasma d'acétylène caractérisée par spectroscopie d'émission optique

Les différentes espèces présentes dans un plasma RF, pour différentes conditions de débit de gaz et de puissance de la décharge, sont étudiées par spectroscopie d'émission optique.

III.1.A Caractérisation spectroscopique du plasma d'acétylène utilisé

a. Chimie du plasma d'acétylène (C₂H₂)

La chimie des décharges plasma d'acétylène n'a pas beaucoup été étudiée bien que ce type de plasmas soit beaucoup utilisé notamment dans le cas de dépôt de film diamant -CH. Les publications très récentes et les plus caractéristiques sur la chimie des plasmas acétylène sont celles de Stoykov et al.⁵, de Golanski et al.⁶ et de Gordillo-Vasquez et al.⁷.

Stoykov et al.⁵ ont décrit un modèle analysant la cinétique de la clustérisation chimique dans une décharge RF acétylène à basse pression dans le but de prédire l'évolution dans le temps de la concentration des espèces ainsi que leur rendement de réaction, et les chemins préférentiels de clustérisation. Ce modèle prend en compte les chaînes neutres et les cycles hydrocarbonés, les ions positifs et négatifs ainsi que les électrons.

Gordillo-Vasquez et al.⁷ ont étudié l'influence de la pression et de la puissance sur la chimie d'une décharge RF du mélange C₂H₂ (1%)/H₂/Ar pour la synthèse des nanofilms diamant. Ils ont aussi observé l'influence du pourcentage d'argon sur le mélange.

D'après cette bibliographie, dans une décharge d'acétylène, les différentes espèces neutres issues de la décomposition de l'acétylène sont nombreuses:

CH, CH₂, C₂H, C₂H₃, C₂H₂, CH₃, C₂H₄....

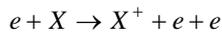
Les réactions entre ces espèces dans le plasma donnent lieu à la polymérisation. Elles sont recensées et classées selon les constantes de réactions dans le Tableau A1 reporté en annexe.

Les électrons et les ions soumis au champ électrique et à l'agitation thermique diffusent vers les zones de plus basses densités et vers les parois du réacteur. Lors de ce parcours aléatoire, ces particules chargées vont induire des réactions chimiques au sein du plasma par collisions avec d'autres particules neutres ou chargées présentes sur leur chemin.

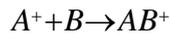
Outre l'ionisation ou la dissociation de la molécule d'acétylène (C_2H_2) provoquée par le bombardement électronique, la présence de ces nouvelles espèces est due aux réactions d'ionisation, de dissociation, de clustérisation et de recombinaison selon les équations suivantes:

i) Ionisation

Dans la décharge, une molécule ou un atome peut être ionisé lors d'un choc électronique

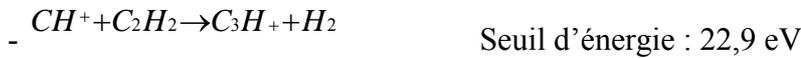


ou lors d'un choc avec un ion moléculaire, par échange de charge

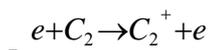
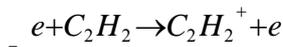
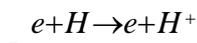


Dans le cas d'une décharge d'acétylène, d'après les publications de Golanski⁶ et de Gordillo-Vasquez⁷, les ionisations suivantes sont possibles.

Il peut s'agir soit d'un transfert d'ionisation :

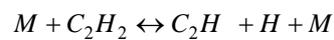


soit d'une ionisation directe par choc électronique :



ii) Dissociation

La réaction de dissociation majeure dans une décharge en acétylène sera



avec M pouvant être un électron, un atome ou une molécule.

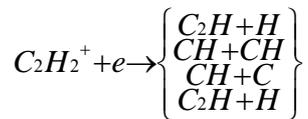
La dissociation électronique est alors :



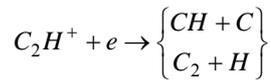
Cette déshydrogénation est considérée comme la réaction la plus courante de dissociation par impact électronique.

iii) Recombinaison

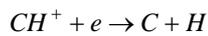
Dans une décharge en acétylène, les réactions de recombinaison mettent essentiellement en scène les ions $C_2H_2^+$:



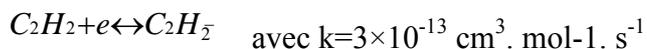
L'ion C_2H^+ se recombine de la manière suivante :



L'ion CH^+ se recombine ainsi suivant la réaction :



Dans les décharges, les ions négatifs sont produits par attachement d'un électron lors de la réaction entre les électrons et les neutres. En ce qui concerne les décharges d'acétylène, l'ion $HCCH^-$ ainsi créé par attachement électronique sur la molécule d'acétylène est très instable.



iii) Clustérisation ion/neutre

Les réactions de clustérisation ion/neutre mettent en jeu un ion négatif qui va réagir avec un neutre pour former un ion négatif d'ordre plus important par l'élimination d'un atome d'hydrogène:



En ce qui concerne les ions positifs, la principale réaction ionique dans une décharge RF diagnostiquée par spectrométrie de masse peut être résumée par:



D'après Golanski⁶, dans le plasma d'acétylène, l'ion moléculaire $(C_2H_2)^+$ est l'espèce dont la population est la plus élevée.

De plus, dans les modèles utilisés par Stoykov⁵ et Gordillo-Vasquez⁷, l'influence des différents paramètres plasmas (pression, taux d'ionisation et la température) sur la composition chimique de la décharge a été étudiée.

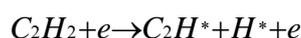
Dans le modèle utilisé par Stoykov

- la pression a un effet drastique sur le nombre d'espèces neutres et négatives. La formation de particules neutres est favorisée à basse température, aux hautes pressions et à un haut degré de dissociation.

- quand le degré d'ionisation augmente, la concentration en ions négatifs augmente. En effet, à fort degré d'ionisation, la clustérisation augmente de manière importante due à la concentration en électrons plus élevée.

- quand la température du gaz augmente, le taux de neutralisation entre les ions positifs et négatifs décroît et les pertes aux parois augmentent.

Le modèle décrit par Stoykov précise que dans une décharge RF d'acétylène, la relation initiale est



et cette réaction commence immédiatement et est irréversible.

Due à la forte concentration en acétylène, c'est la réaction la plus rapide. Par la suite, lorsque le nombre de radicaux C_2H^* devient suffisant, les réactions en cascade prennent de l'importance. Les radicaux H^* et C_2H^* réagissent avec l'acétylène et forme d'autres radicaux tels que C_3H^* et $C_4H_3^*$.

Le modèle de Gordillo-Vasquez prédit une diminution des concentrations en C_2H_2 et en CH_4 ainsi qu'une variation quasi-constante de la concentration en CH_3 lorsque la pression augmente (dans ce cas, pression et débit sont indépendants).

Cette étude bibliographique établit un bilan des réactions chimiques présentes dans une décharge plasma en acétylène, et va nous permettre d'interpréter les résultats de spectroscopie d'émission optique réalisée sur une décharge plasma RF en acétylène pur.

b. Bilan des réactions des espèces visibles en spectroscopie d'émission optique

D'après les tables spectroscopiques⁸, seules l'ion CH^+ et les radicaux CH^* , H^* , H_2^* et C_2^* sont détectables sur cette gamme de longueur d'onde.

Pour faciliter la lecture de cette partie, les radicaux CH^* , H^* , H_2^* et C_2^* seront désignés respectivement par CH , H , H_2 et C_2 .

Nous n'obtiendrons pas d'informations concernant les autres espèces plasmagènes tels que les radicaux et les ions moléculaires.

■ D'après l'étude bibliographique, l'ion CH^+ est produit par la dissociation électronique de l'ion $C_2H_2^+$ et par l'ionisation de CH . Il est consommé par les réactions de collision avec la molécule C_2H_2 pour former les ions C_3H^+ et $C_3H_2^+$ ainsi que des molécules d' H_2 et de l'hydrogène atomique.

En ce qui concerne CH , il est produit par les dissociations de C_2H_2 et $C_2H_2^+$. Il est consommé lors des collisions entre deux molécules de CH ($k \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ou avec d'autres molécules de type CH_x ($k \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ou avec la molécule de H_2 ($k \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

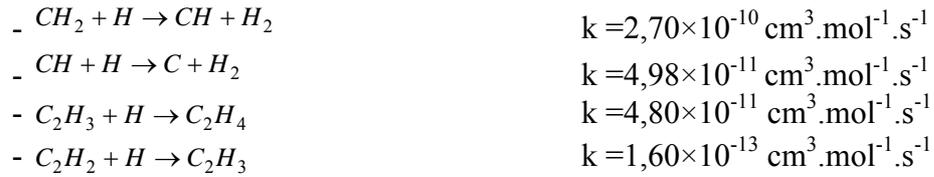
■ L'hydrogène atomique est produit :

- par la dissociation de CH : $CH \rightarrow C + H$

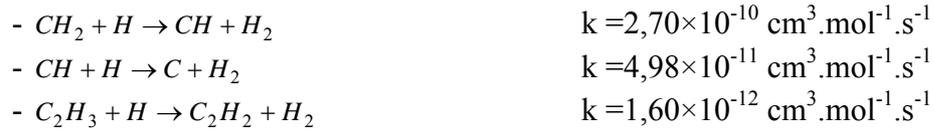
- par différentes réactions de déshydrogénation qui vise à former des composés de la forme C_xH_y , par exemple $CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$ ($k = 6.42 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

- par la dissociation de C_2H_2 $C_2H_2 + e \leftrightarrow C_2H + H + e$ ($k = 6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Il est ensuite consommé par



■ Quant à la molécule H_2 elle est majoritairement produite par :



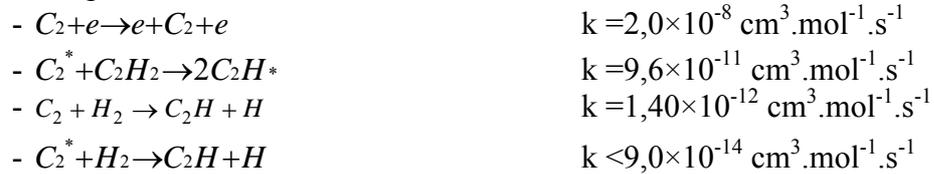
Elle est essentiellement consommée par



■ La molécule C_2 est produite par :



Elle est consommée par :



c. Analyse du plasma d'acétylène (C_2H_2) : influence du débit et de la puissance

Nous avons choisi de travailler à une puissance de 10W avec un débit de gaz égal à 10sccm pour acquérir le spectre global du plasma d'acétylène pur. Pour cette étude, nous nous sommes limités aux radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre 300 et 800nm.

Le spectre large du plasma (Figure III.1) est constitué de raies caractéristiques des espèces telles que CH , C_2 , CH^+ , H_β et H_2 . Le Tableau III.1 rend compte de l'attribution des différentes raies présentes sur le spectre.

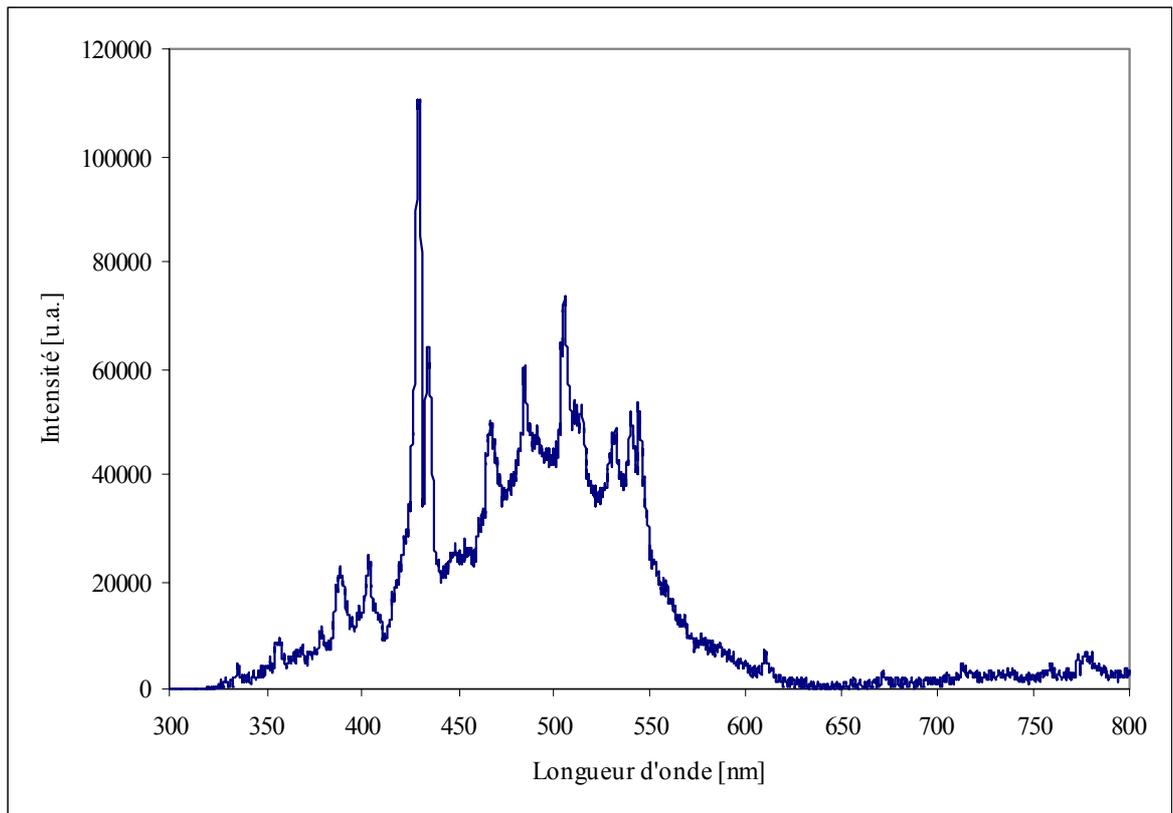


Figure III.1 : Spectre d'émission optique (300-800nm) du plasma d'acétylène
(Q=10sccm, P=10W)

La raie majeure du spectre est la raie moléculaire empreinte de CH à 431,4nm. Cette raie correspond à la branche Q de la transition (0,0) du système $A^2\Delta - X^2\Pi$. Une autre raie de la molécule CH est aussi observée à 388,9nm : il s'agit de la branche Q de la transition (0,0) du système $B^2\Sigma - X^2\Pi$. Toutefois, cette raie peut aussi être attribuée à l'atome C^+ qui possède deux radiations dans le voisinage de cette raie (386,8 et 387,1nm).

Sur le spectre, la molécule C_2 présente différentes raies caractéristiques. Malheureusement, la plupart de ces raies se trouvent dans des zones où les raies de H_2 sont aussi très présentes, les deux systèmes se chevauchant et il est ainsi difficile d'attribuer la raie observée à C_2 ou à H_2 ou à une contribution des deux. Les raies concernées par cette dualité sont :

- la raie à 468,1nm qui peut correspondre à la raie de la molécule C_2 à 468,4nm du système Swan (transition 4,3) ou à la molécule H_2 à 468,3nm.

- la raie à 471,1nm qui peut correspondre à la raie de la molécule C_2 à 471,5nm du système Swan (transition 2,1) ou à la molécule H_2 à 486,1nm.

- la raie à 542,1nm qui peut correspondre à la raie de la molécule C_2 à 541,3nm du système Swan (transition 6,7) ou à la molécule H_2 à 545,9nm.

<i>Espèce</i>	Système spectral ($v' \rightarrow v''$) et longueur d'onde du pic théorique (nm)	Longueur d'onde expérimentale pour l'intensité maximale de la raie (nm)
CH ⁺	A ¹ Π - X ¹ Σ (2→0) 374,3	374,8
CH ⁺	A ¹ Π - X ¹ Σ (4→1) 380,6	379,8
CH et/ou C ⁺	B ² Σ - X ² Π (0→0) 388,9 et/ou 386,8 et 387,1	390,4
C ₂	C ¹ Π _g -b ¹ Π _u (2→3) 404,1	404,6
CH	A ² Δ-X ² Π (0→0) 431,4	430,6
C ₂	A ³ Π _g -X ³ Π _u (4→2) 435,3	435,6
C ₂ et/ou H ₂	A ³ Π _g -X ³ Π _u (4→3) 468,4 et/ou 468,3	468,1
H _β	H (4→2) 468,1	486,1
H ₂	505,5	506,8
C ₂ et/ou H ₂	A ³ Π _g -X ³ Π _u (5→6) 541,3 et/ou 545,9	542,1
H ₂	549,5	546,1

Tableau III.1 : Systèmes et caractéristiques du plasma d'acétylène pur

Certaines raies peuvent directement être attribuées soit à C_2 ou à H_2 . La raie observée à 435,6 nm peut être attribuée à la raie à 435,3nm du système Swan de la molécule C_2 tout comme la raie à 404,6nm à la raie de la transition 2,3 du système Deslandres de la molécule C_2 à 404,1nm. Les raies observées à 546,1nm et 506,8nm sont attribuées à la molécule H_2 pour les transitions radiatives à 545,9 et 505,5nm. L'espèce atomique H est présente sous sa forme H_β : la raie observée à 486,1nm est en effet attribuée à H_β . L'ion CH^+ est aussi présent dans la décharge : deux raies caractéristiques à 374,8nm et 379,8nm sont attribuées aux transitions radiatives (2,0) et (4,1) du système $A^1\Pi$ de la molécule CH^+ .

Nous observons, également, un continuum entre 420nm et 600nm, qui peut être attribué à l'émission des espèces C_2H . En effet, des continuums similaires ont été observés sur des particules carbonées produites par évaporation assistée par laser du graphite dans des flammes d'hydrocarbures⁹.

Par actinométrie, nous effectuons une analyse quantitative de l'influence des paramètres caractéristiques de la décharge (le débit et la puissance) sur certaines des espèces plasmagènes. Les raies que nous choisissons d'étudier sont celles caractéristiques :

- de CH^+ à 374,8nm,
- de CH à 431,4nm,
- de C_2 à 435,3nm,
- de H_β à 486,1nm,
- et de H_2 à 545,5nm

L'argon est choisi comme gaz inerte, n'interagissant pas avec l'acétylène. La raie d'argon utilisée est celle se trouvant à 750nm.

Afin d'étudier l'influence du débit de C_2H_2 sur les différentes espèces identifiées par spectroscopie optique, nous travaillons à une puissance constante de 20W. Le spectre de chaque raie caractéristique a été enregistré pour chaque débit (10, 15, 20, 25, 30 et 35scem). Pour chaque raie, l'intensité mesurée correspond à l'aire de la raie (en unités arbitraires).

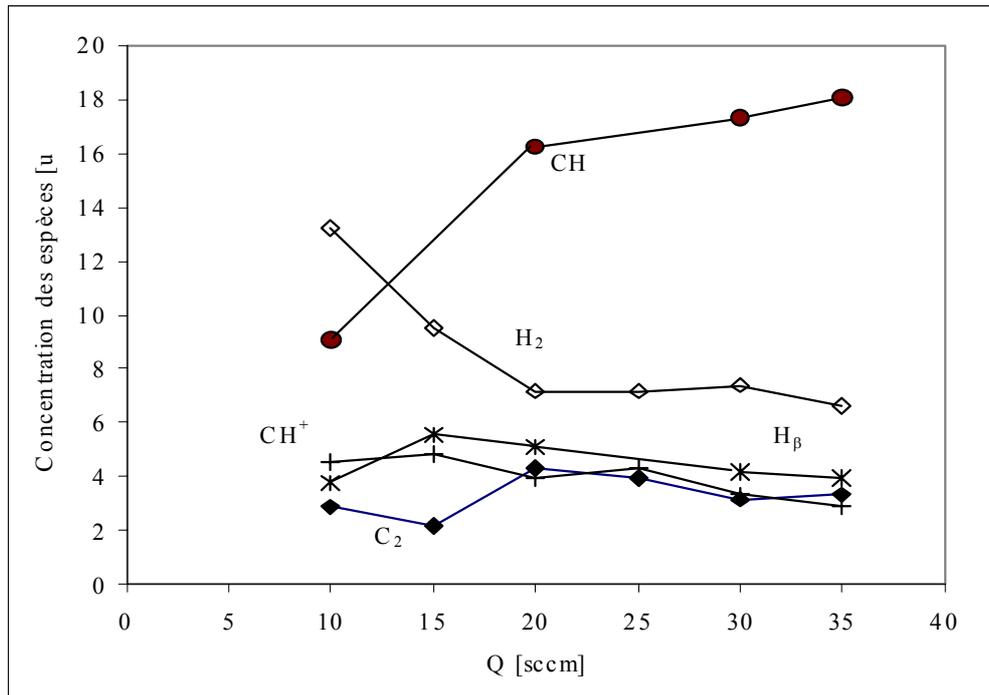


Figure III.2 : Evolution de la composition du plasma d'acétylène (P=20W) en fonction du débit

La Figure III.2 montre les rapports I_i/I_{Ar} en fonction du débit. D'après la définition de l'actinométrie, le rapport I_i/I_{Ar} est proportionnel à la densité C_i de l'espèce i ; avec I_{Ar} , l'intensité de la raie d'argon à 750nm. Ainsi, dans la suite de notre propos, nous considérons que $I_i/I_{Ar} = C_i$.

Ces courbes montrent ainsi que H_2 est l'espèce majoritaire à 10sccm et représente 40% des espèces détectées. CH augmente lorsque le débit augmente : à 35sccm, il représente 50% de la composition du plasma. Les composés C_2 , CH^+ et H_β sont présents en moindre quantité.

Le radical CH est produit par les dissociations de C_2H_2 et $C_2H_2^+$ et consommé lors des collisions entre deux molécules de CH, avec d'autres molécules de type CH_x ou encore avec la molécule de H_2 . Lorsque le débit augmente, CH est davantage produit : la dissociation de l'acétylène est favorisée.

L'ion CH^+ est produit par la dissociation électronique de l'ion $C_2H_2^+$ et par l'ionisation de CH. Il est consommé par les réactions de collisions avec la molécule C_2H_2 . Lorsque le débit et la pression augmentent, le nombre de C_2H_2 présent dans le plasma augmente aussi. et le libre parcours moyen diminue donc la probabilité de collisions augmente. Les ions CH^+ devraient être consommés davantage par les réactions de collisions. Nous observons, tout de même, une quasi-invariance de l'intensité de la raie de CH^+ malgré une augmentation de C_2H_2 et de CH.

L'hydrogène atomique que l'on détecte à travers la raie H_β est produit par la dissociation de CH, par différentes réactions de déshydrogénation des composés de la forme C_xH_y et par la dissociation de C_2H_2 . Il est ensuite consommé par des réactions avec les composés CH, CH_2 et C_xH_y . Pour un débit de C_2H_2 inférieur à 15sccm, la concentration de H_β augmente de 50% probablement due à la dissociation de la molécule d'acétylène, de CH et de H_2 . Pour des débits supérieurs, la concentration en H_β diminue : la décroissance du taux d'hydrogène présent peut être attribuée à une augmentation des réactions qui vont former des particules carbonées (plus nombreuses à 30sccm qu'à 10sccm).

Entre 10 et 20sccm, la diminution de H_2 peut être liée à la dissociation de H_2 . Au-delà, H_2 reste quasi-constant : un équilibre entre les réactions incluant l'hydrogène atomique (dont la concentration diminue) et les composés CH_x et celles entre C_2 et H_2 est atteint.

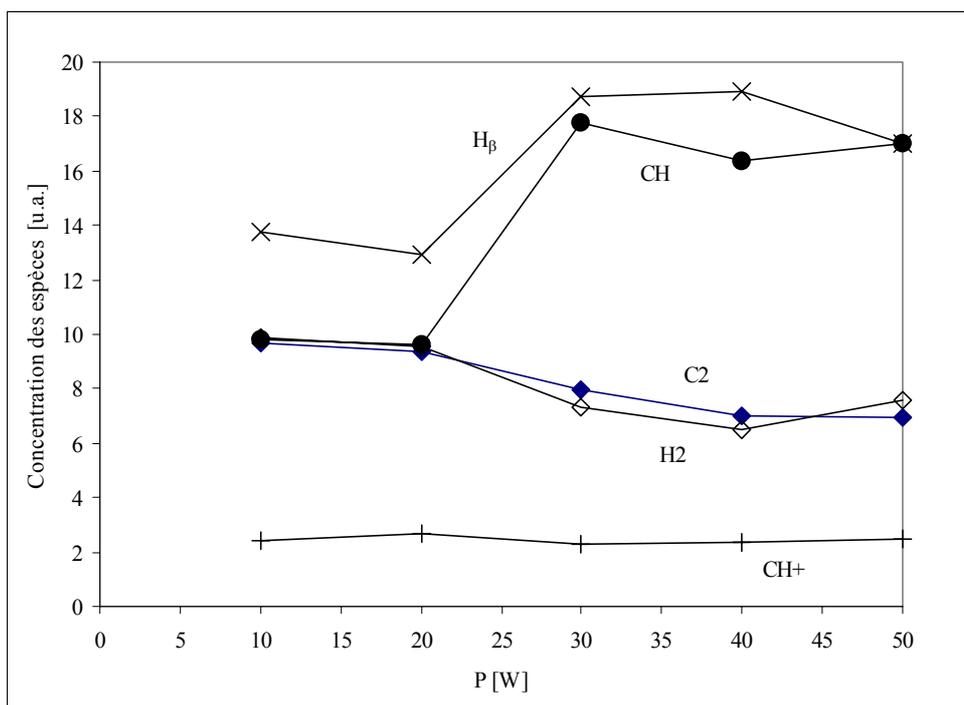


Figure III.3 : Evolution de la composition du plasma d'acétylène (Q=20sccm) en fonction de la puissance

La proportion en C_2 varie légèrement avec le débit de C_2H_2 , tout comme celles de H_β et de CH^+ .

En résumé, nous constatons que l'influence du débit est loin d'être négligeable sur les différents processus se déroulant dans la phase plasmagène. La dissociation de la molécule de C_2H_2 augmente lorsque le débit d'acétylène et la pression totale dans le réacteur augmentent pour produire des radicaux CH qui vont par la suite se combiner aux autres molécules.

Nos résultats rejoignent l'étude de Stoykov⁵ selon laquelle la pression a un effet dramatique sur le nombre de neutres et surtout sur le radical CH dont la production est favorisée par une augmentation du couple débit/pression.

Nous notons par ailleurs, quel que soit le débit imposé, les concentrations en CH et H_2 sont nettement supérieures à celles de CH^+ , C_2 et H. Ceci conduit à penser que les espèces les plus réactives sont CH et H_2 et que l'une des deux ou les deux seraient responsables du caractère hydrophobe du dépôt, comme nous allons le démontrer par la suite.

Afin d'étudier l'influence de la puissance RF sur la composition du plasma, les raies principales ont été enregistrées pour des puissances comprises entre 10 et 50W et un débit d'acétylène de 20sccm (Figure III.3).

H est toujours majoritaire dans la phase plasmagène devant CH, C_2 et H_2 et CH^+ . Les proportions en H_2 et C_2 connaissent la même évolution : elles diminuent lorsque la puissance augmente. De même, la proportion en CH^+ reste quasi-constante autour de 2,5%.

L'ion CH^+ et le radical CH sont essentiellement produits par la dissociation de la molécule C_2H_2 . Les raies de CH^+ varient peu : la puissance a un faible effet sur cette espèce, tandis que celle du radical CH augmente avec la puissance jusqu'à 30W. Au-delà, un plateau est atteint. Ainsi, jusqu'à 30W, la dissociation de l'acétylène est favorisée. Pour des puissances supérieures à 30W, la dissociation totale de l'acétylène serait atteinte.

Quand la puissance augmente jusqu'à 30W, la formation de H est favorisée à cause de la dissociation de C_2H_2 . Au-delà, elle atteint un plateau, expliqué :

-soit par un équilibre entre la consommation et la production de H.

-soit par la molécule d'acétylène qui ne peut plus se dissocier. Cette dernière hypothèse reste à être vérifiée par la spectroscopie de masse ou soit par Infrarouge de la phase gazeuse.

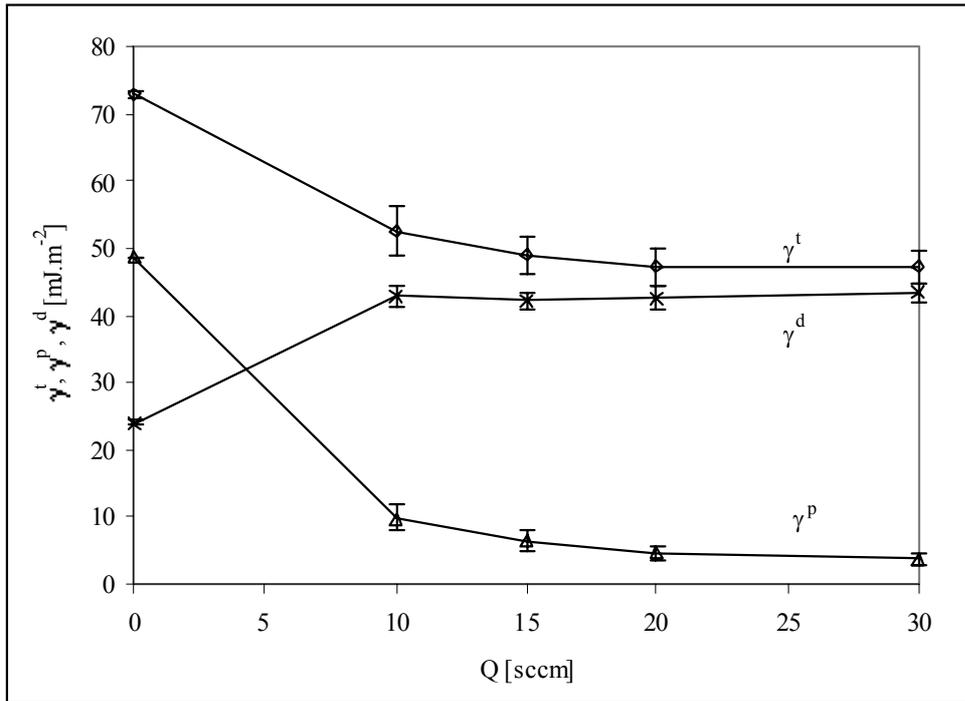


Figure III.4 : Variation des énergies de surface du polyacétylène-plasma avec le débit Q
($t=1\text{min}$, $P=20\text{W}$)

$Q=0$ correspond à la plaque de silicium témoin

Pour ce qui concerne C_2 et H_2 , la puissance n'a pas d'effet sur leurs variations aux faibles valeurs de puissance. Au-delà de 20W, l'augmentation de la puissance accroît leurs consommations due, entre autres, aux collisions de ces espèces entre elles.

En résumé, l'espèce majoritaire dans la décharge est H_β . Lorsque la puissance RF augmente, les deux espèces les plus sensibles à cette augmentation sont H_β et CH. Pour une puissance de 30W, la dissociation de l'acétylène est maximale. Toutefois, la variation de puissance RF influence peu la formation de CH^+ , de H_2 et de C_2 .

III.2 Cinétique de croissance du dépôt polyacétylène-plasma

Du polyacétylène est déposé sur du silicium par plasma. La structure du film a été étudiée par spectroscopie IR et XPS. Afin de déterminer les composantes des énergies de surface (polaire et dispersive), des mesures de mouillabilité par la prise d'angles de contact, ont été effectuées. Les conditions de débit de gaz, de puissance du générateur et de temps de traitement pour lesquelles le film le moins polaire est obtenu sont déterminées.

III.2.A Influence du débit sur les énergies de surface et sur la structure du dépôt par IR et XPS

L'énergie de surface est évaluée à partir de la mesure des angles de contact entre la plaque de silicium et deux liquides de référence : l'eau (θH_2O) et le diiodométhane (θCH_2I_2).

Pour un temps de traitement d'une minute et une puissance de 20W, nous faisons varier le débit Q entre 10 et 30sccm ($cm^3 \cdot min^{-1}$). La variation des énergies de surface totale (γ^t), dispersive (γ^d) et polaire (γ^p) en fonction du débit du gaz est donnée sur la Figure III.4.

La plaque témoin de silicium possède une énergie de surface totale égale à $73mJ/m^2$, comprenant une énergie de surface polaire de $49mJ/m^2$ et une énergie de surface apolaire de $24mJ/m^2$. Aux faibles débits, nous notons une forte diminution de l'énergie polaire : pour $Q=10sccm$, γ^p est égale à $10mJ/m^2$. Au-delà, elle diminue jusqu'à une valeur minimale obtenue pour un dépôt correspondant à un débit de 30sccm. Dans ces conditions, l'énergie polaire est diminuée de 92% et est égale à $4mJ/m^2$. Quant à l'énergie dispersive (γ^d), elle augmente de façon importante de 44% ($43mJ/m^2$) et au-delà elle reste constante.

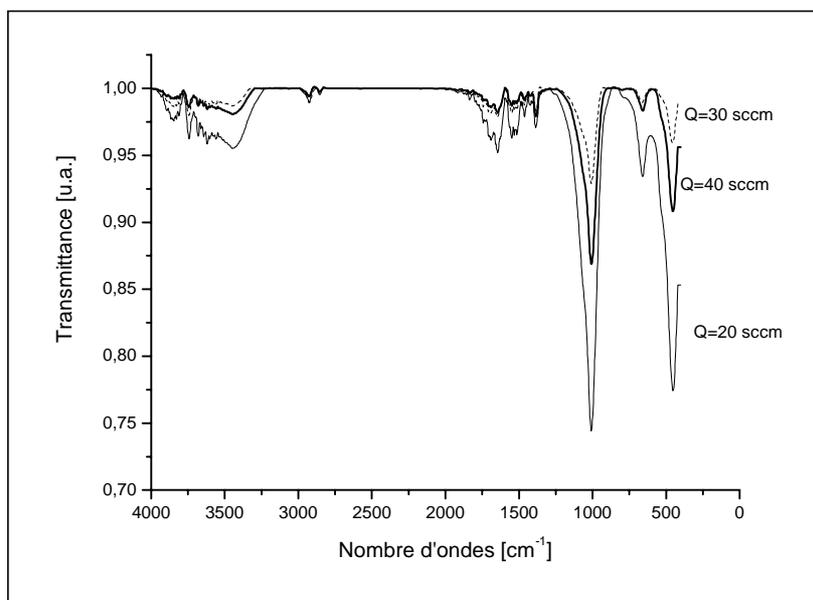


Figure III.5 : Spectres IR du film de polyacétylène-plasma en fonction du débit Q
(t= 1min, P=20W)

Ainsi, l'ajout de C_2H_2 fait chuter γ^p de 92% alors que γ^d augmente de 44%. Pour un débit d'acétylène faible ($Q=10\text{sccm}$), γ^t chute d'environ 28 % pour atteindre une valeur égale à 47mJ/m^2 .

Pour un débit $Q=30\text{sccm}$, le minimum d'énergie de surface polaire est atteint, sa valeur est de $3,9\text{ mJ.m}^{-2}$.

L'IR permet de déterminer la nature chimique du film obtenu par dépôt de polyacétylène-plasma. Nous étudions l'effet du débit sur la structure de ce dépôt. La Figure III.5 représente les spectres IR du film polyacétylène-plasma déposé sur des pastilles de KBr pour $P=20\text{W}$, $t=1\text{min}$ et à différentes conditions de débit. Le débit varie entre 10 et 40sccm .

Les bandes d'absorption observées (Tableau III.2) sont spécifiquement ceux d'un polymère dérivé d'un monomère hydrocarboné placé dans une décharge électrique.

Nous trouvons les modes d'élongation des fonctions carbonyle, des fonctions cétone, des fonctions C-H et des fonctions hydroxyle respectivement à 1855 , à 1695 , à 2925 et à 3446cm^{-1} .

Nous observons la bande d'absorption des liaisons C=C à 1645cm^{-1} , et C-C à 1008cm^{-1} , suggérant que les liaisons carbone-carbone triplement liées se sont fragmentées pour donner respectivement des liaisons carbone-carbone doublement et simplement liées, durant la polymérisation plasma de l'acétylène. Aucune bande d'absorption à 2200 et 2100cm^{-1} , correspondant à la liaison carbone-carbone triplement liée, n'a été trouvée. L'attribution de ces bandes IR a été trouvée par d'autres équipes¹⁰⁻¹³.

Etant donné que l'oxygène n'est pas directement apporté par ce plasma hydrocarboné, nous attribuons l'apparition des fonctions contenant de l'oxygène (C-O, C=O et O-H) aux réactions de post-oxydation du film avec les molécules d'oxygène et la vapeur d'eau de l'air¹⁴. Dans les films polyacétylènes-plasma, l'effet est particulièrement important à cause de la forte concentration de radicaux libres présents dans le film après dépôt¹⁵.

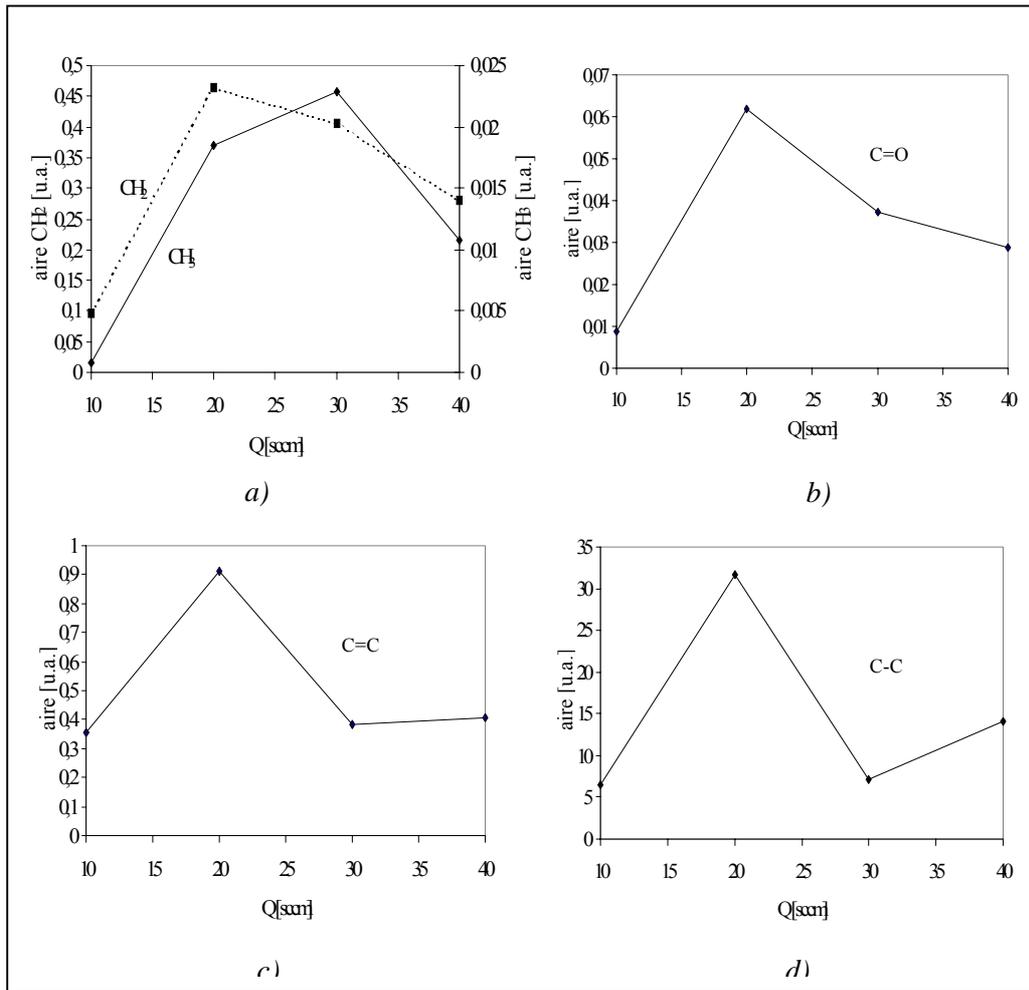


Figure III.6 : Variation de l'aire des bandes d'absorption du polyacétylène-plasma (t=1min, P=20W) en fonction du débit Q

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution des pics
3446	Elongation des OH de H ₂ O
2965	Elongation asymétrique des CH ₃
2925	Elongation asymétrique des CH ₂
2856	Elongation symétrique des CH ₂
1855	Elongation des C=O (carbonyle)
1695	Elongation des C=O (cétone)
1645	Elongation des C=C
1463	Déformation asymétrique des CH ₃
1387	Déformation symétrique de CH ₃
1008	Elongation C-C
659	Déformation C-H des C=C
451	Rocking des CH ₂ dans C=C

Tableau III.2 : Attribution des bandes d'absorption du polyacétylène-plasma déposé sur des pastilles de KBr

Afin de déterminer l'évolution de la structure du film en fonction du débit de gaz, nous sommes intéressés à la variation de l'aire de quelques unes des bandes d'absorption comme celles des groupements alkyle (CH₂, CH₃ et C-C), du groupement insaturé C=C et du groupement cétone C=O. La variation de l'aire de ces différentes bandes en fonction du débit est présentée à la Figure III.6.

L'augmentation du débit jusqu'à 30sccm favorise la formation des groupements CH₃. Pour Q=30sccm, l'aire de cette bande est 30 fois plus importante que celle obtenue pour un débit de 10sccm (Figure III.6a). Au-delà, leur intensité diminue.

Pour ce qui concerne les groupements CH₂, l'évolution est la même. Pour un débit de 20sccm, l'aire de cette bande est maximale ; dans ces conditions, le polymère-plasma possède 5 fois plus de groupements CH₂ que le polymère-plasma formé pour un débit de 10sccm.

L'augmentation du débit jusqu'à 20sccm permet de former 6 fois plus de groupements cétone. Au-delà, la formation de ces groupements est défavorisée (Figure III.6b).

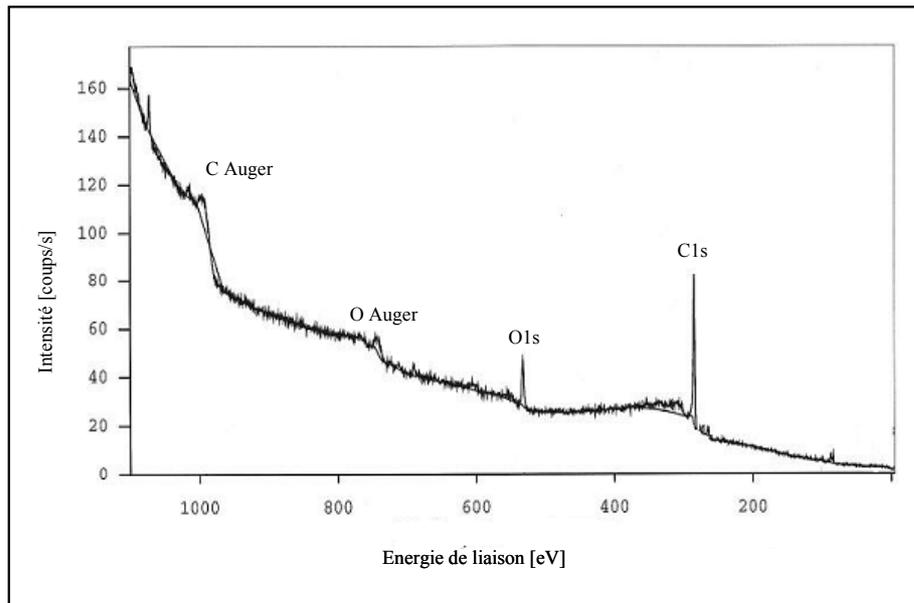


Figure III.7 : Spectre large du film polyacétylène-plasma
(P=20W, Q=20sccm et t=1min)

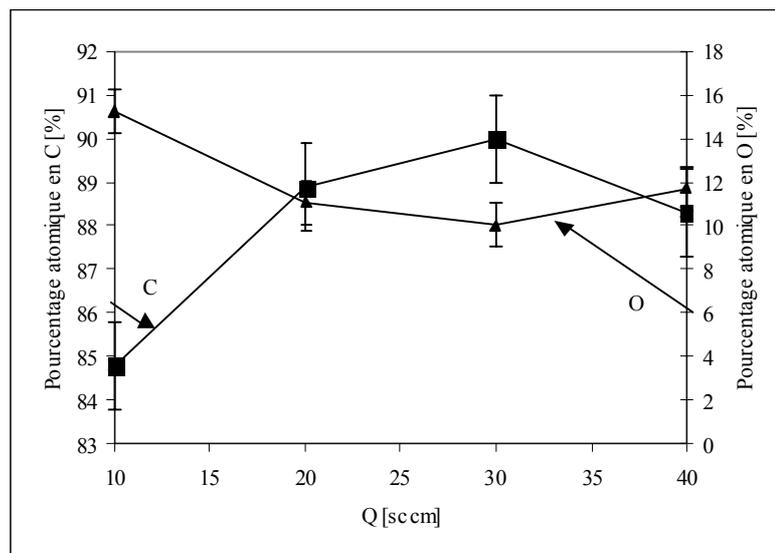


Figure III.8 : Variation du pourcentage atomique en carbone (C) et en oxygène (O)
du film polyacétylène-plasma

Pour un débit de 20sccm, les aires des bandes d'absorption de C=C (Figure III.6c) et C-C (Figure III.6d) sont maximales. Elles sont multipliées respectivement par 3 et par 5. Au-delà, l'augmentation du nombre de molécules d'acétylène introduites dans le plasma semble défavoriser le dépôt de l'acétylène.

