



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# **Institut National Polytechnique de Lorraine**

Ecole Nationale Supérieure  
de Géologie

Ecole doctorale Ressources Procédés  
Produits Environnement

Laboratoire Environnement  
et Minéralurgie

## **Thèse**

Présentée à

**l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'INPL**

**GEOSCIENCES**

par

**Erwan-Nicolas PAINEAU**

---

## **TRANSITIONS DE PHASES DANS LES ARGILES. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE ET DE LA MORPHOLOGIE. COMPORTEMENT SOUS ECOULEMENT ET SOUS CHAMPS**

---

Soutenue publiquement le 31 janvier 2011 devant la commission d'examen

Patrick DAVIDSON	Président	LPS, Orsay
Henk N.W. LEKKERKERKER	Rapporteur	Van't Hoff Laboratory, Utrecht
Emmanuel TRIZAC	Rapporteur	LPTMS, Orsay
Eric FERRAGE	Examineur	HydraASA, Poitiers
Jocelyne BRENDLE-MIEHE	Examineur	LMPC, Mulhouse
Christophe BARAVIAN	Examineur	LEMMA, Nancy
Isabelle BIHANNIC	Examineur	LEM, Nancy
Laurent J. MICHOT	Examineur	LEM, Nancy



# Table des matières

<b>Avant propos</b> .....	<b>9</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>I. Généralités</b> .....	<b>21</b>
I.1. Introduction .....	21
I.2. Rappels sur la structure cristalline des argiles .....	21
I.2.1. La couche tétraédrique .....	21
I.2.2. La couche octaédrique.....	22
I.2.3. Classification des phyllosilicates .....	22
I.2.4. Cas des phyllosilicates 2/1 .....	24
I.2.5. Organisation des feuillets .....	25
I.3. Gonflement des smectites et forces d'interactions.....	25
I.3.1. Le gonflement cristallin .....	26
I.3.2. Le gonflement osmotique.....	26
I.3.3. Modèle DLVO.....	27
I.4. Organisation des smectites en suspension.....	28
I.4.1. Le modèle attractif .....	28
I.4.2. Le modèle répulsif.....	29
I.4.3. Combinaison des deux modèles .....	30
I.4.4. Cas de la Laponite .....	30
I.5. Propriétés cristal-liquides .....	31
I.6. Conclusion.....	34
I.7. Bibliographie.....	34

## **II. Purification et caractérisation des smectites ..... 45**

II.1.	Généralités.....	45
II.2.	Purification et tri en tailles des argiles .....	46
II.3.	Caractérisation minéralogique.....	48
II.3.1.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	48
II.3.2.	Spectroscopie Infra-rouge (IR).....	49
II.3.3.	Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	50
II.3.4.	Résultats .....	51
II.4.	Morphologie.....	55
II.4.1.	Principe.....	55
II.4.2.	Conditions expérimentales .....	55
II.4.3.	Résultats .....	56
II.5.	Stress osmotique.....	58
II.5.1.	Principe.....	58
II.5.2.	Conditions expérimentales .....	59
II.5.3.	Résultats .....	60
II.6.	Bibliographie.....	61

## **Partie 1 : Transitions de phase isotrope/nématique et sol/gel..... 67**

## **III. Comportement colloïdal des suspensions de beidellite..... 71**

III.1.	Introduction .....	71
III.2.	Caractérisation optique des transitions de phase.....	71
III.2.1.	Principe des observations en lumière polarisée.....	71
III.2.2.	Conditions expérimentales .....	72
III.2.3.	Effets prétransitionnels.....	73

III.2.4.	Transition isotrope-nématique.....	73
III.2.5.	Textures du gel.....	79
III.3.	Structure des différentes phases.....	80
III.3.1.	Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles.....	80
III.3.2.	Conditions expérimentales.....	81
III.3.3.	Résultats.....	82
III.4.	Lois de gonflement.....	87
III.5.	Elaboration du diagramme de phase.....	89
III.6.	Rôle de la spécificité ionique.....	91
III.7.	Conclusion.....	96
III.8.	Bibliographie.....	97
<b>IV.</b>	<b>Transitions de phase dans des suspensions de nontronite N<sub>Au-1</sub> ...</b>	<b>103</b>
IV.1.	Introduction.....	103
IV.2.	Abstract.....	104
IV.3.	Introduction.....	104
IV.4.	Materials and Methods.....	106
IV.5.	Results and discussion.....	108
IV.5.1.	Size measurements.....	108
IV.5.2.	Visual observations.....	109
IV.5.3.	Rheological characterization.....	112
IV.5.4.	Phase diagrams.....	114
IV.5.5.	Structure of the suspensions.....	116
IV.5.6.	Isotropic/Nematic phase transition.....	118
IV.5.7.	Sol/Gel transition and gel rheology.....	120
IV.5.8.	Ionic repulsions.....	123
IV.5.9.	Excluded volume effects.....	124
IV.5.10.	High shear properties.....	126

IV.6.	Conclusion and perspectives.....	129
IV.7.	References .....	130

**Partie 2 : Structure & rhéologie des suspensions de particules discoïdales**  
..... **139**

**V. Structure et interactions électrostatiques..... 143**

V.1.	Introduction .....	143
V.1.1.	Approche géométrique effective .....	143
V.1.2.	Equation de Poisson-Boltzmann (PB).....	146
V.2.	Abstract .....	148
V.3.	Introduction .....	148
V.4.	Materials and methods .....	150
V.4.1.	Sample preparation.....	150
V.4.2.	Small angle X-ray scattering .....	152
V.5.	Results .....	152
V.5.1.	Size measurements .....	152
V.5.2.	Osmotic pressure measurements .....	153
V.5.3.	SAXS measurements.....	155
V.6.	Discussion .....	157
V.7.	References .....	167

**VI. Caractérisation rhéologique..... 179**

VI.1.	Introduction .....	179
VI.2.	Principe des mesures rhéologiques .....	180
VI.2.1.	Cisaillement simple .....	180
VI.2.2.	Cisaillement oscillatoire .....	181
VI.2.3.	Conditions expérimentales .....	182
VI.3.	Abstract .....	183