Les faibles débits compris entre 20 et 30sccm favorisent le dépôt de polyacétylène-plasma et la formation de fonctions alkyle.

Par XPS, nous avons d'une part, déterminé les espèces introduites par le plasma et d'autre part, suivi l'influence du débit sur la concentration atomique des éléments chimiques présents et sur le pourcentage des différentes liaisons atomiques.

Le spectre large du film polyacétylène-plasma obtenu pour $t=1$ min, $P=20W$ et $Q=20sccm$ est présenté à la Figure III.7. Il révèle que le traitement plasma apporte essentiellement du carbone. Comme par IR, nous notons la présence de groupements oxygénés probablement liés aux réactions de post-oxydation du film.

L'analyse XPS des films polyacétylène-plasma obtenue pour $P=20W$, $t=1min$ et Q variant entre 10 et 40sccm, est présentée dans la Figure III.8. Le film polyacétylène-plasma se traduit par une incorporation superficielle du carbone à hauteur de 85% (et à hauteur de 15% en oxygène) dès un faible débit d'acétylène ($Q=10sccm$). Le taux en carbone est maximum pour un débit de 30sccm ; il est de 90%. Au-delà, il diminue de 2%.

Sur la Figure III.9 sont présentées les attributions des différents pics XPS du pic de haute résolution du carbone (C1s). La contribution majoritaire fixée à 285eV est liée à la structure hydrocarbonée du polymère et représente les liaisons C-C et/ou C-H. La seconde composante située à 286,5eV témoigne de la présence de liaisons de type C-O (des composés alcool). La composante à 287,9eV révèle la présence de liaisons C=O attribuables aux composés aldéhyde et cétone. Enfin, le pic de décomposition à 289,3eV est attribué à l'existence de groupements acide carboxylique et/ou ester. Ces attributions sont basées sur les énergies de liaison reportées par Beamson et al.¹⁶.

Le pourcentage de liaisons chimiques a été déterminé, en utilisant le rapport (aire totale du pic C / aire du pic de la liaison impliquant le C). Ainsi pour un traitement pour $P=20W$, $Q=20sccm$, et $t=1$ min, nous montrons que 70% des atomes de carbone sont présents dans un état sp^3 . 24%, 5% et 1% sont attribués respectivement aux liaisons C-O, aux liaisons C=O et aux liaisons COOH.

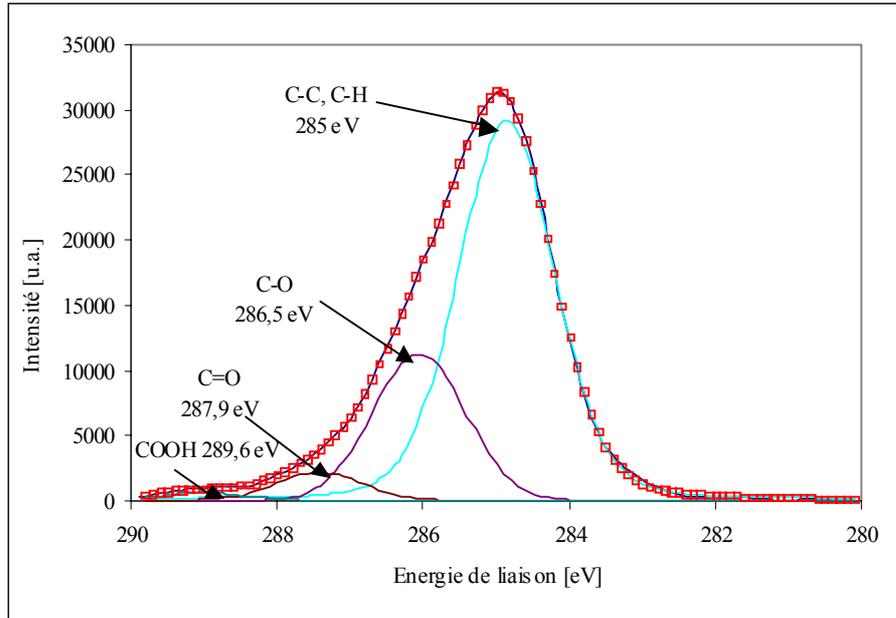


Figure III.9 : Décomposition du pic haute résolution C1s du polyacétylène-plasma (P=20W, Q=20sccm et t=1min)

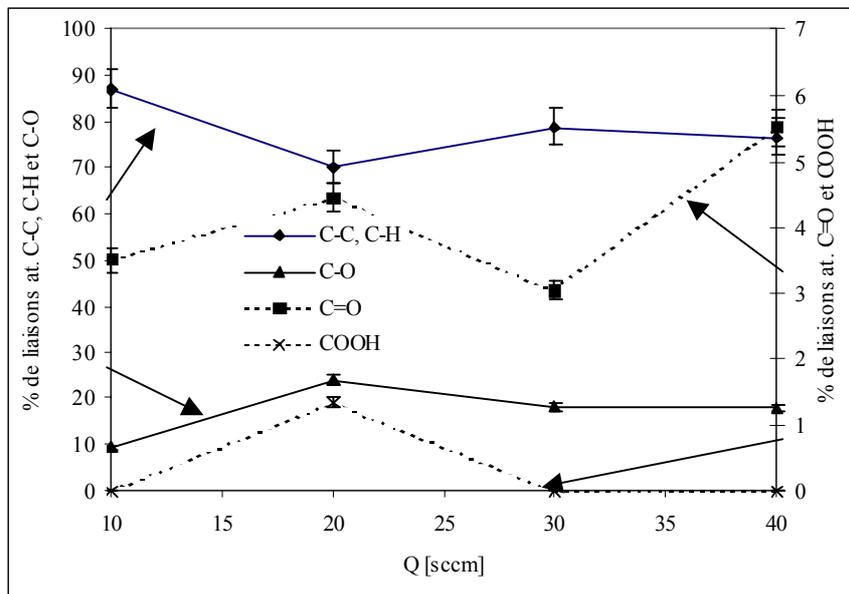


Figure III.10 : Evolution du pourcentage des liaisons chimiques de C-C, C-O, C=O et COOH du pic haute résolution C1s en fonction du débit Q (P=20W et t=1min)

En suivant l'évolution du pourcentage de ces liaisons chimiques en fonction du débit (Figure III.10), nous mettons en évidence que le dépôt est constitué essentiellement de liaisons carbone-carbone et/ou CH et ce quelque soit le débit.

Pour un débit de 10sccm, le film est constitué de 87% de liaisons C-C et/ou C-H. L'augmentation du débit contribue à diminuer très faiblement ce pourcentage. Le pourcentage des liaisons C-O augmente jusqu'à Q=20sccm pour atteindre un plateau égal à 18%. Quant aux liaisons COOH et C=O, leurs pourcentages restent faibles devant les deux autres espèces et présentent, toutes les deux, le même type d'évolution. Leurs formations sont maximales pour un débit de 20sccm et minimales pour un débit de 30sccm.

Par XPS, nous montrons que 30sccm est le débit permettant un dépôt hydrocarboné maximum.

Ces résultats corrélerent ceux trouvés par IR et par les mesures d'énergies de surface.

III.2.B Influence du temps de traitement sur les énergies de surface et sur la structure du dépôt par IR

Le débit d'acétylène étant fixé à Q=30sccm, nous travaillons à une puissance P=10W tout en faisant varier le temps de traitement. La variation des trois énergies de surface est présentée sur la Figure III.11.

En suivant spécifiquement la variation de l'énergie de surface polaire avec le temps de traitement des différents films polyacétylènes-plasma, nous notons que cette énergie diminue fortement dès une minute de traitement. Cette valeur est minimale pour un traitement d'une minute. Elle est égale à $6,8\text{mJ.m}^{-2}$. Elle reste constante quand le temps de traitement augmente.

Un temps de traitement d'une minute est la condition de temps nécessaire pour obtenir une surface dont l'énergie polaire est la plus faible. Elle est égale à $6,9\text{mJ.m}^{-2}$ pour un dépôt pour lequel la puissance est de 10W et le débit d'acétylène de 30 sccm.

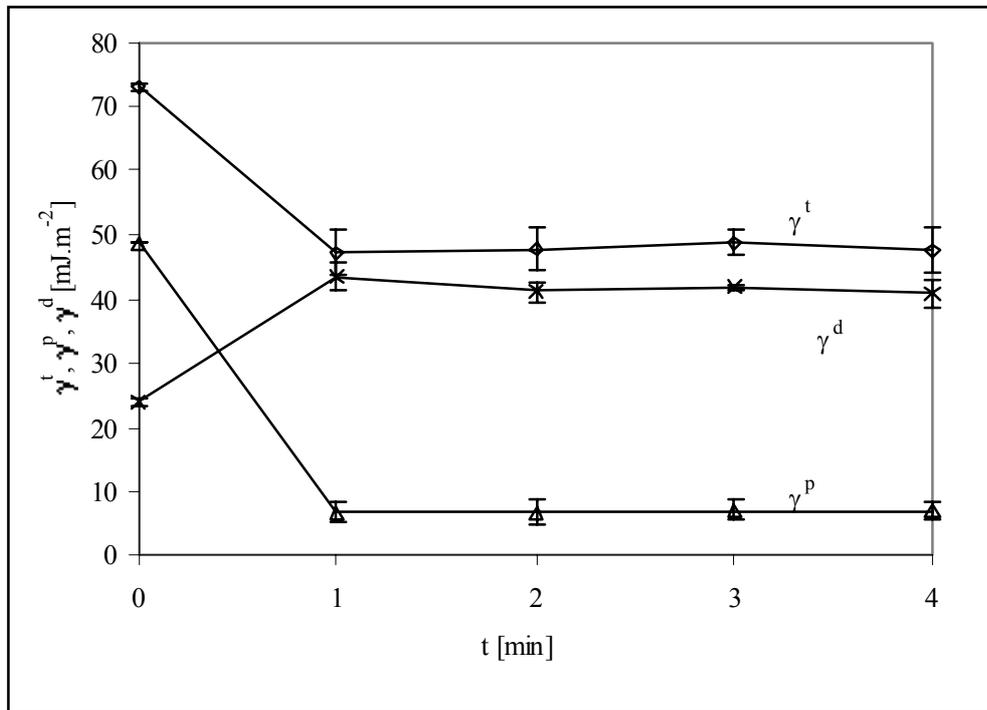


Figure III.11 : Variation des énergies de surface du polyacétylène-plasma (P=10W et Q=30sccm) en fonction du temps t
t=0 correspond à la plaque de silicium témoin

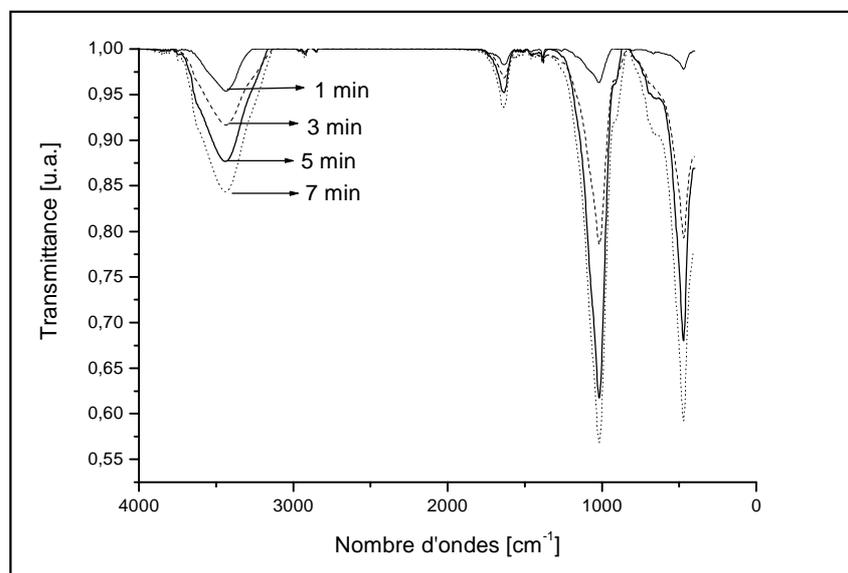


Figure III.12 : Spectres IR du film de polyacétylène-plasma en fonction du temps t (P=10W, Q=30sccm)

Les spectres IR de la Figure III.12 montrent l'effet du temps de traitement sur la structure du film polyacétylène-plasma obtenue pour une puissance de 10W, un débit de 30sccm et des temps de traitement variant entre 1 et 7 minutes. Les différentes bandes d'absorption spécifiques au dépôt hydrocarboné sont encore observées.

La formation des groupements CH_3 (Figure III.13a) est favorisée pour des traitements qui durent moins de cinq minutes. Au-delà, leur nombre diminue de façon drastique. En même temps, les groupements CH_2 augmentent avec le temps de traitement, montrant que plus le temps de traitement est long, plus les collisions entre CH_3 et les autres espèces de la phase plasma seraient favorisées pour permettre la formation de ces groupements.

L'aire du pic de $\text{C}=\text{O}$ croît quasi-linéairement avec le temps de traitement (Figure III.13b). Cette évolution montre indirectement l'augmentation du nombre de radicaux libres produits qui piégés dans le film réagissent avec l'air.

Quant à $\text{C}=\text{C}$, ce dernier augmente fortement jusqu'à 5 minutes de traitement. Au-delà, la formation de ces espèces semble défavoriser (Figure III.13c).

L'aire du pic de $\text{C}-\text{C}$, quant à elle, croît quasi-linéairement jusqu'à $t=5$ minutes (Figure III.13d).

Ces résultats montrent que le temps de traitement a un effet important sur la structure du film polyacétylène-plasma. L'augmentation du temps de traitement favorise la formation d'un dépôt hydrocarboné et aussi sa post-oxydation.

III.2.C Influence de la puissance sur les énergies de surface et la structure du dépôt par IR et XPS

La condition d'obtention de l'énergie de surface polaire la plus faible étant obtenue pour un débit de 30sccm et un temps de traitement d'une minute, nous allons dans cette étude déterminer pour quelle condition de puissance, l'énergie polaire devient la plus faible possible. Nous travaillons pour $Q=30\text{sccm}$, $t=1$ min et P variant entre 10 et 40W.

La variation des énergies de surface totale (γ^t), dispersive (γ^d) et polaire (γ^p) en fonction du débit du gaz est donnée sur la Figure III.14.

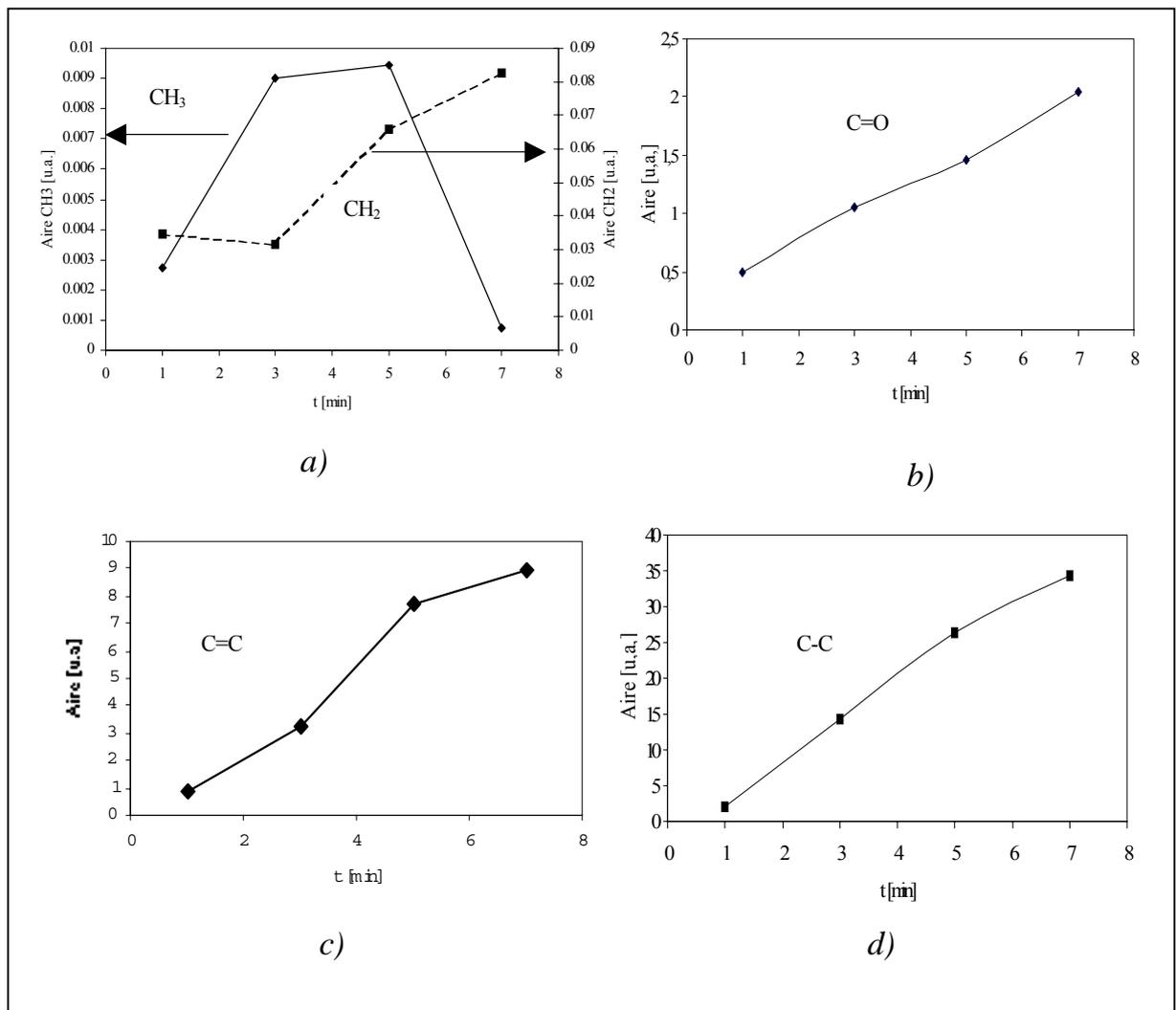


Figure III.13 : Variation de l'aire des bandes d'absorption du polyacétylène-plasma (P=20W, Q=30sccm) en fonction du temps t

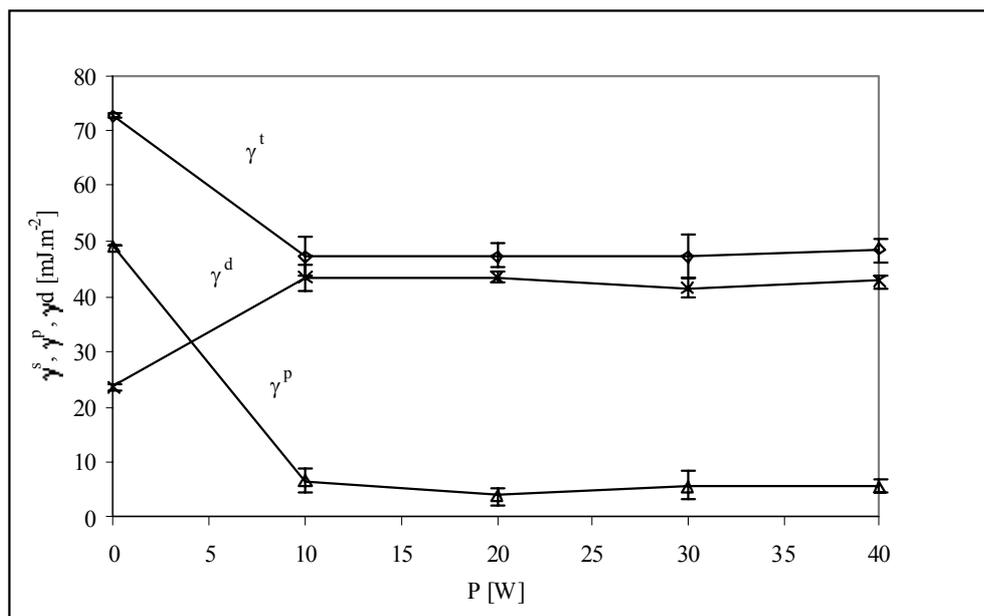


Figure III.14 : Variation des énergies de surface du polyacétylène-plasma
(Q=30sccm, t=1 min)

P=0 correspond à la plaque de silicium témoin

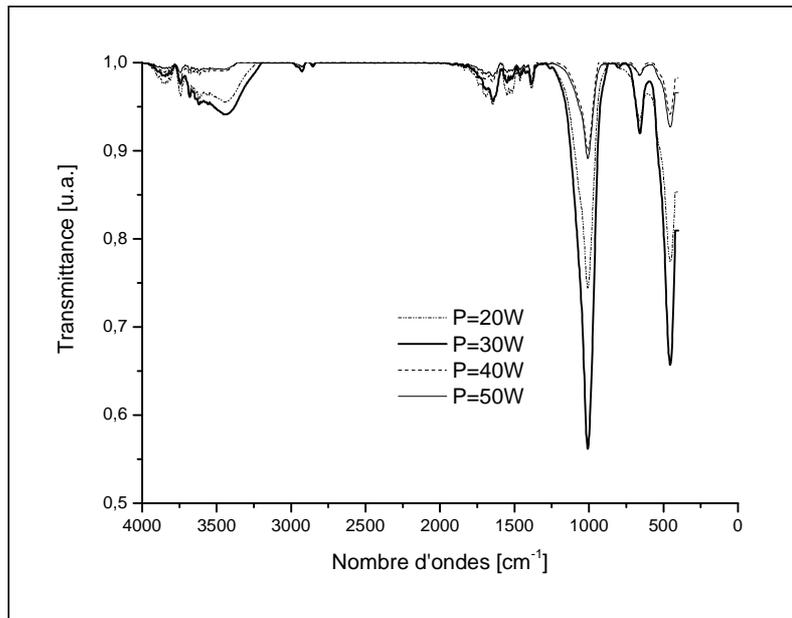


Figure III.15 : Spectres IR du film polyacétylène-plasma pour $Q=30\text{sccm}$, $t=1\text{min}$ et $20 < P < 50\text{W}$

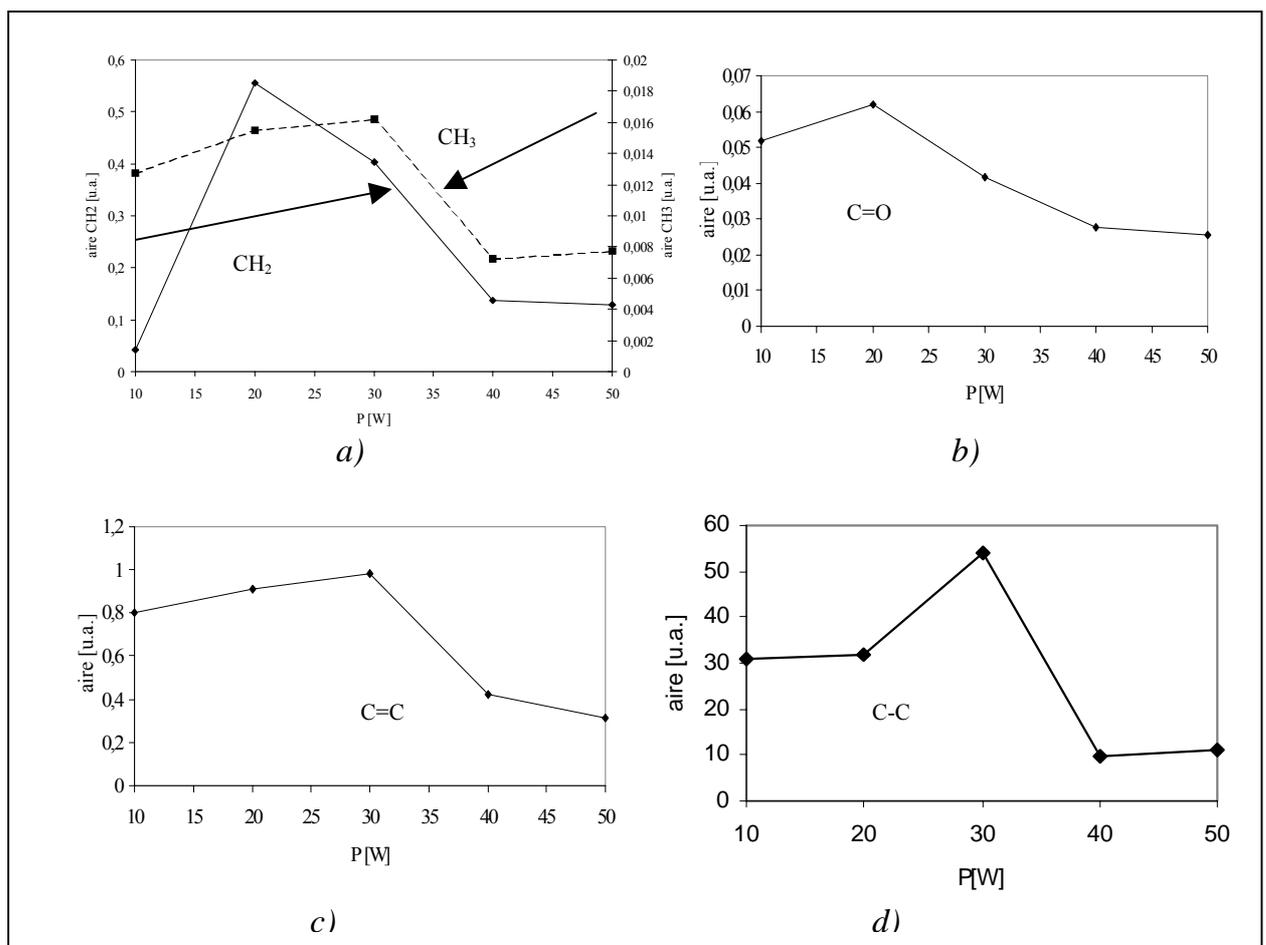


Figure III.16 : Variation de l'aire des bandes d'absorption du polyacétylène-plasma en fonction de la puissance P ($t=1\text{min}$, $Q=30\text{sccm}$)

Dès une puissance de 10W, l'énergie de surface polaire est fortement diminuée de 86%. Elle est minimum pour une puissance de 20W et est égale à $3,9\text{mJ.m}^{-2}$ (soit une diminution de 93%). Pour des puissances supérieures, elle augmente. L'énergie de surface apolaire augmente de 84% pour une puissance de 10W et reste constante pour des puissances supérieures. L'énergie de surface totale, quant à elle, diminue fortement de 31% pour une puissance de 10W et demeure constante au-delà.

Une puissance de 20W est la puissance nécessaire pour obtenir un film polyacétylène-plasma le moins polaire. L'énergie polaire est de $3,9\text{mJ.m}^{-2}$ pour un débit de 30 sccm et un temps de traitement d'une minute.

La Figure III.15 représente les spectres IR des différents films polyacétylènes-plasma pour $Q=30$ sccm, $t=1$ min et P variant entre 10 et 50 W.

Par le calcul d'aires des groupements alkyle (Figure III.16a), nous notons que les faibles puissances favorisent la formation de ces fonctions. Le nombre des groupements CH_2 et CH_3 est maximum respectivement pour $P=20\text{W}$ et $P=30\text{W}$. Au-delà de ces puissances, elles diminuent fortement. Le nombre de radicaux piégés ne doit pas augmenter de façon significative le nombre de groupements oxygénés $\text{C}=\text{O}$ (Figure III.16b), car l'aire de ces groupements diminue pour des puissances supérieures à 20W. La fragmentation de l'acétylène en liaisons carbone-carbone doublement et simplement liées est favorisée également pour de faibles puissances (Figures III.16c et III.16d respectivement). L'aire de ces deux pics est maximum pour un traitement dont la puissance est de 30W.

Ces résultats montrent l'existence d'une « puissance seuil », puissance à partir de laquelle, le dépôt polyacétylène-plasma n'augmente plus. Dans notre cas, cette « puissance seuil » est faible et se situe entre 20W et 30W. Au-delà de ces puissances, le film polyacétylène-plasma est constitué d'un faible taux en liaisons carbone-carbone doublement et simplement liés, ainsi qu'un faible nombre de groupements alkyle.

Les faibles puissances favorisent le dépôt polyacétylène-plasma avec la formation de groupements alkyle et de liaisons carbone-carbone doublement et simplement liées.

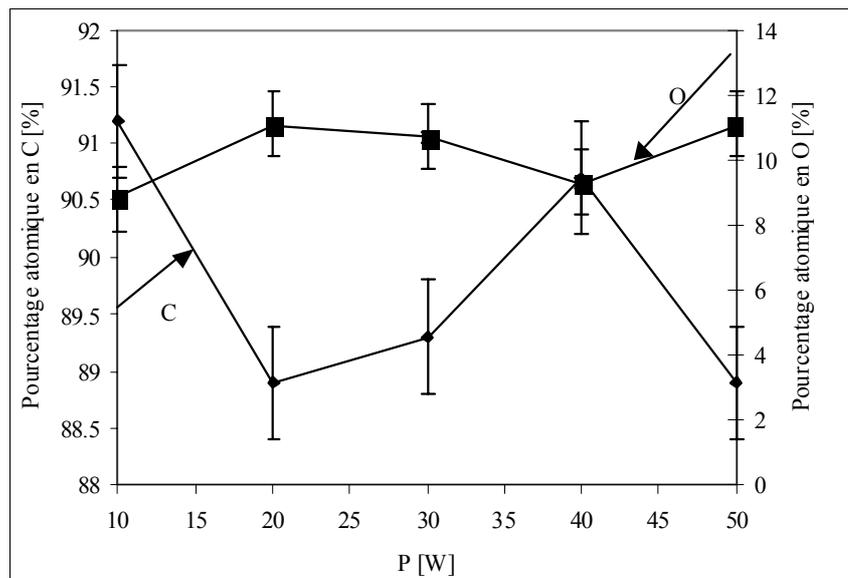


Figure III.17 : Variation du pourcentage atomique en carbone (C) et en oxygène (O) du film polyacétylène-plasma ($Q=20\text{sccm}$, $t=1\text{min}$) en fonction de la puissance P

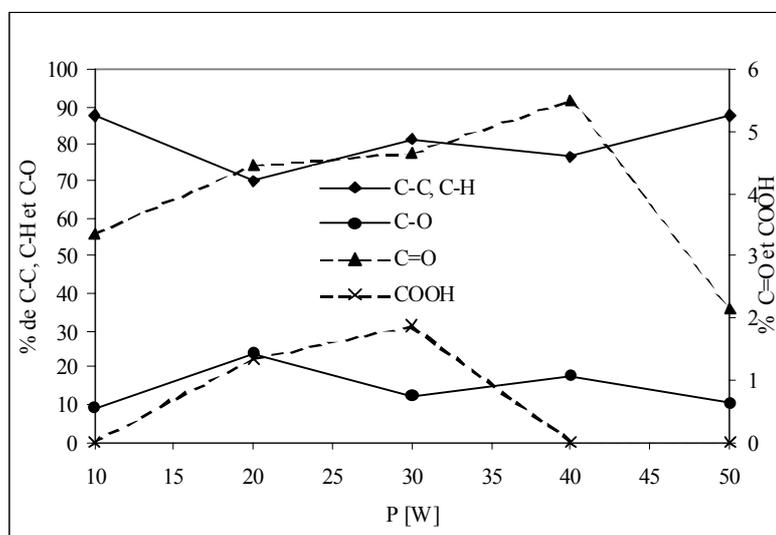


Figure III.18 : Evolution du pourcentage de liaisons chimiques de C-C, C-O, C=O et COOH du pic haute résolution C1s ($Q=30\text{sccm}$, $t=1\text{min}$) en fonction de la puissance

La Figure III.17 montre la variation du pourcentage atomique de carbone et d'oxygène, par XPS, en fonction de la puissance. Pour $Q=20\text{sccm}$, $t=1\text{min}$ et $P=10\text{W}$, le film contient 91% de carbone. En augmentant la puissance jusqu'à 50W, ce taux diminue très faiblement. Le taux en oxygène, quant à lui, varie entre 9 et 11% pour des puissances variant entre 10 et 50W.

En suivant le pourcentage de liaisons chimiques pour le pic haute résolution C1s en fonction de la puissance (Figure III.18), nous montrons que le polyacétylène-plasma est fait majoritairement de liaisons C-C et C-H, et ce quelle que soit la puissance.

Les espèces oxygénées, quant à elles, restent faibles quelle que soit la puissance de la décharge. Pour une puissance de 20W, le film polyacétylène-plasma est constitué de 70% de liaisons C-C et/ou C-H, de 24% de liaisons C-O, de 5% de liaisons C=O et de 1% de liaisons COOH. Ces résultats trouvés par XPS confirment ceux trouvés par spectroscopie IR.

Ainsi, l'énergie polaire est minimum pour un film polyacétylène-plasma obtenu pour une puissance du générateur de 20W, un débit d'acétylène de 30sccm et un temps de traitement d'une minute. Elle est égale à $3,9\text{mJ.m}^{-2}$.

III.2.D Influence de la dilution de l'acétylène avec l'hélium sur les énergies de surface et la structure du dépôt par IR et XPS

Nous avons étudié l'effet de la dilution de l'acétylène avec l'hélium, sur les propriétés de surface du dépôt.

L'ionisation d'un gaz rare comme l'argon ou l'hélium induit la formation d'espèces dans des états métastables de haute énergie (respectivement 11,5 ou 19,8eV) qui interagissent avec les molécules de monomère provoquant ainsi des ruptures de liaisons et de nombreux réarrangements des fragments du monomère¹⁷. Rangel et al.¹⁸ ont montré en bombardant un dépôt plasma acétylène par des ions argon, que ce type de traitement apporte un gain de stabilité aux films. Les spectres IR de différents polyacétylène-plasma irradiés à des doses en argon différentes montrent la diminution de l'absorption des C-H et l'augmentation de l'absorption des C=C. Ce bombardement d'ions change de façon importante la structure moléculaire du film en particulier, en améliorant la réticulation. Ces résultats confirment la stabilité du film.

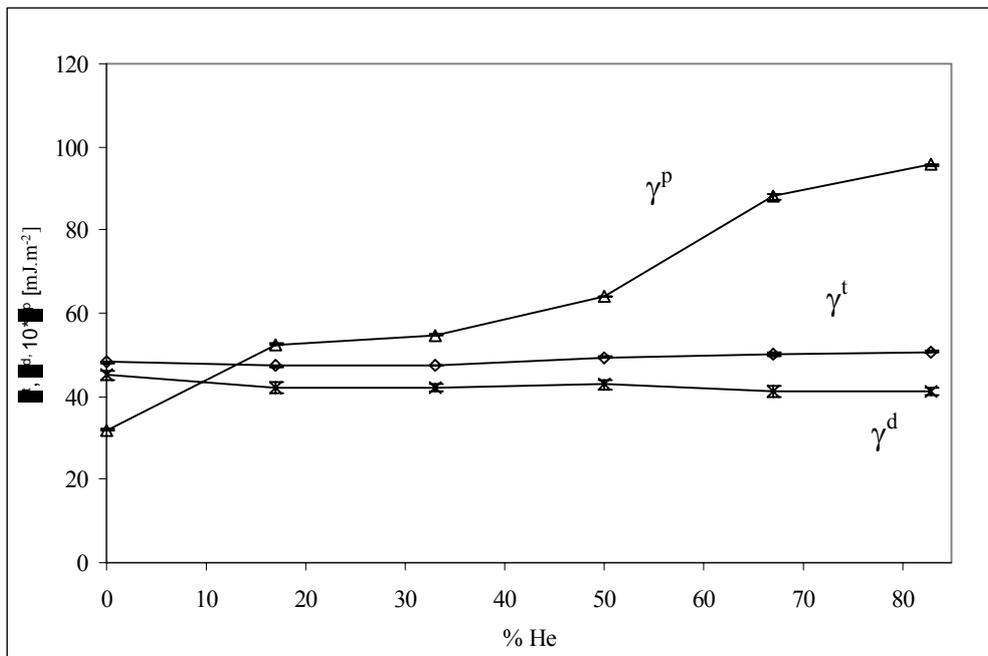


Figure III.19 : Variation des énergies de surface du polyacétylène-plasma en fonction de la proportion en hélium (%He)

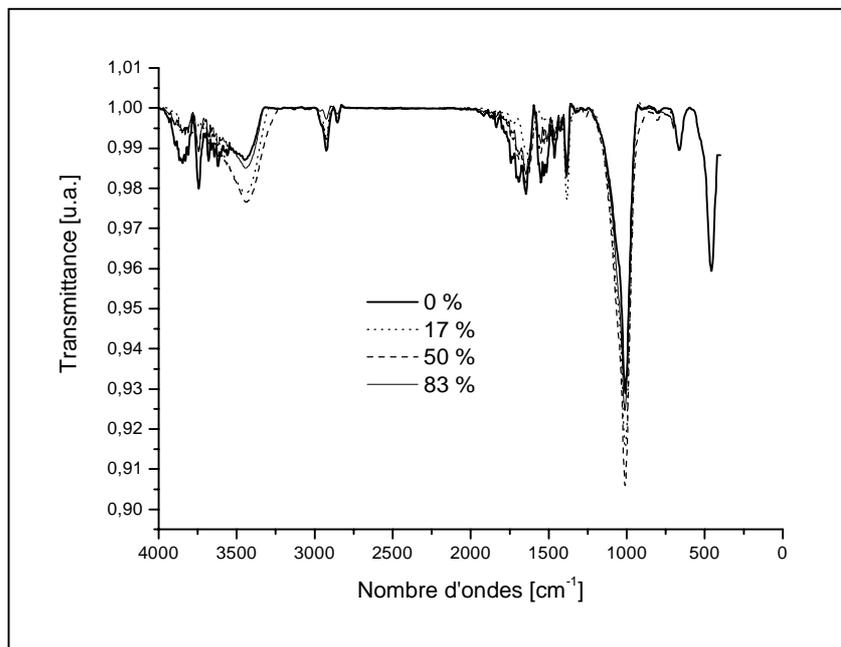


Figure III.20 : Spectres IR du polyacétylène/hélium-plasma (P=20W, t=1 min)

Ces mêmes auteurs¹⁷ ont travaillé, également, sur le bombardement de polyacétylène-plasma par des ions hélium. Ils ont, également, mis en évidence la modification structurale des films formés.

Dans la suite de nos travaux, nous préparons des films polyacétylène/hélium-plasma car cette seule étape permet la formations d'ions hélium (He^+). Nous procédons à des dépôts plasma en présence de deux gaz : l'acétylène (Ac) et l'hélium (He). Le débit de l'hélium varie pour un débit total Q_T constant, égal à 30sccm ($Q_{\text{He}} + Q_{\text{Ac}} = 30\text{sccm}$). La puissance utilisée est 20W et le temps de traitement est d'une minute.

La Figure III.19 montre l'évolution des énergies de surface (γ^t , γ^p et γ^d) en fonction du pourcentage en hélium dans le mélange. Le pourcentage en hélium est défini comme étant le rapport du débit d'hélium (Q_{He}) sur le débit total (Q_T). Dès un faible ajout d'hélium (17%), l'énergie de surface polaire, égale à $5,3\text{mJ.m}^{-2}$ augmente de 36% et les énergies de surface apolaire et totale diminuent faiblement respectivement de 7% et 2%. Pour des proportions supérieures, l'énergie de surface polaire augmente fortement : pour 83 % en hélium, elle est égale à $9,6\text{mJ.m}^{-2}$ (soit une augmentation de 67%). Quant à l'énergie de surface apolaire, pour des proportions d'hélium inférieures à 50%, elle reste quasi-constante à 42mJ.m^{-2} puis diminue faiblement au-delà. L'énergie de surface totale varie entre 47 et 51mJ.m^{-2} pour des proportions d'hélium comprises entre 17 et 83%.

La dilution de l'acétylène avec l'hélium augmente l'énergie polaire de la surface.

La figure III.20 présente les spectres IR de polyacétylène/hélium plasma à différentes proportions en hélium pour une puissance de 20W, un temps de traitement d'une minute. La proportion en hélium varie entre 0 et 83%. Nous obtenons les mêmes pics d'absorption que précédemment.

En examinant la variation de l'aire des différents pics d'absorption (Figure III.21), nous montrons qu'un faible ajout d'hélium permet de modifier la structure du film déposé. En effet, pour une proportion en hélium de 17%, l'aire des groupements alkyle (Figure III.21a), l'aire des groupements oxygénés (Figure III.21b) ainsi que l'aire des groupements carbone-carbone doublement (Figure III.21c) et simplement liés (Figure III.21d) diminuent de façon importante.

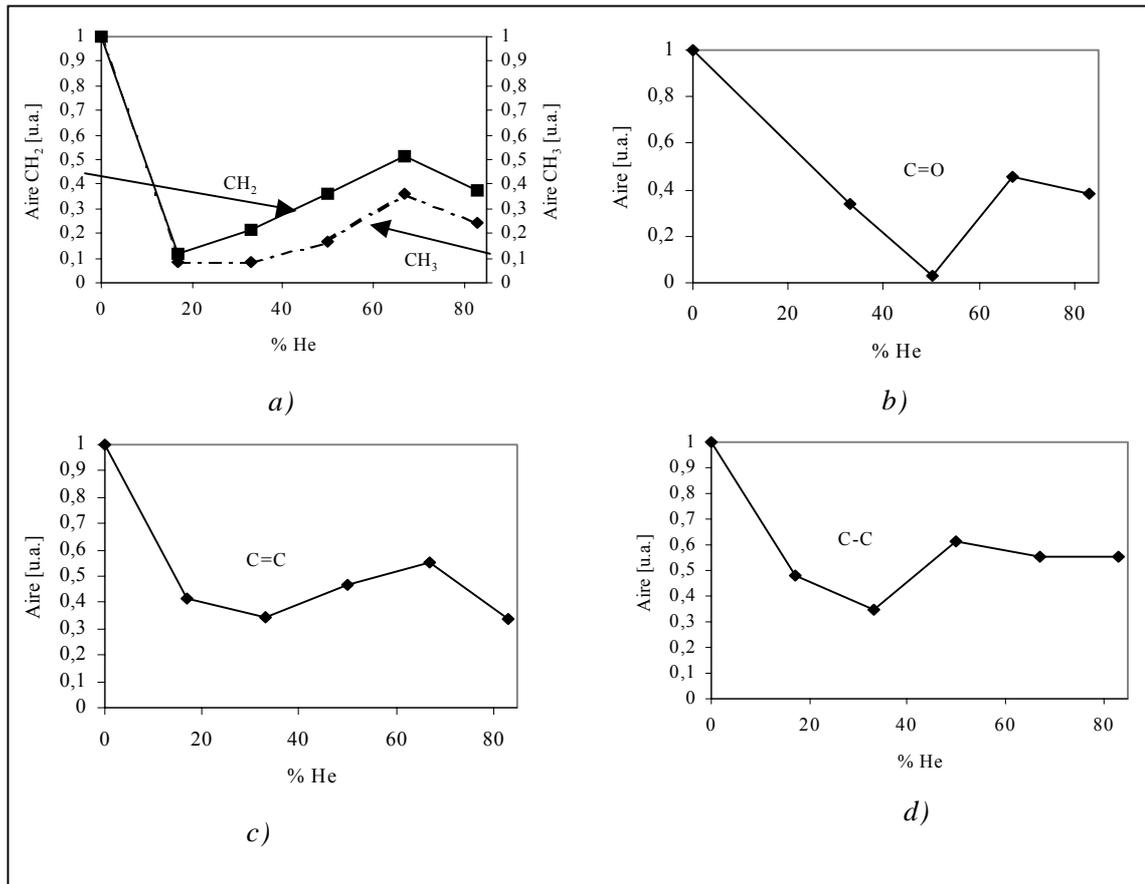


Figure III.21 : Variation de l'aire des bandes d'absorption du film polyacétylène/hélium-plasma (P=20W, t=1min) en fonction de la proportion d'hélium (%He)

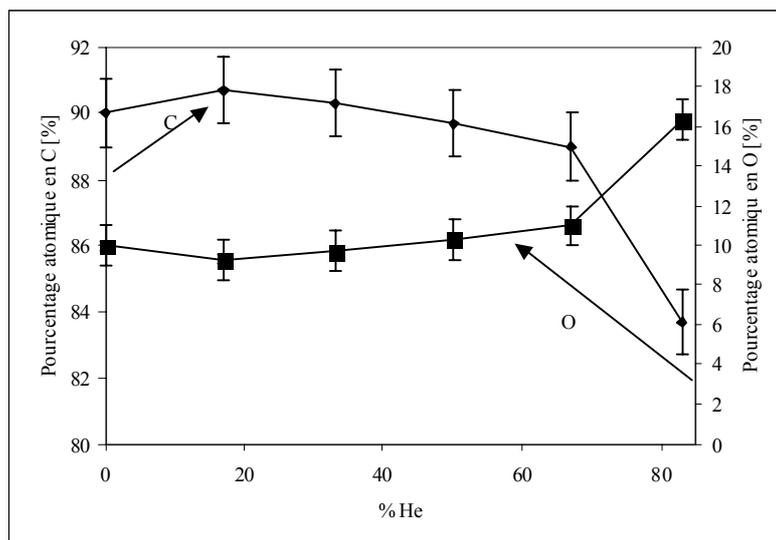


Figure III.22 : Variation du pourcentage atomique en carbone (C) et en oxygène (O) du film polyacétylène/hélium-plasma (P=20W, t=1min) en fonction de (%He)

De plus, quelque soit la proportion en hélium, l'absorption de ces différents groupements reste inférieure à l'absorption de ceux trouvés pour les films polyacétylène obtenus avec un plasma d'acétylène seul.

Afin d'interpréter la diminution d'absorption des groupements alkyle avec l'ajout d'hélium, nous faisons un calcul d'aires par exemple, pour une proportion en hélium égale à 17%. L'aire du groupement CH_3 (A_{CH_3}) pour une proportion en hélium égale à 0% est de 1 u.a. (unité arbitraire) et A_{CH_3} pour une proportion en hélium égale à 17% est de 0,085u.a.

Si cette diminution était le seul fait de la dilution, pour une proportion en hélium de 17%, l'aire de la bande des groupements CH_3 devrait être égale à 0,17u.a., valeur plus grande que celle déterminée expérimentalement. Nous pouvons donc conclure que la diminution de l'aire des groupements alkyle est la conséquence de l'effet de la dilution mais aussi probablement de la perte des H (donc cassure des liaisons CH) sous le bombardement de $\text{He}^{+17,19}$.

De la même façon, l'aire des groupements $\text{C}=\text{C}$ sans ajout d'hélium est égale à 1u.a. Pour une proportion en hélium de 17%, si la diminution d'absorption de ces groupements serait seulement dû à un effet diluant, l'aire devrait être égale à 0,17u.a., valeur plus petite que celle déterminée expérimentalement ($Q_{\text{He}}=0,42\text{u.a.}$). Ce résultat atteste que la diminution de l'absorption de ce groupement n'est pas dû seulement à un effet de dilution.

Par ce calcul, nous montrons ainsi probablement que l'ajout de l'hélium favorise les collisions entre molécules de monomères permettant d'augmenter le nombre de liaisons carbone-carbone doublement liées. Nous notons la même évolution pour les liaisons carbone-carbone simplement liées.

La dilution de l'acétylène par l'hélium favorise d'une part le dépôt hydrocarboné et préconise la réticulation du film par l'augmentation du nombre de liaisons carbone-carbone doublement liées.

La Figure III.22 montre la variation du pourcentage atomique en carbone et en oxygène ($P=20\text{W}$ et $t=1\text{min}$) en fonction de la proportion en hélium.

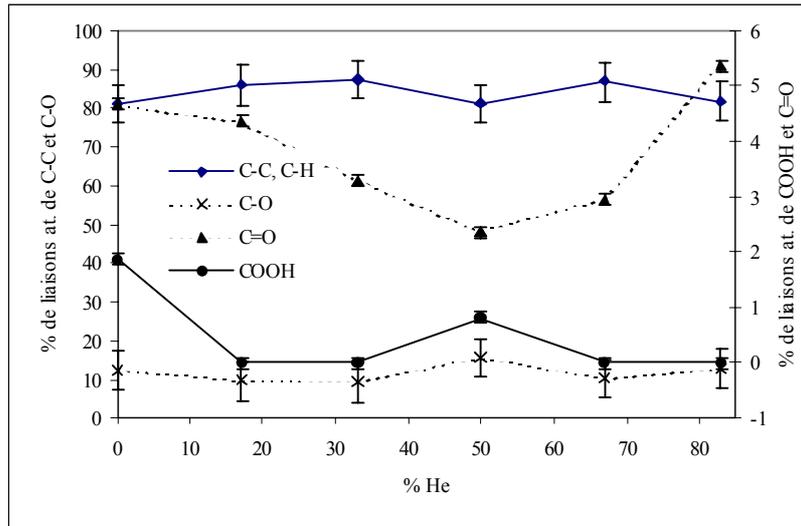


Figure III.23 : Evolution de liaisons chimiques de C-C, C-O, C=O et COOH du pic haute résolution C1s (P=20W, t=1min) en fonction de la proportion en hélium (% He)

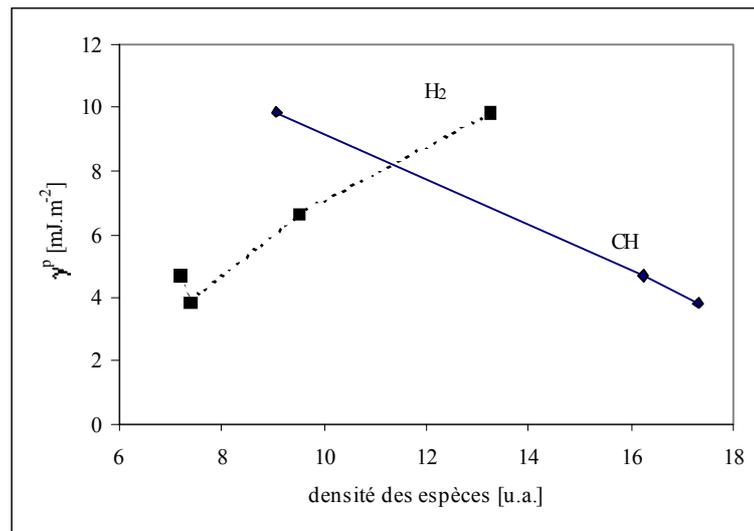


Figure III.24 : Corrélation entre la densité des espèces CH et H₂ et l'énergie de surface polaire (P=20W)

Lorsque le gaz présent dans le réacteur est composé majoritairement de molécules d'acétylène, le pourcentage atomique en carbone ne varie pas. Le film incorpore en moyenne 90% de carbone (et 10% d'oxygène). Dans le cas où l'acétylène est en proportion minoritaire dans le réacteur, le pourcentage atomique en carbone diminue et varie entre 90% et 84% pour des proportions en hélium s'échelonnant entre 50 et 83%. Pour un gaz de composition (83% en hélium et 17% en acétylène), le film polyacétylène/hélium plasma est constitué de 84% en carbone et de 16% en oxygène.

En suivant le pourcentage de liaisons chimiques pour le pic haute résolution du C1s en fonction de la proportion en hélium (Figure III.23), nous montrons que le polyacétylène/hélium-plasma est fait essentiellement de liaisons C-C et C-H, et ce quelle que soit le taux de dilution de l'acétylène. Pour des proportions en hélium inférieures à 50%, le pourcentage des liaisons chimiques des oligomères oxygénés diminue. Au-delà, ce pourcentage augmente.

III.3 Espèces responsables du caractère hydrophobe du dépôt

Dans l'étude du plasma, par spectroscopie optique, nous montrons que les deux espèces plasmagènes en quantité plus importante sont CH et H₂. Nous allons maintenant, en corrélant les densités relatives de ces deux espèces avec l'énergie de surface polaire (Figure III.24), déterminer laquelle de ces deux est celle qui apporte le caractère hydrophobe à la surface.

En fonction du débit d'acétylène, une corrélation pratiquement linéaire entre ces paramètres est observée pour les deux espèces plasmagènes qui montrent l'importance de CH et H₂ lors du dépôt. Nous notons que CH et H₂ varient en sens inverse. Plus la concentration de CH dans la phase plasmagène augmente, plus l'énergie polaire de surface diminue et inversement pour l'espèce H₂. Ceci nous laisse donc penser que c'est l'espèce CH qui apporte le caractère hydrophobe en surface. Ainsi, pour améliorer l'hydrophobicité de la surface, il faut travailler dans des conditions favorisant la formation de CH, et par conséquent dans des conditions permettant la dissociation de l'espèce C₂H₂⁺.

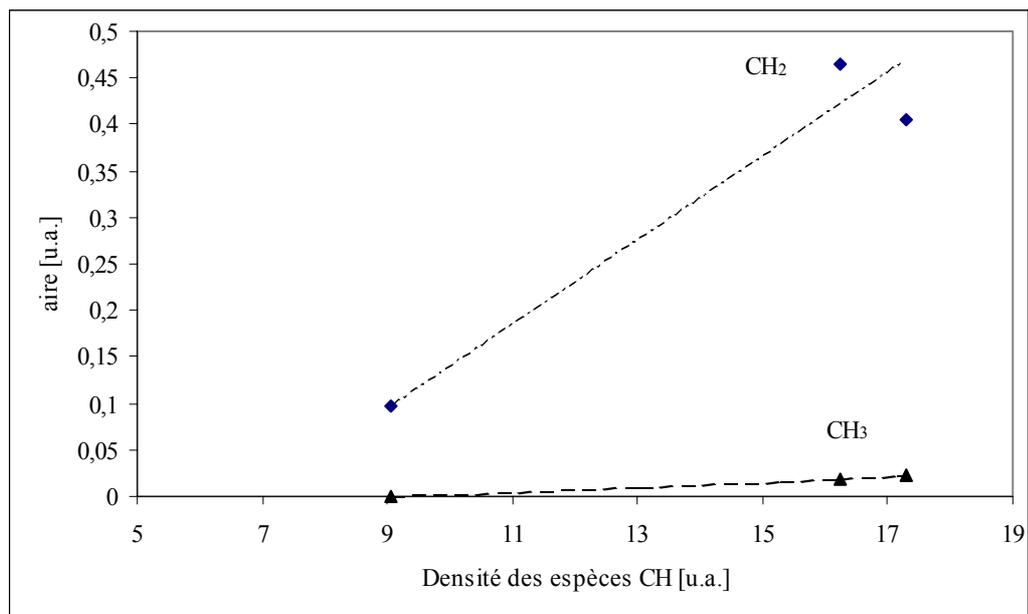


Figure III.25 : Corrélation entre la densité des espèces CH et l'aire des fonctions CH₂ et CH₃ (P=20W)

Dans la condition de puissance dans laquelle nous travaillons ($P=20W$), la dissociation de cette espèce est favorisée pour un débit d'acétylène égal à 20 sccm.

Dans une première approche, on peut considérer que la proportion de groupes méthylène, analysée par spectroscopie IR augmente avec la densité du radical CH de la phase plasma (Figure III.25). La proportion de groupes méthyle fixés à la surface augmente, elle aussi en fonction de la densité du radical CH de la phase plasma mais dans des proportions moindres.

III.4 Conclusion de cette étude sur le gaz plasmagène et le dépôt obtenu sur plaque de silicium par traitement plasma

Par spectroscopie optique, les espèces détectables dans une décharge plasma d'acétylène sont : CH, CH^+ , C_2 , H et H_2 . Un continuum apparaissant entre 420nm et 600nm, est attribué à l'émission C_2H . La production de ces espèces augmente lorsque le débit d'acétylène injecté et la puissance de la décharge augmentent.

L'étude de l'évolution par spectroscopie d'émission en fonction du débit d'acétylène et la puissance montre que la dissociation de l'acétylène donne majoritairement des radicaux CH et H. Cette dissociation est favorisée soit quand le débit augmente ou pour des puissances inférieures à 30W.

Le radical CH semble être l'un des précurseurs du dépôt hydrophobe. En revanche, H diminue le caractère hydrophobe de la surface.

Par le calcul des énergies de surface, les conditions du plasma favorisant l'obtention d'une surface la plus hydrophobe, donc une énergie de surface polaire la plus faible sont une faible puissance du générateur (20W), un débit d'acétylène (30 sccm) et un temps de traitement d'une minute. Dans ces conditions, l'énergie polaire de la surface de silicium est fortement diminuée (92%).

Par IR, nous montrons que ce dépôt est constituée de fonctions alkyle (CH_2 et CH_3), de fonctions carbone-carbone simplement et doublement liées, ainsi que des fonctions oxygénées conséquence de la post-oxydation du film après le dépôt. Les faibles débits de gaz ainsi que les faibles puissances du générateur favorisent la formation du dépôt polyacétylène-

plasma. L'augmentation du temps de traitement est également un facteur favorisant la formation de ce dépôt mais aussi la post-oxydation du film.

Le film polyacétylène-plasma se traduit par une incorporation superficielle de 90 % en carbone et de 10 % en oxygène dans les conditions de traitement pour laquelle la surface est la plus hydrophobe. Le carbone présent dans le film se trouve essentiellement sous forme de fonctions hydrocarbonées et ce quel que soit le débit de gaz, la puissance du générateur et le temps de traitement.

La dilution de l'acétylène avec l'hélium augmente l'énergie de surface polaire. Cette augmentation reste faible pour une faible proportion en hélium. Par IR, nous montrons que la dilution de l'acétylène avec l'hélium favorise la formation des fonctions carbone-carbone doublement et simplement liées ainsi que les fonctions alkyle.

Bibliographie

- (1) Yasuda, H. *Plasma polymerization*; Academic Press: New-York, 1985; Vol. 1.
- (2) Kobayashi, H.; Bell, A. T.; Shen, M. Effects of monomer flow rate, flow configuration and reactor geometry on the rate of plasma polymerization *J. Macromol., Sci-Chem.* 1976, *A10*, 491-500.
- (3) Tibbit, J. M. Structural characterization of plasma-polymerized hydrocarbons *J. Macromol., Sci-Chem.* 1976, *A10*, 1623-1648.
- (4) Shi, F. F. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications *Surface and Coatings Technology* 1996, *82*, 1-15.
- (5) Stoykov, S.; eggs, C.; Kortshagen, U. Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C₂H₂ RF discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, *34*, 2160-2173.
- (6) Golanski, A.; Stoquert, J. P. Hypersonic shock waves and hybridization of a -C:H thin films *93 2003*, *10*, 5911.
- (7) Gordillo-Vázquez, F. J.; Albella, J. M. Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C₂, C₂H, C₂H₂, CH₃ and CH₄ affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C₂H₂ (1%)/H₂/Ar-rich plasmas *Plasma sources sci.technol.* 2004, *13*, 50-57.
- (8) Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G. *The identification of molecular spectra, fourth edition.*
- (9) Deschenaux, C.; Affolter, A.; Magni, D.; Hollenstein, C.; Fayet, P. Investigations of CH₄, C₂H₂ and C₂H₄ dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999, *32*, 1876-1886.
- (10) Nah, C.; Huh, M.-Y.; Rhee, J. M.; Yoon, T.-H. Plasma surface modification of silica and its effect on properties of styrene-butadiene rubber compound *Polym. Int.* 2002, *51*, 510-518.

- (11) Kobayashi, H.; Shen, M.; Bell, A. T. Effects of reaction conditions on the plasma polymerization of ethylene *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1974, *A(8)2*, 373-391.
- (12) Retzko, I.; Friedrich, J. F.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* 2001, *121*, 111-129.
- (13) Ivanov, S. I.; Fakirov, S. H.; Svirachev, D. M. Radio-frequency gas-discharge polymerization of ethylene and acetylene *European Polymer Journal* 1978, *14*, 611-617.
- (14) Kieser, J.; Neusch, M. Industrial microwave plasma polymerization *Thin Solid Films* 1984, *118*, 203-210.
- (15) Yasuda, H.; Bumgarner, M. O.; Marsh, H. C.; Morosoff, N. Plasma polymerization of some organic compounds of the polymers *J. Polym. Sci.* 1976, *14*, 195-224.
- (16) Beamson, G.; Briggs, D. *High resolution XPS of organics polymers*; Wiley & Sons ed. Chichester, 1992.
- (17) Rangel, E. C.; Cruz, N. C.; Lepienski, C. M. Influence of Ar⁺ on the properties of plasma polymerized acetylene films *Surface and Coatings Technology* 2000, *127*, 93-98.
- (18) Rangel, E. C.; Cruz, N. C.; Lepienski, C. M. Effect of helium implantation on the properties of plasma polymer films *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2002, *191*, 704-707.
- (19) Rangel, E. C.; da Cruz, N. C.; Tabacniks, M. H.; Lepienski, C. M. The effect of N⁺ ion energy of ion bombarded plasma polymers films *Nuclear Instruments and Methods in Physics research B* 2001, *175-177*, 594-598.

Dans le but d'élaborer des nanocomposites argile-polymère, deux smectites, une montmorillonite brute du Wyoming (MtW brute) et une Laponite, ont été traitées par plasma froid afin de modifier leurs propriétés de surface et d'améliorer leur compatibilisation vis à vis du polyéthylène.

Le gaz plasmagène choisi est l'acétylène, afin de déposer une couche hydrocarbonée sur les feuillets de l'argile et obtenir ainsi un film de moins en moins polaire et organophile.

L'étude de l'optimisation des paramètres plasma (temps de traitement, débit de gaz et puissance du générateur), à partir d'une surface modèle de silicium, montre qu'une minute de traitement, un débit d'acétylène de 30sccm et une puissance de 20W, permettent de diminuer de 92% l'énergie de surface polaire.

Les deux argiles sont traitées dans ces conditions (avec ou sans dilution à l'hélium) en fonction d'un paramètre supplémentaire qui est l'agitation mécanique des poudres.

Afin d'optimiser le dépôt hydrocarboné sur l'argile, l'augmentation du temps de traitement pour ces deux smectites et l'amélioration de la dispersion de la Laponite sont étudiées.

Dans une première partie, nous présentons les caractérisations physico-chimiques (par IR, XPS, DRX, Raman et par ATG) de la MtW brute et de la Laponite avant le traitement plasma. Une étude du potentiel zéta en fonction du pH et de la concentration en électrolyte de deux Mt purifiées (du Maroc et du Wyoming) est également présentée.

Dans une seconde partie, les caractérisations physico-chimiques de la MtW brute et de la Laponite traitées par plasma sont établies. Une étude de la cinétique de mouillabilité de la MtW brute et de la Laponite a été faite. Des premiers essais du pontage par plasma d'une argile intercalée ont été faits et les premiers résultats sont présentés.

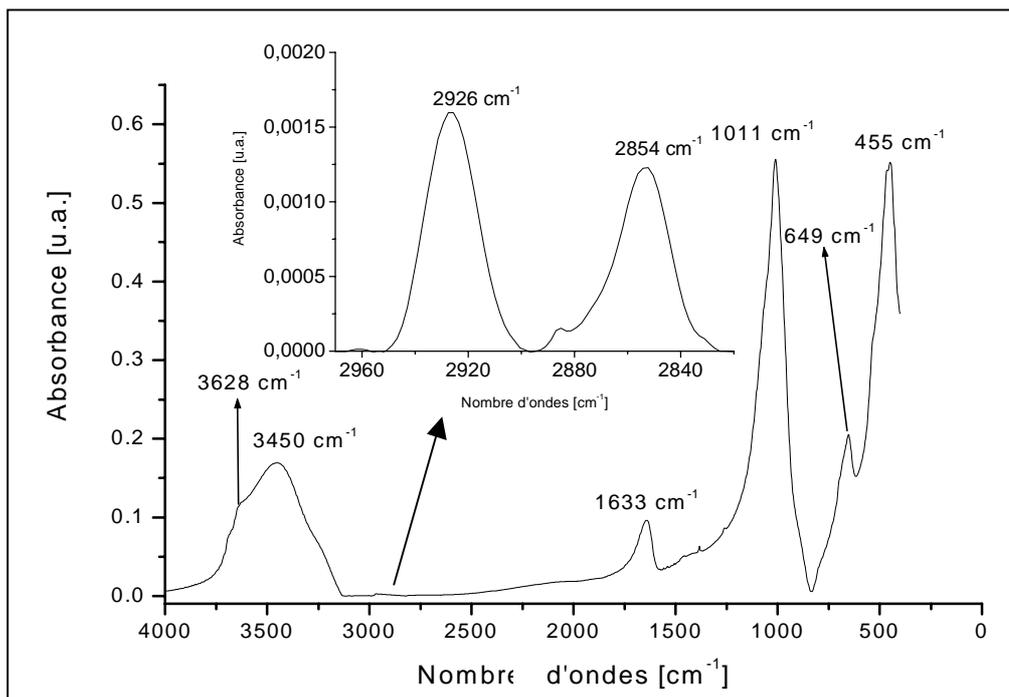


Figure IV.1 : Spectre Infrarouge de la MtW brute

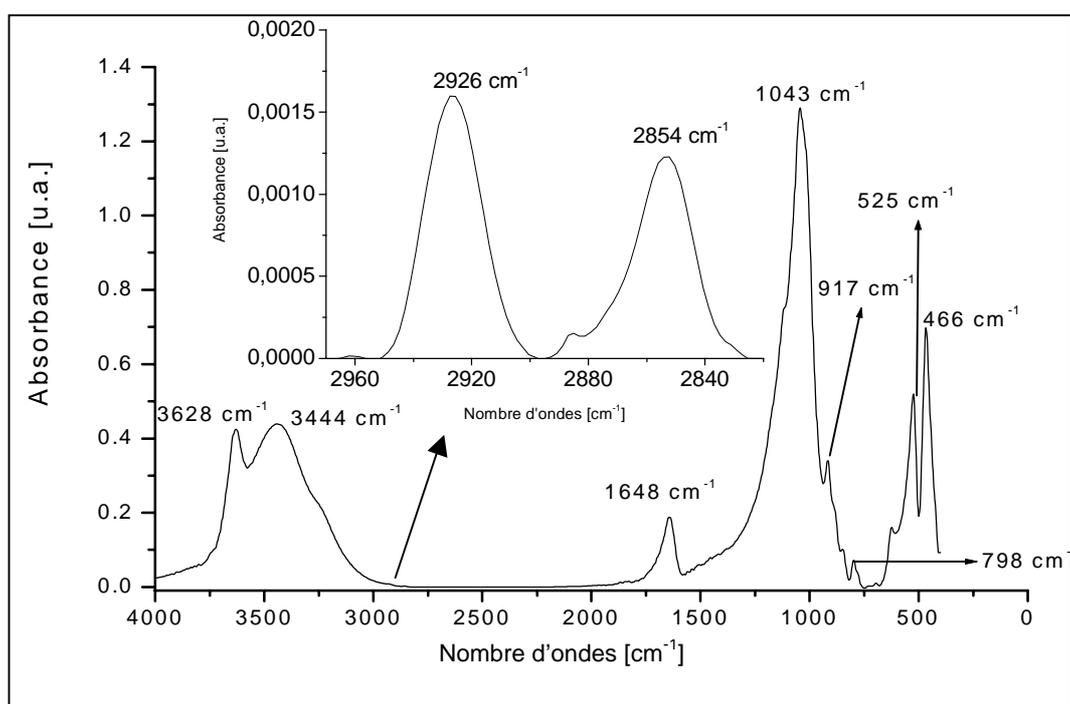


Figure IV.2 : Spectre Infrarouge de la Laponite

IV.1 Caractérisations physico-chimiques préalables des smectites utilisées

IV.1A Caractérisation par IR avant traitement plasma

Les modes de vibrations caractéristiques^{1,2} des groupements hydroxyle, du réseau silicaté et du cation octaédrique Al sont présentes dans le spectre IR de la **MtW brute** (Figure IV.1). La bande la plus intense à 1043cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation des liaisons SiO des couches tétraédriques de la Mt et celles à 525 et 466cm^{-1} sont caractéristiques respectivement aux modes de déformation des liaisons SiOAl et SiOSi. Les bandes à 3628cm^{-1} et à 917cm^{-1} , correspondant respectivement aux modes d'élongation et de déformation de Al_2OH sont caractéristiques d'une argile dioctaédrique. Les modes d'élongation et de déformation de l'eau d'hydratation sont respectivement à 3444cm^{-1} et à 1648cm^{-1} . Des impuretés telles que le quartz à 798cm^{-1} sont présentes dans cette argile brute. Par ailleurs, deux bandes de faible absorbance centrées à 2926cm^{-1} et à 2854cm^{-1} dénotent une contamination organique de la montmorillonite.

Le spectre IR de la **Laponite** est présenté dans la Figure IV.2. Les bandes les plus intenses à 1011cm^{-1} et à 455cm^{-1} correspondent respectivement aux modes d'élongation des liaisons SiO des couches tétraédriques et au mode de déformation des liaisons Mg_3OH . Une large bande entre $3800\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, relative aux groupements hydroxyle de la Laponite est centrée sur un pic à 3450cm^{-1} attribué au mode d'élongation de l'eau d'hydratation. Mais cette bande peut être décomposée en plusieurs pics: un pic centré à 3628cm^{-1} correspond au mode d'élongation de Mg_3OH . A 1633cm^{-1} est obtenu le mode de déformation des groupements OH de l'eau d'hydratation. Le mode de déformation des groupements hydroxyle structuraux est à 649cm^{-1} . La Laponite, bien qu'étant obtenue par synthèse, contient aussi comme la Mt une contamination organique montrée par la présence des deux pics à 2926cm^{-1} et à 2854cm^{-1} .

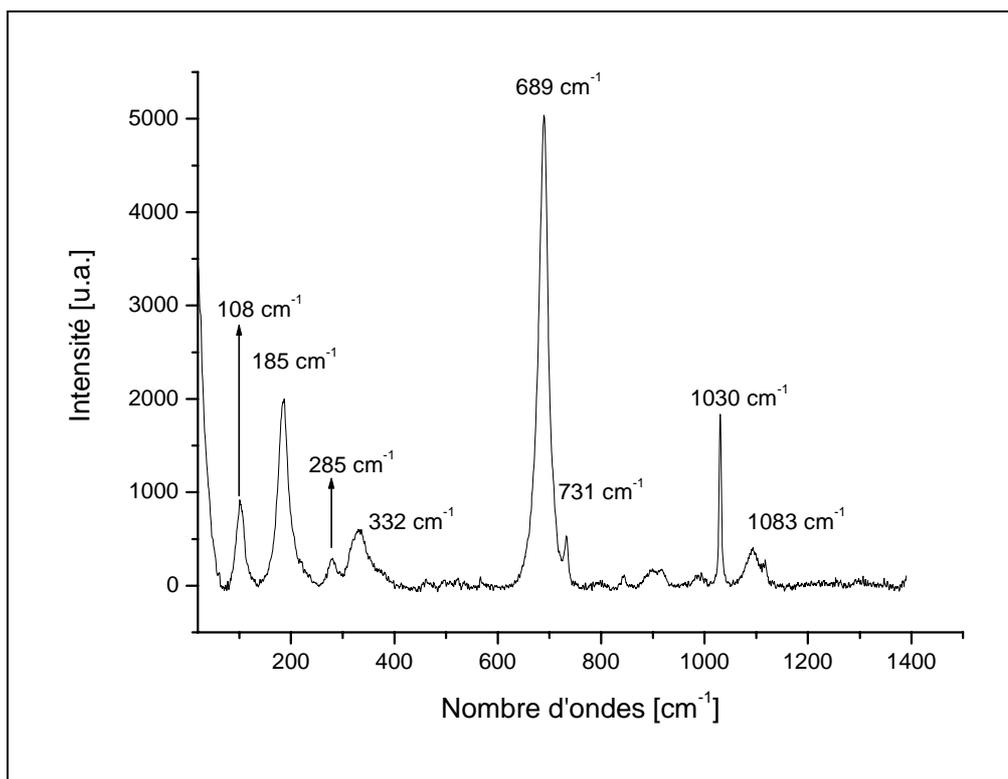


Figure IV.3 : Spectre Raman de la Laponite

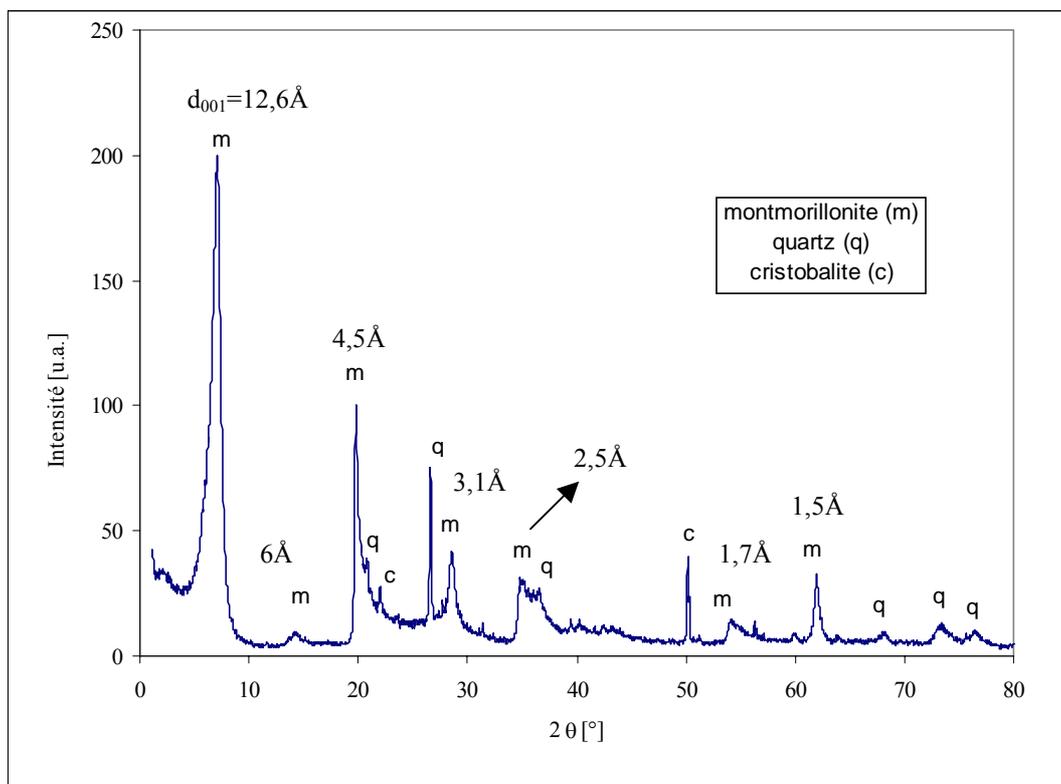


Figure IV.4 : Spectre de DRX de la MtW brute

IV.1B Caractérisation par Raman avant traitement plasma

Le spectre Raman de la **MtW brute** n'a pas pu être établi, probablement en raison de la forte fluorescence due à la présence de fer dans cet échantillon.

Le spectre Raman de la **Laponite** est obtenu entre 20 et 1400 cm^{-1} (Figure IV.3). Pour analyser les vibrations moléculaires de la Laponite, nous suivons la procédure utilisée par Loh³ pour l'étude des micas, et utilisée aussi pour l'étude des montmorillonites⁴. Cette méthode consiste à décomposer le spectre des vibrations moléculaires du matériau en trois régions:

- i) La première pour des nombres d'ondes inférieurs à 200 cm^{-1} , correspond aux vibrations moléculaires des sites octaédriques MO_6 de symétrie S_6 (M étant le cation octaédrique). Le mode d'élongation du cation octaédrique Mg de MgO_6 est obtenu à 108 cm^{-1} et à 185 cm^{-1} .
- ii) La seconde entre 200 et 300 cm^{-1} (bande à 285 cm^{-1}) donne les modes de vibration moléculaire de l'oxygène adjacent aux groupements hydroxyle.
- iii) La troisième pour des nombres d'ondes entre 300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} donne des informations concernant les modes de vibration de l'édifice (SiO_4) de symétrie C_{3v} avec l'apparition des bandes à 332 cm^{-1} , à 689 cm^{-1} (bande la plus intense), à 731 cm^{-1} et enfin une bande assez intense à 1030 cm^{-1} . Une bande faible à 1083 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison SiO^4 .

IV.1C Caractérisation par DRX avant traitement plasma

Le diffractogramme de DRX de la **MtW brute** présenté sur la Figure IV.4 est constitué de pics relatifs à la Mt et aux différentes impuretés. La réflexion (001) à 12,6Å correspond à la distance basale d_{001} caractéristique d'une Mt saturée par un cation échangeable monovalent hydraté à une couche d'eau.

Le spectre DRX de la **Laponite** (Figure IV.5) présente un épaulement à peine marqué vers 12,6Å caractéristique d'une faible organisation de ce matériau. Cette réflexion (001) mal définie se situe à une distance identique à celle de la d_{001} obtenue avec la Mt.

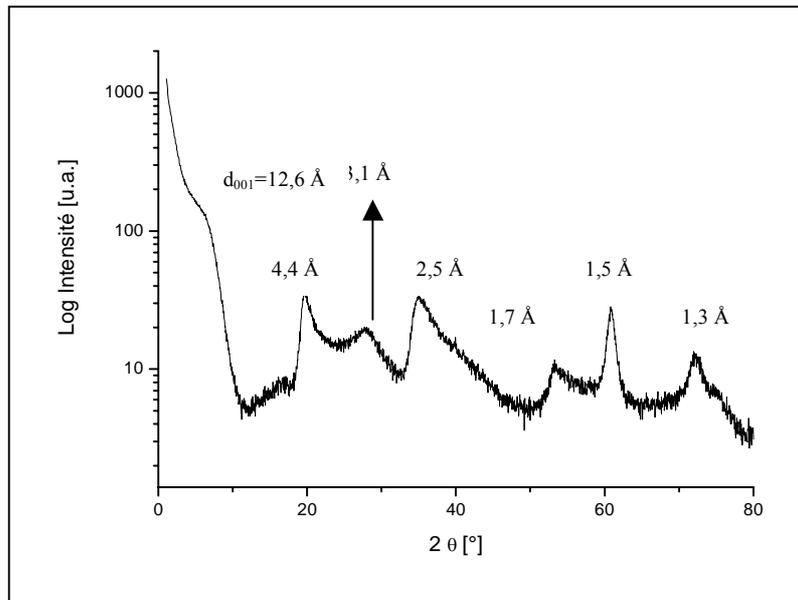


Figure IV.5 : Spectre de DRX de la Laponite

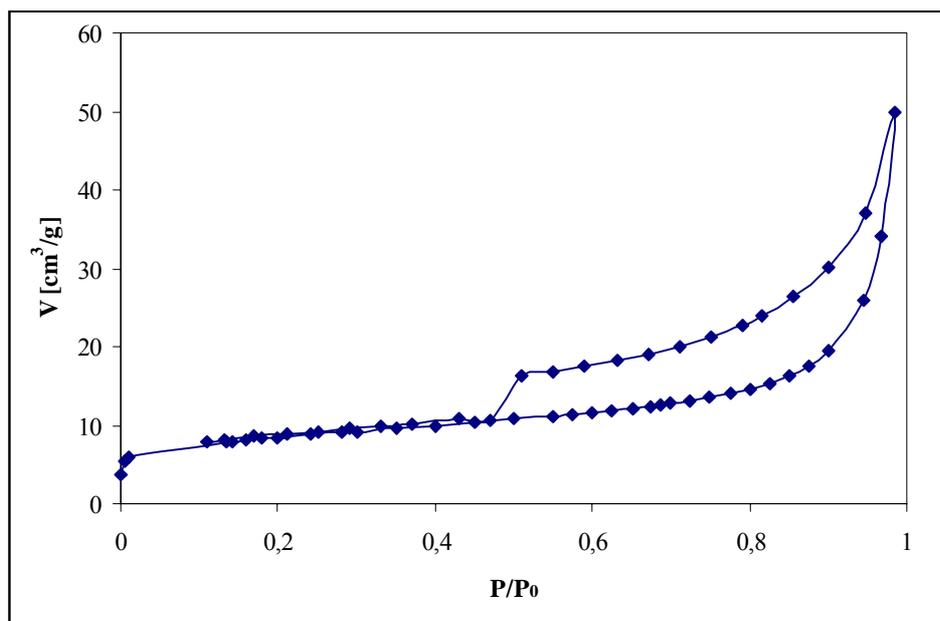


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption de la MtW brute

IV.1D Caractérisation par les isothermes d'adsorption d'azote avant traitement plasma

L'isotherme d'adsorption de la **MtW brute** obtenue par physisorption d'azote est présentée sur la Figure IV.6. Cette isotherme permet de déterminer la surface spécifique externe de l'argile par application de la méthode de BET.

La surface externe de la MtW brute est égale à $39\text{m}^2/\text{g}$. En revanche, pour la Laponite la surface externe mesurée est plus grande que celle de la Mt. Elle est égale à $373\text{m}^2/\text{g}$, résultat récemment trouvé aussi par Herrera et al.^{5,6}. Cette valeur élevée de la surface externe indique une forte délamination de cette argile. Le volume poreux total de la MtW brute est de $0,077\text{cm}^3/\text{g}$ alors que celui de la Laponite est de $0,36\text{g}/\text{cm}^3$.

IV.1E Caractérisation par ATG avant traitement plasma

Les spectres d'ATG entre 20°C et 1000°C pour la **MtW brute** sont présentés sur la Figure IV.7. Les pertes de masse sont données pour 100 grammes d'argile calcinée. Quand la température augmente, la MtW présente une perte de masse en deux étapes.

- i) Le premier stade de déshydratation de l'argile, entre 50 et 150°C correspond à une perte de masse de $11,6\%$ (m1). La Mt est déshydratée pour une température de $T_1=127^\circ\text{C}$. Cette perte est due au départ des molécules d'eau adsorbée entre les particules et les agrégats de la Mt et celles qui sont non directement liées au cation échangeable Na^+ dans l'espace interlamellaire.
- ii) Le deuxième stade de déshydroxylation entre 630 et 740°C correspond à une perte de masse de $2,9\%$ (m2). Cette étape obtenue pour une température de 700°C est due à la perte des groupements hydroxyle structuraux de la Mt.

La **Laponite** (Figure IV.8) se déshydrate comme la Mt à la température $T_1=127^\circ\text{C}$, avec une perte de masse de $11,3\%$ (m1). Mais la valeur de la perte de masse liée à la déshydroxylation, de $1,4\%$, est inférieure à celle de la Mt. La Laponite est totalement déshydroxylée pour une température $T_2=738^\circ\text{C}$, supérieure à celle de la Mt.

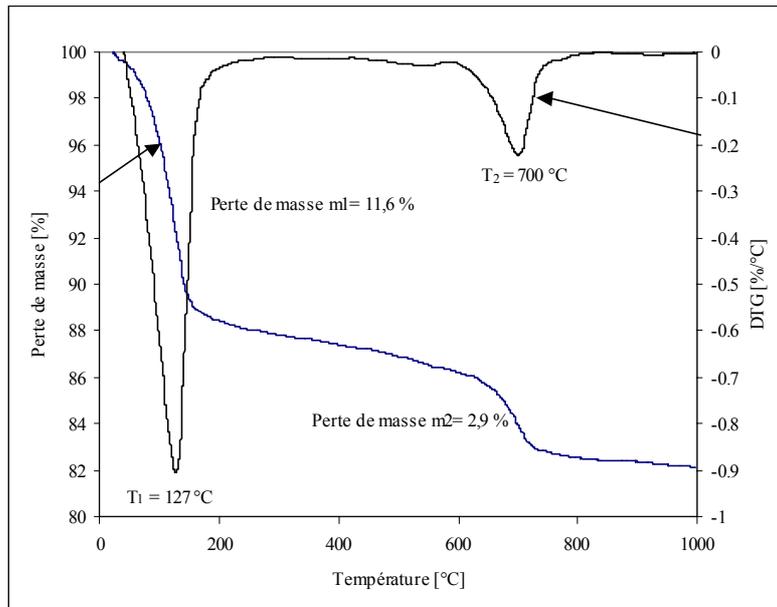


Figure IV.7 : Analyse thermogravimétrique de la MtW brute

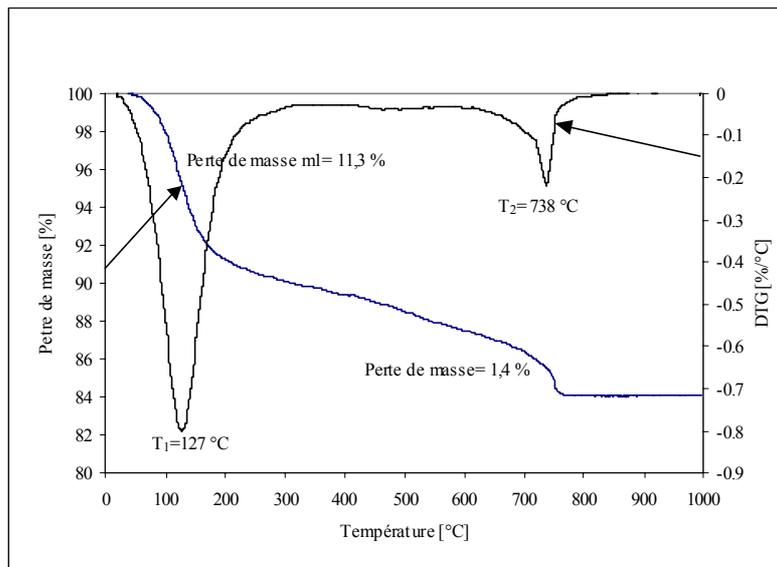


Figure IV.8 : Analyse thermogravimétrique de la Laponite pure

IV.1F Caractérisation par XPS avant traitement plasma

Les spectre XPS de la **MtW brute** et de la **Laponite** sont présentés respectivement sur les Figures IV.9 et IV.10. Les attributions sont basées sur les énergies de liaisons reportées par Briggs et al.⁷.

Les attributions des différents pics sont presque similaires pour les deux argiles, mais seul le spectre de la Laponite a été exploité.

Le pic à 976eV est attribué au sodium Na1s. Le pic à 535,3eV correspond au pic de l'oxygène O1s. Le silicium Si1s à 164,7eV est également observé. Le pic du magnésium Mg2p est obtenu à 52,6eV et celui du Li1s à 54,2eV. Il est à signaler la présence d'un pic du carbone C1s à 284,6eV due à une contamination dont il faudra tenir compte lors de l'exploitation des spectres de l'argile après traitement plasma.

Les pourcentages atomiques et massiques déterminés par XPS, de l'analyse de la composition de la surface de la Laponite, sont donnés dans le Tableau IV.1.

Les différentes liaisons chimiques existant dans la Laponite et leurs attributions impliquant les espèces O, Mg, Si, C, Na et Li sont données dans le Tableau IV.2.

IV.1G Caractérisation par MET avant traitement plasma

Les clichés de **MtW brute** et de **Laponite** qui sont prises comme argiles de référence depuis de nombreuses années au CRMD n'ont pas été refaites dans le cadre de ce travail. Sur le cliché de microscopie de la Figure IV.11, la MtW brute se présente comme un ensemble de rubans souples d'environ 1 μm de longueur et dont le feuillet a une épaisseur égale à environ 10Å. Les particules sont formées d'empilement d'une dizaine de feuillets en moyenne. Le cliché de microscopie de la Figure IV.12 de la Laponite se présente comme un ensemble de particules isolées en forme de plaquettes minces et présentant une extension latérale comprise entre 200 et 300Å pour une épaisseur d'environ 10Å.