VI.4.	Introduction .....	183
VI.5.	Materials and methods .....	185
VI.6.	Results .....	187
VI.6.1.	Dynamic rheological measurements .....	187
VI.6.2.	Steady-state flow curves.....	192
VI.6.3.	Relation between dynamic and steady-state rheological measurements.....	195
VI.7.	Discussion .....	196
VI.7.1.	Elasticity-Yield stress.....	196
VI.7.2.	Sol-gel transition .....	200
VI.7.3.	High shear flow properties .....	205
VI.8.	Conclusion and Perspectives .....	207
VI.9.	References .....	207

**Partie 3 : Orientations des suspensions de beidellite sous champs externes & élaboration de composites orientes ..... 217**

**VII. Orientations induites sous champs dans des suspensions de beidellite ..... 221**

VII.1.	Introduction .....	221
VII.2.	Méthodes expérimentales.....	222
VII.2.1.	Orientation en champ magnétique.....	222
VII.2.2.	Orientation en champ électrique .....	223
VII.2.3.	Diffusion des rayons X aux petits angles .....	226
VII.3.	Ordre induit dans la phase nématique .....	227
VII.3.1.	Abstract: .....	227
VII.3.2.	Introduction .....	227
VII.3.3.	Materials and methods .....	229



VII.3.4.	Results and discussion.....	232
VII.3.5.	Conclusion and perspectives .....	250
VII.4.	Effets électro-optiques dans la phase isotrope .....	251
VII.5.	Conclusion.....	257
VII.6.	Bibliographie.....	258
<b>VIII.</b>	<b>Elaboration de composites orientés .....</b>	<b>265</b>
VIII.1.	Introduction.....	265
VIII.2.	Préparation des composites beidellite/polymère .....	265
VIII.2.1.	Principe.....	266
VIII.2.2.	Conditions expérimentales .....	268
VIII.2.3.	Méthodes d'analyses .....	269
VIII.2.4.	Résultats et discussion.....	269
VIII.3.	Influence du <i>N-N-N'-N'</i> -tetramethylethylenediamine .....	278
VIII.3.1.	Méthodes d'analyses .....	279
VIII.3.2.	Caractérisation du TEMED par DRX et IR .....	279
VIII.3.3.	Transition de phase isotrope-nématique.....	280
VIII.3.4.	Influence structurale et rhéologique.....	283
VIII.4.	Conclusion.....	286
VIII.5.	Bibliographie.....	286
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>293</b>
	<b>Annexe : Influence du lithium dans les suspensions de nontronite N<sub>Au</sub>-2</b>	<b>299</b>

## Avant propos

Avant de commencer la présentation de cette thèse, je voudrais faire quelques remerciements pour toutes les personnes qui ont participé, collaboré et aidé à la réalisation de ce travail mais également à tous ceux qui m'ont soutenu ou qui m'ont tout simplement côtoyé.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes encadrants de thèse, Laurent Michot et Isabelle Bihannic, pour m'avoir fait confiance pour ce travail, pour votre disponibilité et votre soutien. Je vous remercie également pour tout ce que j'ai pu apprendre au cours de ces trois années de thèse car ce fut une expérience enrichissante. Je remercie également Christophe Baravian, professeur au LEMTA à Vandoeuvre, pour m'avoir initié à la rhéologie, pour sa participation active dans ce projet de thèse et pour son soutien et son enthousiasme quotidien.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mr Henk N.W. Lekkerkerker, professeur au Van't Hoff Laboratory de l'université d'Utrecht d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse mais également pour ses discussions fructueuses lors de notre meeting annuel UNO (Utrecht-Nancy-Orsay). Merci aussi à Emmanuel Trizac, professeur au LPTMS à Orsay d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et pour ses critiques constructives sur la partie théorique de ce travail. Un grand merci également à Jocelyne Brendle, professeur au LMPC à Mulhouse et à Eric Ferrage, chargé de recherche à l'HydrASA de Poitiers d'avoir accepté d'examiner cette thèse, me laissant entrevoir le plaisir qu'il y a à collaborer avec vous.

Un grand merci à Patrick Davidson, professeur au LPS à Orsay, d'avoir accepté la présidence de ce jury mais également pour son accueil chaleureux à chacune de mes visites au sein de l'équipe RIX et pour m'avoir fait découvrir le monde des cristaux liquides. Je tiens également à remercier Marianne Impéror, Doru Constantin et Brigitte Pansu pour leur accueil et leur jovialité. Je remercie aussi Krassa Antonova d'être venu spécialement de Sofia pour réaliser les expériences en champ électrique et Ivan Dozov pour sa contribution essentielle à la réalisation du montage électro-optique et à l'observation de l'ordre antinématique.

Merci à Florian Meneau, responsable matière molle de la ligne SWING à Soleil et Cyrille Rochas, responsable de la ligne D2AM à l'ESRF pour leur aide précieuse lors des expériences de diffusion aux petits angles et pour avoir su garder leur calme et leur humour pendant les problèmes techniques. Je voudrai également dire merci à Jaafar Ghanbaja qui a eu la gentillesse de réaliser les observations au microscope électronique à transmission, à la base de toutes les interprétations de ce travail.

La thèse est également une expérience qui se partage au quotidien et pour cela je remercie mes collègues de bureau Jamil Houhou et Jenny Merlin d'avoir supporté mes invectives envers mon PC. Je tiens aussi à remercier Christian Blachier avec qui nous avons pu mêler travail et rigolade au début de cette aventure. Merci à toi pour tous nos fous-rires et pour avoir amené de la gaité lors des manip. Merci également à tout le personnel non-permanent et permanent sans qui le LEM ne serait pas lui-même. Je tiens aussi à remercier ma famille qui, malgré la distance, m'a soutenu depuis le début dans cette aventure qu'est le doctorat.

Enfin je ne remercierai jamais assez le soutien indéfectible de Marie-Eve qui a su trouver les mots juste pour me motiver et me soutenir dans les moments les plus éprouvants de ces trois années. Sans toi je n'aurai pu réaliser tout cela. Un double grand merci.

*A Marie*



# **INTRODUCTION**



## Introduction

Les argiles sont des aluminosilicates lamellaires présent sur toute la surface du globe et utilisé depuis la préhistoire pour leur propriétés physico-chimiques. Les smectites représentent un groupe important au sein de ces phyllosilicates et ont des caractéristiques colloïdales remarquables. En effet, elles sont capables, en suspension de s'hydrater fortement en absorbant de grande quantité d'eau pour former des gels rhéofluidifiants. Ces propriétés sont la base de leur utilisation massive dans l'industrie pétrolière mais également pour l'industrie pharmaceutique et alimentaire.

Ces caractéristiques colloïdales sont cependant très dépendantes de la nature minéralogique des smectites. La composition chimique de ces phyllosilicates implique le plus souvent la présence de substitutions isomorphiques induisant une charge structurale négatives aux feuillets de smectite. Cette charge est compensée par des cations, présents dans l'espace interfoliaire. De ce fait, les propriétés observées pour les smectites découlent directement de la valence et des propriétés d'hydratation des cations compensateurs ainsi que de la force ionique des suspensions. De plus, la taille et le nombre de feuillets de smectite sont également des critères déterminant pour les propriétés rhéologiques et structurales de ces matériaux.

D'autre part, la formation de gels et les mécanismes de gélification dans ces suspensions sont toujours très débattus entre deux théories pouvant se résumer très simplement de la façon suivante : est-ce que les interactions électrostatiques dans ces suspensions sont attractives ou répulsives ? Pour résoudre cette question fondamentale, bon nombre de travaux ont été réalisés à partir de suspensions de Laponite, une smectite de synthèse, monodisperse, assimilable à un disque électriquement chargé de 25 nm de diamètre pour 1 nm d'épaisseur. Malgré cela, les structures au repos et en écoulement de ces suspensions restent sujettes à discussion. En parallèle, les études théoriques ont mis en évidence la possibilité de transitions cristal-liquide dans ces colloïdes minéraux sans toutefois être corrélés par des observations expérimentales. Seule la transition liquide-solide (ou sol-gel) est présente systématiquement dans ces suspensions bien que le gel ait une texture de type nématique. Cependant, très récemment, des études effectuées au sein du laboratoire sur des suspensions de nontronite N<sub>Au</sub>-2 ont révélé la présence d'une véritable transition isotrope-nématique. Contrairement aux montmorillonites utilisées précédemment, les nontronites ont une charge localisée dans la couche tétraédrique de leur structure cristalline.

La problématique de ce travail s'inscrit donc dans la poursuite de cette démarche en analysant finement le comportement colloïdal de deux autres smectites à substitutions tétraédriques, qui peuvent potentiellement présenter une transition isotrope-nématique. Afin de mieux comprendre l'influence de



la localisation de la charge, nous comparerons l'organisation des feuillets de smectites et les propriétés rhéologiques associées pour des tailles et des morphologies similaires. Finalement, la possibilité de former des phases cristal-liquide est d'un grand intérêt pour la conception d'afficheurs électroniques. De ce fait, l'application de champs externes (électrique, magnétique, écoulement) est depuis longtemps utilisée dans les recherches impliquant des cristaux liquides. Comprendre l'orientation des smectites dans ce type de champs permettrait d'obtenir des informations cruciales sur la thermodynamique du système.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le chapitre I rappelle quelques notions de base sur la cristallographie des argiles, les forces d'interactions mises en jeu dans ces suspensions et passe brièvement en revue les propriétés colloïdales des suspensions de smectite.
- Le chapitre II concerne la préparation et la caractérisation des suspensions de smectites utilisées dans cette thèse à l'aide de techniques conventionnelles.

Il s'ensuit trois grandes parties, chacune contenant deux chapitres, présentant les résultats majeurs obtenus au cours de cette thèse :

La première partie est consacré à l'étude des transitions de phase isotrope-nématique dans les suspensions de smectite dioctaédrique à substitution tétraédrique.

- Le chapitre III présente les résultats obtenus pour des suspensions de disques de beidellite, l'établissement du diagramme de phase et l'influence de la spécificité ionique.
- Le chapitre IV est quant à lui consacré aux suspensions de nontronite N<sub>Au</sub>-1. Il est basé sur des résultats en cours de publication. « *Phase transitions in aqueous suspensions of size selected Nontronite N<sub>Au</sub>1. A structural and rheological study.* L.J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, S. Maddi, J.F.L. Duval, C. Baravian, P. Davidson, P. Levitz. **Clay Minerals**. Sous presse. ».

La deuxième partie concerne exclusivement l'organisation et les propriétés rhéologiques de suspensions de particules discoïdales (beidellite et montmorillonite).

- Le chapitre V présente uniquement l'organisation colloïdale de ces suspensions. Il fait l'objet d'un article en cours de publication. « *Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions.* E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A.M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S.S. Funari, C. Rochas, L.J. Michot. *Langmuir*, soumis. »

- Le chapitre VI développe les propriétés viscoélastiques de ces mêmes suspensions et constitue la deuxième partie de l'article précédent. « *Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization.* E. Paineau, L.J. Michot, I. Bihannic, C. Baravian. *Langmuir*, soumis. »

Enfin, la dernière partie illustre les possibilités d'alignement de ces suspensions sous l'application de champs électrique ou magnétique et l'utilisation de ces méthodes pour la conception de nanomatériaux orientés.

- Le chapitre VII regroupe à la fois l'orientation induite dans la phase nématique mais également dans la phase isotrope pour des suspensions de beidellite. Les résultats obtenus dans la mésophase ont été publiés récemment : « *Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay.* E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Impéror-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau, and L. J. Michot. **J. Phys. Chem. B.** 113, 15858–15869. »
- Le chapitre VIII conclut cette thèse en montrant les possibilités d'application du champ électrique pour la conception de nanomatériaux orientés de type beidellite/acrylamide en combinant champ électrique et photopolymérisation.



# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES**



## I. Généralités

### I.1. Introduction

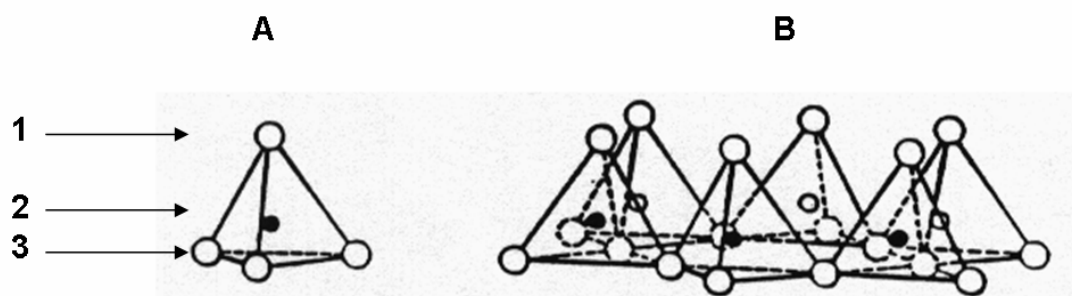
L'étude des argiles couvre de nombreuses disciplines scientifiques. Ce chapitre a seulement pour but de rappeler quelques généralités sur ces colloïdes plaquettaires. Le système étudié étant chargé, nous nous intéresserons également aux différentes forces d'interactions mises en jeu et aux propriétés physico-chimiques résultantes. Enfin nous ferons une courte synthèse sur les propriétés cristal-liquides dans les systèmes colloïdes inorganiques de particules anisotropes.