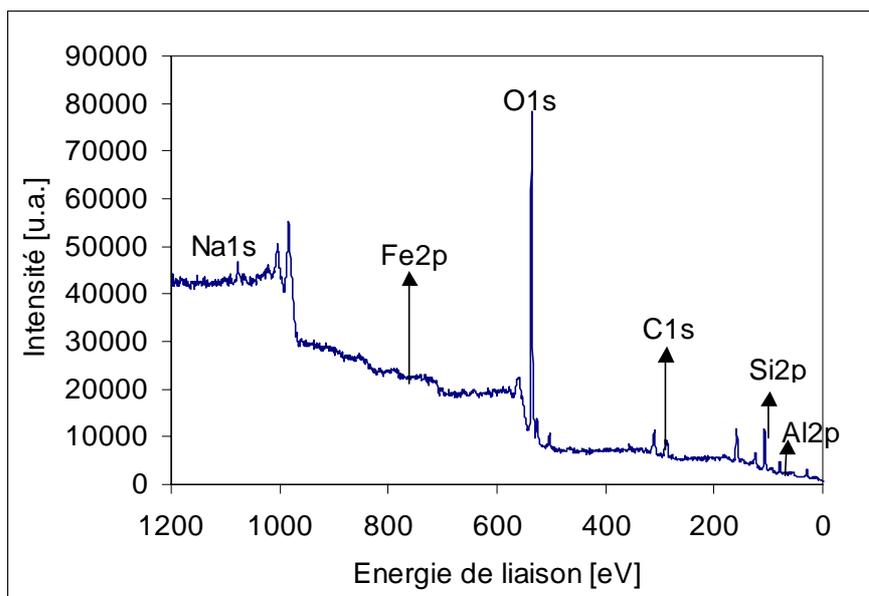


Figure IV.9 : Spectre large d’XPS de la MtW brute

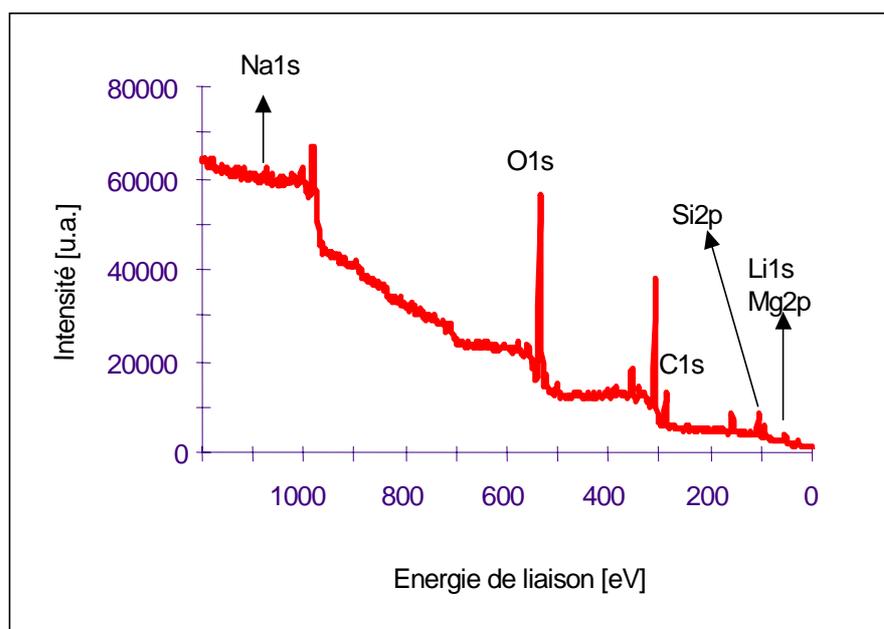


Figure IV.10 : Spectre large d’XPS de la Laponite

Concentration atomique (%)						Concentration massique (%)					
Mg	O	Si	Na	C	Li	Mg	O	Si	Na	C	Li
14,5	44,8	14,9	3,7	19,2	2,9	20,2	36,3	24,2	4,7	13,4	1,2

Tableau IV.1 : Analyse chimique de la Laponite

Espèces chimiques	Energie de liaison (eV)	Attribution liaisons chimiques
Mg2p	52,6	<u>Mg</u> O
Li1s	54,7	<u>Li</u> O
Si2p	103,8	<u>Si</u> O
C1s	284,6	<u>CC</u> et/ou <u>CH</u>
	286,2	<u>COH</u>
	287,7	<u>C=O</u>
O1s	529,2	Mg <u>O</u>
	531,6	C= <u>O</u>
	533,1	Si <u>O</u>
Na1s	1070,7	-

Tableau IV.2: Attribution des pics en XPS pour la Laponite



Figure IV.11 :Cliché de MET de la MtW brute

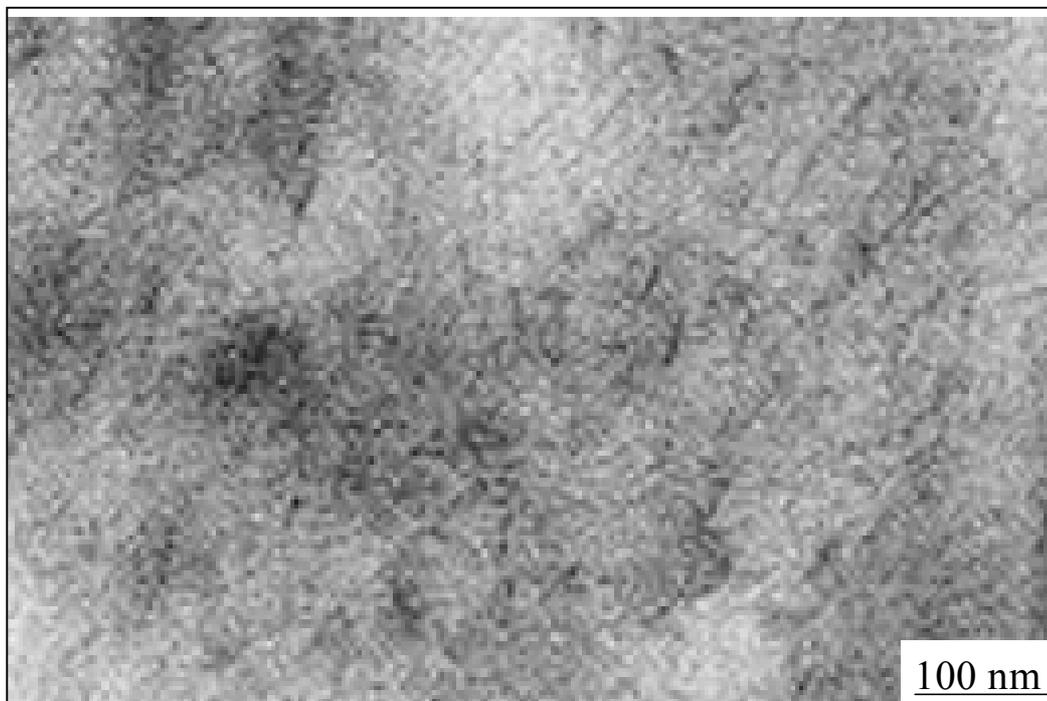


Figure IV.12 :Cliché de MET de la Laponite

IV.1H Caractérisation par mesure du potentiel zéta (ζ) avant traitement plasma

Le potentiel zéta est déterminé pour deux Mt provenant de gisements différents (du Wyoming et du Maroc) pour différentes conditions de pH et de concentration en électrolyte. La mobilité électrophorétique mesurée, est ensuite convertie en potentiel zéta, par l'utilisation de l'équation de Smoluchowski. Le potentiel zéta de la Laponite n'a pas pu être déterminé, car ces particules argileuses sont de taille trop petite, rendant les mesures de mobilité indétectables par l'appareil utilisé.

Cependant, le comportement des argiles est plus compliqué que la plupart d'autres espèces à cause de leur forte anisotropie, de la distribution de charges à leur surface, de la nature du cation échangeable ainsi que du mode d'association des particules, rendant difficile l'interprétation de ces résultats.

Effet du pH et de la concentration en électrolyte sur le potentiel zéta

L'effet du pH sur le potentiel zéta de la MtW purifiée et de la Mt purifiée du Maroc pour une concentration en NaCl de 10^{-2} M est présenté respectivement sur les Figures IV.13 et IV.14.

Pour cette concentration, le pH semble avoir un faible effet sur le potentiel zéta de la MtW. Aux pH extrêmes de 3 et de 11,8, les valeurs obtenues sont respectivement plus élevée et plus faible que la moyenne constante intermédiaire d'environ -22,5mV. Cette faible variation a aussi été constaté par Vane et al.⁸ qui ont montré que le potentiel d'une suspension de bentonite purifiée sodique dans un électrolyte (KCl) à 10^{-2} M, varie faiblement entre -31mV et -36mV sur une échelle de pH de 2 à 10. Thomas et al.⁹ ont également montré que la mobilité électrophorétique de la MtW purifiée, dans l'électrolyte NaClO₄ est quasi constante sur une échelle de pH allant de 2 à 12. Selon ces auteurs, le rapport bords / faces de cette argile, proche de 0,45, devient prédominant (forte agrégation des particules en force ionique élevée) et conduit à une valeur de la mobilité élevée correspondant à la charge négative de ces bords.

Pour la Mt du Maroc, le potentiel zéta est par contre faiblement influencé par la variation de pH. En effet, en augmentant le pH, le potentiel devient légèrement plus négatif et varie en moyenne entre -20,8 et -24,3mV sur une échelle de pH allant de 4 à 11.

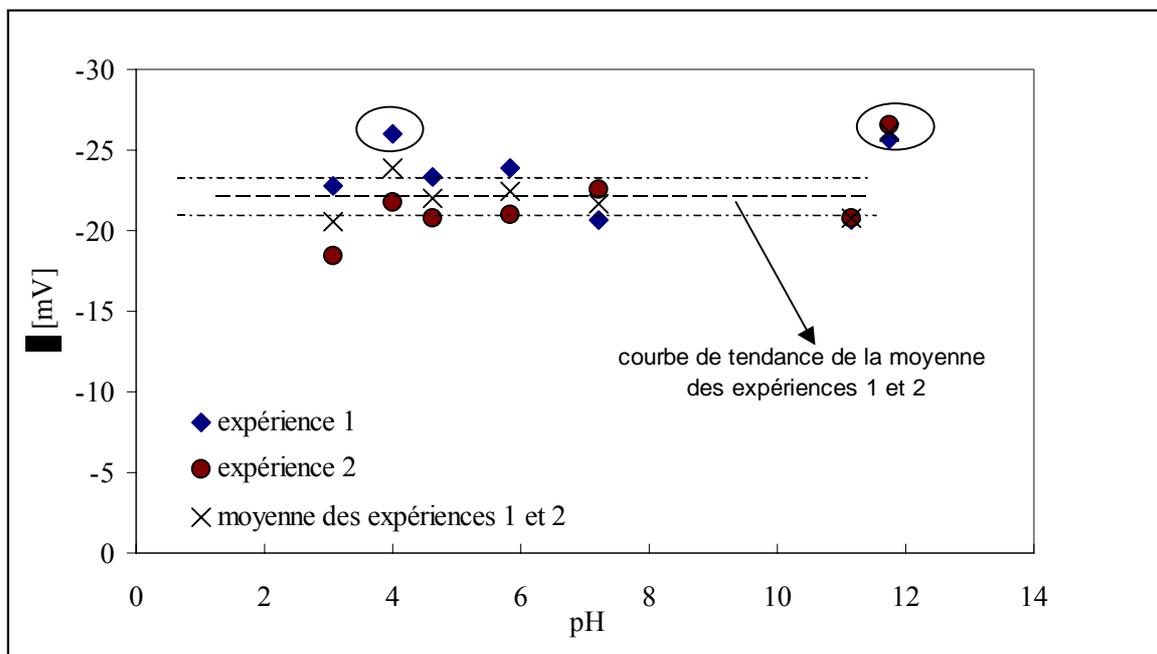


Figure IV.13 : Variation du potentiel zéta de la MtW purifiée en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-2}\text{M}$

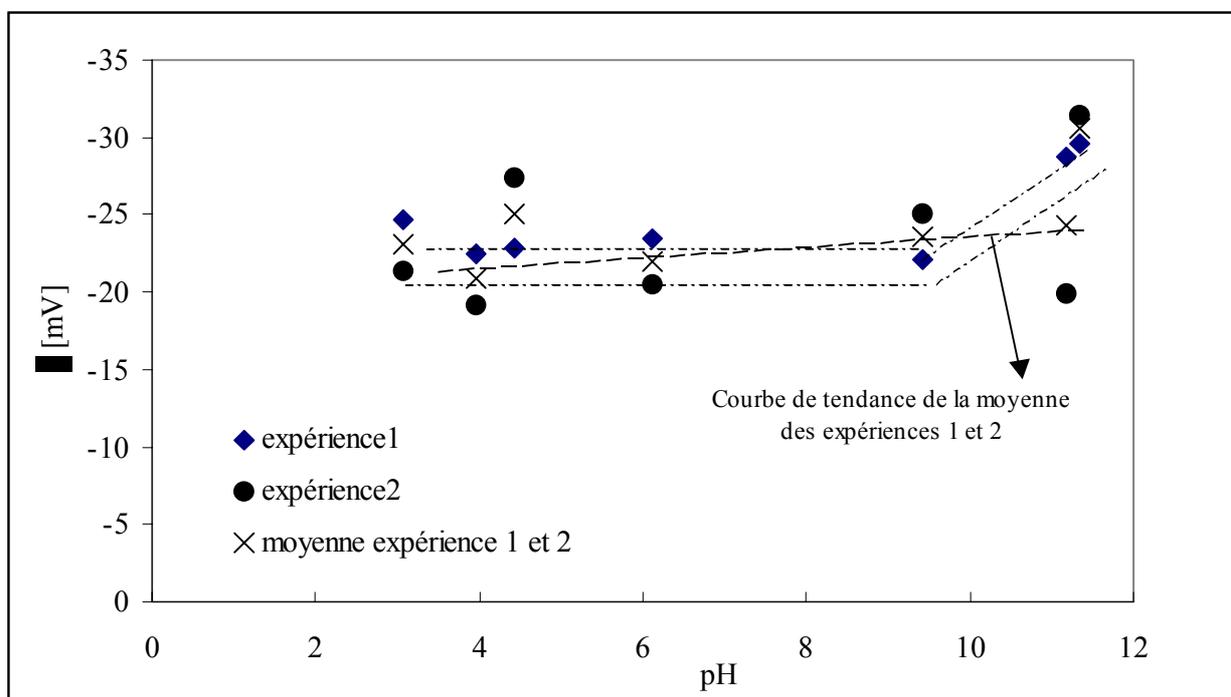


Figure IV.14 : Variation du potentiel zéta de la Mt purifiée du Maroc en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-2}\text{M}$

Les Figures IV.15 et IV.16 montrent la variation du potentiel zéta avec le pH des suspensions argileuses des MtW et du Maroc toutes deux purifiées pour une concentration NaCl de 10^{-3} M.

Le potentiel zéta de la MtW croît négativement de façon monotone quand le pH augmente de 3 à 8. Quand le pH devient plus basique, le potentiel reste constant ou augmente faiblement. Il varie entre -33 mV et $-27,6$ mV.

Delgado et al.¹⁰ ont trouvé également ce même type de variation pour une Mt d'Espagne. Selon ces auteurs, ce comportement reflète la coexistence des deux charges sur la particule de la Mt. Par ailleurs, ils suggèrent que l'accroissement du potentiel zéta serait probablement dû aux interactions entre OH^- de la solution et les bords de la particule argileuse.

Pour cette même concentration en électrolyte, le potentiel zéta de la Mt du Maroc reste constant jusqu'à un pH de 7 puis en augmentant le pH, le potentiel zéta devient de plus en plus négatif et varie entre -24 mV et -29 mV.

L'évolution du potentiel zéta avec le pH pour les deux Mt purifiées dispersées dans une solution NaCl de concentration de 10^{-4} M, est présentée sur les Figures IV.17 et IV.18.

Pour une faible concentration en électrolyte, contrairement à ce qui est obtenu à force ionique élevée, les deux Mt n'ont pas le même comportement.

Le potentiel zéta de la MtW croît négativement de façon monotone quand le pH augmente de 3 à 8. Il varie entre $-21,4$ mV et -30 mV. Pour les pH plus basiques, les résultats expérimentaux ne permettent pas de choisir entre un comportement constant ou une décroissance sur une échelle de pH variant entre 8 et 10.

La Mt du Maroc a un potentiel zéta qui est quasi constant sur toute l'échelle de pH.

Pour apprécier l'influence de la concentration en électrolyte (10^{-2} M, 10^{-3} M et 10^{-4} M), sont présentées sur les Figures IV.19a et IV.19b respectivement les variations du potentiel zéta en fonction du pH de la MtW et de la Mt du Maroc purifiées.

Le potentiel zéta de la MtW et de la Mt du Maroc pour une concentration en NaCl de 10^{-2} M est beaucoup moins négatif que le potentiel zéta obtenu pour les concentrations en électrolyte moins élevées à 10^{-3} M et 10^{-4} M. En moyenne, la négativité du potentiel zéta de la MtW varie dans cet ordre

$[\text{NaCl}:10^{-2}\text{M}] < [\text{NaCl}:10^{-3}\text{M}] < [\text{NaCl}:10^{-4}\text{M}]$.

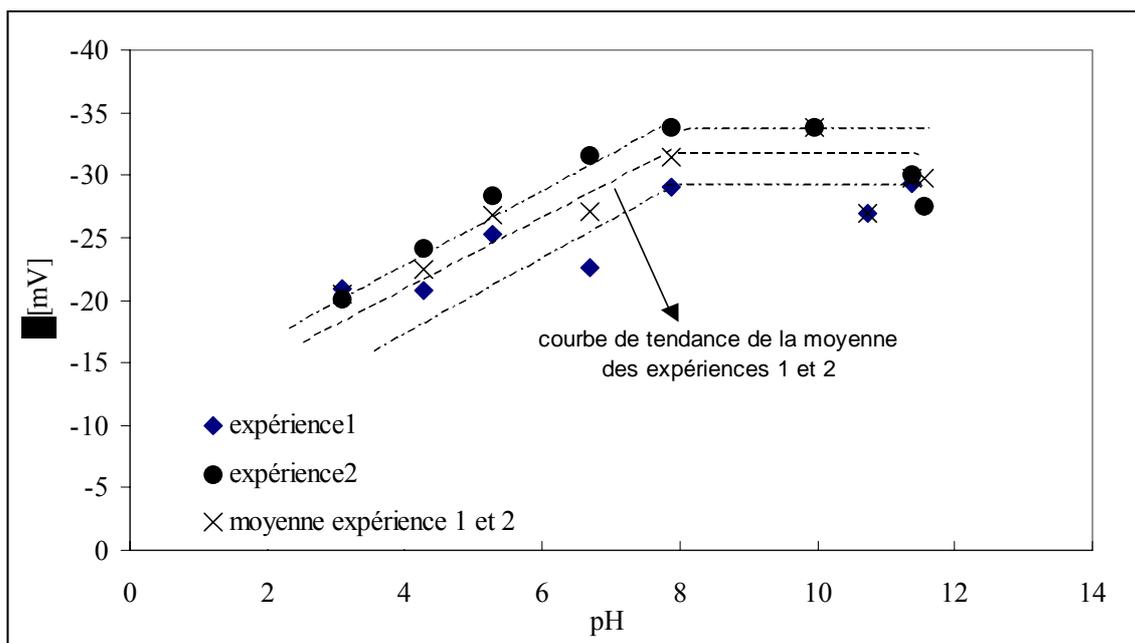


Figure IV.15 : Variation du potentiel zéta de la MtW purifiée en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-3}\text{M}$

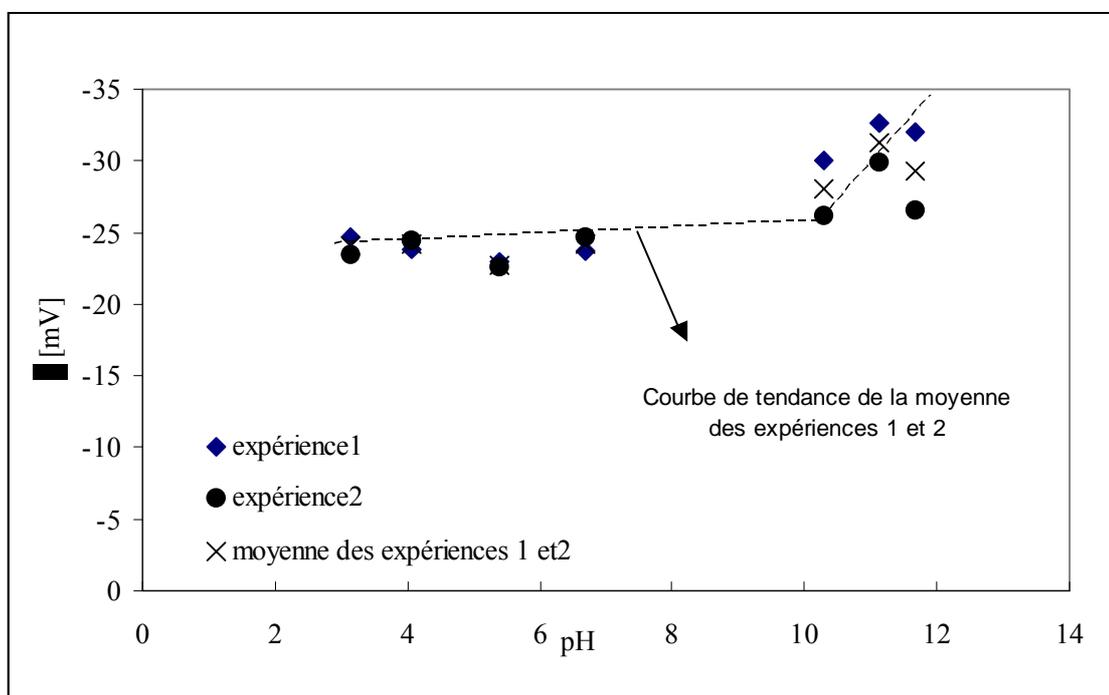


Figure IV.16 : Variation du potentiel zéta de la Mt purifiée du Maroc en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-3}\text{M}$

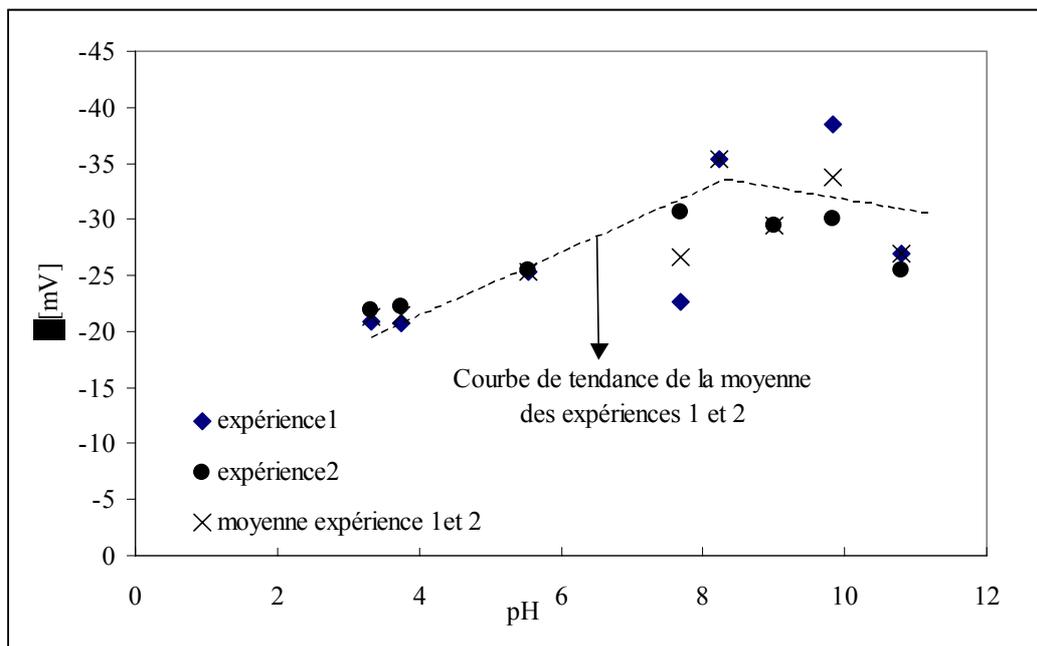


Figure IV.17 : Variation du potentiel zéta de la MtW purifiée en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-4}\text{M}$

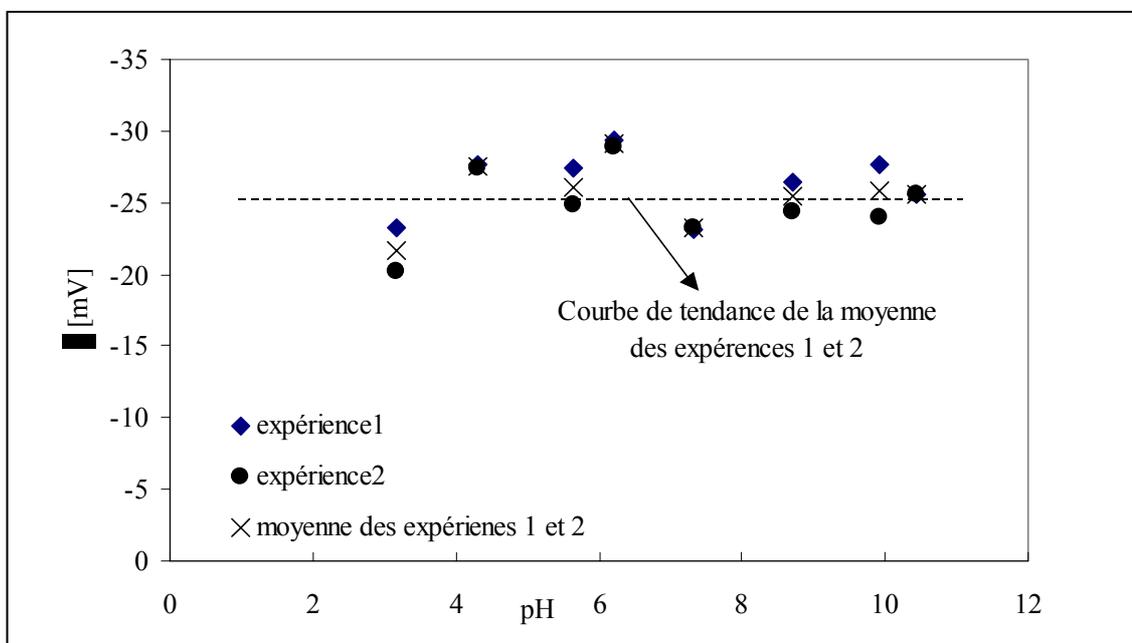


Figure IV.18 : Variation du potentiel zéta de la Mt du Maroc purifiée en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 10^{-4}\text{M}$

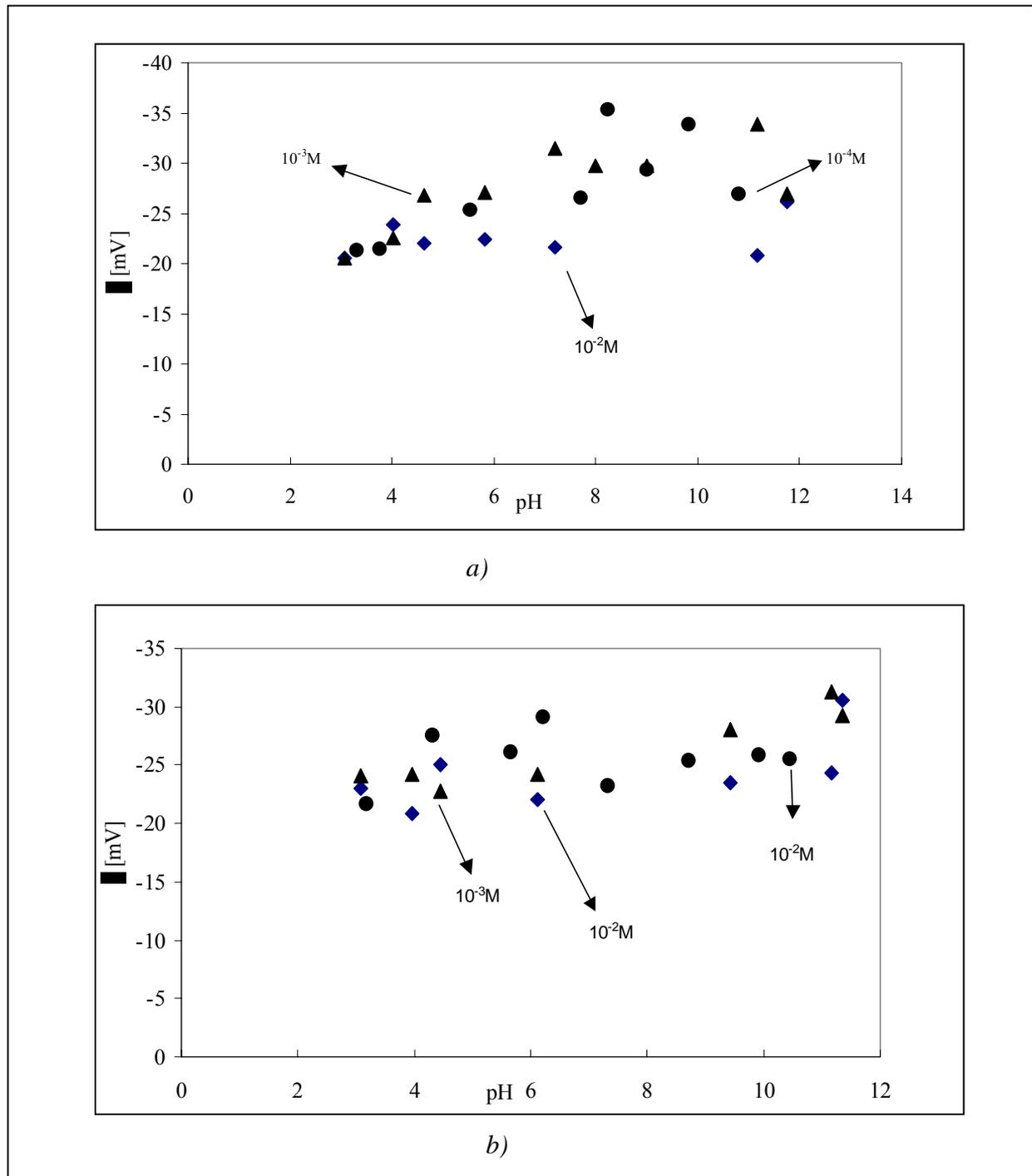


Figure IV.19 : Variation du potentiel des montmorillonites purifiées en fonction du pH à différentes concentrations en [NaCl]

a) de MtW

b) du Mt du Maroc

Pour les deux Mt, nos résultats suggèrent, que le potentiel zéta devient de plus en plus négatif quand la concentration en électrolyte, par conséquent la force ionique, diminue. Ce résultat a été trouvé pour une Mt de Croatie¹¹, bien que généralement le potentiel zéta varie peu avec la force ionique^{8,9,12}.

D'après nos résultats, lorsque la concentration en électrolyte est importante (10^{-2} M), l'effet attractif des particules argileuses est augmenté et l'agrégation des particules favorisée. L'effet d'écrantage des ions de l'électrolyte vis-à-vis des particules d'argile devient plus important. Cet effet diminuerait ainsi le nombre de faces augmentant le nombre de bords de l'argile exposée à la solution d'électrolyte. Ceci explique que le potentiel zéta soit plus élevé donc moins négatif (plus faible en valeur absolue) que celles trouvées pour des concentrations en électrolyte plus faibles (10^{-3} M et 10^{-4} M). La quasi constante variation du potentiel zéta de la MtW (à 10^{-2} M) avec le pH reste cependant inexplicée.

IV.2 Caractérisations physico-chimiques des smectites traitées plasma

IV.2A Influence de l'agitation mécanique lors du traitement plasma acétylène et acétylène/hélium

La MtW brute et la Laponite sont traitées avec un plasma d'acétylène dans les conditions opératoires (puissance, débit et temps de traitement) pour lesquelles l'hydrophobicité des plaques de silicium est maximum: P=20W, Q=30ccm et t= 1 minute. Le choix de traiter ces argiles par plasma d'acétylène/hélium (P=20W, Qac/He=25/5sccm et t=1 minute) est basé sur les résultats du chapitre III montrant que le bombardement de l'acétylène par l'hélium permet d'augmenter le nombre de fonctions alkyle déposées sur une surface de silicium. Un nouveau paramètre correspondant à l'agitation mécanique des poudres dite fréquence de vibration «f» est étudié. Cette fréquence varie entre 50 et 200 (en unités arbitraires).

a. Caractérisation par spectroscopies IR et Raman après traitement plasma

Les spectres IR de la **MtW** traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium sont présentés respectivement aux Figures IV.20a et IV.20b. Quel que soit le gaz plasmagène, le traitement plasma a un effet sur l'intensité de tous les pics de la MtW. L'intensité de ces pics diminue après traitement et ce quelle soit la fréquence de vibration.

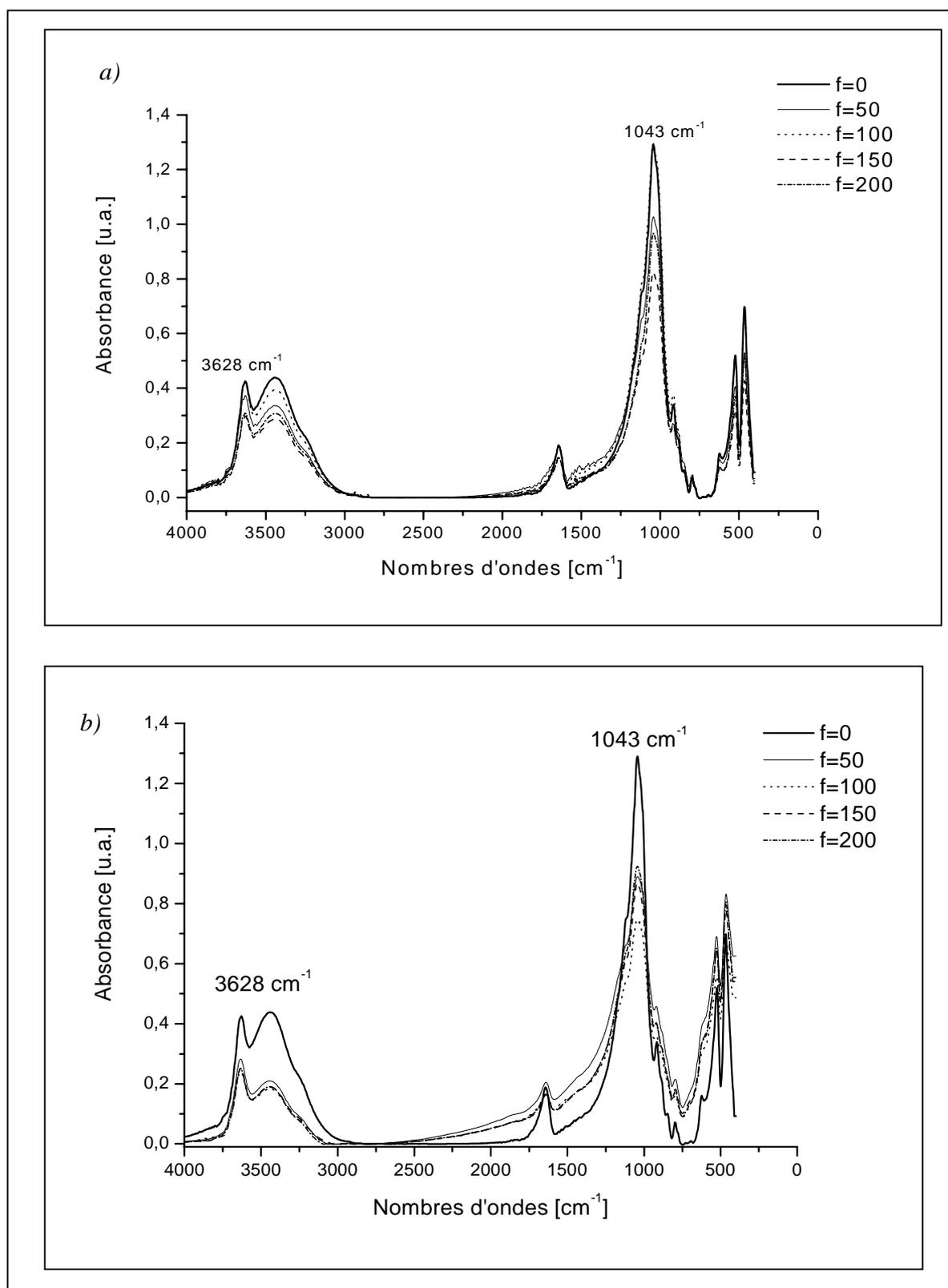


Figure IV.20 : Spectres IR de MtW brute traitée par plasma (P=20W et t=1min)

a) d'acétylène (Q=30sccm) et b) d'acétylène/hélium (Qac/He=25/5sccm)

f=0 correspond à l'argile brute

A partir de ces observations, nous mettons en évidence deux faits : la modification de l'environnement des sites tétraédriques de l'argile puisque l'intensité du pic SiO (à 1043cm^{-1}) varie¹³ et la déshydroxylation de cette argile, l'intensité des groupements hydroxyles structuraux à 3628cm^{-1} diminuant.

Les traitements plasma acétylène (Figure IV.21a) et acétylène/hélium (Figure IV.21b) permettent le greffage de fonctions alkyle avec la présence d'un épaulement à 2963cm^{-1} spécifique aux groupements CH_3 et de deux pics à 2925cm^{-1} et à 2854cm^{-1} , caractérisant respectivement l'élongation asymétrique et symétrique des groupements CH_2 . Ces pics de faible absorbance semblent aussi dépendre de l'agitation mécanique. En déterminant l'aire de ces fonctions supposée proportionnelle à la densité des fonctions alkyle (Figure IV.22), nous constatons que quelle que soit la fréquence de vibration, la formation de ces groupements est défavorisée avec un plasma d'acétylène/hélium. Le traitement par plasma d'acétylène de la MtW permet un greffage maximum de fonctions alkyle, à une fréquence $f=100$. La densité des CH_2 et CH_3 est multipliée par 8 par rapport au taux initial de contamination de la MtW non traitée. Au-delà, la densité de ces fonctions diminue dû probablement aux forces de frottement que subit l'argile lors de l'agitation mécanique.

Les spectres IR de la **Laponite** traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium à différentes fréquences de vibration sont présentés respectivement aux Figures IV.23a et IV.23b. Ces traitements ont un effet identique à celui de la MtW sur la structure de la Laponite. Les intensités du pic SiO de la Laponite (à 1011cm^{-1}) et du pic des groupements hydroxyle structuraux Mg_3OH (à 455cm^{-1}) évoluent d'une manière aléatoire avec la fréquence de vibration. Des groupements méthyle et éthyle entre 2990 et 2820cm^{-1} sont également présents pour les Laponites traitées avec chacun des gaz plasmagènes. Le nombre de ces fonctions alkyle dépend de la fréquence de vibration et également de la nature du gaz plasmagène de traitement. Pour des fréquences comprises entre 50 et 100, l'aire des fonctions alkyle augmente faiblement avec la fréquence et est indépendante du gaz (Figure IV.24). Pour des fréquences supérieures, ces groupements sont favorisés avec un plasma d'acétylène/hélium. Pour $f=150$, leur nombre est maximum et est multiplié par 3 par rapport à la MtW initiale.

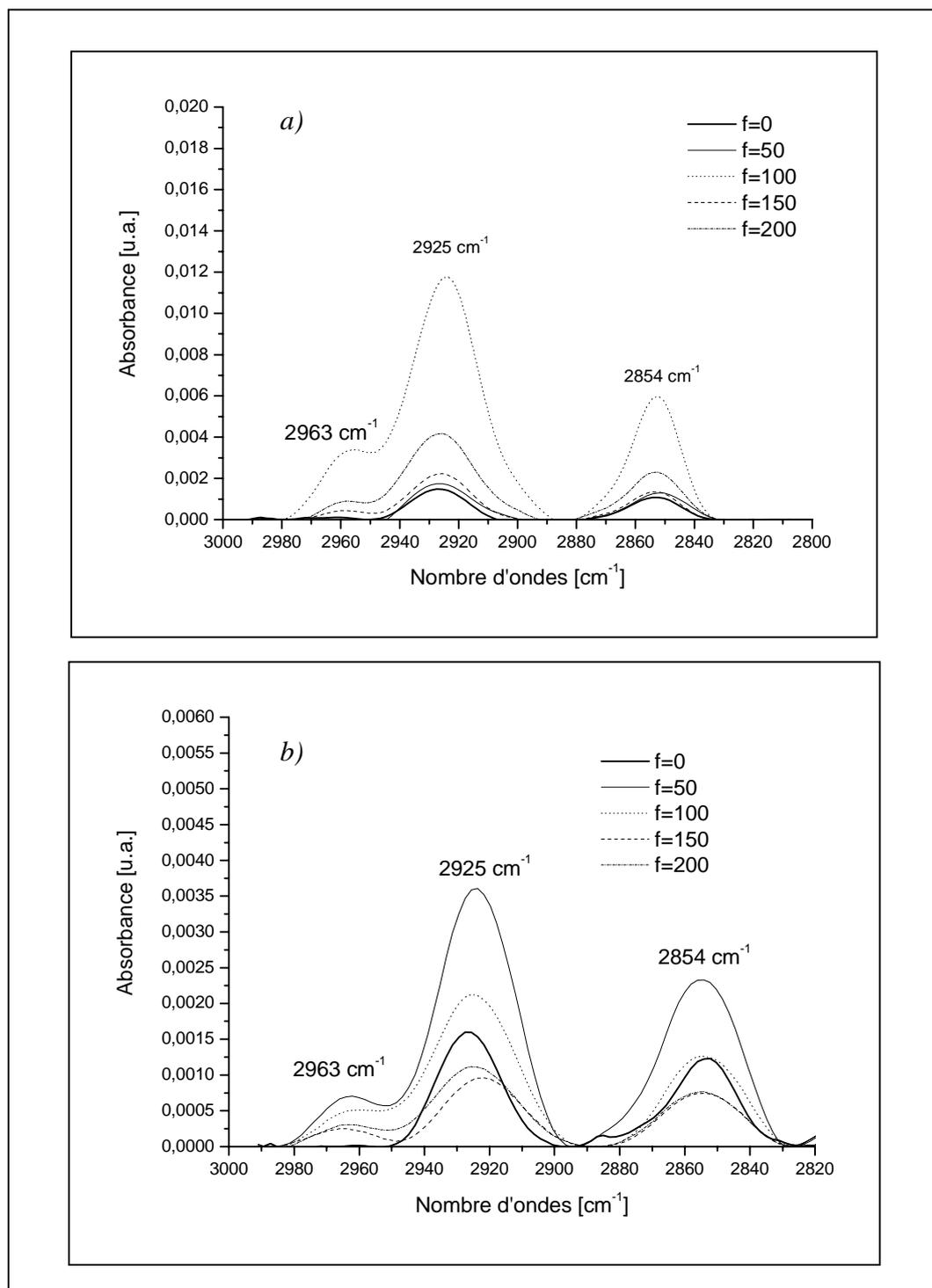


Figure IV.21 : Spectres IR (entre 3000cm⁻¹ et 2820cm⁻¹) de la MtW brute traitée par plasma

(P=20W et t=1min)

a) d'acétylène (Q=30sccm)

b) d'acétylène/hélium (Qac/He=25/5sccm)

f=0 correspond à l'argile brute

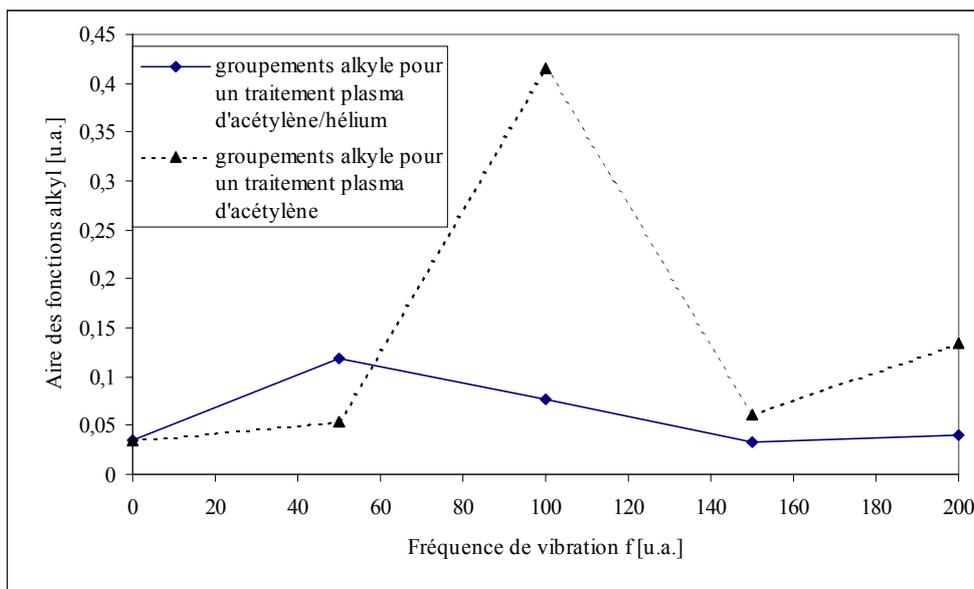


Figure IV.22 : Variation de l'aire des groupements alkyle en fonction de f pour la MtW traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium (P=20W et t=1min) f=0 correspond à l'argile brute

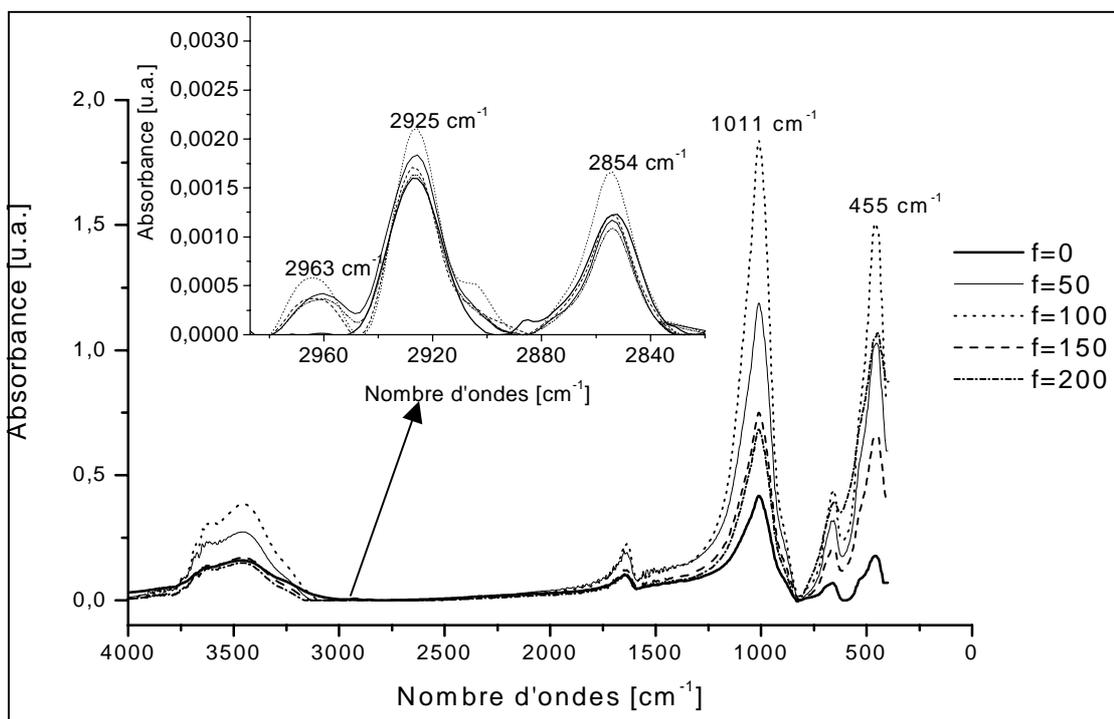


Figure IV.23a : Spectres IR de la Laponite traitée par plasma d'acétylène (P=20W, t=1min et Q=30sccm) f=0 correspond à l'argile brute

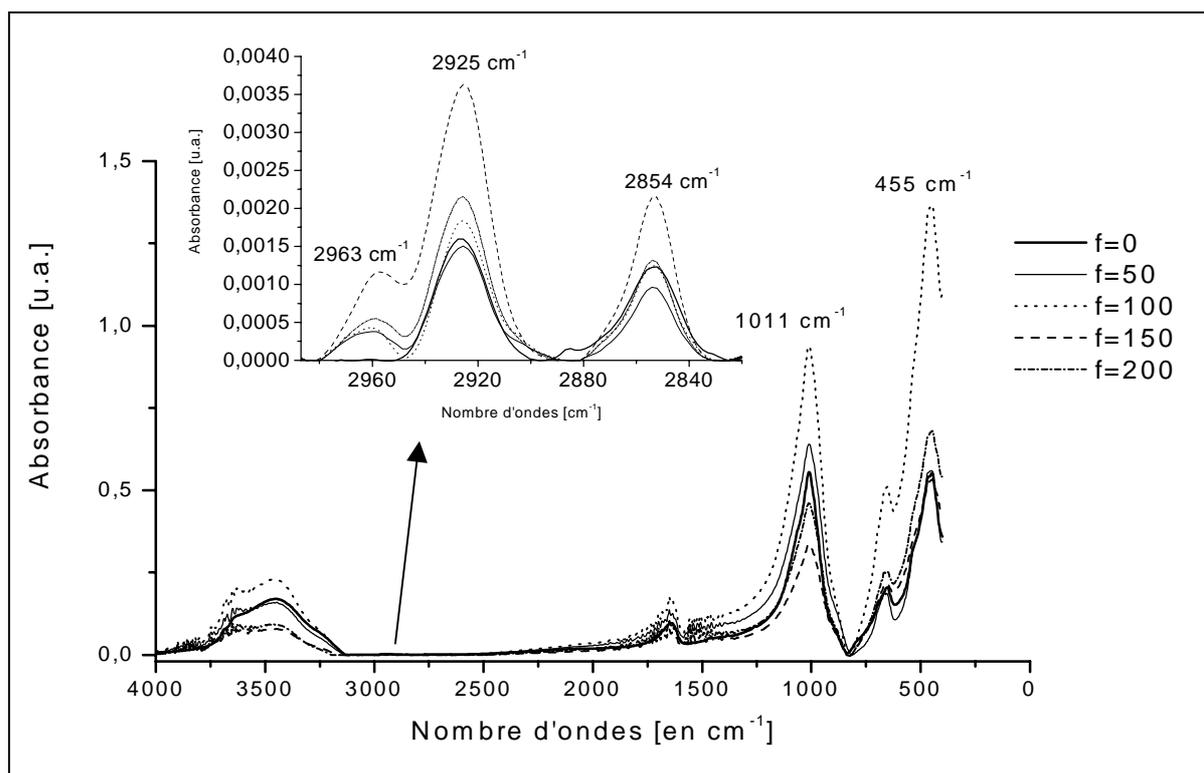


Figure IV.23b : Spectres IR de la Laponite traitée par plasma d'acétylène/hélium
 (P=20W, t=1min et Qac/He=25/5sccm)
 f=0 correspond à l'argile brute

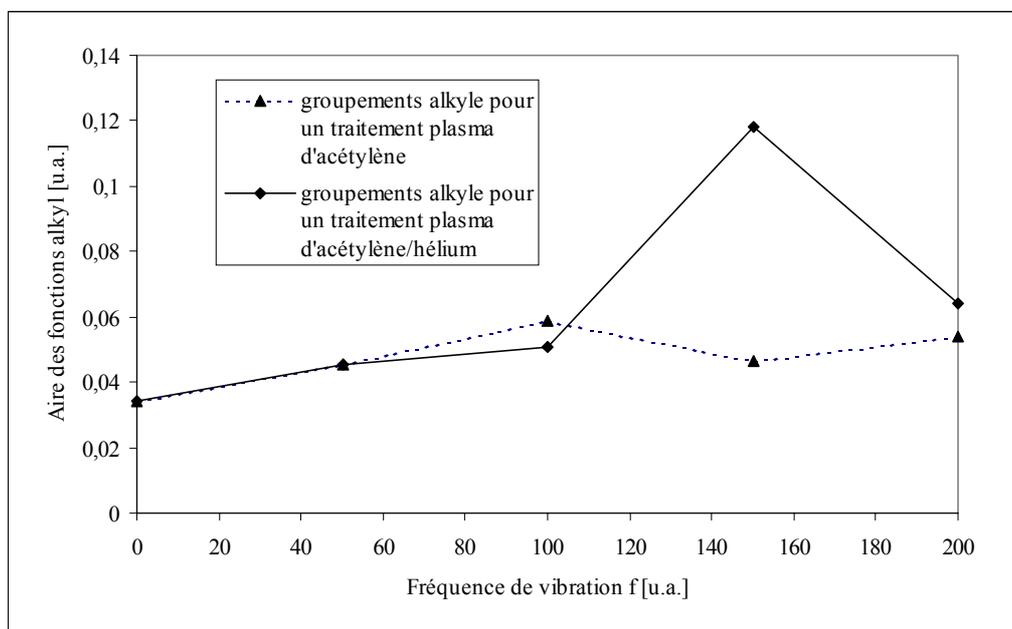


Figure IV.24 : Variation de l'aire des groupements alkyle en fonction de f
 pour la Laponite traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium
 f=0 correspond à l'argile brute

Ces résultats montrent qu'à de faibles fréquences d'agitation, le taux de recouvrement est faible. En augmentant l'agitation mécanique, ce taux de recouvrement augmente ou probablement c'est l'épaisseur de la couche déposée qui augmente. Cependant, pour une agitation mécanique trop intense, les forces de frottement induites par cette agitation limitent le dépôt sur la Laponite.