### I.2. Rappels sur la structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux constituent le groupe des phyllosilicates formant une structure en feuillet à l'origine de leur nom (du grec « *phullon* » pour feuille et du latin « *silis* » signifiant silex). Les feuillets des phyllosilicates sont formés d'un empilement bidimensionnel de couches de composition chimique différente donnant lieu à deux types de polyèdres élémentaires selon la coordination des ions qui les composent.

#### I.2.1. La couche tétraédrique

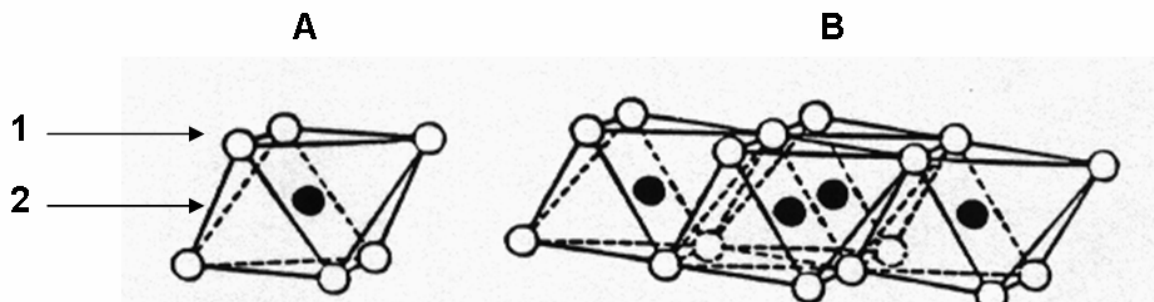
Cette couche de coordination 4 est formée par la superposition de plans d'anions  $O^{2-}$  délimitant une cavité tétraédrique laquelle est occupée par des cations  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  (figure I-1A). Les différents tétraèdres sont liés par la mise en commun des trois oxygènes basaux, le sommet de l'édifice étant occupé par l'oxygène dit apical. Tous les oxygènes apicaux sont situés du même côté du plan défini par les oxygènes basaux formant ainsi la couche tétraédrique (figure I-1B).



**Figure I-1.** Schématisation (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique. 1.  $O^{2-}$  apical ; 2. Cavité tétraédrique ; 3.  $O^{2-}$  basal.

### I.2.2. La couche octaédrique

De coordinence 6, cette couche est constituée par l'arrangement compact d'anions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  formant un octaèdre couché sur une de ces faces triangulaires. Pour compenser la charge négative de la structure, des cations  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  sont présents dans la cavité octaédrique (figure I-2A). Contrairement à la couche précédente, les octaèdres sont liés par la mise en commun de chaque sommet. Ainsi, chaque anion ( $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ) est lié à trois cations divalents dans le cas d'une couche trioctaédrique ou à deux cations trivalents dans le cas d'une couche dioctaédrique, la troisième cavité étant vacante. Cette structure forme ainsi le motif de la couche octaédrique (figure I-2B).



**Figure I-2.** Schématisation (A) de l'octaèdre et (B) de la couche octaédrique. 1.  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ; 2. Cavité octaédrique.

### I.2.3. Classification des phyllosilicates

Tous les phyllosilicates sont formés par la superposition de ces couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Bien que le nombre d'espèces minérales soit réduit, il existe une grande variété de composition chimique liée à de possible substitutions de cations dans les couches tétra- et octaédriques (substitutions isomorphiques) ainsi que la possibilité de former des cristaux mixtes par interstratification, régulière ou non. De ce fait, il existe une nomenclature permettant de classer les différents phyllosilicates selon différents critères structuraux (structure du feuillet, occupation des sites octaédriques, déficit de charge par maille cristalline et localisation de cette charge dans le feuillet). Il existe ainsi quatre grandes familles correspondant à différents types d'empilements de couches.

- Les phyllosilicates 1/1 (TO) sont formés par l'empilement d'une couche (T) et d'une couche (O).
- Les phyllosilicates 2/1 (TOT) sont constitués de couches tétraédriques (T) encadrant une couche octaédrique (O). Dans le cas de substitutions isomorphiques  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  dans le tétraèdre ou  $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$  dans l'octaèdre, la charge (c) est compensée par

des cations présents dans l'espace interfoliaire, i.e. la cavité entre deux couches tétraédriques adjacentes (figure I-3).

- Les phyllosilicates 2/1/1 ont une structure cristalline identique aux 2/1 mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique (TOT O).
- Finalement, le dernier cas correspond à des phyllosilicates 2/1 ayant une structure fibreuse et formant de longs tubes creux (cas de l'amiante).

Ces différentes structures cristallines et les espèces minérales associées sont résumées dans le tableau I-1. Ce tableau indique également la charge structurale des édifices cristallins ainsi que l'épaisseur du feuillet, en fonction de son état d'hydratation (après chauffage, hydraté à deux couches d'eau, ou par l'éthylène glycol). Pour une description plus approfondie du feuillet et des structures cristallines, il est conseillé de se référer aux ouvrages de Caillère *et al.* [1], Güven [2] et Decarreau [3].

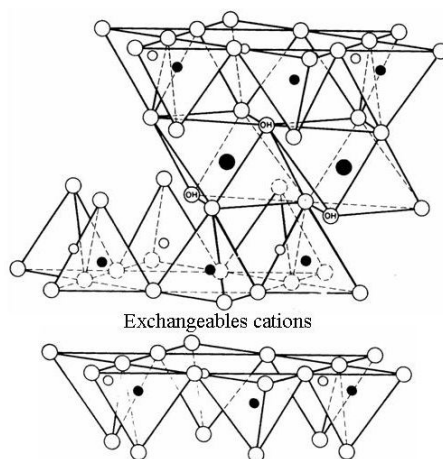
**Tableau I-1.** Classification des phyllosilicates. C : Charge du feuillet ; Esp. Int. : Espace interfoliaire ; Ch. : chauffé ; 2H<sub>2</sub>O : gonflement à deux couches d'eau ; EG : gonflement à l'éthylène glycol.

CARACTERISTIQUES CRISTALLINES	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
MINÉRAUX 1/1		
c = 0 TOT + Esp.Int. = 7 Å	KAOLINITE kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE amesite, berthiérine, chrysotile, antigorite, lizardite
MINÉRAUX 2/1		
c = 0 TOT + Esp.Int. = 9 Å	PYROPHYLLITE	TALC
c = 0.2-0.6 TOT + Esp.Int. = 10→18 Å Esp.Int : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch:10Å; 2H <sub>2</sub> O:14Å; EG:17Å)	SMECTITES Al : <b>montmorillonite, beidellite</b> Fe : <b>nontronite</b>	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite
c = 0.6-0.9 TOT + Esp.Int. = 10→15 Å Esp.Int : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch:10Å; 2H <sub>2</sub> O:14Å; EG:14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
c = 0.9 TOT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
c = 1 TOT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int : cations non hydratés (K, Na)	MICAS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, phlogopite, lépidolite
c = 2 TOT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
MINÉRAUX 2/1/1		
c = variable TOT + O(Esp.Int) = 14 Å Esp.Int : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES DIOCTAÉDRIQUES donbassite  CHLORITES DI-TRIOCTAÉDRIQUES cookeite, sudoite	CHLORITES TRIOCTAÉDRIQUES diabantite, chamosite, clinochlore, ripidolite
MINÉRAUX 2/1 (structure fibreuse)		
		PALYGORSKITE
		SÉPIOLITE



I.2.4. Cas des phyllosilicates 2/1

Pour ce travail de thèse, nous nous sommes exclusivement intéressés aux phyllosilicates 2/1, et plus particulièrement aux smectites dioctaédriques. Comme nous l'avons décrit précédemment, la structure cristalline est composée d'une couche octaédrique encadrée de deux couches tétraédriques (figure I-3).



**Figure I-3.** Structure cristallographique des smectites

Elles sont caractérisées par des déficits de charge localisés à la fois dans l'octaèdre et dans le tétraèdre, et qui sont compensés par des cations dans l'espace interfoliaire. La formule générale des smectites dioctaédriques peut donc s'écrire [2] :



Où  $x$  et  $y$  représentent le taux de substitution, respectivement dans le tétraèdre et dans l'octaèdre, et  $X$  la nature des cations interfoliaires. Bien que dans la nature, il existe une grande variété de smectites dont la composition chimique varie entre les différents pôles purs, nous avons utilisé des standards minéralogiques correspondant au pôle alumino-magnésien (montmorillonite), alumineux (beidellite) et ferrique (nontronite) de cette série isomorphe. Du fait de leur rapport d'aspect impressionnant, l'extension latérale des particules pouvant atteindre 1  $\mu\text{m}$  pour 1 nm d'épaisseur, l'essentiel de la charge provient de substitutions isomorphiques, si bien que les forces d'attraction sont relativement faibles. En étudiant différentes suspensions de smectite, Thomas *et al.* [4] ont montré que la mobilité électrophorétiques de ces feuillettes était toujours négative. Finalement, les smectites sont caractérisées par une charge structurale non nulle dont la compensation est effectuée par des cations présents dans l'espace interfoliaire. Ces cations compensateurs peuvent, d'autre part, être échangés ou bien s'hydrater conférant ainsi aux smectites de nombreuses propriétés à la base de leur utilisation massive dans des procédés industriels [5].

### I.2.5. Organisation des feuillets

Selon la composition cristallochimique des feuillets, liés aux conditions de formation des phyllosilicates, ceux-ci présentent des formes variées. Nous verrons dans le chapitre suivant que les montmorillonites et les beidellite forment des plaquettes très anisotropes de formes discoïdes tandis que les nontronites ont tendance à se présenter sous forme de longues lattes.

Les feuillets de smectites peuvent ainsi s'associer par empilement face-face pour former des particules. Toutefois le nombre de feuillets par particule ainsi que les distances interparticulaires dépendent bien évidemment de la nature des cations, de la pression relative en vapeur d'eau et du milieu ionique autour de la particule. Dans le cas des smectites, l'empilement des feuillets se fait de façon désordonnée, à la fois par translation et par rotation : on parle alors d'empilement turbostratique. En suspension, il est cependant possible de délaminer complètement ces particules et n'obtenir que des feuillets parfaitement individualisés.

### I.3. **Gonflement des smectites et forces d'interactions**

Les smectites ont la capacité de pouvoir absorber des molécules d'eau, ce qui conduit au gonflement des feuillets et, dans certains cas, à leur délamination. Le paramètre dont dépend cette hydratation est l'activité de l'eau, notée  $a_w$ , est liée au potentiel chimique par la relation :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a_w) \quad (\text{I-1})$$

avec  $\mu_0$  le potentiel chimique de l'état de référence du système et  $\mu$ , le potentiel chimique correspondant à l'état  $a_w$ . Dans une solution à l'équilibre, ce potentiel chimique est le même en tout point de la solution et équivaut au potentiel chimique de la vapeur au-dessus de la solution. Ainsi, en phase vapeur, l'équation (I-1) s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I-2})$$

où  $P$  est la pression de vapeur du système et  $P_0$ , la pression de vapeur de l'état de référence.

Les premières observations expérimentales sur des pâtes de smectite [6-8] ont permis d'identifier de façon empirique deux domaines de gonflement successifs pour ces minéraux argileux en fonction de la teneur en eau et de la force ionique. Il s'agit du gonflement cristallin et du gonflement osmotique, correspondant à des domaines différents en activité de l'eau. Typiquement, pour  $a_w < 0.98$ , le gonflement est cristallin et lorsque  $a_w > 0.98$ , il devient osmotique. En présence de

sels, le potentiel chimique de l'eau est modifié et l'activité de l'eau correspond, soit au domaine du gonflement cristallin, soit à celui du gonflement osmotique, selon la force ionique de la solution.