Le spectre Raman de la Laponite traitée par plasma froid d'acétylène pour une fréquence de vibration de 150 (Figure IV.25) confirme que le plasma a un effet sur les sites tétraédriques SiO_4 de l'argile. Ces modes de vibration de SiO_4 sont modifiés après traitement. Ainsi, le pic à 689cm^{-1} est déplacé de 8cm^{-1} vers les petits nombres d'ondes, et les pics à 1030cm^{-1} , 332 et 731cm^{-1} disparaissent. La disparition du pic à 1030cm^{-1} est dû probablement au bombardement de la surface par les électrons et les autres espèces formés dans la phase plasmagène, qui induisent la rupture de certaines liaisons SiO . Par ailleurs, le traitement semble avoir un effet sur les oxygènes (ceux adjacents aux groupements OH) puisque le pic à 285cm^{-1} est déplacé de 3cm^{-1} vers les grands nombres d'ondes. Les sites Mg de la Laponite ne semblent pas être touchés directement par le traitement, ses deux modes de vibration à 108cm^{-1} et 185cm^{-1} restant inchangés.

Comme déjà observé par IR, le traitement plasma entraîne la formation de nouvelles liaisons telles que SiC à 230cm^{-1} , SiOC (présence de 2 pics à 427 et 466cm^{-1}) et OSiO (pic à 359cm^{-1})^{14,15}. Tous ces résultats indiquent que le greffage se fait essentiellement sur les silicium de l'argile.

b. Caractérisation par DRX après traitement plasma

Afin d'étudier l'effet de la fréquence de vibration sur la distance basale de la MtW traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium, nous présentons les spectres de DRX respectivement aux Figures IV.26a et IV.26b.

La **Mt traitée** par un plasma d'acétylène ou d'acétylène/hélium voit son pic d_{001} à $12,6\text{\AA}$ se déplacer vers les grands angles. La distance d_{001} après traitement plasma, probablement due à la perte de molécules d'eau de la couche d'hydratation du cation échangeable, décroît linéairement avec la fréquence de vibration et ce jusqu'à la fréquence de 150 (Figure IV.27). Cette diminution montre que le dépôt carboné se fait sur la surface externe de la MtW. Pour cette fréquence, la MtW a une distance de $9,9\text{\AA}$.

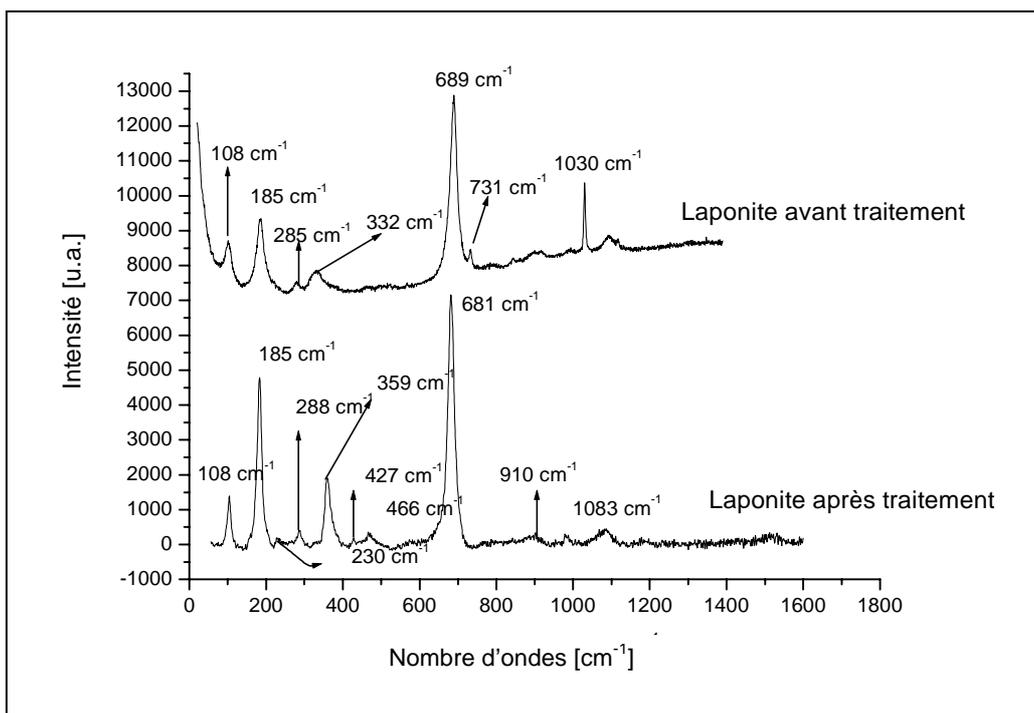


Figure IV.25 : Spectre Raman de la Laponite traitée par plasma d'acétylène
(P=20W, Q=30sccm, t=1min et f=150)

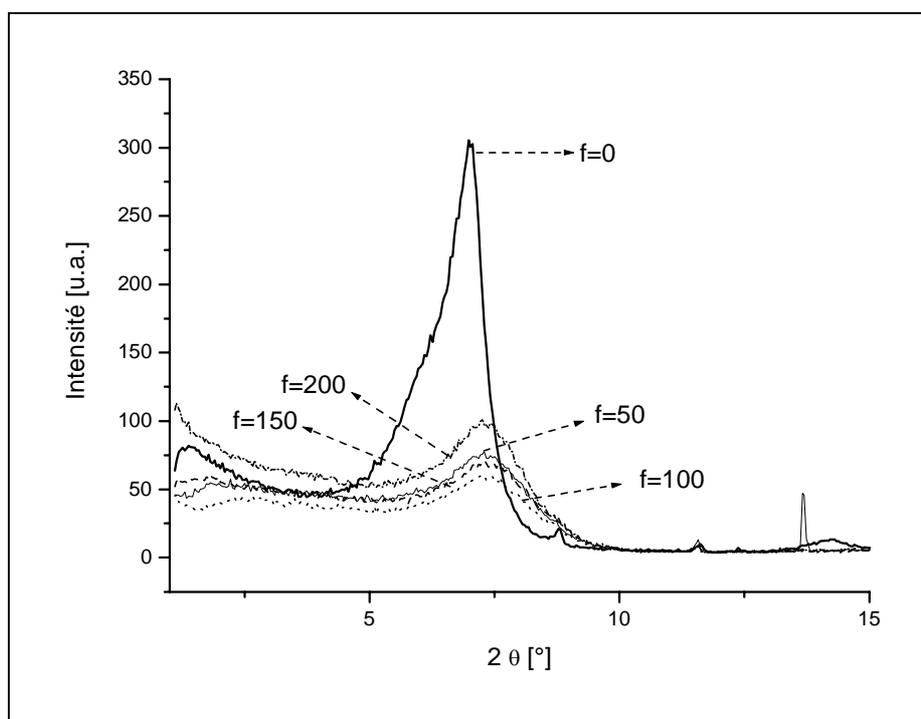


Figure IV.26a : Spectres de DRX de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène
(P=20W, t=1min et Q=30sccm)

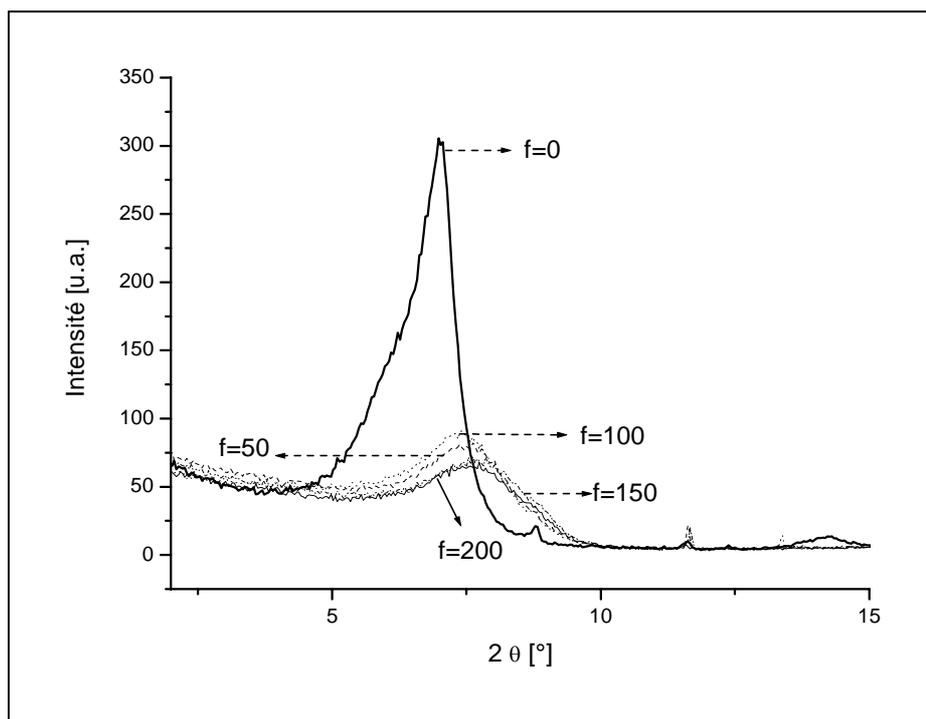


Figure IV.26b : Spectres de DRX de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène/hélium ($P=20W$, $t=1\text{ min}$ et $Q_{ac}/He=25/5\text{ sccm}$)

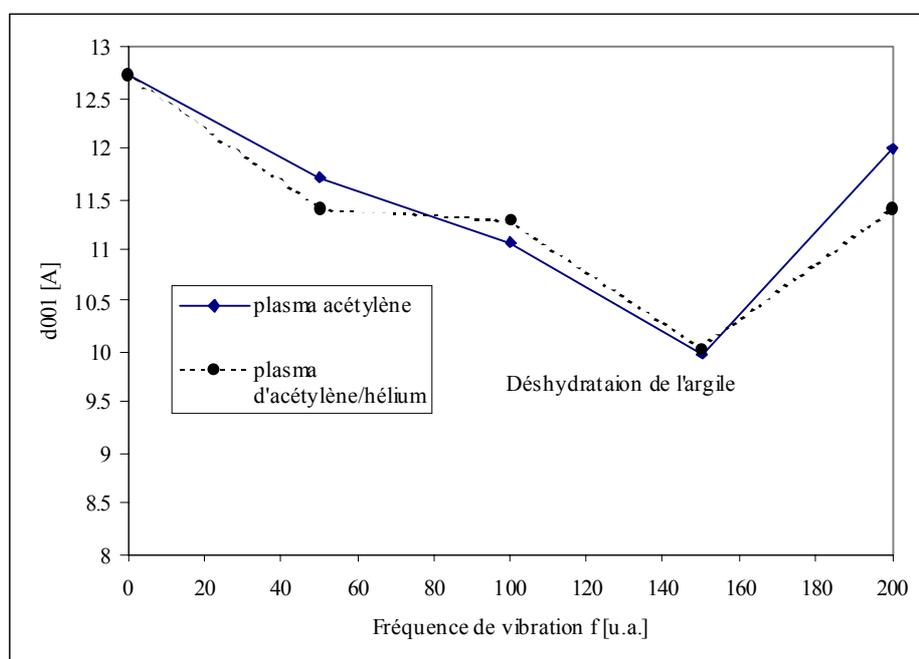


Figure IV.27 : Variation de la distance d_{001} en fonction de f pour la MtW brute traitée par plasma froid d'acétylène et d'acétylène/hélium

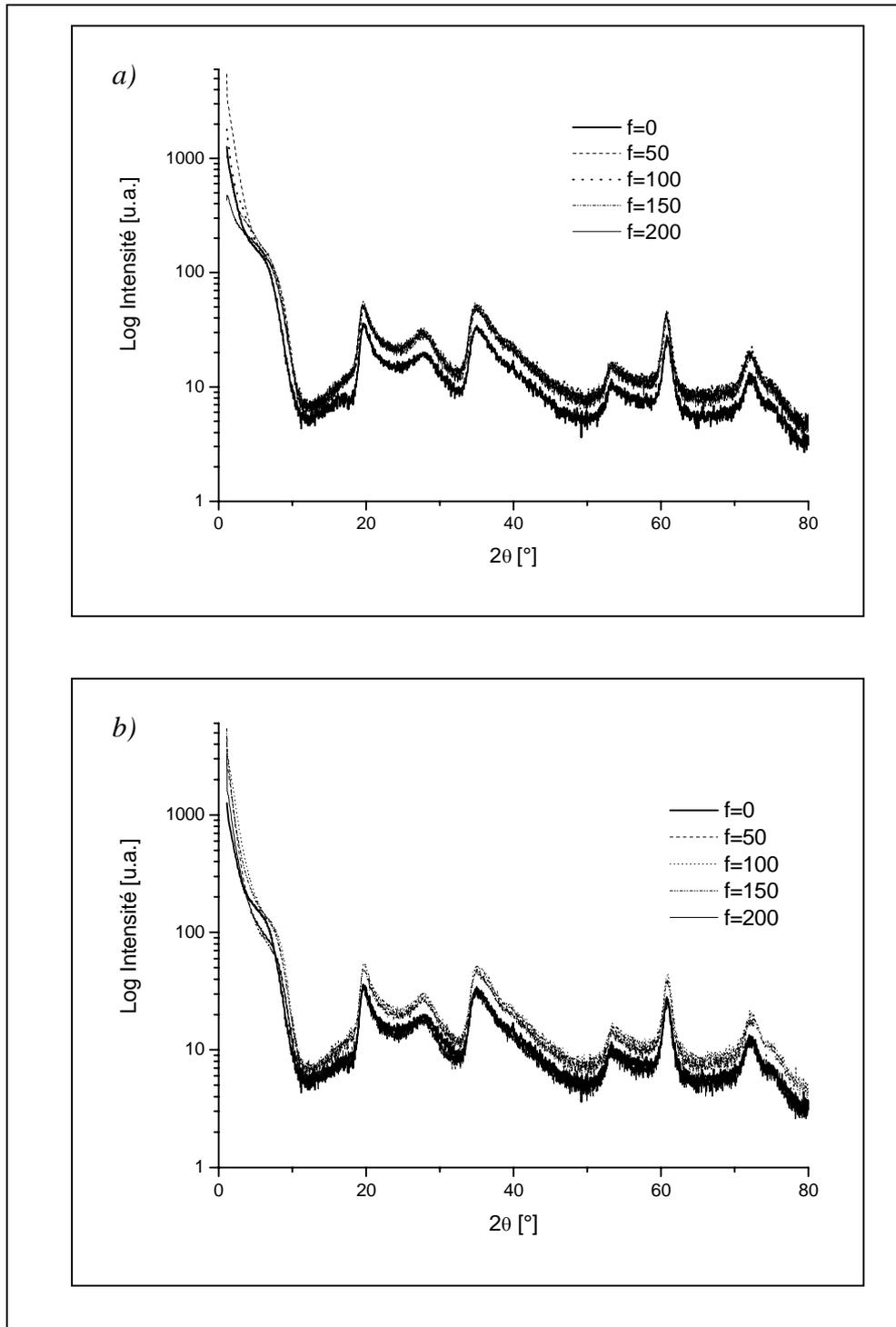


Figure IV.28 : Spectres de DRX de la Laponite traitée par plasma

($t=1$ min et $P=20$ W)

a) d'acétylène ($Q=30$ sccm)

b) d'acétylène/hélium ($Q_{ac}/He=25/5$ sccm)

Ce pic est aussi fortement modifié, avec une intensité qui diminue et une forme qui s'élargit, indiquant une diminution du domaine de cohérence. Le calcul à partir de la formule de Scherrer, montre que ce domaine, initialement constitué de 15 feuilletts pour la MtW non traitée, est pratiquement divisé par deux avec 8 feuilletts pour la Mt traitée plasma.

Les spectres de DRX de la **Laponite** traitée par plasma froid d'acétylène et d'acétylène/hélium à différentes fréquences de vibration sont présentés respectivement à la Figure IV.28a et à la Figure IV.28b.

La structure de cette argile n'est pas altérée après traitement plasma comme dans le cas de la MtW. En effet, le pic d_{001} reste inchangé quelle que soit la fréquence de vibration. L'absence d'augmentation de la distance basale, met en évidence que le dépôt des fonctions alkyle se fait sur la surface externe de la Laponite.

c. Caractérisation par XPS après traitement plasma

Le choix a été fait de travailler uniquement sur la **Laponite** pour des motifs de reproductibilité.

Les compositions chimiques de la Laponite traitée pour différentes fréquences de vibration par plasma froid d'acétylène et d'acétylène/hélium sont présentées respectivement dans les Tableaux IV.3 et IV.4.

Nous constatons que quelle que soit la proportion de gaz plasmagènes, les concentrations atomiques des atomes ont tendance à diminuer plus ou moins fortement alors que le pourcentage de carbone présent sur la Laponite augmente pour des fréquences de vibration allant jusqu'à 150.

L'augmentation de l'agitation mécanique contribue surtout à l'attaque des atomes de Mg et de Na. L'ajout de l'hélium dans l'acétylène semble accentuer la cinétique de cet effet.

L'augmentation de l'agitation (fréquence de 200) est défavorable à cet effet. La fréquence à 150 semble être la valeur à ne pas dépasser pour donner des résultats de dépôt optimum.

Fréquence de vibration f (u.a.)	Pourcentages atomiques (%)					
	Mg	Si	O	Na	C	Li
0	14,5	14,9	44,8	3,7	19,2	2,9
50	13	15,2	44,8	1,9	22,9	2,2
100	12,4	13,1	44,3	1	26	3,2
150	9,9	9,4	37,6	1,1	37,2	4,8
200	11,5	13,5	43,1	1,3	27,4	3,2

Tableau IV.3 : Compositions chimiques de la Laponite traitée par plasma froid d'acétylène
(f=0 correspond à la Laponite pure)

Fréquence de vibration f (u.a.)	Pourcentages atomiques (%)					
	Mg	Si	O	Na	C	Li
0	14,5	14,9	44,8	3,7	19,2	2,9
50	12,7	14,2	45,6	1,3	23,6	2,6
100	11,4	13,5	42,7	1,5	28,8	2,1
150	11,3	13,2	42,8	1	29,1	2,6
200	4,9	66,2	17,2	0,8	10,3	0,6

Tableau IV.4 : Compositions chimiques de la Laponite traitée par plasma d'acétylène/hélium
(f=0 correspond à la Laponite pure)

La décomposition du pic de haute résolution du C1s donne 4 types d'environnement CC et /ou CH, C=O, COH et COOH/ou R. L'évolution du pourcentage des liaisons chimiques de ces espèces en fonction de la fréquence est reportée sur la Figure IV.29. Le greffage carboné se fait essentiellement sous forme de liaisons CC et/ou CH et ce quel que soit le gaz plasmagène. La proportion en oligomères oxygénés augmente faiblement.

A partir de la décomposition du pic de haute résolution de O1s, la variation des concentrations des liaisons chimiques SiO et MgO en fonction de la fréquence de vibration et de la proportion en gaz plasmagènes (Figures IV.30a et IV.30b) permet de mieux comprendre l'influence du gaz sur la structure de l'argile.

Dès les faibles fréquences de vibration, les liaisons SiO de l'argile sont attaquées. Cette attaque demeure plus importante quand on dilue l'acétylène avec l'hélium. En effet, pour une fréquence de 100, la Laponite comporte 31,2% de liaisons SiO pour un traitement par plasma d'acétylène contre 23,5% pour un traitement d'acétylène/hélium. Ces résultats montrent que la composition de la phase plasmagène a un effet sur la structure de l'argile. La présence des espèces hélium (He^*) dans le plasma acétylène permettrait de rendre réactives, les espèces non réactives du plasma d'acétylène. Ceci est permis par le transfert de l'excès d'énergie des espèces He^* par collisions avec les autres espèces de la phase plasmagène. Le nombre d'espèces réactives augmentant, la rupture des liaisons SiO serait alors favorisée.

En revanche, l'attaque au niveau des liaisons MgO dans la couche octaédrique reste plus limitée et ce pour les deux proportions en gaz plasmagène. Le nombre de liaisons MgO de la Laponite non traitée est de 4,1%. Après le traitement plasma, cette valeur diminue faiblement et reste quasi constant quelle que soit la fréquence de vibration. Par exemple, pour la Laponite traitée avec un plasma d'acétylène pour une fréquence de 100, elle possède 3,5% de liaisons MgO.

II.1.d Caractérisation par MET après traitement plasma

Le traitement plasma acétylène de la **MtW** induit la formation de particules d'argiles constituées d'un plus grand nombre de feuillets par particule, par rapport à la MtW non traitée. Nous constatons également l'apparition de défauts ponctuels qui donnent des défauts colonnaires (Figure IV.31).

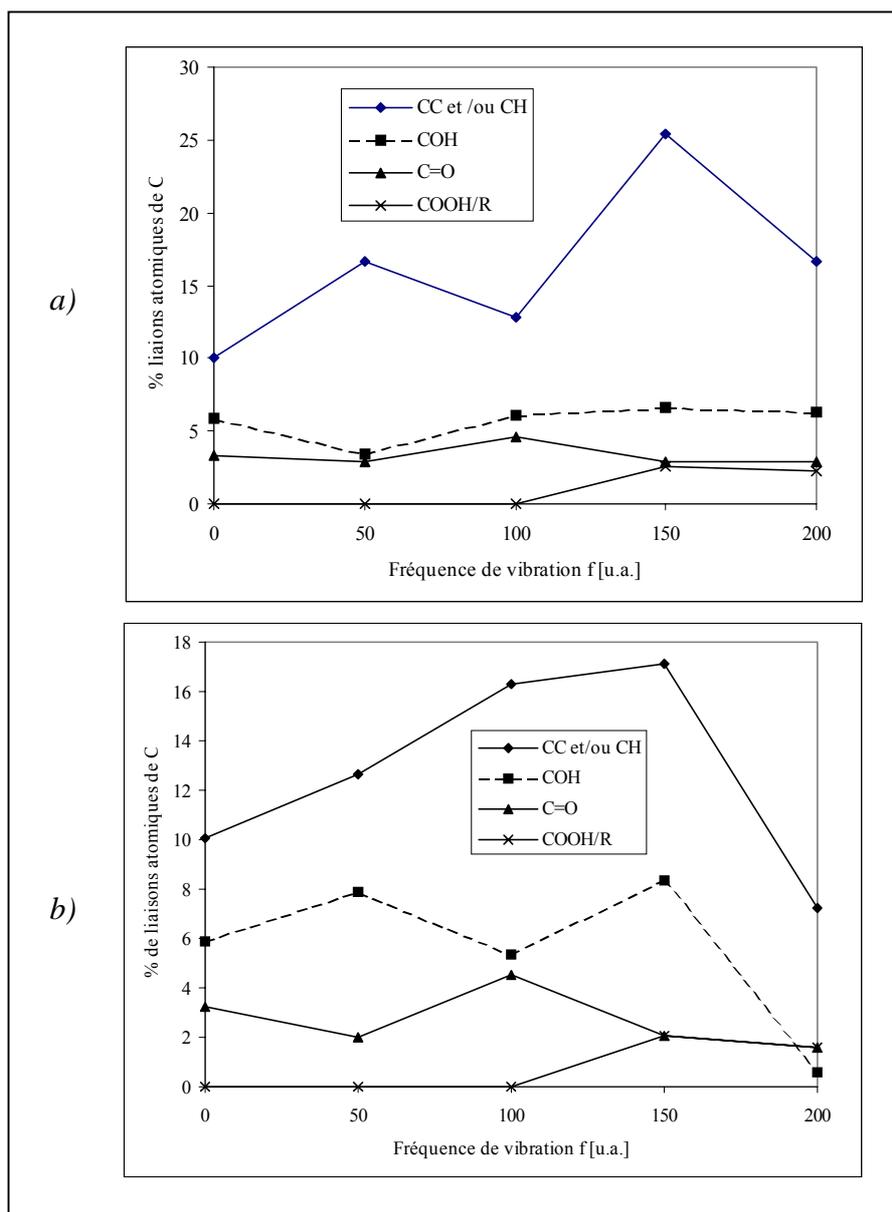


Figure IV.29 : Variation du pourcentage de liaisons chimiques de C en fonction de f pour la Laponite traitée par plasma froid (P=20W, t=1min)
 a) plasma d'acétylène (Q=30 sccm)
 b) plasma d'acétylène/hélium (Qac/he=25/5 sccm)
 f=0 correspond à l'argile témoin

Dans certaines zones, l'argile semble être perturbée probablement par la déshydroxylation, qui après traitement, met en évidence la présence de trous. Ces trous diminuent le domaine de cohérence, expliquant l'obtention d'un pic d_{001} , en DRX dont l'intensité diminue fortement.

Pour la **Laponite** traitée plasma, une modification de la structure de l'argile est mise en évidence par MET (Figure IV.32), bien que le pic d_{001} ne semble pas être modifié par DRX. Des particules constituées en moyenne de 5 feuillets sont formées. Cependant, ces empilements sont assez hétérogènes en taille.

De plus, les clichés de MET montrent clairement deux types d'association des particules, des associations bords-faces et des associations faces-faces qui donnent un aspect de grande extension du feuillet (Figure IV.33).

e. Caractérisation par ATG après traitement plasma

Afin de quantifier les masses d'eau absorbée et des groupements hydroxyle de la Mt et de la Laponite traitées par plasma, l'étude de l'effet de la fréquence de vibration sur les températures de déshydratation et de déshydroxylation de ces deux argiles a été suivie par ATG.

Les Figures IV.34a et IV.34b représentent les courbes d'ATG et de DTG de la **MtW brute** traitée par plasma d'acétylène pour différentes fréquences de vibration. Les valeurs de T1 et T2 obtenues à partir des spectres de DTG sont données dans le Tableau IV.5.

La MtW non traitée se décompose comme attendu, en deux étapes. La première perte de masse ($m_1=11,6\%$) se produit à une température de déshydratation $T_1=127^\circ\text{C}$. A $T_2=700^\circ\text{C}$, la MtW se déshydroxyle avec une perte de masse (m_2) de 2,9 %.

La perte de masse m_1 diminue avec la fréquence de vibration et varie entre 5,4% et 8,9% pour des fréquences de vibration variant entre 50 et 200 (Figure IV.35). Cette perte de masse est due à la diminution de la distance basale après traitement plasma de la MtW.

La perte de masse m_2 (Figure IV.35), quant à elle, varie faiblement entre 3,3% et 2,8% pour des fréquences variant entre 50 et 200.

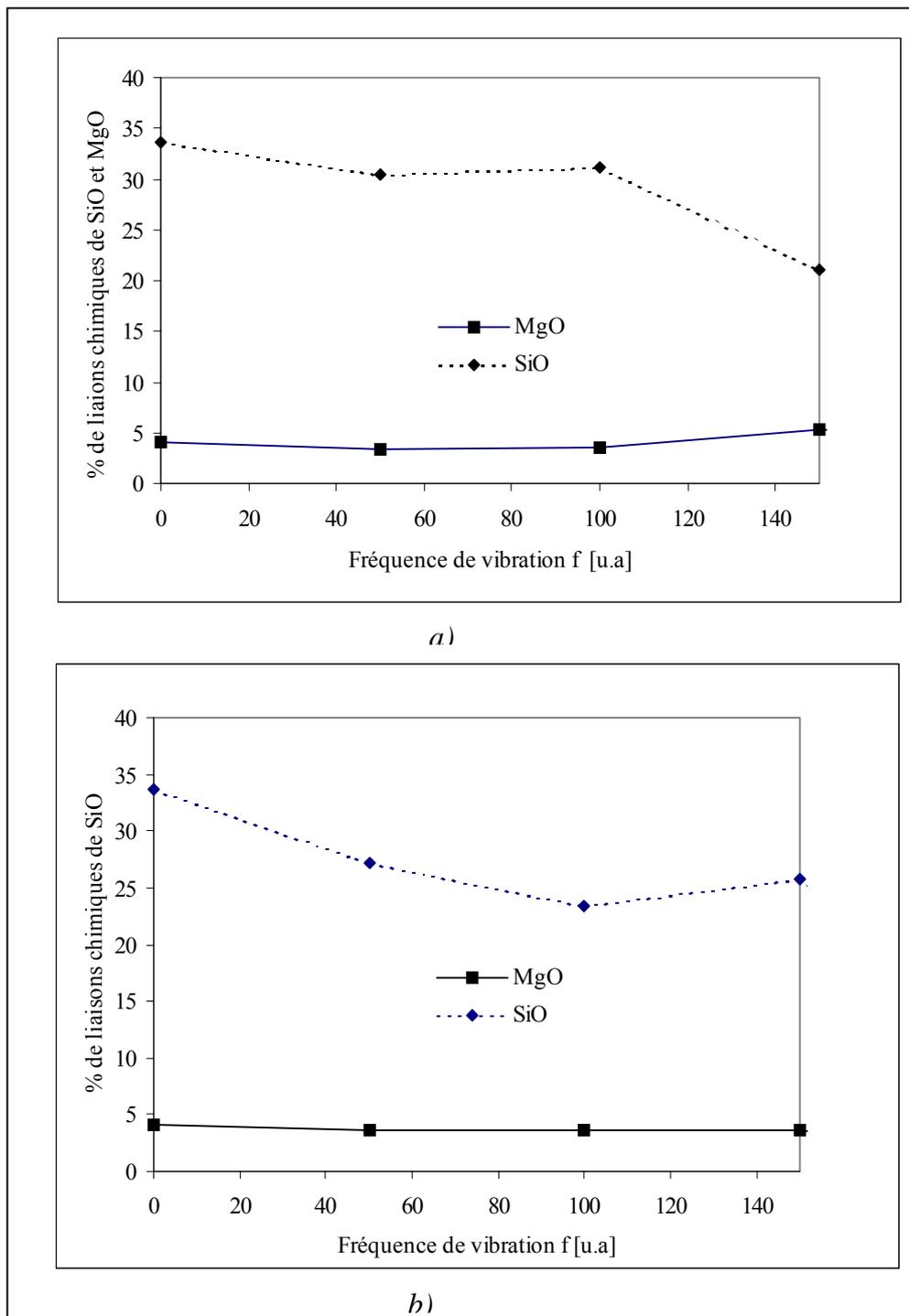


Figure IV.30 : Variation du pourcentage de liaisons chimiques de SiO et MgO en fonction de f pour la Laponite traitée par plasma (P=20W, t=1 min)
 a) plasma d'acétylène (Q=30 sccm)
 b) plasma d'acétylène/hélium (Qac/he=25/5 sccm)
 f=0 correspond à la Laponite pure

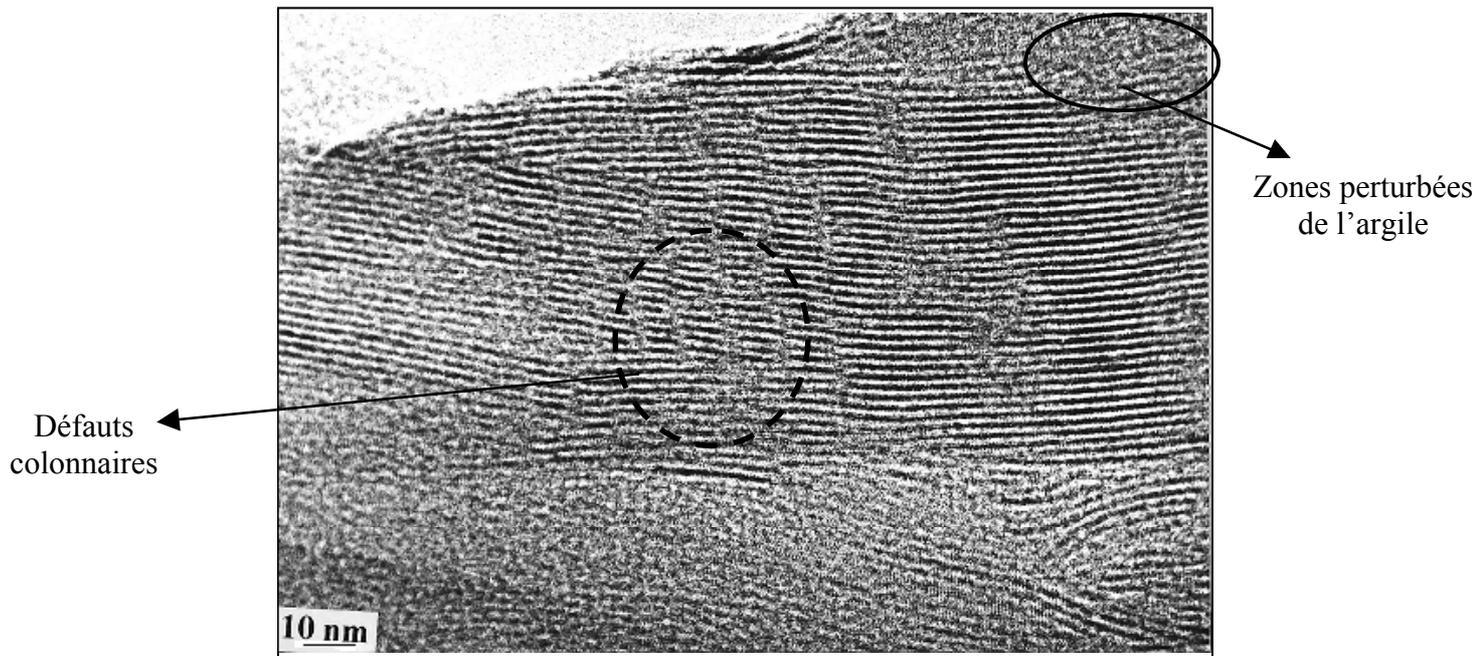


Figure IV.31 :Cliché de MET de la MtW brute traitée par plasma froid d'acétylène
(P=20W, Q=30scm, t=1min et f=150)

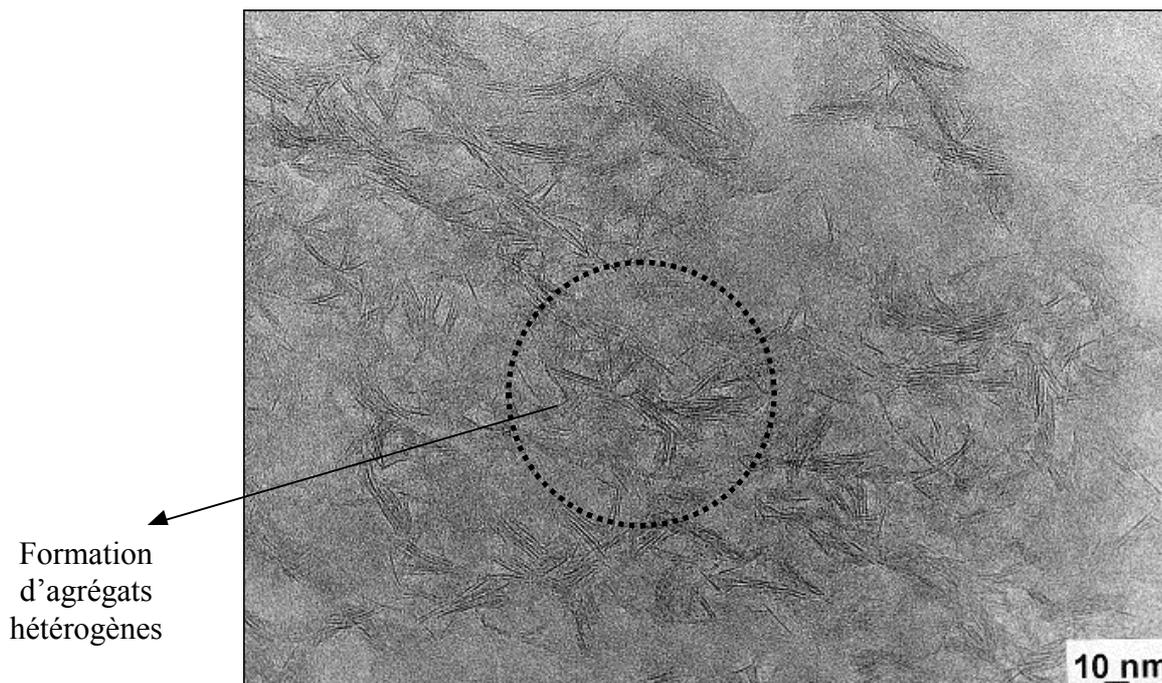


Figure IV.31 :Cliché de MET de la Laponite traitée par plasma froid d'acétylène
(P=20W, Q=30scm, t=1min et f=150)

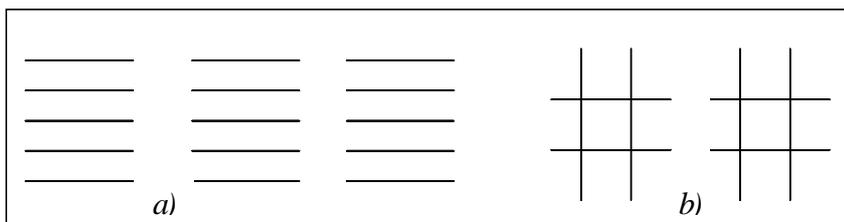


Figure IV.33 : Schéma des types d'associations des feuillets de la Laponite

a) associations faces-faces

b) associations bords-faces

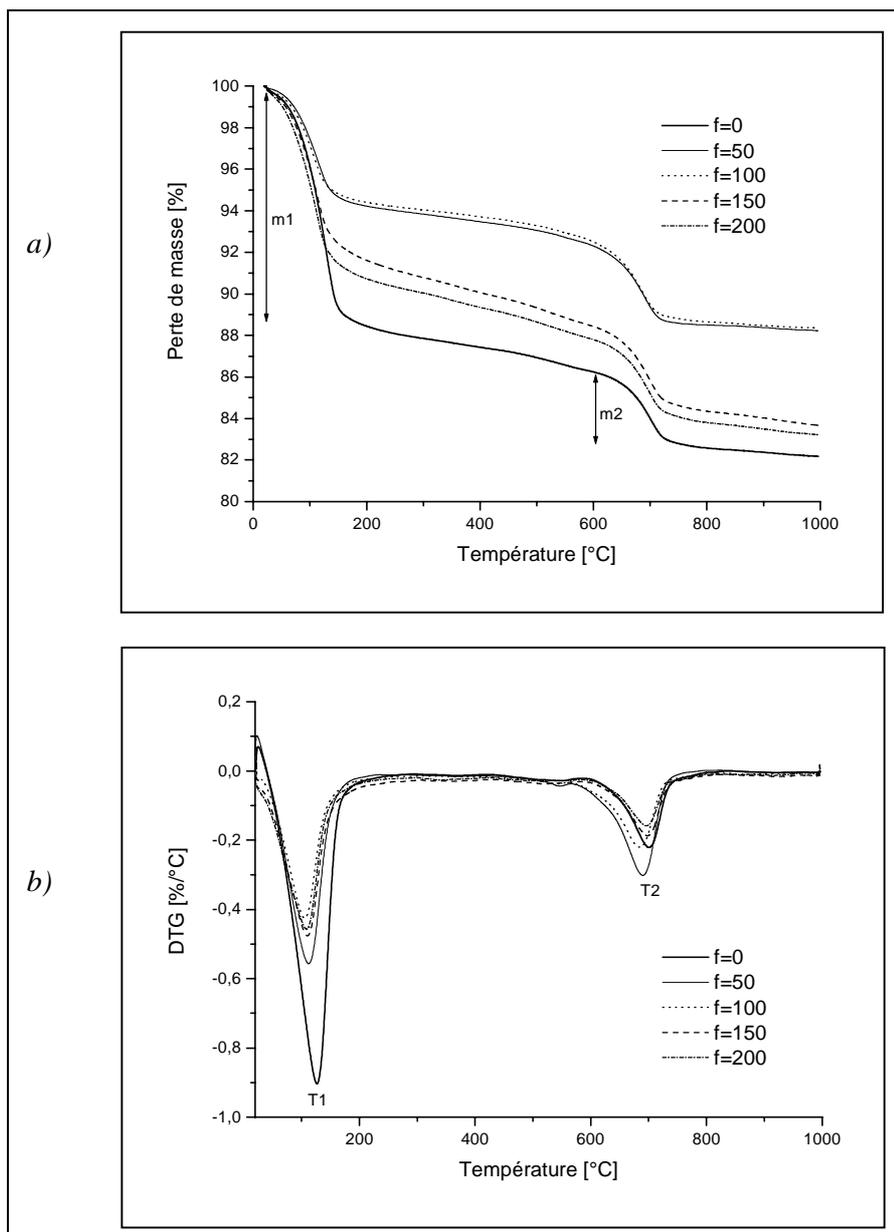


Figure IV.34 : Spectres de la MtW traitée par plasma (P=20W, Q=30sccm et t=1 min) en

fonction de la fréquence de vibration f

a) d'ATG et b) de DTG (f=0 correspond à l'argile témoin)

T1 et T2 se déplacent vers les petites températures. T1 et T2 diminuent au maximum respectivement de 22°C et de 16°C pour une fréquence de 100. Ces résultats montrent que le traitement plasma a un effet sur l'eau d'hydratation de cette argile. Il semblerait après traitement, que cette eau soit moins retenue expliquant des températures de déshydratation et par conséquent de déshydroxylation plus faibles que celles de la MtW brute non traitée.