### I.3.1. Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin intervient pour de faibles teneurs en eau. Il correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Ainsi, les distances interfoliaires varient jusqu'à 20 Å en fonction de la teneur en eau. A ces distances, les interactions à courte distance prédominent. A l'état sec, la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques existant entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et la pénétration de l'eau dans les feuillets. Suspectées par plusieurs auteurs [9-10], les forces d'hydratation ont été mesurées par Israelachvili et Pashley [11] entre deux surfaces de mica et ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte la structuration des molécules d'eau. Les mesures d'adsorption d'eau couplées à l'étude de l'évolution des distances interfoliaires en fonction de la pression d'eau ont révélés l'importance de la nature du cation compensateur sur le gonflement cristallin [12-14], confirmée par spectroscopie infrarouge [15-19] et simulations numériques [20-25]. De plus, la localisation et la densité de la charge jouent un rôle important sur la cohésion entre les feuillets, bien que ces paramètres aient été moins étudiés [26-28].

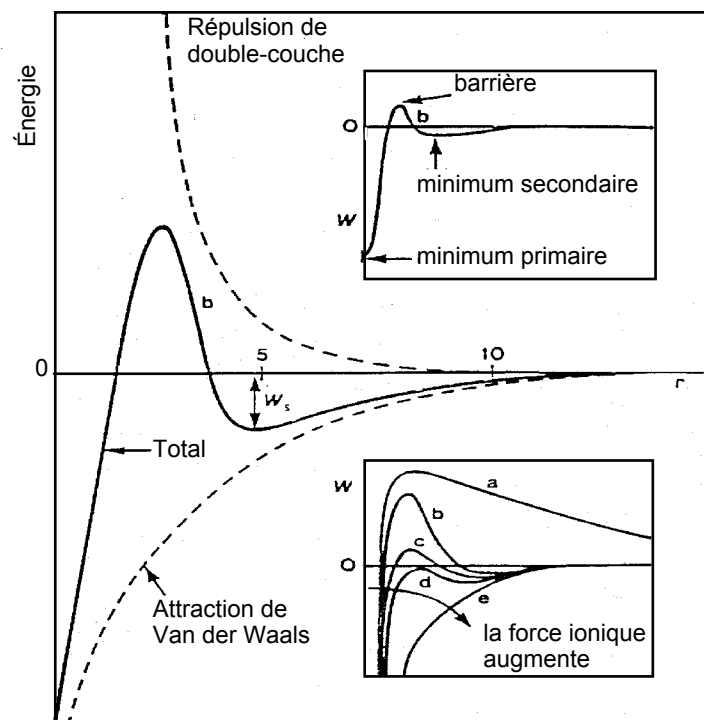
### I.3.2. Le gonflement osmotique

Lorsque plus de quatre épaisseurs de molécules d'eau sont présentes entre les feuillets, ceux-ci sont séparés par des distances voisines de 20 Å. Leur cohésion est diminuée et, dans le cas de cations monovalents, de nouvelles molécules d'eau peuvent pénétrer dans ces espaces par différence de pression osmotique, ce qui entraîne un écartement des feuillets. Pour ces systèmes très dilués, les distances interfoliaires peuvent devenir pratiquement infinies [29-30]. Les cations gagnent en mobilité et se distribuent autour de la surface en formant un nuage diffus appelé double couche diffuse. Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles et en faisant l'hypothèse d'une distribution uniforme des charges dans les feuillets considérés comme des plans infinis et que le solvant est un continuum diélectrique parfait, la distribution des cations peut se calculer à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann reliant la distribution des cations par rapport à la surface, au potentiel électrostatique. Lors du rapprochement de deux surfaces, l'interférence des doubles couches induit une répulsion électrostatique. A de telles distances interfoliaires, les forces de courte portée n'interviennent plus, et le gonflement est induit par des différences de concentration en cations entre la surface du feuillet et la solution. D'un point de vue électrique, les smectites se comportent comme des condensateurs plans, le plan étant représenté par les faces basales des feuillets. Les interactions entre ces surfaces chargées sont classiquement décrites par la théorie DLVO élaborée par Derjaguin et Landau [31] puis

complétée par Verwey et Overbeek [32], qui prend en compte les interactions entre les forces de répulsion de « double couche » et les forces d'attraction de Van der Waals. Les forces d'attraction de Van der Waals prennent en compte trois types d'interactions entre une paire d'atomes : dipôle permanent - dipôle permanent (Keeson), dipôle permanent – dipôle induit (Debye) et dipôle induit - dipôle induit (London). Elle est inversement proportionnelle à la distance interatomique à la puissance 6 et devient une dépendance à l'inverse du carré du diamètre des feuillets par rapport à la distance interparticulaire.

### I.3.3. Modèle DLVO

Le modèle DLVO consiste à faire la somme des énergies d'interactions entre double couches diffuses et forces de Van der Waals. L'énergie d'interaction entre les particules est la résultante des potentiels d'attraction et de répulsions qui varient en fonction de la distance séparant les particules. Les forces d'attraction de Van der Waals sont indépendantes de la force ionique de la suspension et diminuent de façon hyperbolique avec la distance. Les forces de répulsion de double couche diminuent de façon exponentielle lorsque la force ionique augmente (écranage de la double couche) modulant ainsi la stabilité des feuillets en suspension. La figure I-4 représente les énergies calculées par le modèle DLVO.



**Figure I-4.** Représentation des énergies calculées par le modèle DLVO.

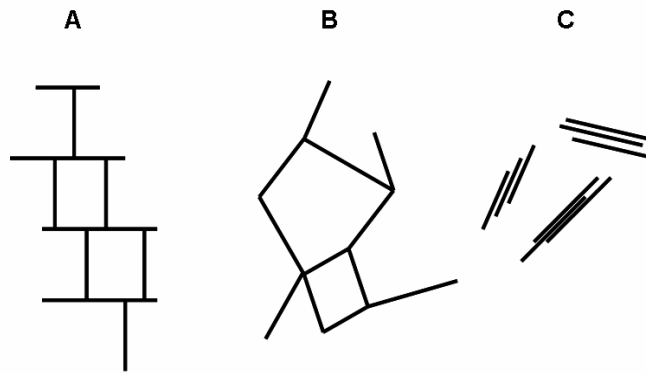
Cependant, l'application du modèle DLVO est limitée car il ne permet pas une description des phénomènes de gonflement limités en présence de cations divalents. En effet, Pellenq *et al* [33] ont calculés par simulations de Monte Carlo, l'énergie d'interaction totale dans le cas de suspensions échangées au  $\text{CaCl}_2$ . Bien que la composante osmotique soit présente, elle n'est pas suffisante pour contrebalancer les interactions attractives, empêchant ainsi les feuillets de s'écarter de plus de 15 Å.

### I.4. Organisation des smectites en suspension

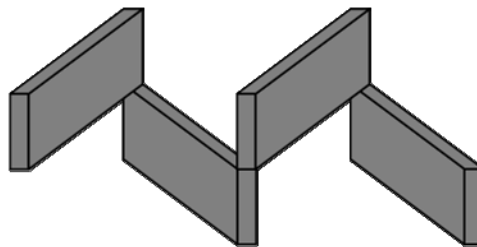
L'organisation des smectites en suspension est un sujet en débat depuis les premières expériences de Freundlich [34] ayant démontré les propriétés thixotropes de suspensions de smectites, formant ainsi des gels pour des concentrations relativement faibles. Quelques années plus tard, Broughton and Squires [35] ont étudié les effets de concentration sur la gélification des smectites et ont conclu à la formation d'un réseau tridimensionnel où les particules étaient orientées aléatoirement par des contacts bords-bords entre les feuillets. Au contraire, Hauser et Reed [36] ont interprété les phénomènes thixotropes par l'apparition de forces répulsives. Bien qu'il soit généralement admis que dans les suspensions diluées, les interactions interparticulaires sont purement dues aux répulsions de doubles couches [8,37], plusieurs théories ont été développées pour expliquer la gélification des suspensions de smectites.

#### I.4.1. Le modèle attractif

En suivant l'idée originelle de Broughton and Squires, Van Olphen [38-39] suggère la formation d'un réseau tridimensionnel de type « château de cartes » selon lequel trois types d'assemblages sont possibles entre feuillets : bord-bord, face-face, bord-face (figure I-5). Ce modèle se base sur l'hypothèse d'interactions bord-face induites par des interactions électrostatiques attractives entre les bords chargés positivement et les faces chargés négativement, qui devraient dominer en conditions acides [40-41], confirmés par des mesures rhéologiques [42-44]. Ce modèle se base sur l'existence de faces latérales positives à pH neutre par rupture des liaisons silanol et aluminol en bordure de feuillet. Malheureusement cette hypothèse n'a jamais été confirmée et les charges de bordure sont toujours négatives au-delà de pH 3 [4]. D'autre part, certains auteurs ont proposé des modèles alternatifs interprétant la gélification des smectites par l'attraction bord-bord des feuillets disposés en zigzag et formant de longs rubans [45-46] (figure I-6) ou bien la combinaison d'interactions bord-bord et face-face par coagulation des feuillets [47-48] formant des structures en bandes [49] (figure I-7). Finalement, Brandenburg et Lagaly [50] proposent de réconcilier l'existence de ces deux structures (château de cartes et structure en bande) selon le pH de la solution et la présence de cations divalents.



**Figure I-5.** Schématisation des interactions électrostatiques attractives proposées par Van Olphen [38-39]. A. bord-face ; B. bord-bord ; C. face-face.



**Figure I-6.** Schématisation de la structure « zig-zag » proposée par M'Ewen [45-46].



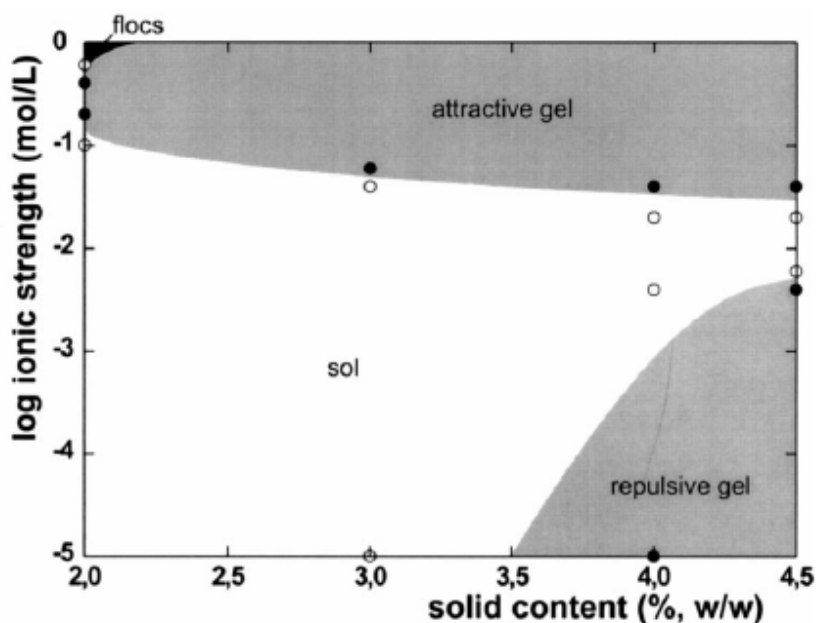
**Figure I-7.** Schématisation de la structure en bande proposée par Weiss et Frankuchen [49].

#### I.4.2. Le modèle répulsif

En opposition avec le modèle proposé par Van Olphen, Norrish [8] suggère une structure du gel, stabilisé par des répulsions ioniques par l'interaction des doubles couches diffuses. En mesurant la pression interne entre les feuillets, due aux doubles couches électriques, en fonction de la concentration en électrolyte du milieu et de la concentration solide en smectite, et en comparant ces résultats à la théorie DLVO, Callaghan et Ottewill [9] et Lubetkin et al. [10] confirment l'existence d'interactions répulsives à grande distance dans les gels de smectites. Avery et Ramsay [51] et Ramsay et Lindner [37] montrent par couplage de diffusion de lumière et de neutrons que les feuillets des smectites sont bien individualisés en suspension et que les interactions électrostatiques sont induites par des répulsions entre les doubles couches diffuses. Ces résultats ont été également confirmés par des mesures rhéologiques, de diffusion (lumière, rayons X, neutrons), ou par RMN [52-59].