	Traitement plasma acétylène (P=20W, Q=30 sccm et t=1 min)	
Fréquence de vibration f (u.a.)	T1 (°C)	T2 (°C)
0	127	700
50	112	689
100	105	684
150	110	697
200	108	695

Tableau IV.5 : T1 et T2 pour la MtW brute traitée par plasma d'acétylène pour différentes fréquences de vibration f (P=20W, Q=30sccm et t=1min)

f=0 correspond à l'argile témoin

Pour ce qui concerne la **Laponite** traitée par plasma d'acétylène, les spectres d'ATG et de DTG pour différentes fréquences de vibration sont présentés respectivement aux Figures IV.36a et IV.36b. Les valeurs de T1 et T2 obtenues à partir des spectres de DTG sont données dans le Tableau IV.6.

Le traitement plasma a un effet sur le comportement thermogravimétrique de cette argile. Cette dernière non traitée se décompose en deux stades. A T1=127°C correspond la perte de masse m1 égale à 11,3% et T2=738°C la perte de masse m2 égale à 1,4%.

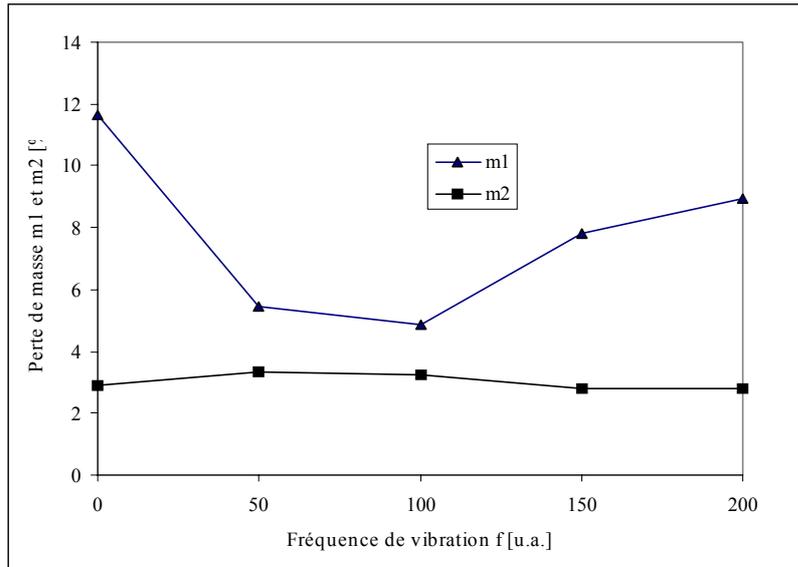


Figure IV.35 : Variation des pertes de masse m1 et m2 avec f pour la MtW brute traitée par plasma d'acétylène (P=20W, Q=30sccm et t=1 min)
f=0 correspond à l'argile témoin

Quelle que soit la fréquence de vibration, m_1 diminue montrant que la capacité d'adsorption de l'eau est moins importante pour une Laponite traitée par plasma (Figure IV.37). La masse des groupements hydroxyle structuraux de la Laponite est quasi-constante et est moyenne égale à 1,6%.

Les températures T1 et T2, contrairement à celles de la MtW brute, augmentent après le traitement plasma. Cependant, ces variations restent inexplicées.

	Traitement plasma acétylène (P=20W, Q=30 sccm et t=1 min)	
Fréquence de vibration f (u.a.)	T1 (°C)	T2 (°C)
brute	127	737
50	121	750
100	126	749
150	128	749
200	125	749

Tableau IV.6 : T1 et T2 pour la Laponite traitée par plasma d'acétylène pour différentes fréquences de vibration f (P=20W, Q=30sccm et t=1min)
f=0 correspond à l'argile témoin

IV.2B. Effet de l'état initial d'agrégation de la Laponite

La Laponite initialement reçue a été lyophilisée au laboratoire et ce dans le but d'améliorer un peu plus la dispersion de cette argile.

a. Caractérisation par IR après traitement plasma

Les spectres IR de la **Laponite** lyophilisée traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium sont présentés respectivement aux Figures IV.38a et IV.38b.

Le pic SiO le plus intense se déplace de 1011cm^{-1} pour la Laponite non lyophilisée à 1007cm^{-1} . Ce déplacement de 4cm^{-1} induit par la lyophilisation reste inexplicé.

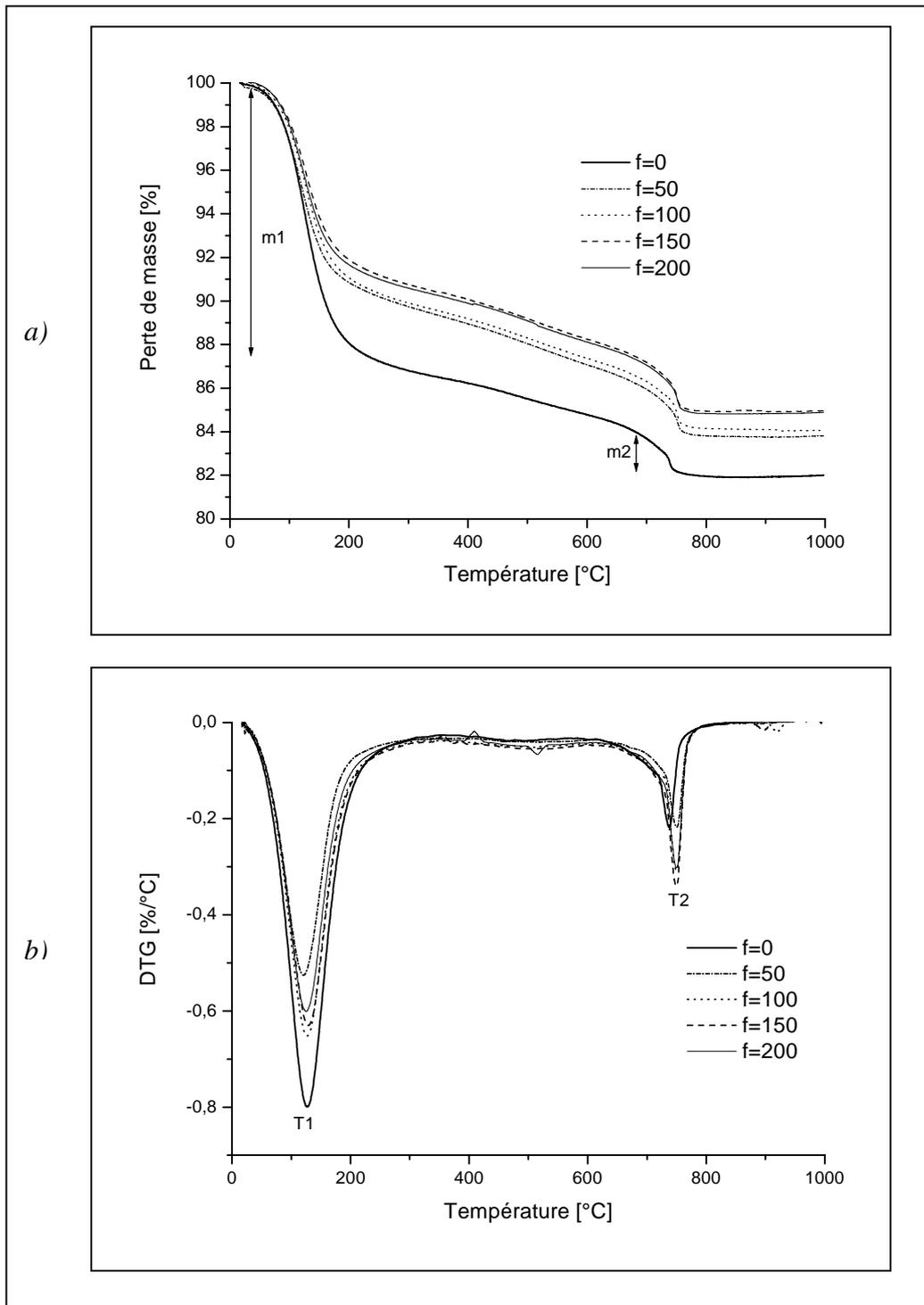


Figure IV.36 : Spectres de la Laponite traitée par plasma ($P=20W$, $Q=30\text{sccm}$ et $t=1$ min) en fonction de la fréquence de vibration f

a) d'ATG

b) de DTG

$f=0$ correspond à l'argile témoin

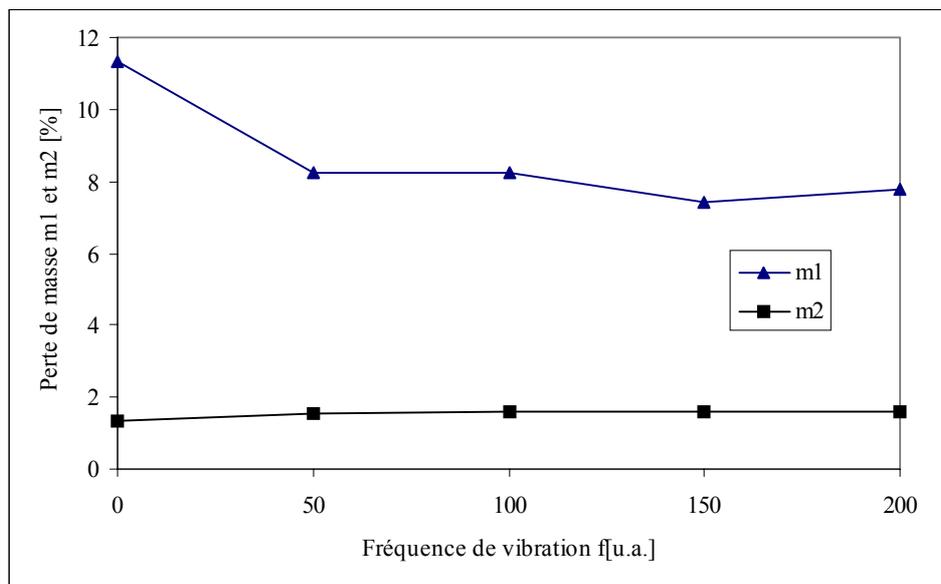


Figure IV.37 : Variation des pertes de masse m1 et m2 avec f pour la Laponite brute traitée par plasma d'acétylène (P=20W, Q=30sccm et t=1 min)
f=0 correspond à l'argile témoin

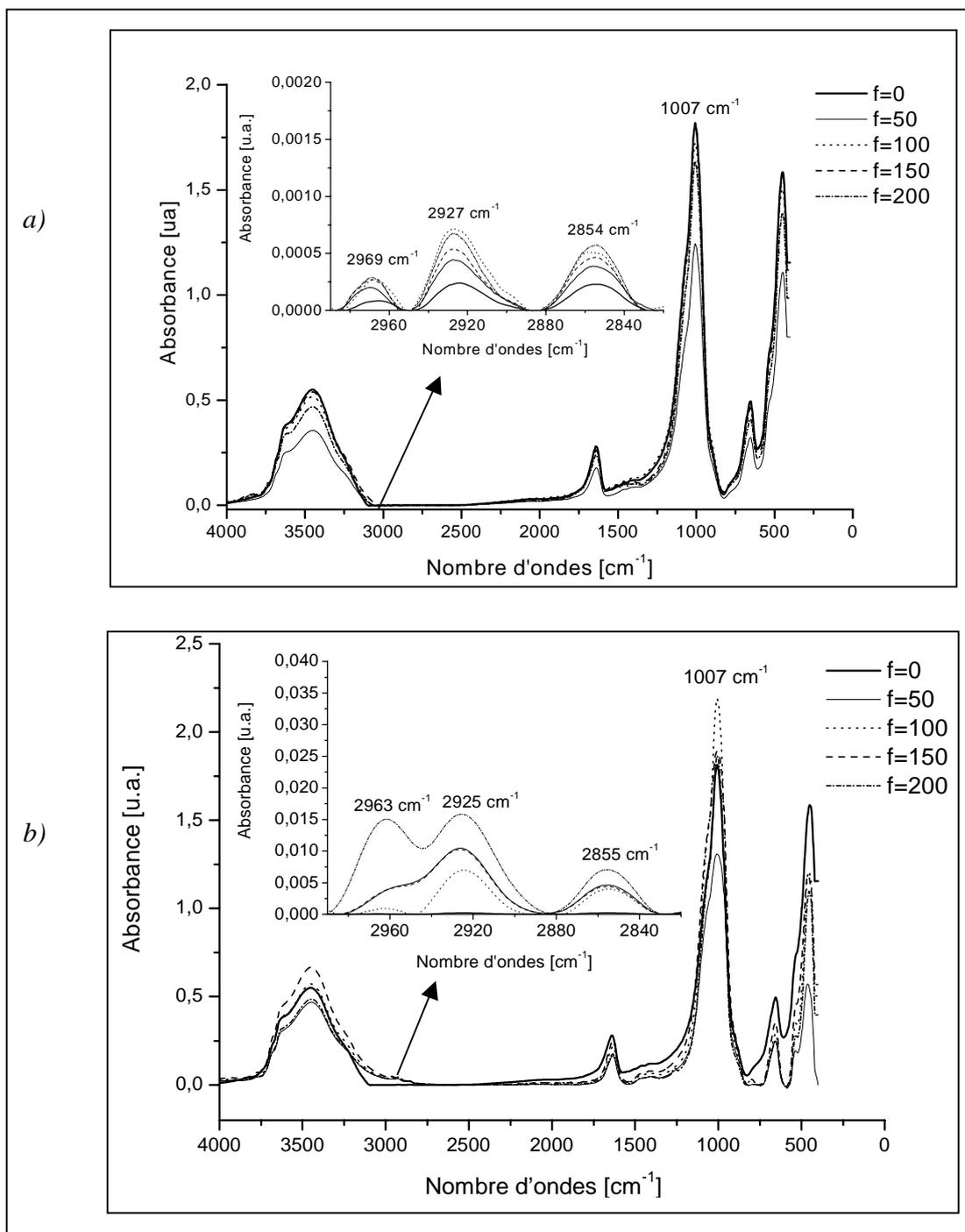


Figure IV.38 : Spectres IR de la Laponite lyophilisée traitée par plasma
 (P=20W, t=1min)
 a) d'acétylène (Q=30sccm)
 b) d'acétylène/hélium (Qac/He=25/5sccm)
 f=0 correspond à l'argile brute

Comme pour la Laponite non lyophilisée, l'intensité de ce pic diminue avec la fréquence de vibration, montrant la modification de l'environnement des sites tétraédriques de l'argile, après le traitement plasma. De plus, au cours du traitement, cette argile lyophilisée se déshydroxyle. Les trois pics de faible absorbance des fonctions alkyle à 2963cm^{-1} , 2925cm^{-1} et 2855cm^{-1} sont également observés, mettant en évidence la présence d'un dépôt carboné sur cette Laponite lyophilisée.

Le nombre des fonctions alkyle dépend de la fréquence de vibration (Figure IV.39) et est favorisé avec un plasma d'acétylène/hélium.

b. Caractérisation par DRX après traitement plasma

Les spectres de DRX de la **Laponite** lyophilisée traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium sont présentés respectivement sur les Figures IV.40a et IV.40b.

Après lyophilisation, un pic d_{001} assez large apparaît à $13,4\text{Å}$. Ceci semble curieux par rapport à la Laponite non lyophilisée qui présentait déjà un épaulement à $12,6\text{Å}$ dénotant une certaine délamination des feuillets. La lyophilisation aurait du accentuer cet effet et le résultat escompté était la disparition totale de ce pic.

Après le traitement plasma, quel que soit le gaz plasmagène et la fréquence de vibration, le pic d_{001} se déplace vers les petits angles donc vers les grandes distances. Ce résultat montre que des espèces chimiques se sont intercalées entre les feuillets d'argile, probablement des fonctions alkyle, permis par probablement l'amélioration de la dispersion et le gonflement préalable de l'argile à une distance de $13,4\text{Å}$.

Par ailleurs, le large pic d_{001} de la Laponite traitée par plasma dénote une large distribution en distance basale de l'argile.

Les distances d_{001} qui augmentent avec la fréquence de vibration, dépendent aussi de la nature du gaz plasmagène (Figure IV.41).

Avec un plasma d'acétylène, pour une faible fréquence d'agitation ($f=50$), la distance augmente à $21,5\text{Å}$. Quand la fréquence augmente, cette distance diminue régulièrement et est égale successivement à $19,4\text{Å}$ pour $f=100$ et à $16,7\text{Å}$ pour $f=150$.

Avec un plasma d'acétylène/hélium, cette augmentation de distance demeure plus faible que pour un plasma acétylène (de $13,4\text{Å}$ à $14,4\text{Å}$ pour $f=50$) mais par contre elle augmente ensuite en fonction de la fréquence d'une manière linéaire entre $14,5\text{Å}$ et $17,7\text{Å}$.

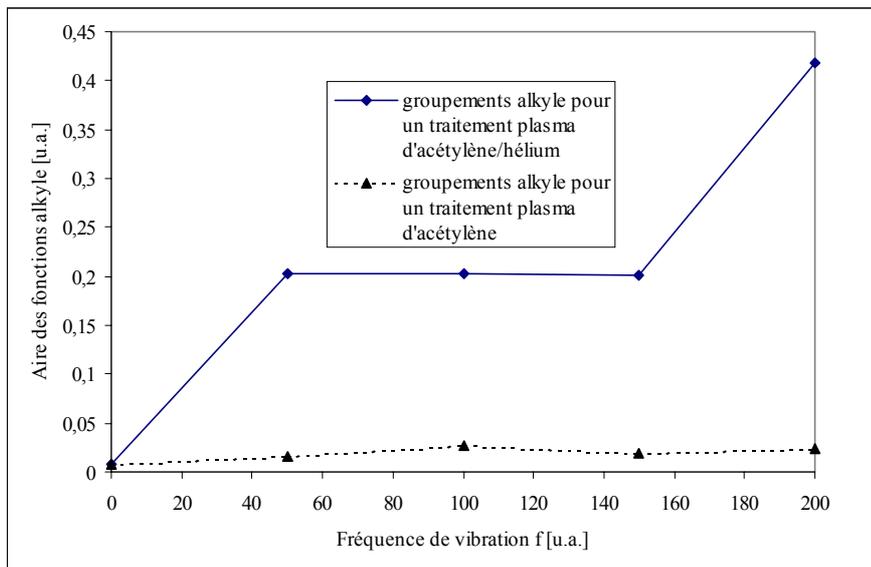


Figure IV.39 : Variation de l'aire des groupements alkyle en fonction de f pour la Laponite lyophilisée traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium
f=0 correspond à l'argile témoin

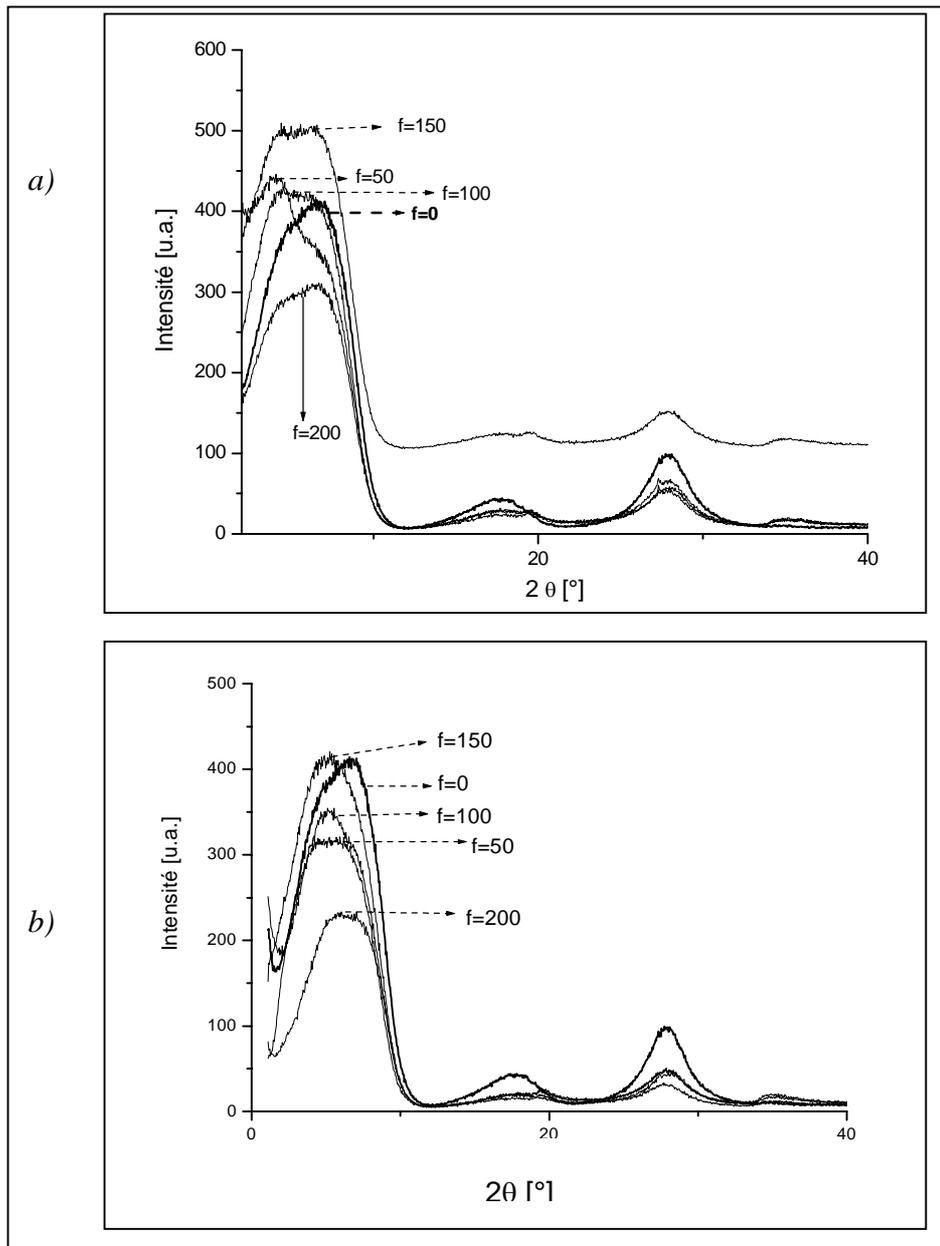


Figure IV.40 : Spectres de DRX pour f variant de la Laponite lyophilisée traitée par plasma

($P=20W$, $t=1$ min)

a) d'acétylène ($Q=30$ sccm)

b) d'acétylène/hélium ($Q_{ac}/he=25/5$ sccm)

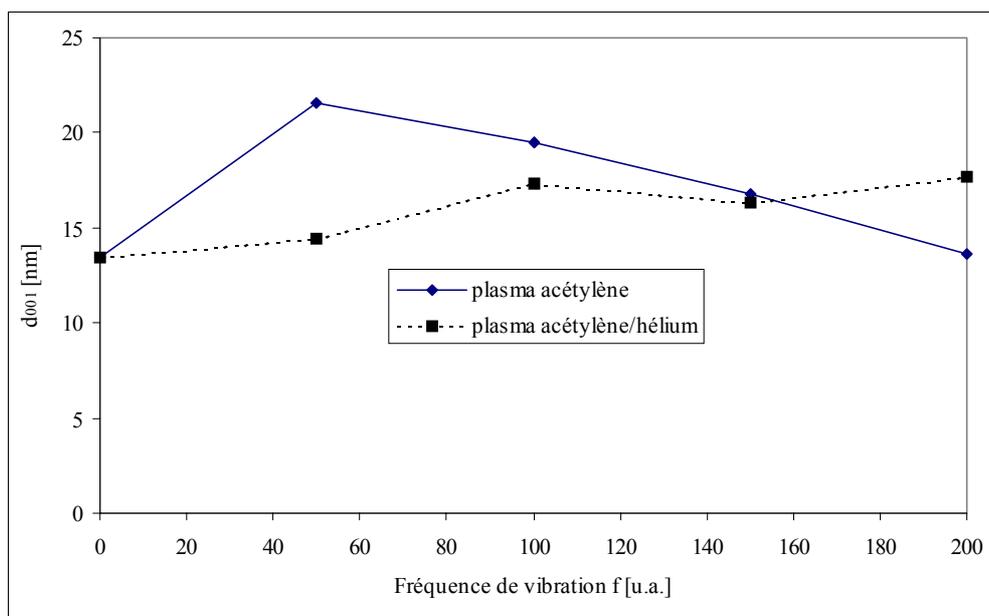


Figure IV.41 : Variation de la distance d_{001} en fonction de f pour la Laponite lyophilisée traitée par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium
 $f=0$ correspond à la Laponite pure lyophilisée

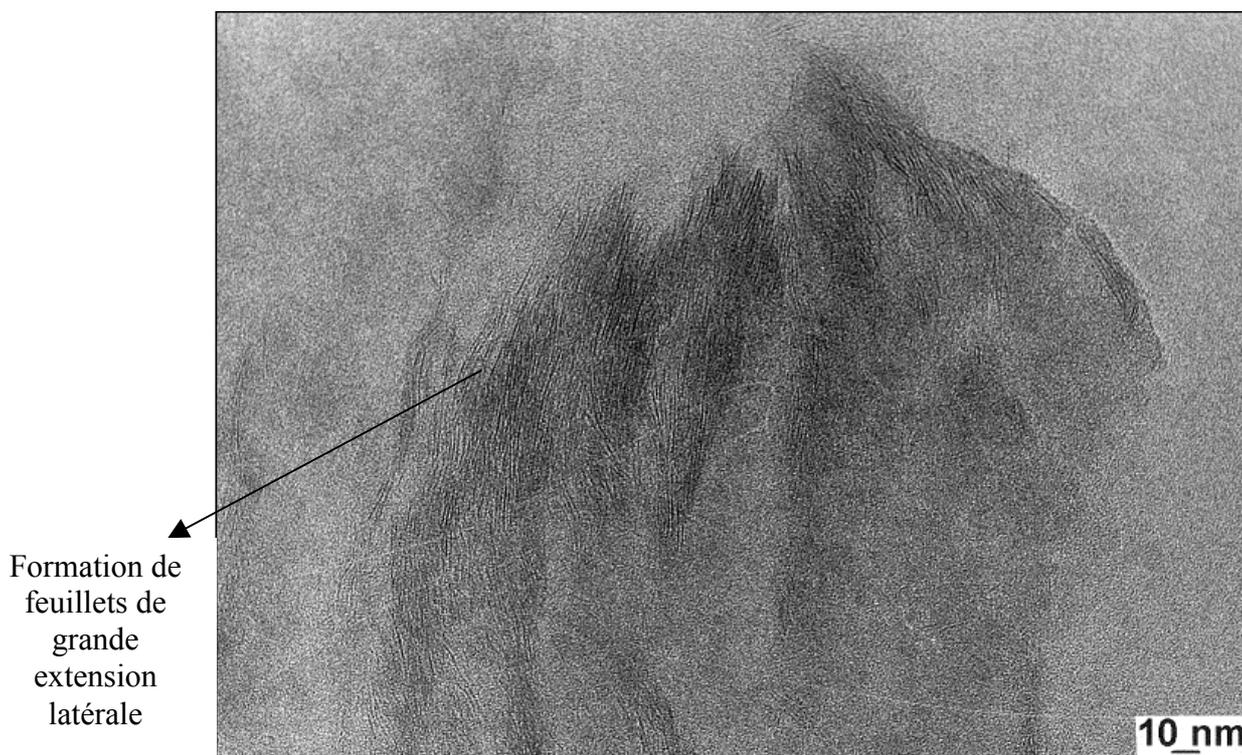


Figure IV.42 : Cliché de MET de la Laponite lyophilisée traitée par plasma d'acétylène
($P=20W$, $Q=30sccm$, $f=150$ et $t=1min$)

c. Caractérisation par la MET après traitement plasma

Les clichés de microscopie de la **Laponite** lyophilisée non traitée (non présentés ici) dénotent la présence d'un ou deux feuillets d'argile totalement dispersés.

Le cliché de microscopie de la Laponite initialement lyophilisée puis traitée par plasma acétylène est reporté sur la Figure IV.42.

Le traitement plasma induit la formation d'agrégats orientés avec une distance et un ordre bien défini.

Les associations bords-faces observées dans le cas de la Laponite auparavant non lyophilisée et traitée plasma, n'apparaissent plus dans ce cas. Ces agrégats ainsi formés possèdent un nombre important de feuillets, expliquant l'obtention d'un pic de diffraction d_{001} en DRX, bien défini par rapport à la Laponite non lyophilisée et traitée.

Le traitement plasma de la Laponite lyophilisée favorise ainsi la formation de feuillets de grande extension basale (association bords-bords) et empilés d'une manière ordonnée donnant des agrégats de grande extension latérale.

IV.2C Effet du temps de traitement

Le temps de traitement est augmenté dans le but d'améliorer le greffage carboné. La MtW et la Laponite sont traitées par plasma d'acétylène pour des temps variant entre 3 et 7 minutes, avec une puissance de 20W, un débit de 30sccm et une fréquence de vibration de 100.

a. Caractérisation par IR après traitement plasma

Les spectres IR de la **MtW brute** et de la **Laponite** traitées par plasma d'acétylène pour différents temps de traitement sont présentés respectivement sur les Figures IV.43a et IV.43b.

Pour les deux argiles traitées, comme déjà observé, une diminution de l'intensité du pic SiO se produit avec l'augmentation du temps de traitement, indiquant la modification de l'environnement des sites tétraédriques. De même, la déshydroxylation est accentuée avec le temps de traitement.

La cinétique du dépôt carboné est totalement différente pour les deux argiles. Pour la MtW, elle n'est pas linéaire en fonction du temps (Figure IV.44).

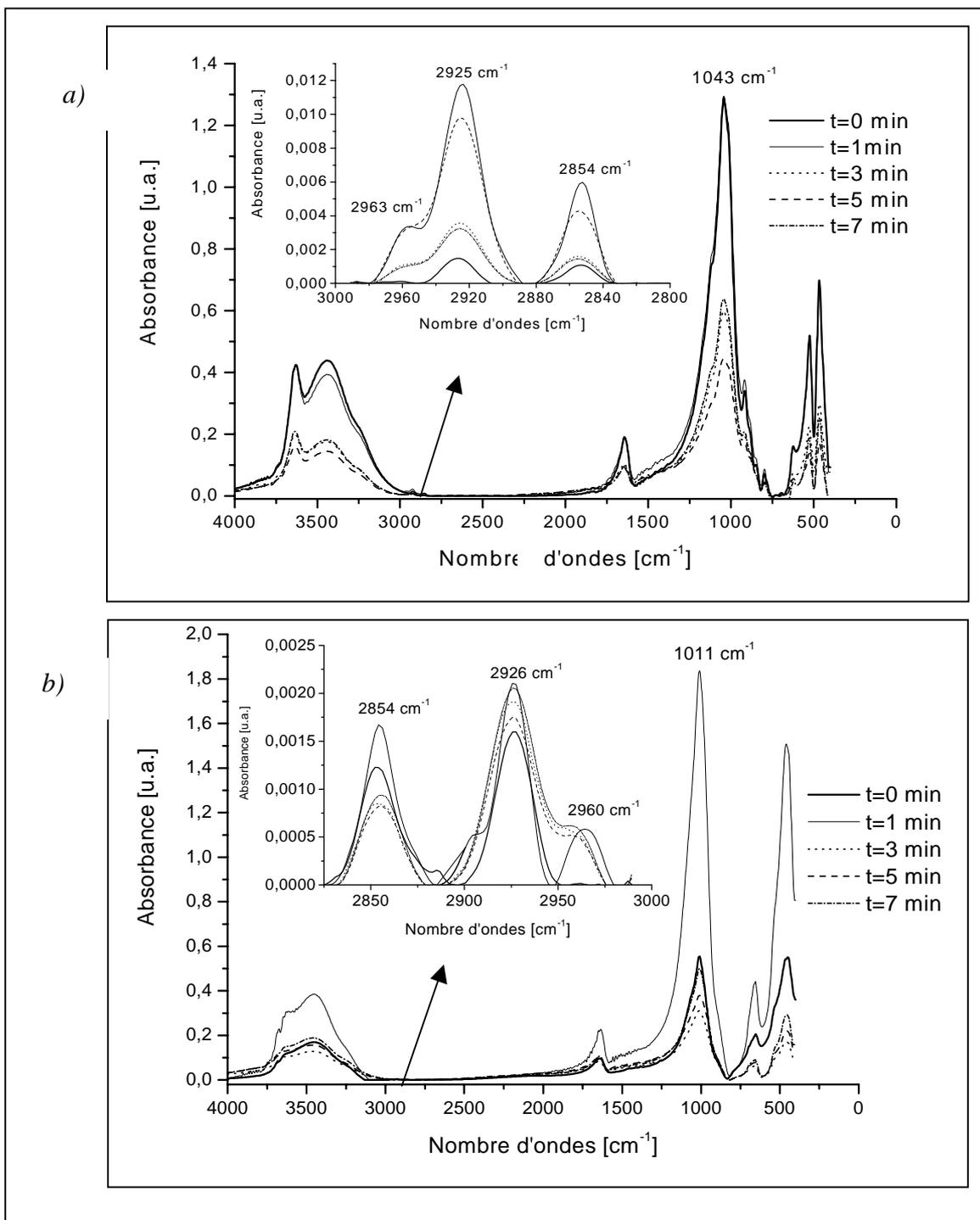


Figure IV.43 : Spectres Infrarouge a) de la MtW brute et b) de la Laponite traitées par plasma d'acétylène en fonction de t ($P=20\text{W}$, $Q=30\text{sccm}$ et $f=100$)

La densité de fonctions alkyle varie d'une manière sinusoïdale, elle passe de 0,4 à 0,1 entre 1 minute et 3 minutes, puis entre 5 et 7 minutes. L'origine de ce comportement reste non compris.

La Laponite, a un tout autre comportement. En effet, le nombre de fonctions alkyle augmente faiblement par rapport à la MtW en fonction du temps mais d'une façon régulière.

b. Caractérisation par DRX après traitement plasma

Les spectres de DRX de la **MtW brute** traitée par plasma d'acétylène à différents temps de traitement sont présentés à la Figure IV.45. En augmentant le temps de traitement, le pic d_{001} se déplace vers les grands angles donc vers les petites distances.

Pour un temps de traitement d'une minute, la distance d_{001} est égale à 11,1Å (Figure IV.46). Au-delà, d_{001} augmente et varie entre 11,1 et 12,6Å. La distance d_{001} de la MtW brute traitée par plasma étant inférieure à la distance d_{001} de la MtW brute non traitée, met en évidence que le greffage se fait sur la surface externe de l'argile.

Les spectres de DRX de la **Laponite** traitée par plasma d'acétylène pendant des temps longs sont présentés à la Figure IV.47.

Le traitement plasma pendant des temps longs de la Laponite ne modifie pas de façon notable la structure de la Laponite puisque la forme et la position du pic d_{001} ne changent pas. Au vu de ces résultats, les chaînes alkyle se fixent sur la surface externe de la Laponite.

c. Caractérisation par ATG après traitement plasma

Toujours pour une fréquence constante de $f=100$, une puissance de 20W, un débit d'acétylène de 30sccm et des temps de traitement variant entre 1 et 7 minutes. Les spectres d'ATG et de DTG de la MtW sont présentés aux Figures IV.48a et IV.48b. Pour la Laponite, Les spectres d'ATG et de DTG sont présentés aux Figures IV.49a t IV.49b. Les valeurs de T1 et T2 obtenues à partir des spectres de DTG sont données dans le Tableau IV.7.

Nous constatons que le comportement thermogravimétrique des deux argiles évolue avec le temps de traitement.

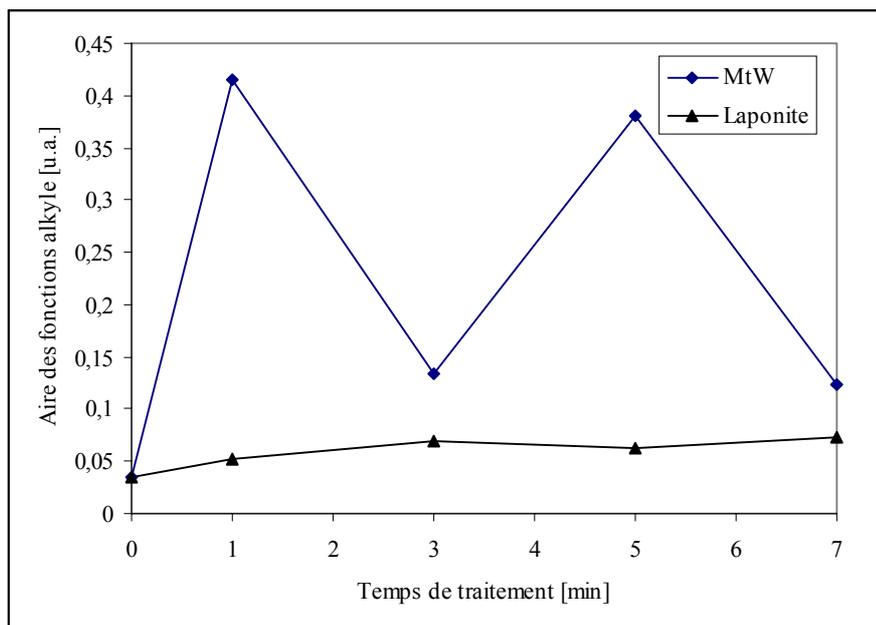


Figure IV.44 : Variation de l'aire des groupements alkyl en fonction de t pour la montmorillonite et la Laponite traitées par plasma d'acétylène (P=20W, Q=30sccm et f=100) ; t=0 correspond à l'argile témoin

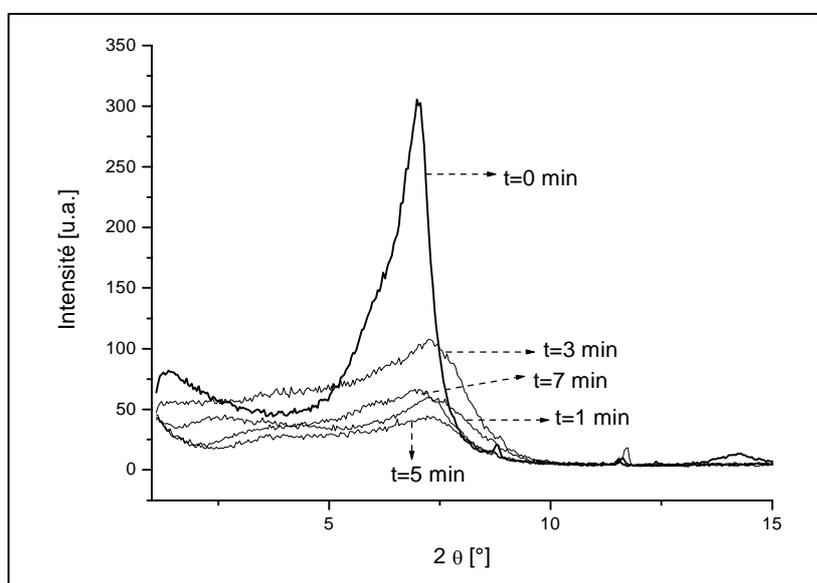


Figure IV.45 : Spectres de DRX de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène pour t variant (P=20W, Q=30sccm et f=100)

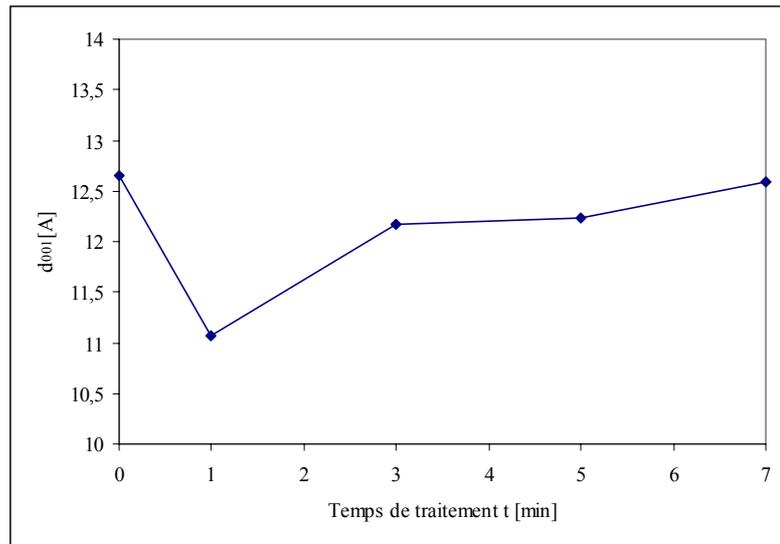


Figure IV.46 : Variation de la distance inter-feuillet d_{001} de la montmorillonite traitée par plasma d'acétylène pour t variant ($P=20W$, $Q=30$ sccm et $f=100$) ($t=0$ correspond à l'argile non traitée)

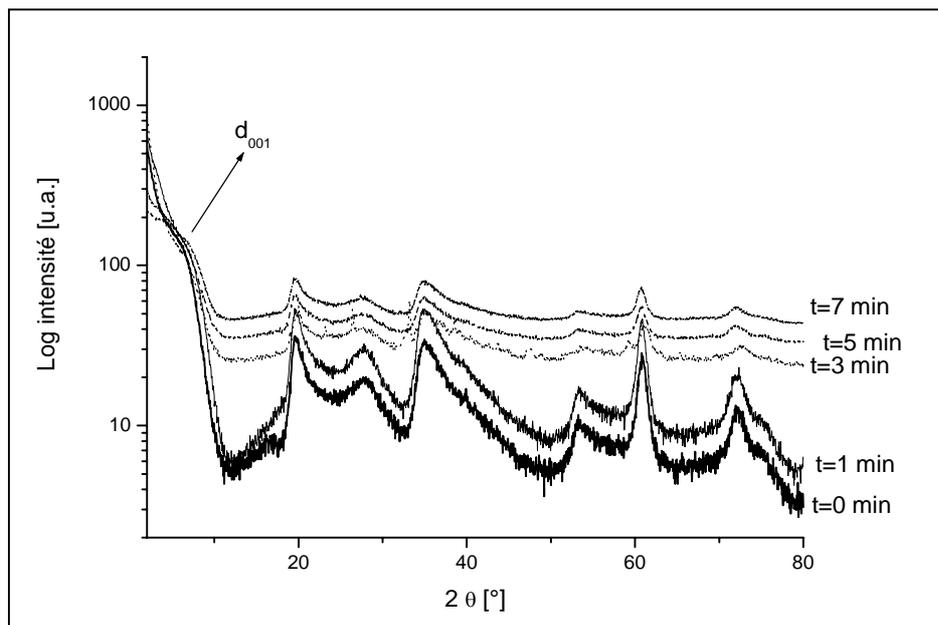


Figure IV.47 : Spectres de DRX de la Laponite traitée par plasma pour t variant ($P=20W$, $Q=30$ sccm et $f=100$) $t=0$ correspond à l'argile témoin

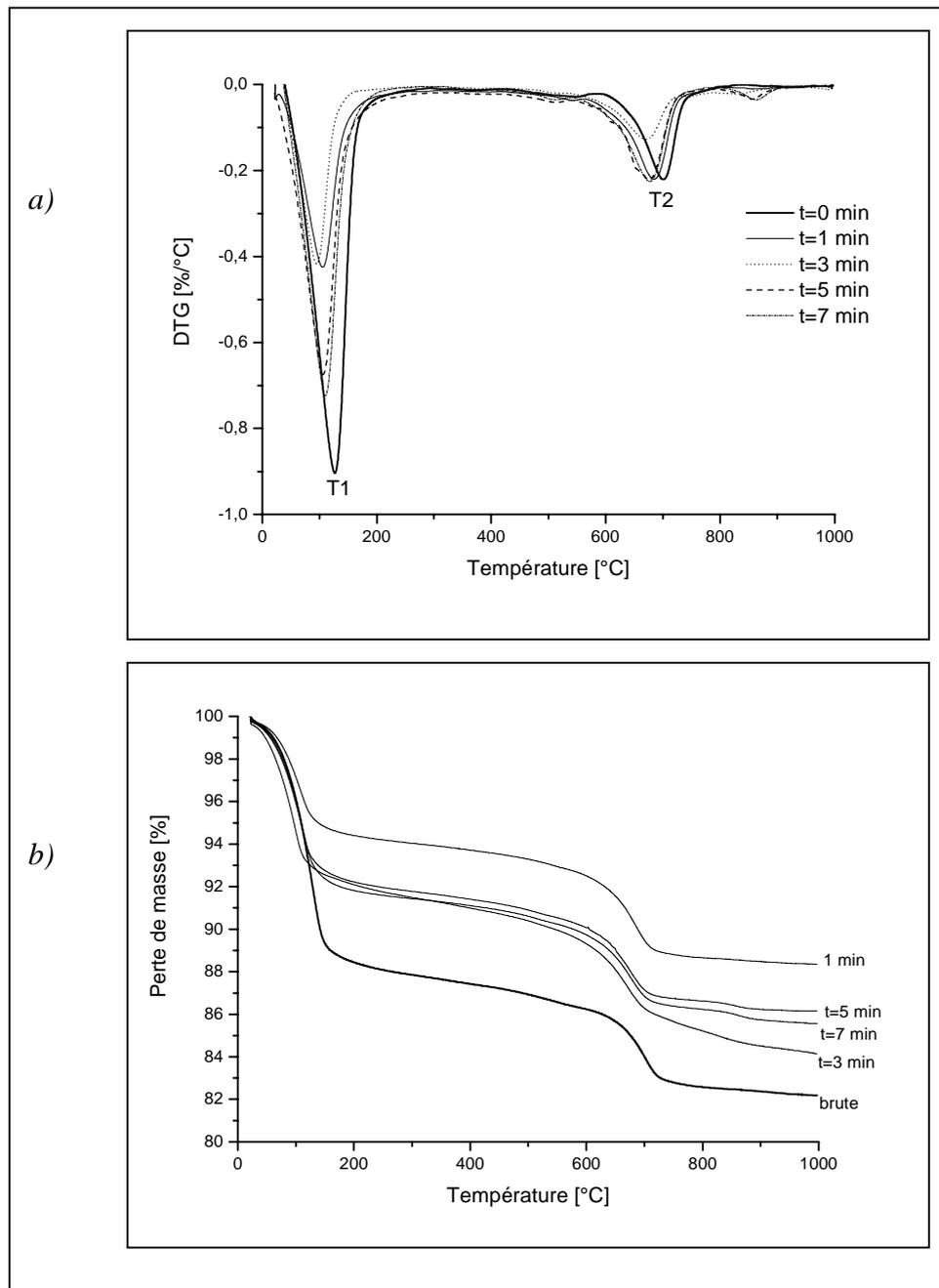


Figure IV.48 : Spectres de la MtW traitée par plasma ($P=20W$, $Q=30sccm$ et $t=1$ min) en fonction du temps de traitement

a) d'ATG

b) de DTG

$t=0$ correspond à l'argile témoin

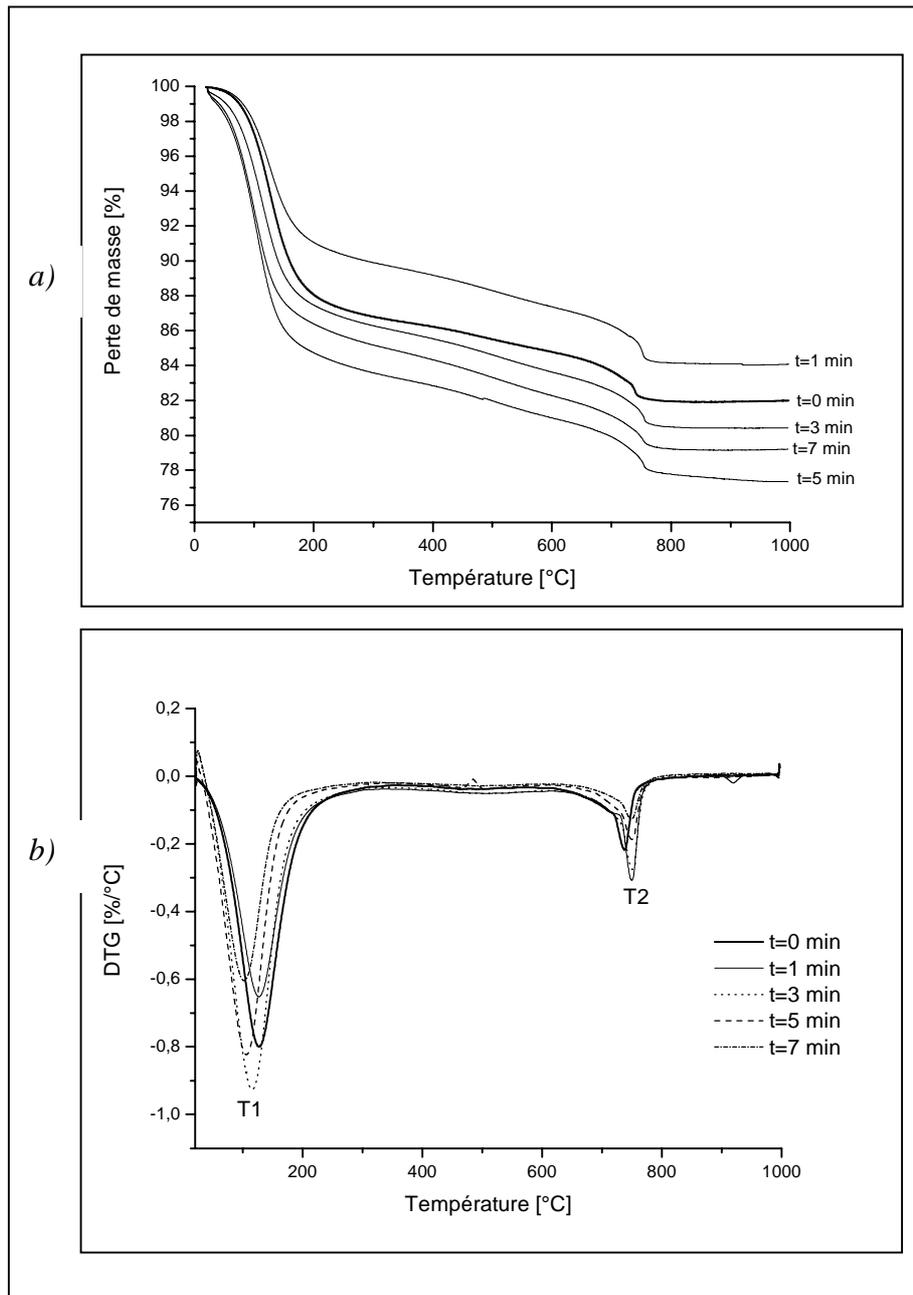


Figure IV.49 : Spectres de la Laponite traitée par plasma ($P=20W$, $Q=30\text{sccm}$ et $t=1\text{ min}$) en fonction du temps de traitement

a) d'ATG

b) de DTG

$t=0$ correspond à l'argile témoin

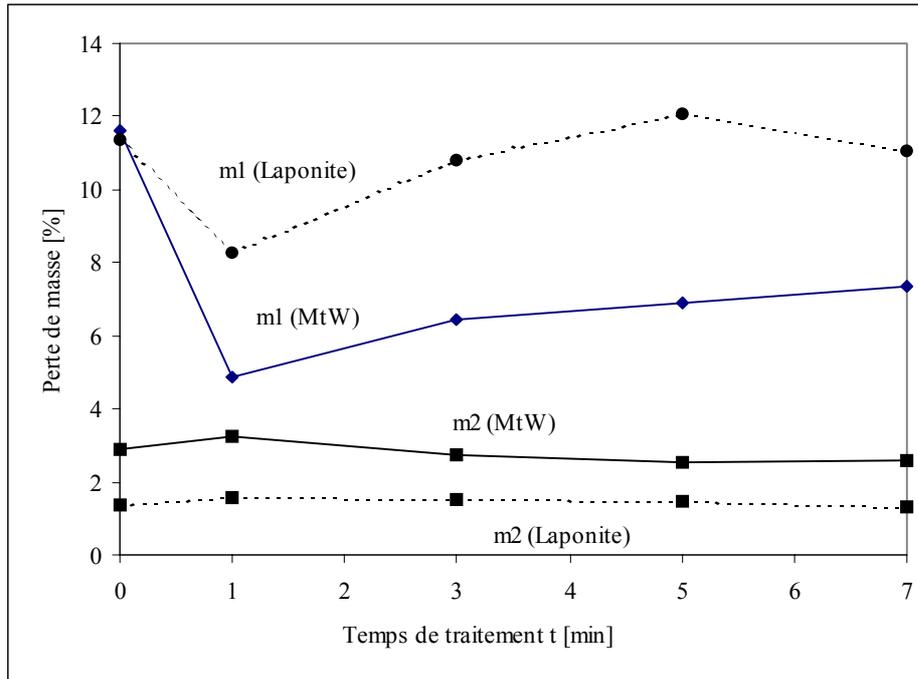


Figure IV.50 : Variation des pertes de masse m1 et m2 avec le temps de traitement t pour la MtW brute et la Laponite traitée par plasma d'acétylène (P=20W, Q=30sccm et t=1 min)
t=0 correspond à l'argile témoin

En suivant la perte de masse m_1 de la MtW brute et de la Laponite en fonction du temps de traitement (Figure IV.50), nous observons que plus l'argile est traitée à des temps longs, plus sa capacité de rétention d'eau augmente. Pour des temps variant entre 1 et 7 minutes, m_1 de la MtW augmente entre 4,9 et 7,3%.

La Laponite, quant à elle, absorbe plus d'eau que la MtW avec des pertes de masse s'échelonnant entre 8,2 et 11% pour des temps de traitement variant entre 1 et 7 minutes.

Quant à la perte de masse m_2 de la MtW brute, elle varie faiblement entre 3,3 et 2,6%. Celle de la Laponite est quasi constante et égale à 1,5% pour des temps de traitement variant entre 1 et 7 minutes.

Les deux argiles se déshydratent et se déshydroxylent pour des températures inférieures à celles de l'argile non traitée.

Pour la MtW brute, T1 diminue entre 1 et 3 minutes de traitement et varie entre 105 et 95°C, pour augmenter au-delà de 3 minutes. En revanche, la température de déshydratation de la Laponite diminue quasi linéairement entre 1 et 7 minutes de traitement.

T2 de la MtW brute diminue en passant par un minimum pour $t=3$ minutes et varie entre 684 et 677°C. La température de déshydroxylation de la Laponite est quasi constante et est égale en moyenne à 750°C.

Temps de traitement (min)	MtW (P=20W, Q=30 sccm et f=100)		Laponite (P=20W, Q=30 sccm et f=100)	
	T1 (°C)	T2 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
0	127	700	127	738
1	105	684	127	749
3	95	669	115	751
5	106	675	106	750
7	110	677	102	749

Tableau IV.7 : T1 et T2 pour les MtW brute et Laponite traitées par plasma d'acétylène pour t variant (P=20W, Q=30sccm et f=100)
t=0 correspond à l'argile témoin

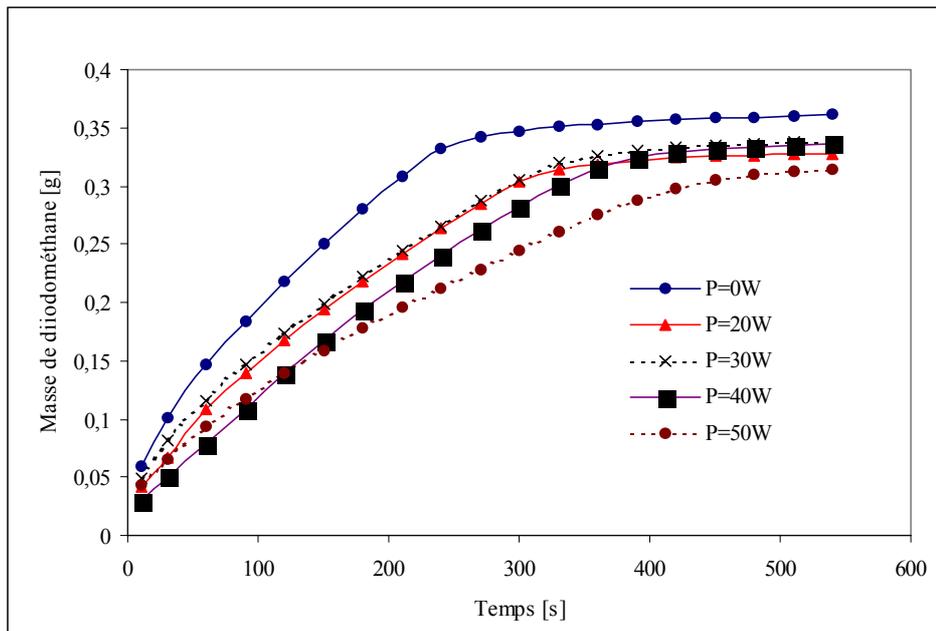


Figure IV.51 : Cinétique de mouillabilité de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène en fonction de la puissance P (Q=30sccm, t=1min, f=150)

IV.3 Cinétique des argiles traitées par plasma froid d'acétylène

La cinétique de mouillabilité permet de caractériser les interactions entre un liquide apolaire et l'argile. Les argiles étudiées sont la Laponite et la MtW brute. Le gaz utilisé est l'acétylène. Différentes conditions de temps de traitement, de puissance du générateur et de débit de gaz ont été utilisées, mais la fréquence de vibration choisie est toujours constante ($f=150$).

IV.3A Effet de la puissance du générateur

La cinétique de mouillabilité de la **MtW brute** traitée au plasma d'acétylène pour différentes conditions de puissance avec un débit de 30sccm et un temps $t=1$ min est présentée sur la Figure IV.51.

Un changement de la cinétique de mouillabilité est constaté pour la MtW traitée quelle que soit la puissance, par rapport à la non traitée, beaucoup plus marqué aux fortes puissances de traitement. Pour exploiter ces résultats, deux grandeurs sont déterminées

- i) **le temps au plateau (t_p)** qui définit le temps (en secondes) au bout duquel le lit est complètement mouillé donc pour lequel la masse de diiodométhane ne varie plus.
- ii) Cette **masse de diiodométhane absorbé (m_{ab})** ($\pm 0,005$ g) est la deuxième grandeur déterminée.

Les grandeurs t_p et m_{ab} obtenues dans les mêmes conditions de traitement en fonction de la puissance sont présentées dans le tableau IV.8.

Puissance (W)	t_p (s)	m_{ab} (g)
0	330	0,35
20	390	0,33
30	360	0,33
40	420	0,33
50	450	0,30

Tableau IV.8 : Valeurs de t_p et de m_{ab} pour la MtW brute traitée par plasma d'acétylène

($Q=30$ sccm, $t=1$ min et $f=150$)

$P=0$ correspond à l'argile témoin

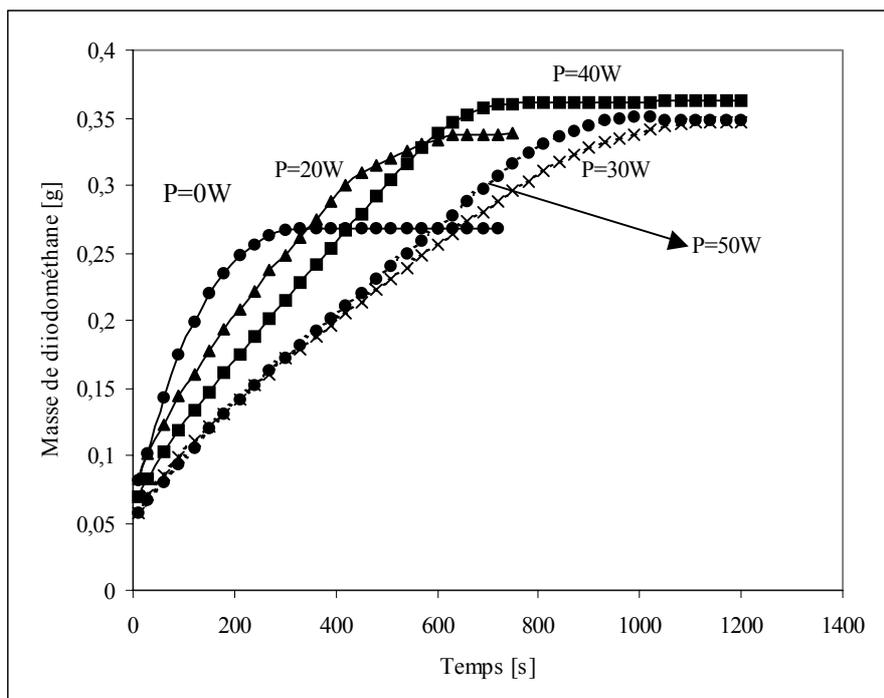


Figure IV.52 : Cinétique de mouillabilité de la Laponite traitée par plasma d'acétylène en fonction de la puissance P (Q=30sccm, t=1min, f=150)

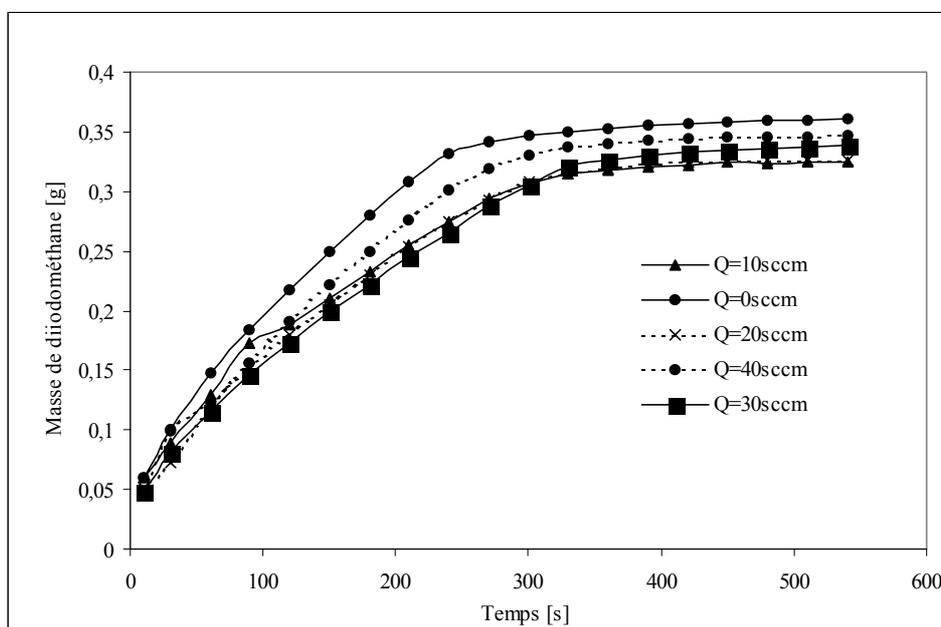


Figure IV.53 : Cinétique de mouillabilité de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène en fonction du débit Q (P=30W, t=1min et f=150)

Pour la MtW non traitée, t_p est égal à 330s. et la masse de diiodométhane absorbé est égale à 0,35g. Quand la puissance augmente, le t_p augmente et la masse correspondante diminue. Pour une puissance maximum de 50W, la masse de diiodométhane est de 0,30g avec un t_p de 450s.

La cinétique de mouillabilité de la Laponite traitée ($Q=30\text{sccm}$, $t=1\text{min}$ et $f=150$) pour différentes puissances est présentée sur la Figure IV.52. Les valeurs de t_p et m_{ab} obtenues dans les mêmes conditions de traitement en fonction de la puissance sont présentées dans le tableau IV.9.

Puissance (W)	t_p (s)	m_{ab} (g)
0	300	0,27
20	630	0,34
30	1050	0,35
40	720	0,36
50	960	0,35

Tableau IV.9 : Valeurs de t_p et de m_{ab} pour la Laponite brute traitée par plasma d'acétylène ($Q=30\text{sccm}$, $t=1\text{min}$ et $f=150$)
 $P=0$ correspond à l'argile témoin

Pour une faible puissance du générateur de 20W, la cinétique est peu modifiée par rapport à la Laponite non traitée, mais la masse de diiodométhane obtenue est doublée. Une forte modification de la cinétique de mouillabilité de la Laponite est observée à partir d'une puissance appliquée de 30W et reste presque constante à 50W. Le temps au plateau est multiplié par plus de trois (il passe de 300 à plus de 1000s) et la masse de diiodométhane absorbé passe de 0,27g à 0,35g. Ainsi, pour les essais ultérieurs, la puissance de 30W a été choisie car même avec une cinétique plus lente, cette puissance conduit à une surface plus apolaire.

IV.3B Effet du débit de gaz

La cinétique de mouillabilité de la MtW traitée pendant 1 minute, pour une puissance de 30W et pour différents débits de gaz est présentée sur la Figure IV.53.

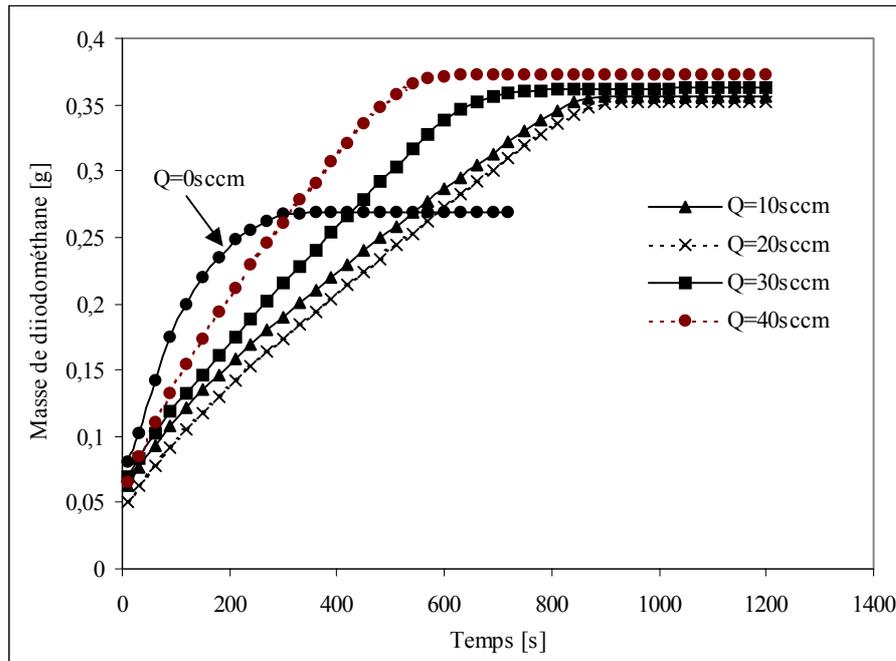


Figure IV.54 : Cinétique de mouillabilité de la Laponite brute traitée par plasma d'acétylène en fonction du débit Q (P=30W, t=1min et f=150)

L'augmentation du débit induit une modification de comportement de la MtW, mais n'influe pas de façon importante la cinétique de mouillabilité.

Par ailleurs, l'évolution du temps au plateau en fonction du débit (Tableau IV.10), montre que l'augmentation du débit, donc du nombre de molécules dans la phase plasma, n'est pas le facteur déterminant qui modifie la cinétique de mouillabilité.

En effet, aux faibles débits (10 et 20sccm), le temps au plateau des MtW traitées est identique à celui de la MtW brute. En revanche, en augmentant le débit jusqu'à 40sccm, ce temps augmente légèrement.

Pour des débits variant entre 10 et 20sccm, un plateau est également obtenu pour la masse absorbée par des MtW traitées. Pour des débits supérieurs et jusqu'à 40sccm, la masse de diiodométhane absorbé augmente légèrement mais reste toujours inférieure à celle de l'argile non traitée.

Débit (sccm)	tp (s)	m_{ab} (g)
0	330	0,35
10	330	0,32
20	330	0,32
30	390	0,33
40	360	0,34

Tableau IV.10 : Valeurs de tp et de m_{ab} pour la MtW brute traitée par plasma d'acétylène
(P=30W, t=1min et f=150)
Q=0 correspond à l'argile témoin

La cinétique de mouillabilité de la Laponite traitée avec un plasma d'acétylène pour P=30W, f=150 et t=1 min pour des conditions différentes de débits est présentée à la Figure IV.54.

La modification de la cinétique de mouillabilité est inversement proportionnelle au débit. En effet, des faibles débits de 10 et 20sccm ralentissent fortement la cinétique de mouillabilité de la Laponite non traitée. Quand le débit augmente, cette cinétique augmente pour presque atteindre celle de la Laponite de départ.

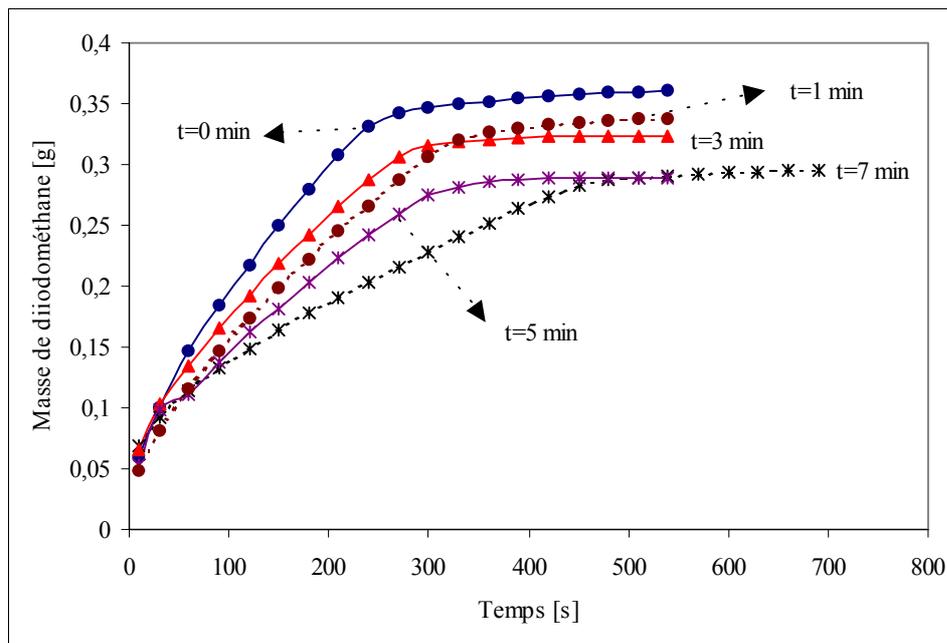


Figure IV.55 : Cinétique de mouillabilité de la MtW brute traitée par plasma d'acétylène
(P=30W, f=150 et Q=30scm)
pour différentes conditions de temps de traitement
t=0min correspond à l'argile témoin

Le temps au plateau (Tableau IV.11) augmente pour les faibles débits, puis diminue de manière linéaire. Cependant l'augmentation de débit du traitement plasma correspond à une augmentation de la masse de diiodométhane absorbé qui atteint un maximum de 0,37g. Un débit de 40sccm serait celui qui donne la surface la plus apolaire.

Débit (sccm)	tp (s)	m_{ab} (g)
0	300	0,27
10	870	0,35
20	930	0,35
30	750	0,36
40	630	0,37

Tableau IV.11 : Valeurs de tp et de m_{ab} pour la Laponite traitée par plasma d'acétylène
(P=30W, t=1min et f=150)
Q=0 correspond à l'argile témoin

Cependant, dans les expériences qui suivent un débit de 30sccm a été adopté car le plasma est moins facile à contrôler pour un débit plus élevé.

IV.3C Effet du temps de traitement

La cinétique de mouillabilité de la MtW traitée (P=30W, Q=30sccm et f=150) pour différentes conditions de traitement est présentée sur la Figure IV.55. Le temps de traitement a aussi un effet très important sur la cinétique.

Le temps au plateau augmente et la masse de diiodométhane diminue quand le temps de traitement augmente (Tableau IV.12). Pour t=7 minutes, le temps au plateau est maximum et est égal à 540s, tandis que la masse de diiodométhane est minimum et est égale à 0,29g.

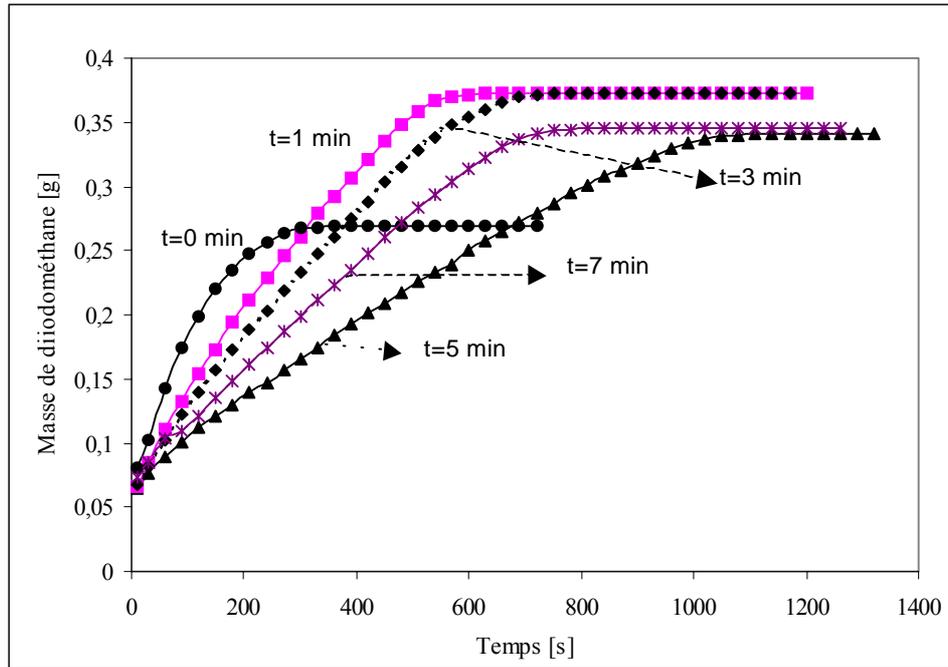


Figure IV.56 : Cinétique de mouillabilité de la Laponite traitée par plasma d'acétylène
($P=30W$, $f=150$ et $Q=30\text{sccm}$)
pour différentes conditions de temps de traitement
 $t=0$ min correspond à l'argile témoin

Temps de traitement (min)	tp (s)	m_{ab} (g)
0	330	0,35
1	390	0,33
3	420	0,32
5	420	0,29
7	540	0,29

Tableau IV.12 : Valeurs de tp et de m_{ab} pour la MtW brute traitée par plasma d'acétylène
(P=30W, Q=30sccm et f=150)
t=0 correspond à l'argile témoin

La Figure IV.56 présente la cinétique de mouillabilité de la Laponite et traitée par plasma froid d'acétylène pour P=30W, Q=30sccm et f=150 pour des temps variables.

Le temps au plateau augmente avec le temps de traitement sauf pour une Laponite traitée pendant 7 minutes (Tableau IV.13). Pour ce temps assez long de traitement plasma, la cinétique de modification de la surface est inversée par rapport à la série.

Pour les faibles temps de traitement la masse de diiodométhane augmente. En revanche, plus le temps de traitement augmente, plus la masse de diiodométhane absorbé diminue. Pour la Laponite traitée pendant 1 ou 3 minutes, la masse de diiodométhane est égale comme dans les résultats précédents à 0,37g.

Temps de traitement (min)	tp (s)	m_{ab} (g)
0	300	0,27
1	600	0,37
3	720	0,37
5	1080	0,34
7	750	0,34

Tableau IV.13 : Valeurs de tp et de m_{ab} pour la Laponite traitée par plasma d'acétylène
(P=30W, Q=30sccm et f=150)
t=0 correspond à l'argile témoin

IV.3D Discussion

L'augmentation de la puissance du générateur (donc de la dissociation du gaz) et du temps de traitement plasma (donc probablement de l'épaisseur de la couche déposée) altèrent de façon importante la cinétique de mouillabilité de la MtW. En revanche, l'augmentation du débit (soit l'augmentation du nombre de molécules dans la phase plasma) n'a qu'un faible effet sur la cinétique de mouillabilité de cette argile.

La variation de la cinétique de mouillabilité qui correspond à une augmentation du temps au plateau et à une diminution de la masse absorbée du diiodométhane, indique que la MtW traitée aurait globalement un comportement plus hydrophile. En effet, le diiodométhane, liquide apolaire, s'absorbe en plus faible quantité. Comme la DRX montre que la distance basale de la MtW initialement à 12,6Å diminue après traitement plasma. La diminution de la masse de diiodométhane absorbé pourrait être liée également à la diminution de la distance d_{001} . Ainsi, cette cinétique de mouillabilité reflèterait aussi la capacité de gonflement de l'argile.

Par ailleurs, la présence de défauts colonnaires conséquences du traitement plasma mises en évidence par MET, complique probablement le chemin qui devient alors tortueux pour le liquide absorbé. Le temps au plateau serait ainsi une mesure de la tortuosité de l'argile.

La cinétique de mouillabilité de la Laponite traitée par plasma est différente de celle de l'argile non traitée. La masse de diiodométhane absorbé par la Laponite traitée plasma est de 0.37g pour toutes les conditions optimum adoptées de puissance (30W), de débit (30sccm) et de temps de traitement (1 minute).

D'après les spectres de DRX, le pic d_{001} (12,6Å) de la Laponite traitée par plasma reste identique à celui de la Laponite non traitée. Ainsi, cette augmentation de la masse de diiodométhane absorbé pour la Laponite traitée ne reflèterait pas l'aspect gonflement de la Laponite, mais mettrait en évidence l'état de modification de la surface de cette argile.

Comme pour la Mt, le temps au plateau qui augmente après le traitement plasma reflète la tortuosité du chemin du liquide. Mais contrairement à la Mt qui devient plus hydrophile après le traitement plasma, la Laponite initialement hydrophile prend un caractère hydrophobe après traitement plasma.

La différence de comportement par ce traitement plasma peut s'expliquer d'une manière assez qualitative en se basant sur la texture assez différente de ces deux smectites.

L'effet du gaz plasmagène sur les surfaces externes de la Mt a pour effet de casser les liaisons siloxanes, pour former plus de sites polaires. Ainsi la Mt traitée devient plus hydrophile que la Mt non traitée. Par ailleurs, la structure anisotrope de la Mt présente des feuillets empilés qui forment des particules et des agrégats de plus grande extension, que la Mt non traitée, empêchant l'accès du diiodométhane aux surfaces basales internes.

Pour la Laponite dont l'anisotropie est beaucoup moins élevée et dont les feuillets sont plus délamérés et donc plus accessibles au traitement plasma le mécanisme semble différent avec un dépôt d'espèces qui rendent la surface plus ou moins hydrophobe.

IV.4 Essai de pontage par plasma froid de la MtW brute intercalée

Le principe schématisé du pontage est de prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire gonflant, d'y intercaler dans une première étape, par échange cationique entre les feuillets des espèces polymériques cationiques permettant d'obtenir une distance basale, pouvant atteindre parfois le double de l'épaisseur du feuillet. Puis, par chauffage cette distance reste maintenue, alors que l'argile non intercalée se serait refermée pour donner environ 10Å.

Le polymère cationique le plus utilisé car le plus étudié et le mieux défini d'un point de vue structural, composition chimique et charge, est l'ion Al_{13} dit ion de «Keggin»¹⁶ de formule chimique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Il s'agit d'un tétraèdre d'aluminium entouré de 12 octaèdres d'aluminium, dont l'ensemble a un diamètre de 9Å. L'intercalation quasi-réversible du polymère entre les feuillets des argiles gonflantes constitue la première étape du pontage.

Après calcination des oxyhydroxydes, trois cas de figures peuvent se présenter:

- i) Ces oxyhydroxydes peuvent ressortir de l'espace inter-lamellaire. L'argile présente alors un espacement de 9,6 Å correspondant à des feuillets fermés, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de pontage.
- ii) Les polymères peuvent parfois se dégrader in-situ, en couches d'hydroxydes d'aluminium pour donner un espacement de l'ordre de 14Å.
- iii) ou encore, lorsque le pontage est réussi, le polymère commence à se déshydrater à des températures inférieures à 300°C tout en conservant sa structure. Entre 300 et 400°C, le polymère commence à se déshydroxyler et à des températures plus élevées, les piliers se transforment progressivement tout en gardant un espacement initial proche de 18Å.

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par les polymères cationiques sont les suivantes:

- un écartement entre les feuillets qui reste stable thermiquement
- une surface accessible, supérieure à celle l'argile fermée
- et une porosité totale qui augmente.

IV.4A Choix du gaz plasmagène

Dans les études concernant les argiles pontées, le chauffage de l'argile intercalée à différentes températures se fait classiquement dans un four.

Dans le cadre de ce programme, le choix de chauffer, par la technique du plasma froid une argile intercalée par un cation polymérique mixte Al-Fe, permet si cette technique de chauffage réussit, d'avoir un gain de temps considérable, soit une économie d'énergie.

Le gaz plasmagène utilisé est l'hélium. Ce gaz a été choisi car:

- i) inerte, il ne participe pas aux réactions chimiques et donc la probabilité que des nouvelles fonctions chimiques soient créées en surface est quasi-nulle¹⁷,
- ii) les électrons issus de l'ionisation de l'hélium induisent la formation d'ions métastables¹⁸ He*. Les électrons de l'hélium gagnant de l'énergie et se trouvant dans un état de niveau, ils ne perdront cet excès d'énergie que quand ces derniers rentreront en collision avec la surface. Le transfert d'énergie à la surface provoque la rupture de certaines liaisons et/ou la formation de zones de chauffage localisées.

Dans un premier temps la variation du temps de traitement et dans un second temps celle de la puissance du générateur ont été étudiées, tout en gardant un débit de gaz d'hélium et une fréquence de vibration constants.

IV.4B Caractérisations physico-chimiques de la MtW brute intercalée avant pontage

La MtW brute est intercalée par un mélange de cations polymériques Al et Fe à 50% (Mt Al/Fe50%). Cette argile intercalée a été caractérisée avant pontage par DRX et BET.

Les spectres de DRX de la MtW intercalée et de la MtW de départ sont présentés à la Figure IV.57. La distance basale de la MtW intercalée est égale 15,2Å. L'augmentation de l'épaisseur du feuillet est probablement due à l'intercalation d'un cation polymérique de plus petite taille que l'ion Keggin entre les feuillets d'argile.

Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que la surface externe de la MtAl//Fe50% est plus grande que celle de MtW de départ. Sa surface externe est égale à 192m²/g contre 39m²/g pour la MtW non intercalée. La porosité totale de MtAl//Fe50% a augmenté par rapport à celle de la MtW. Elle est de 0,28cm³/g contre 0,077 cm³/g pour la MtW non intercalée.

IV.4C Caractérisations physico-chimiques de la MtW brute intercalée après pontage par plasma

L'essai de pontage de la Mt intercalée est effectué avec un plasma d'hélium dont le débit de gaz est constant (30scm) et pour une fréquence de vibration constante (f=100). La variation du temps de traitement, puis celle de la puissance du générateur ont été étudiées pour déterminer lequel de ces paramètres influe sur la faisabilité du pontage.

a. Effet du temps de traitement

Les spectres de DRX de la Mt Al/Fe50%, traitée par plasma d'hélium pour une puissance de 200W, et pour des temps de traitement variant entre 0,25 et 3 heures sont présentés à la Figure IV.58. Le traitement plasma a un effet sur le pic d₀₀₁ de l'argile.

La distance d₀₀₁ de la Mt intercalée Al/Fe 50% égale à 15,2Å, n'est que faiblement diminuée pour un temps de traitement de 15 minutes (Figure IV.59). Dans cette condition de temps, les piliers du cation polymérique sont stabilisés et le pontage a réussi. En revanche, pour des temps de traitement supérieurs, d₀₀₁ diminue fortement pour atteindre un plateau à partir d'une heure de traitement à peu près égale à 13Å.

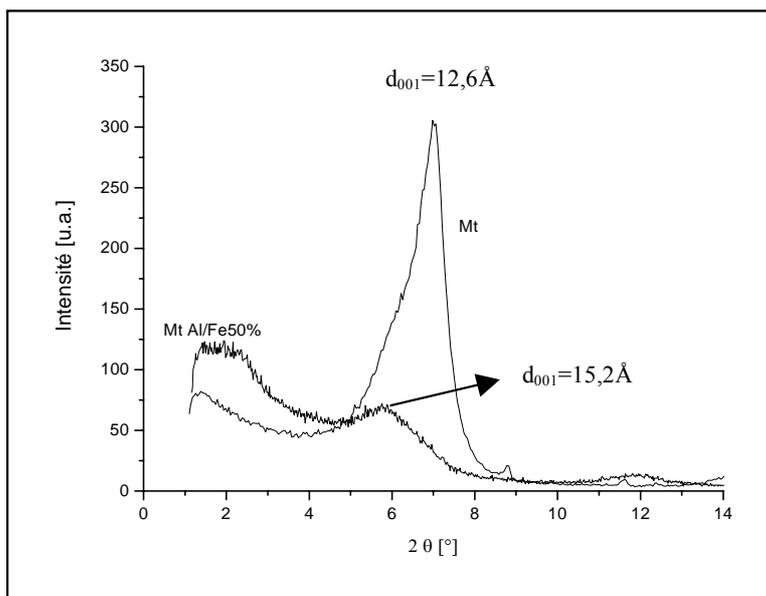


Figure IV.57 : Spectres de DRX de Mt Al/Fe50% brute et de MtW brute

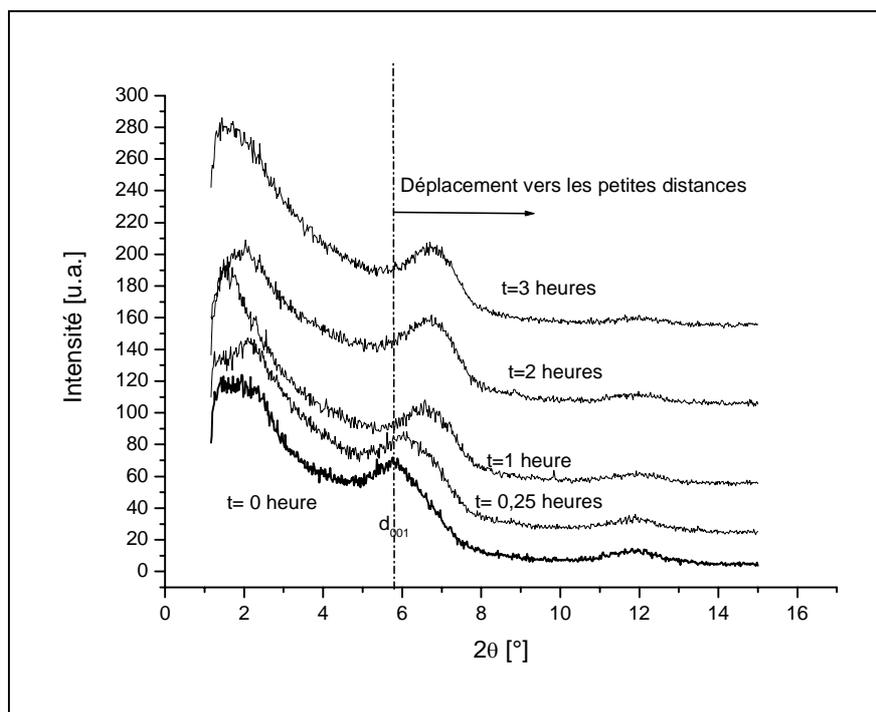


Figure IV.58 : Spectres de DRX de la Mt Al/Fe 50 % traitée par plasma d'hélium pour différentes conditions de temps de traitement (P=200W, Q=30scm et f=100); t=0 correspond à l'argile témoin (argile intercalée)

Ces résultats nous laissent supposer que l'augmentation de temps de traitement, par conséquent du nombre de collisions des électrons avec la surface va entraîner la dégradation du cation polymérique et provoquer la fermeture de la distance entre les feuillets. La température des électrons n'étant pas connue car nous travaillons dans un plasma froid, à partir de nos résultats, nous pouvons penser que l'augmentation du temps de traitement induit soit une diminution de la température de l'échantillon ou encore une fragilisation de la structure des piliers du cation polymérique due aux défauts créés suite au bombardement de l'argile.

Ainsi, travailler pendant un temps court (15 minutes) à une forte puissance (P=200W) permet le pontage de la montmorillonite intercalée Al/Fe 50%.

Les résultats des isothermes d'adsorption sont présentés dans le tableau IV.14.

Temps de traitement (h)	Surface BET (m²/g)	Porosité totale (cm³/g)
0	39	0,077
0,25	190	0,26
1	171	0,27
2	162	0,26
3	141	0,24

Tableau IV.14: Mesures de BET et de porosité totale pour la MtAl/Fe50% traitée par plasma d'hélium (Q=30sccm, P=200W et f=100) à différentes conditions de temps
t=0 correspond à l'argile témoin (argile intercalée)

Après traitement, dès 0,25 heures de traitement, la surface BET ainsi que la porosité totale augmente fortement. La surface BET passe de 39 pour la MtW non intercalée à 190 m²/g pour celle traitée pendant 0,25 heures. La porosité totale, quant à elle, passe de 0,0777 à 0,26 cm³/g. En revanche, au-delà de 0,25 heures, la surface BET diminue avec le temps de traitement. La porosité totale reste quasi constante.

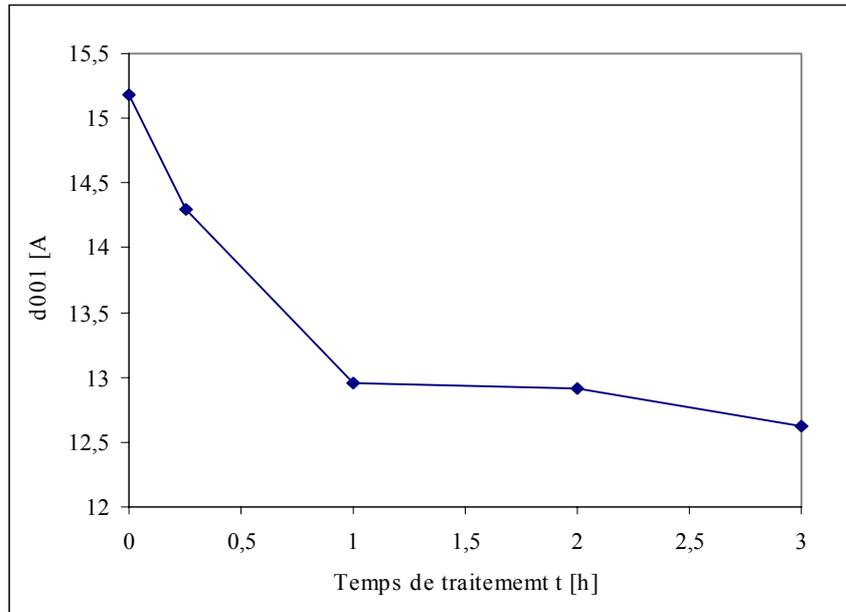


Figure IV.59 : Variation de d_{001} de la MtAl/Fe50% traitée par plasma d'hélium pour différentes conditions de temps de traitement ($Q=30$ sccm, $P=200$ W et $f=100$); $t=0$ correspond à l'argile témoin (argile intercalée)

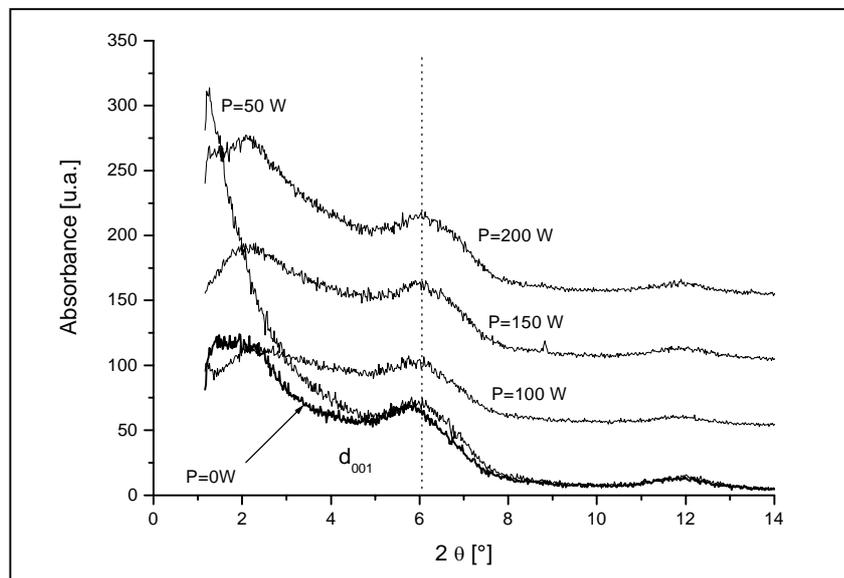


Figure IV.60 : Spectres de DRX de la Mt Al/Fe 50 % traitée par plasma d'hélium pour différentes conditions de puissance ($Q=30$ sccm, $t=15$ min et $f=100$); $P=0$ correspond à l'argile témoin (argile intercalée)

Dans la suite de notre étude, nous choisissons de traiter l'argile intercalée pendant 15 minutes en faisant varier la puissance du générateur.

b. Effet de la puissance du générateur

Les spectres de DRX de la MtW traitée par plasma d'hélium à différentes conditions de puissance ($Q=30$ sccm, $f=100$ et $t=15$ min) sont présentés à la Figure IV.60. Pour une faible puissance du générateur ($P=50W$), le pic d_{001} centré à $2\theta=6^\circ$ correspond à une distance basale égale à $14,4\text{\AA}$.

Pour des puissances supérieures, la position de ce pic d_{001} est quasi constante.

Les résultats des isothermes d'adsorption (Tableau IV.15) montrent que dès une faible puissance de traitement ($P=50W$), la surface BET et la porosité augmentent. Elles sont respectivement égales à $190\text{ m}^2/\text{g}$ et $0,27\text{ cm}^3/\text{g}$. Pour des puissances supérieures, ces deux paramètres restent quasi constants.

Puissance (W)	Surface BET (m^2/g)	Porosité totale (cm^3/g)
0	39	0,077
50	190	0,27
100	187	0,28
150	188	0,27
200	190	0,26

Tableau IV.15: Mesures de BET et de porosité totale pour la MtAl/Fe50% traitée par plasma d'hélium à différentes puissances du générateur

($Q=30\text{sccm}$, $t=15\text{min}$ et $f=100$) ; $P=0$ correspond à l'argile témoin (argile intercalée)

D'après nos résultats, une faible puissance du générateur suffit pour stabiliser thermiquement l'argile intercalée par Al/Fe50%.

IV.5 Conclusion sur l'étude de la modification des argiles par plasma froid

Deux smectites, la MtW brute et la Laponite ont été modifiées par plasma froid d'acétylène et d'acétylène/hélium, en faisant varier la fréquence de vibration (ou agitation mécanique des poudres), le temps de traitement et la proportion du gaz plasmagène.

Par IR, nous mettons en évidence deux faits pour ces deux smectites : la modification de l'environnement des sites tétraédriques et la déshydroxylation de ces argiles.

La modification de l'environnement des sites tétraédriques de la Laponite se traduit par la rupture de certaines liaisons SiO mise en évidence par Raman et par XPS. Les sites octaédriques de cette argile ne sont que faiblement touchés.

Les traitements plasma acétylène et acétylène/hélium permettent le greffage de fonctions alkyle (CH_3 et CH_2). L'intensité de ces pics dépend de l'agitation mécanique, de la proportion du gaz plasmagène et du temps de traitement.

Par DRX, nous montrons que la distance basale d_{001} de la MtW brute diminue, mettant en évidence la fermeture de l'espace inter-feuillets, qui varie avec la fréquence de vibration ainsi que le temps de traitement. La modification de la forme du pic d_{001} montre l'effet destructurant du traitement plasma sur la MtW. En revanche, la position et la forme du pic d_{001} de la Laponite reste inchangé montrant un effet destructurant moins important sur cette argile.

Le greffage hydrocarboné se fait alors sur la surface externe de ces argiles.

La MET révèle la présence de défauts colonnaires dans la structure de la MtW avec l'apparition de zones perturbées due à la déshydroxylation de la MtW. Pour la Laponite, seules des particules de taille hétérogènes sont observables.

En améliorant l'état de dispersion de la Laponite, nous montrons par IR que des fonctions alkyle se sont greffées. Par DRX, nous mettons en évidence l'augmentation de la distance basale, qui dépend de la fréquence de vibration et de la proportion du gaz plasmagène. Des fonctions alkyle se sont alors greffées entre les feuillets de l'argile.

Après le traitement plasma de cette argile, des particules comportant un nombre important de feuillets et de grandes extensions latérales sont observées par MET.

La cinétique de mouillabilité de l'argile témoin est modifiée par rapport à celle de l'argile traitée par plasma d'acétylène. Par cette étude, nous montrons que l'interaction du plasma avec l'argile est fonction de la texture de l'argile. La MtW brute traitée a un comportement hydrophile. En revanche, la Laponite devient hydrophobe après le traitement plasma.

Des essais de pontage avec un plasma froid d'hélium sur une MtW brute intercalée par un mélange de cations polymériques Al et Fe à 50% ont été faits et montrent qu'une faible puissance du générateur (P=50W), un faible temps de traitement (t=15min) et un faible débit d'hélium (Q=30sccm) suffisent à stabiliser thermiquement cette argile intercalée.

Bibliographie

- (1) Van Olphen, H.; Fripiat, J. J. *Data Handbook for clay materials and other non-metallic minerals*; Pergamon Press: Paris, 1979; Vol. 1.
- (2) Farmer, V. C. *The layered silicates: the infrared spectra of minerals*; V.C. Farmer ed.; Mineralogical Society Monograph: New-York, 1974.
- (3) Loh, E. Optical vibrations in sheet silicates *J. Phys. C: Solid State Phys* 1973, 6, 1091-1104.
- (4) Frost, R. L.; Rintoul, L. Lattice vibrations of montmorillonite : an FT Raman and X-ray diffraction study *Applied clay Science* 1996, 11, 171-183.
- (5) Qi, Y.; Al-Mukhtar, M.; Alcover, J.-F.; Bergaya, F. Coupling analysis of macroscopic and microscopic behaviour in highly consolidated Na-laponite clays *Applied Clay Science* 1996, 11, 185-197.
- (6) Herrera, N. N.; Letoffe, J.-M.; Putaux, J.-L.; David, L.; Bourgeat-Lami, E. Aqueous Dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites *Langmuir* 2004, 20, 1564-1571.
- (7) Briggs, D.; Seah, M. P. *Surface analysis: Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*; John Wiley&Sons: New-York, 1990.
- (8) Vane, L. M.; Zang, G. M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability : Implications for electro - kinetic soil remediation processes *Journal of Hazardous Materials* 1997, 55, 1-22.
- (9) Thomas, F.; Michot, L. J.; Vantelon, D.; Montargès, E.; Prélot, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J. F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 1999, 159, 351-358.
- (10) Delgado, A.; Gonzalez-Caballero, F.; Bruque, J. M. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions *Journal of Colloid and Interface Science* 1986, 113, 203-211.
- (11) Sondi, I.; Biscan, J.; Pravidic, V. Electrokinetics for pure clays minerals revisited *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, 178, 514-522.

- (12) Horikawa, Y.; Murray, R. S.; Quirk, J. P. The Effect of Electrolyte Concentration on the Zeta Potentials of Homoionic Montmorillonite and Illite *Colloids and Surfaces* 1988, 32, 181-195.
- (13) Yariv, S. *Clays Miner.* 1986, 21, 925.
- (14) Mondragon, M. A.; Castano, V. M.; Garcia, J. M.; Tellez, C. A. S. Vibrational analysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and spectroscopic studies on the formation of glasses via silica gels *Vibrational Spectroscopy* 1995, 9, 293-304.
- (15) Doring, J. R.; Sullivan, J. F.; Cox, A. W.; Streusand, B. J. Vibrational spectra and normal mode assignments for $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ *Spectrochimica Acta Part A* 1978, 34, 719-730.
- (16) Johansson, G. On the crystal structure of some basic aluminium salts *Acta Chem. Scand.* 1960, 14, 771-773.
- (17) Yasuda, H. *Plasma polymerization*; Academic Press: New-york, 1985; Vol. 1.
- (18) Grill, A. *Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications*; IEEE Press ed.; IEEE Press Marketing: Piscataway; Vol. 1.

Ce travail entre dans le cadre d'un programme d'élaboration de matériaux composites à base d'argiles pour une utilisation dans le domaine de la câblerie, financé par le MINEFI et coordonné par le CRT Plasma Laser, en collaboration avec deux industriels: Nexans et Pharmacie Centrale de France (PCF). Les isolants et gaines de câbles de commodité sont dans la majorité des cas, à base de PVC. Ces produits bon marché qui ont en outre de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et une bonne résistance au feu produisent par contre quand ils brûlent des rejets toxiques et corrosifs. Des produits ignifugés sans halogène, commencent à les remplacer mais ceux-ci actuellement plus chers que les PVC de référence ont une tenue thermique qui restent souvent médiocre. Les nanocomposites semblent constituer un nouveau développement dans le domaine de l'ignifugation. Trouver des charges argileuses (comme additif non halogéné) qui apportent un bon comportement de tenue au feu et une bonne résistance mécanique, est le but recherché.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, plusieurs techniques sont utilisées pour préparer les nanocomposites mais l'intercalation en milieu fondu possède un atout majeur qui est la compatibilité de ce procédé avec la technologie utilisée en cablerie.

Bien que la matrice polymère constitue la majeure partie, soit 90 à 95% du nanocomposite en masse, c'est surtout la charge qui détermine les propriétés globales du nanocomposite, par ses effets interfaciaux. Dans le but de donner une compatibilité à l'argile pour intercaler un polymère, la majorité des travaux sur les nanocomposites argile/polymère utilise les argiles organophiles. Il s'agit de rendre hydrophobe l'argile initialement hydrophile par un échange cationique du cation compensateur initial par un tensioactif, en général un ammonium quaternaire.

Dans le cadre de ce travail, nous utilisons deux argiles, la montmorillonite du Wyoming (MtW) brute et la Laponite, traitées par plasma d'acétylène et d'acétylène/hélium pour lesquelles nous montrons dans le chapitre IV, que ce traitement permet un dépôt carboné. Le polymère que nous utilisons est un polyéthylène de faible densité en tant que matrice dans les (nano)composites.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés de tenue au feu et mécaniques de ces (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène.

	Fréquence de vibration f (u.a.)	Nom Laponite	Nom montmorillonite
Traitement plasma d'acétylène P=20W, Q=30 sccm, et t=1 min	50	Lap1	Mt 1
	100	Lap 2	Mt 2
	150	Lap 3	Mt 3
	200	Lap 4	Mt 4
Traitement plasma d'acétylène/hélium P=20W, Q=30 sccm, et t=1 min	50	Lap 5	Mt 5
	100	Lap 6	Mt 6
	150	Lap 7	Mt 7
	200	Lap 8	Mt 8

Tableau V.1: Nomenclature des argiles (MtW brute et Laponite) utilisées pour le mélange argile/polymère

Composition	Temps d'inflammation (s)	Temps d'extinction (s)	Débit calorifique moyen (kW/m ²)	Pic de débit calorifique (kW/m ²)
PE	137	668	208	803
PE+5% Mt 1	107	789	117	554
PE+ 5% Mt 2	101	609	139	575
PE+ 5%Mt 3	109	854	133	679
PE+5% Mt 4	112	797	122	665
PE+5% Mt 5	107	963	105	603
PE+5% Mt 6	119	851	157	623
PE+5% Mt 7	115	680	185	612
PE+5% Mt 8	118	780	150	598

Tableau V.2 : Comportement au feu des mélanges Mt/PE

V.1 Synthèse des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène à l'état fondu

Le PE et la charge d'argile traitée par plasma d'acétylène ($P=20W$, $Q=30\text{sccm}$ et $t=1\text{minute}$) ou par plasma d'acétylène/hélium ($P=20W$, $Q_{ac}/He=25/5\text{sccm}$ et $t=1\text{minute}$) sont mélangés dans des conditions données dans le chapitre II. La nomenclature des deux argiles (la MtW brute et la Laponite) obtenues à différentes fréquences, et toutes utilisées comme charge dans les nanocomposites, est donnée dans le Tableau V.1.

V.2 Propriétés de tenue au feu (cône calorimètre) des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène

Nous caractérisons les propriétés thermiques des différents mélanges par l'étude de leurs propriétés d'inflammabilité, par la méthode du cône calorimètre.

V.2A Les (nano)composites montmorillonite traitée plasma/polyéthylène

Des essais de tenue au feu ont été réalisés sur ces mélanges et le Tableau V.2 présente les résultats obtenus en fonction de la fréquence de vibration.

L'introduction de la charge traitée par plasma induit une modification du comportement du PE. En effet, le temps d'inflammation et d'extinction du polymère ainsi que le débit calorifique et le pic de débit calorifique varient après l'ajout de la charge.

Lorsque la Mt est ajoutée dans le PE, ce dernier s'enflamme à des temps plus courts. Pour une Mt traitée par plasma d'acétylène pour $f=50$ (charge Mt 1), ce dernier s'enflamme au bout de 107 secondes contre 137 secondes pour le PE seul, et brûle en libérant une chaleur calorifique moyenne plus faible que celle du PE.

En suivant la variation du débit calorifique en fonction du temps des mélanges Mt/PE (Figure V.1), nous constatons que la forme du pic du PE seul a changé après ajout de la charge montrant que la cinétique de dégradation du polymère a été modifiée. L'ajout de la Mt traitée par plasma permet de diminuer le débit calorifique. Cette diminution dépend fortement de la fréquence de vibration quand l'argile est traitée par plasma d'acétylène.

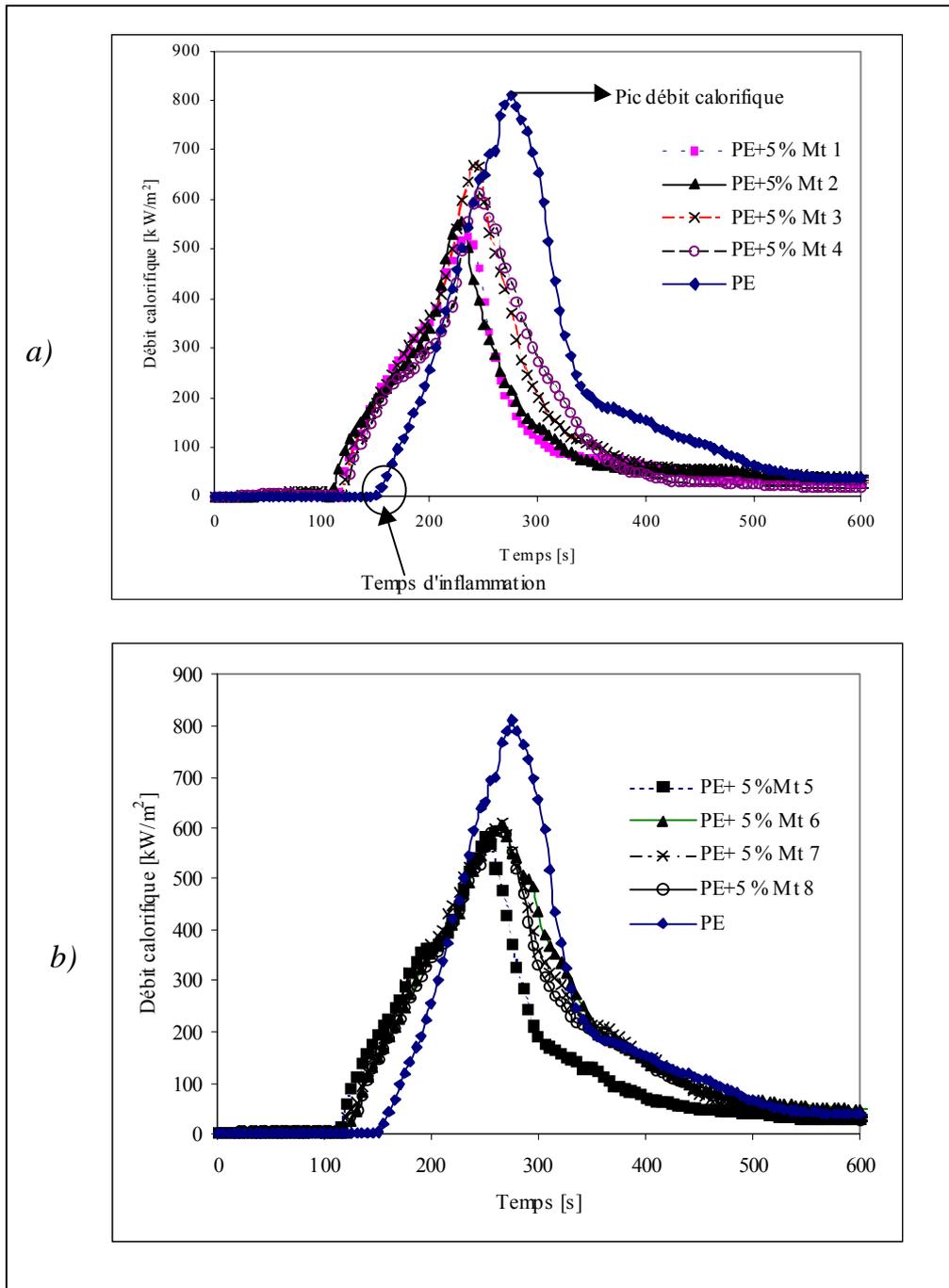


Figure V.1 : Débit calorifique en fonction du temps des matériaux PE et Mt/PE pour différentes conditions de traitement

Les pics de débit calorifique les plus faibles sont obtenus pour les plus faibles fréquences de vibration et est minimum pour une MtW traitée par plasma d'acétylène pour $f=50$ (charge Mt 1). Pour cette fréquence de vibration, le débit calorifique est diminué de 31% et est égal à 554kW/m^2 .

En revanche, avec les charges traitées par plasma d'acétylène/hélium, la diminution du débit calorifique reste plus faible que celle observée pour les charges traitées par plasma d'acétylène et dépend faiblement de la fréquence de vibration. La diminution maximale est de 25% pour une MtW traitée par plasma d'acétylène pour une fréquence de 200 (charge Mt 8). Nous notons que le débit calorifique des mélanges Mt/PE est plus grand que celui du PE seul pendant les premières minutes (entre 100 et 150 secondes).

Ce résultat trouvé dans la littérature a été attribué à la décomposition thermique du tensioactif pour une charge rendue organophile par échange cationique. Dans le traitement plasma des charges, nous avons montré la présence d'un dépôt carboné qui pourrait expliquer ce résultat.

V.2B Les (nano)composites Laponite traitée plasma/polyéthylène

Les résultats de tenue au feu pour les systèmes Lap/PE sont donnés dans le Tableau V.3. Comme pour la MtW brute, l'ajout de la charge de Laponite traitée modifie le comportement au feu du polymère.

Quand on rajoute une charge de Laponite traitée par plasma, le PE s'enflamme plus vite. L'ajout de 5% d'une charge traitée par plasma d'acétylène diminue le temps d'inflammation et le PE arrête de brûler à des temps plus faibles que le PE. Le débit calorifique, quant à lui, n'est que faiblement diminué après ajout d'une charge. La forme du pic de débit calorifique du PE n'ayant que faiblement été modifiée, la cinétique de dégradation du PE n'est que faiblement modifiée après ajout de la charge (Figure V.2). Ce résultat explique probablement la faible variation du débit calorifique moyen entre le PE seul et les mélanges (Lap/PE). Le pic de débit calorifique le plus faible est obtenu pour une charge traitée par plasma d'acétylène/hélium pour une fréquence de 150 (charge Lap 7). Il est diminué de 24,5% et est égal à 607kW/m^2 .

Composition	Temps d'inflammation (s)	Temps d'extinction (s)	Débit calorifique moyen (kW/m²)	Pic de débit calorifique (kW/m²)
PE	137	668	208	803
PE+5 % Lap 1	98	628	187	628
PE+5 % Lap 2	105	603	198	671
PE+5 % Lap 3	95	578	194	621
PE+5 % Lap 4	104	553	199	722
PE+5 % Lap 5	97	553	186	696
PE+5 % Lap 6	95	575	192	667
PE+5 % Lap 7	104	575	199	607
PE+5 % Lap 8	93	565	206	694

Tableau V.3 : Comportement au feu des mélanges Lap/PE

V.3 Propriétés mécaniques des (nano)composites argile traitée plasma /polyéthylène

V.3A Les (nano)composites montmorillonite traitée plasma/polyéthylène

Le Tableau V.4 présente les propriétés mécaniques du système Mt/PE pour différentes conditions de traitement.

Après ajout de la charge de Mt, le comportement mécanique du PE est modifiée. La contrainte à la rupture du PE égale à 19,8MPa n'est que faiblement diminuée après ajout de la charge de Mt traitée plasma quel que soit la fréquence de vibration. Elle est en moyenne égale à 18MPa. La contrainte à la rupture du PE égal à 798% est diminuée faiblement après ajout de la charge. Elle varie entre 745 et 718 pour des charges traitées par plasma d'acétylène contre 757 et 724 pour des charges traitées plasma d'acétylène/hélium.

Le module de Young, quant à lui, augmente après ajout de la charge de Mt. Sa valeur maximale est de 195N/mm² pour une Mt traitée par plasma d'acétylène pour f=200 (charge Mt 4).

Ces résultats montrent qu'en ajoutant une charge de Mt traitée plasma acétylène ou acétylène/hélium, que les propriétés mécaniques du PE sont à peine dégradées.

V.3.B Les (nano)composites Laponite traitée plasma/polyéthylène

En suivant l'évolution des propriétés mécaniques du PE après ajout de la charge de Laponite (Tableau V.5), les propriétés mécaniques du PE sont fortement modifiées. L'ajout de cette charge traitée plasma dégradent beaucoup plus les propriétés mécaniques du PE, en comparaison avec la charge de Mt. La contrainte à la rupture du PE passe à 15,2MPa après ajout de la charge traitée plasma quelque soit les conditions de traitement plasma. L'élongation à la rupture diminue fortement à toutes les fréquences de vibration et est égale au minimum à 638% pour une Laponite traitée par plasma d'acétylène/hélium pour f=150 (charge Lap 7). En revanche, le module de Young augmente et atteint son maximum égal à 195N/mm² pour une Laponite traitée plasma acétylène f=150 (charge Lap 3).

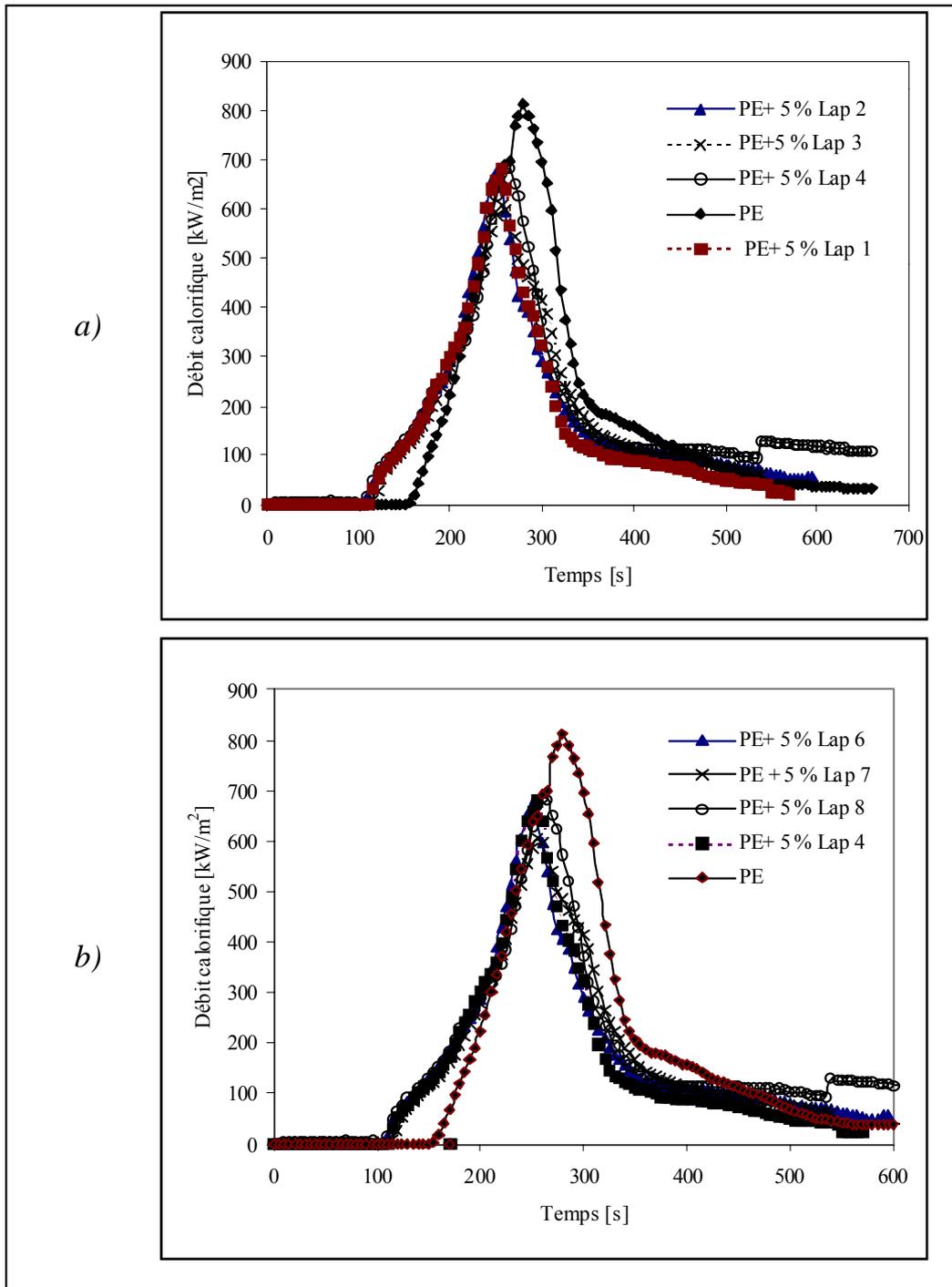


Figure V.2 : Débit calorifique en fonction du temps des matériaux PE et Lap/PE pour différentes conditions de traitement

Composition	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module de Young (N/mm²)
PE	19,8	798	144
PE+5% Mt1	17,4	737	188
PE+5% Mt2	17,5	745	180
PE+5% Mt3	17,6	725	185
PE+5% Mt4	17,2	718	195
PE+5% Mt5	17,1	757	161
PE+5% Mt6	17,6	747	167
PE+5% Mt7	18,1	740	164
PE+5% Mt8	17,6	724	170

Tableau V.4 : Propriétés mécaniques des systèmes Mt/PE

Composition	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module de Young (N/mm²)
PE	19,8	798	144
PE+5% Lap 1	15,2	664	171
PE+5% Lap 2	15,2	661	169
PE+5% Lap 3	15,1	649	195
PE+5% Lap 4	15,4	673	160
PE+5% Lap 5	14,9	667	166
PE+5% Lap 6	15,3	676	150
PE+5% Lap 7	14,8	638	174
PE+5% Lap 8	15,2	675	146

Tableau V.5 : Propriétés mécaniques des systèmes Lap/PE

V.4 Conclusion sur l'étude des (nano)composites argile traitée plasma/polyéthylène

Nos résultats montrent le mélange argile plasmifiée/polyéthylène modifie le comportement d'inflammabilité et mécanique du PE.

Ces comportements dépendent de la nature de la charge. Une MtW brute traitée par plasma permet de diminuer au maximum de 31% le pic de débit calorifique contre 23% pour une Laponite. Les propriétés mécaniques du PE sont également modifiées quand une charge d'argile est rajoutée. La MtW brute est la charge qui ne diminue que faiblement la résistance mécanique du polymère.

En revanche, l'ajout d'une charge de la Laponite traitée par plasma affaiblit les propriétés mécaniques du PE.

La MtW brute traitée par plasma semble être la charge permettant un bon compromis entre une diminution du pic de débit calorifique non négligeable et une faible détérioration des propriétés mécaniques du polyéthylène.

Par comparaison avec les Mt traitées de façon organophile, lorsque le polymère brûle, un plateau dû au charbonnement du polymère est obtenu. Cet effet est généralement lié à une nanodispersion de l'argile dans la matrice polymère.

Dans notre cas, ce plateau n'est pas obtenu, laissant supposer une mauvaise dispersion de l'argile traitée plasma dans le polymère. Ceci, bien que, les propriétés d'inflammabilité du polymère soit modifiées et améliorées.

Ce travail entre dans le cadre d'un programme d'élaboration de matériaux nanocomposites à base d'argiles, pour utilisation dans le domaine de la câblerie.

Dans le but d'élaborer des nanocomposites argile-polymère, deux smectites, la MtW brute et la Laponite, ont été traitées par plasma froid afin de modifier leurs propriétés de surface et d'améliorer leur compatibilisation vis à vis du polyéthylène. Le gaz plasmagène choisi est l'acétylène, afin de déposer une couche hydrocarbonée sur les feuillets de l'argile et obtenir ainsi un film de moins en moins polaire et organophile.

Nous avons optimisé les paramètres plasma (temps de traitement, débit de gaz et puissance du générateur) afin d'obtenir un film de moins en moins polaire.

Notre étude à partir des mesures d'angles de contact montre que dans de faibles conditions de traitement ($t=1\text{min}$, $Q=30\text{sccm}$ et $P=20\text{W}$), l'énergie de surface polaire d'une surface modèle de silicium a diminué de 92%. Le dépôt par plasma de l'acétylène est constitué essentiellement de carbone à hauteur de 80 à 90% et d'oxygène, conséquence de la post-oxydation du film.

Un faible ajout d'un gaz diluant (l'hélium) à hauteur de 17% permet d'augmenter légèrement le rendement du dépôt.

L'optimisation des paramètres plasma est reliée à la chimie de la phase plasma. Les espèces identifiées par spectroscopie d'émission optique sont C_2 , CH , CH^+ , H_2 et H_β . Nous montrons que CH est l'un des précurseurs du dépôt et sa formation est favorisée lorsque le gaz plasmagène est fortement dissocié.

Dans les conditions définies lors de cette étude préliminaire, nous traitons ces deux smectites de structure différente par plasma d'acétylène ou d'acétylène/hélium et étudions l'effet du traitement plasma en fonction d'un paramètre supplémentaire qui est l'agitation mécanique des poudres.

Les études par IR montrent que le traitement plasma a un effet sur la structure de l'argile et induit la formation de fonctions alkyle (CH_2 et CH_3). L'environnement des sites SiO_4 de l'argile est modifié avec la rupture de certaines de ces liaisons et l'argile se déshydroxyle. La déshydroxylation très marquée pour la MtW brute est mise en évidence par l'apparition de zones très perturbées dans la structure l'argile. Des défauts colonnaires sont également observables. Pour la Laponite le traitement est moins destructurant : les défauts observés dans le cas de la MtW brute ne le sont pas pour cette argile.

Par DRX, des effets différents sont obtenus en fonction de l'argile. Pour la MtW brute, la distance basale se referme après le traitement plasma mettant en évidence la déshydratation partielle de l'argile. L'effet déstructurant du traitement sur l'argile est confirmée. Pour la Laponite, la structure de l'argile n'est que faiblement altérée.

Pour les deux argiles, le dépôt se greffe sur leurs surfaces externes.

L'augmentation du temps de traitement permet d'augmenter la densité des fonctions alkyle déposées, qui se greffent aussi sur la surface externe de l'argile.

L'amélioration de la dispersion de la Laponite par lyophilisation, puis son traitement par plasma permettent de greffer des fonctions alkyle, mais cette fois entre les feuillets de l'argile, puisque le pic d_{001} a augmenté. La densité des fonctions alkyle dépend de la proportion du gaz plasmagène et de l'agitation mécanique des poudres.

Afin de caractériser les interactions entre un solvant apolaire (le diiodométhane) et l'argile, nous élaborons une cinétique de mouillabilité. Après traitement plasma, la cinétique de mouillabilité des deux argiles est modifiée, et atteste bien d'une modification de l'argile après traitement. La MtW brute traitée par plasma d'acétylène absorbe moins de diiodométhane que l'argile témoin : le traitement la rend plus hydrophile. En revanche, la Laponite a un comportement inverse. Le Laponite traitée par plasma devient hydrophobe.

Des premiers essais concluants sur le pontage d'une MtW brute intercalée par plasma d'hélium montrent qu'une faible puissance du générateur ($P=50W$) et un faible temps de traitement ($t=15min$) permettent de stabiliser thermiquement l'argile intercalée.

Les résultats de tenue au feu et de tests mécaniques montrent que le comportement du polymère est modifié après l'ajout d'une charge traitée par plasma. Les meilleurs résultats correspondant à une diminution du pic de débit calorifique de 31% et une faible détérioration des propriétés mécaniques sont obtenus avec une MtW brute traitée par plasma d'acétylène.

Cependant, le plateau dû au charbonnement du polymère n'est pas obtenu, laissant supposer une mauvaise dispersion de l'argile traitée plasma dans le polymère.

Conclusion générale

Pour pallier à ce problème, la Laponite lyophilisée serait la charge adéquate pour le mélange argile-polymère. La distance basale d_{001} augmentant après le traitement, le polymère pourrait s'insérer plus facilement entre les feuillets de l'argile et s'y intercaler. Ceci permettrait d'obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans le polymère. Cette situation permettrait d'améliorer de façon importante les propriétés de tenue au feu et mécaniques du polymère.

A. Chimie du plasma d'acétylène

Dans le tableau A1, sont reportées les différentes réactions entre espèces neutres qui donnent lieu à la polymérisation ainsi que leurs constantes de réaction respectives.

B. Théorie et Origine du potentiel zéta

La double couche électrique joue un rôle important dans le gonflement des systèmes colloïdaux aqueux et est souvent le facteur déterminant dans les interactions entre particules colloïdales. Elle est également responsable de la stabilité des colloïdes.

Les argiles et les oxydes sont les particules colloïdales les plus abondantes. La charge et le potentiel^{1,2} des particules colloïdales sont mesurés afin de quantifier leur double couche électrique. La charge de surface est souvent déterminée par titration³⁻⁶, tandis que le potentiel des particules est souvent déterminé par des techniques électrocinétiques telles que l'électrophorèse⁷, le potentiel d'écoulement⁸ et l'électro-osmose⁹.

Quand la montmorillonite est mise en contact avec une solution d'électrolyte, elle développe deux types de charges :

- des charges permanentes sur les faces basales, provenant des substitutions isomorphiques des ions du réseau du solide,
- des charges conditionnelles situées sur les bords, dont le signe dépend des réactions d'adsorption/désorption des groupements de surface (SiOH et AlOH) avec la solution (pH et concentration de la solution). Pour des pH inférieurs à 6-7, les bords sont chargés positivement. Pour des pH égaux à 6-7, les bords sont rendus neutres. Au-delà de ce pH, ces bords sont de charge négative¹⁰.

Les propriétés de surface de la montmorillonite sont alors contrôlées par ces deux types de charge. Le cation échangeable de la montmorillonite étant soumis à deux effets différents (diffusion à travers la surface et même temps attraction électrostatique de la surface), ceci implique le développement de la double couche électrique sur la surface de cette smectite. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche et expliquer les propriétés électrocinétiques des argiles^{2,4,11,12}.

Réactions	Constantes de réactions ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$C_2H + H \rightarrow C_2H_2 + H$	$k=8,79 \times 10^{-10}$
$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	$k=2,70 \times 10^{-10}$
$CH + CH \rightarrow C_2H + H$	$k=2,49 \times 10^{-10}$
$CH + H_2 \rightarrow CH_3$	$k=1,60 \times 10^{-10}$
$C_2^* + C_2H_2 \rightarrow 2C_2H^*$	$k=9,6 \times 10^{-11}$
$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	$k=7,00 \times 10^{-11}$
$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$	$k=6,42 \times 10^{-11}$
$CH + H \rightarrow C + H_2$	$k=4,98 \times 10^{-11}$
$CH_3 + CH \rightarrow C_2H_3 + H$	$k=4,98 \times 10^{-11}$
$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_4$	$k=4,80 \times 10^{-11}$
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$k=4,36 \times 10^{-11}$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_3 + H$	$k=3,32 \times 10^{-11}$
$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	$k=3,03 \times 10^{-11}$
$C_2H_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	$k=3,00 \times 10^{-11}$
$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$k=1,60 \times 10^{-12}$
$C_2H + C_2H \rightarrow C_2 + C_2H_2$	$k=3,0 \times 10^{-12}$
$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	$k=1,60 \times 10^{-13}$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH$	$k=7,68 \times 10^{-13}$
$CH_3 + H \rightarrow CH_4 + H$	$k=7,00 \times 10^{-12}$
$C_2 + H_2 \rightarrow C_2H + H$	$k=1,40 \times 10^{-12}$
$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	$k=6,50 \times 10^{-13}$

Tableau A1 : Réactions et constantes de réaction entre espèces neutres

Le modèle de Gouy-Chapman¹³

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche diffuse. Dans cette couche diffuse, la distribution des co-ions (ions de même signe que la surface) et des contre-ions (ions de signe différent de la surface) est déterminée à la fois par des interactions électrostatiques avec la surface et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant comme un continuum diélectrique.

Le modèle de Stern¹³

Ce modèle a été introduit en 1924. L'interface solide-solution se décompose alors en deux parties. La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est exempte d'ions et peut-être identifiée comme un condensateur de capacité C_s . La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

Le modèle de la triple couche¹⁴

Dans ce modèle introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation. Le centre de ces ions est localisé au niveau de PIH. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques.

Longtemps, il a été admis que la couche diffuse des contre-ions commencent à l'interface argile-eau et que l'interface est un plan de charge constante et de potentiel variable (modèle de Gouy-Chapman). Cependant Low¹⁵ et Chan et al.¹⁶ ont montré que la couche diffuse commence au-delà de la couche de Stern et que le plan qui sépare ces deux couches est le plan d'Helmholtz (plan OHP) pour lequel la charge est variable et le potentiel constant. Miller et

al.¹⁷ ont montré par ailleurs que la couche de Stern comporte essentiellement les cations échangeables de l'argile.

I.1.h.b Qu'est-ce-que le potentiel zéta ?

Le potentiel zéta est le potentiel au plan de cisaillement. Ce plan de cisaillement se situe entre la couche de Stern et la couche diffuse.

Quelques études ont été faites pour déterminer la position exacte de ce plan mais il en ressort une incertitude réelle. Cependant, l'opinion générale est que le plan de cisaillement est proche de la surface des smectites et que la position de ce plan est approximativement égale à celle du plan de Stern. En effet, Israelachvili¹⁸ montre, par une étude de viscosités de solutions d'électrolyte pour des films minces de micas, que le plan de cisaillement se situe à une couche moléculaire d'eau de la surface de l'argile.

Hiemenz¹⁹ a montré que la distance qui sépare la surface de l'argile au plan de cisaillement est de 5 Å correspondant alors à 2 voire 3 molécules d'eau.

Très récemment, Li et al.¹² ont proposé un nouveau point de vue concernant la position du plan de cisaillement. Ils montrent que le plan de cisaillement est proche du plan de Gouy contrairement aux autres résultats et que la distance entre le plan de Stern et le plan de cisaillement est de 200 à 300 Å.

Bibliographie

- (1) Thomas, F.; Michot, L. J.; Vantelon, D.; Montargès, E.; Prélot, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J. F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 1999, 159, 351-358.
- (2) Nishimura, S.; Yao, K.; Kodama, M.; Imai, Y.; Ogino, K.; Mishima, K. Electrokinetic Study of Synthetic Smectites by Flat Plate Streaming Potential Technique *Langmuir* 2002, 18, 188-193.
- (3) Tombacz, E.; Abraham, I.; Gilde, M.; Szanto, F. The pH-Dependent Colloidal Stability of Aqueous Montmorillonite Suspensions *Colloids and Surfaces* 1990, 49, 71-80.

- (4) Avena, M. J.; De Pauli, C. P. Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions *Colloids and surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects* 1996, 118, 75-87.
- (5) Avena, M. J.; De Pauli, C. P. Proton adsorption and electrokinetics of an argentinean montmorillonite *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, 202, 195-204.
- (6) Attard, P.; Antelmi, D.; Larson, I. Comparison of the Zeta Potential with the diffuse Layer Potential from Charge Titration *Langmuir* 2000, 16, 1542-1552.
- (7) Kolmulski, M.; Hartikainen, J.; Maczka, E.; Janusz, W.; Rosnholm, J. B. Multiinstrument Study of the Electrophoretic Mobility of Fumed Silica *Anal. Chem.* 2002, 74, 253-256.
- (8) Werner, C.; Zimmermann, R.; Kratzmüller, T. Streaming potential and streaming current measurements at planar solid/liquid interfaces for simultaneous determination of zeta potential and surface conductivity *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 192, 205-213.
- (9) Coelho, D.; Shapiro, M.; Thovert, J. F.; Adler, P. M. Electroosmotic phenomena in porous media *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, 181, 169-190.
- (10) Kosmulski, M. Oxide/electrolyte interface : electric double layer in mixed solvent systems *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 1995, 81-100.
- (11) Leroy, P.; Revil, A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clays minerals *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 270, 371-380.
- (12) Li, H.; Wei, S.; Qing, C.; Yang, J. Discussion on the position of the shear plane *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 258, 40-44.
- (13) Hunter, R. J. In *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic Press: New York/London, 1981, p Chap. 3.
- (14) Persello, J. *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*; Surf. Sci. Ser.: New-York, 2002; Vol. 106.
- (15) Low, P. F. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981, 45, 1074.
- (16) Chan, D. Y. C.; Pashley, R.; Quirk, J. P. 1984, 32, 131.
- (17) Miller, S. E.; Low, P. F. Characterization of the electrical double layer of montmorillonite *Langmuir* 1990, 6, 572-578.
- (18) Israelachvili, J. N. Measurement of the viscosity of liquids in very thin films *J. Colloid Interface Sci.* 1986, 110, 263-271.
- (19) Hiemenz, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*; Marcel Dekker: New-York, 1977.