I.4.3. Combinaison des deux modèles

Toutefois, plusieurs auteurs s'accordent à dire que les deux mécanismes peuvent avoir lieu. A un pH voisin du point de charge nulle (aux alentours de  $\text{pH}=7$ ), le mécanisme proposé par Norrish [8] (la répulsion des doubles couches) semble gouverner les interactions [60], alors qu'à un pH acide, la structure tridimensionnelle « château de cartes », résultant des interactions bord-face, semble gouverner les interactions [50,61]. Abend et Lagaly [60] vont plus loin en proposant un diagramme de phase de suspensions de montmorillonites sodiques présentant différents états : liquide, gel répulsif (répulsions interparticulaires), gel attractif (attractions interparticulaires) et sédiment (figure I-8).



**Figure I-8.** Diagramme de phase d'une montmorillonite du Wyoming proposée par Abend & Lagaly [60].

I.4.4. Cas de la Laponite

Bien que les premières études aient été réalisées sur des smectites naturelles fortement polydisperses en terme de taille, de forme ou de localisation de la charge, un grand nombre d'études se sont focalisées sur l'utilisation d'une hectorite de synthèse, la Laponite. Cette smectite trioctaédrique forme des disques très monodisperses et relativement petits ( $\sim 30$  nm de diamètre pour 1 nm d'épaisseur), et peut donc être considérée comme une particule modèle. Pour ce système, le diagramme de phase est similaire à la vision d'Abend et Lagaly où à faibles forces ioniques, les forces répulsives sont prédominantes. Cependant, Bonn et al. [62] et Levitz et al. [63] suggèrent plus la formation d'un verre colloïdal répulsif que celle d'un gel. Par ailleurs, des expériences en diffusion des rayons X aux très petits angles ont révélé une distribution spatiale non homogène des particules dans ce système. Pour des forces ioniques plus élevées, les interactions électrostatiques deviennent plus

complexes. Plusieurs études proposent l'existence d'une transition cristal-liquide frustrée [53-55,64], la formation d'une structure fractale [65-67] ou la présence de clusters [68-69].

Cependant l'utilisation de la Laponite reste controversée. En effet, la préparation de suspensions de Laponite nécessite de travailler en conditions basiques ( $\text{pH} > 9$ ) pour éviter toute dissolution des plaquettes [70]. Par ailleurs, le rapport d'aspect des feuillets reste relativement faible comparé aux systèmes naturels.

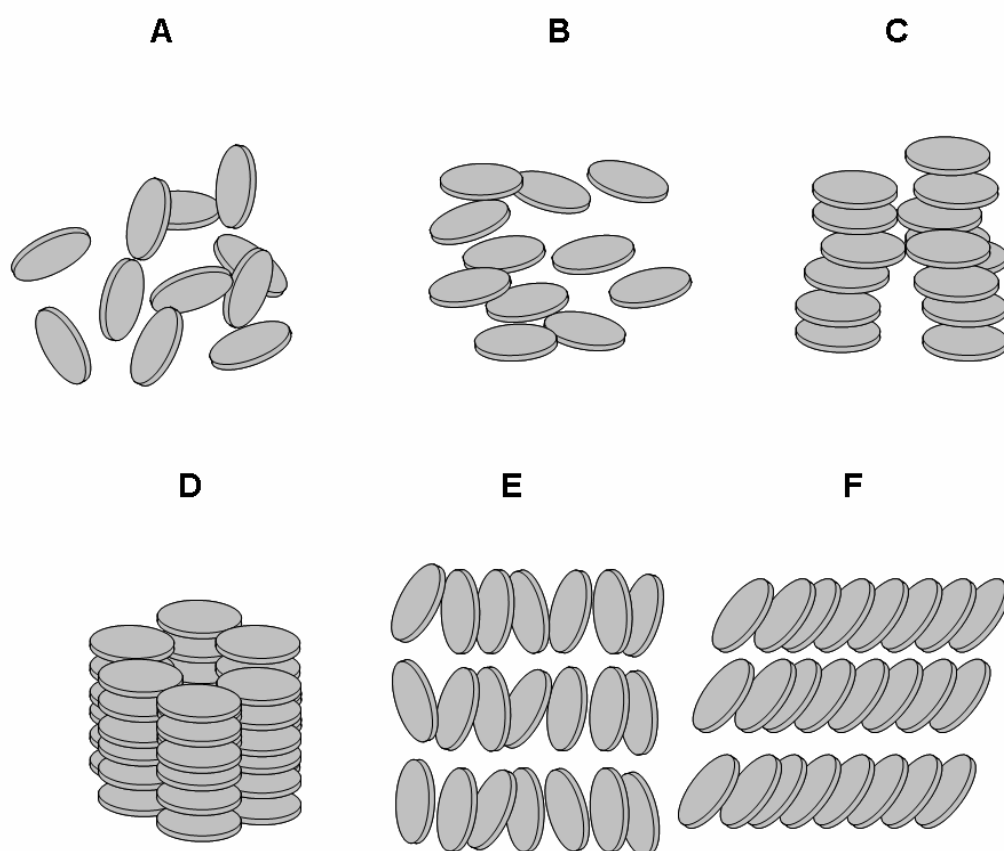
Bien que ces différents modèles aient été proposés il y a plus de 60 ans, l'organisation des feuillets de smectite est toujours controversée. D'autre part, hormis les travaux de Hauser & Reed [36], aucune étude n'a été faite en fonction de la taille des particules, bien que ce paramètre soit prépondérant pour la formation des gels de smectite. Récemment, Michot et al ont mis en évidence sur des suspensions de Wyoming [58], une dépendance en taille de la fraction volumique correspondant à la transition sol-gel. Un des objectifs de cette thèse est de confirmer en outre la dominance des interactions électrostatiques répulsives sur une large gamme de smectites variant en taille, en force ionique et en localisation de la charge.

### **I.5. Propriétés cristal-liquides**

Les phases cristal-liquides sont des états intermédiaires de la matière combinant à la fois les propriétés des liquides et des solides cristallisés, formant une mésophase. Les différents types de mésophases sont caractérisés par un ordre d'orientation et/ou de position des mésogènes à l'origine de la phase cristal-liquide [71]. Ainsi, la phase nématique (figure I-9B) est la mésophase la plus proche de la phase liquide isotrope (figure I-9A) caractérisé seulement par un ordre d'orientation moyen des particules (ou directeur nématique  $n$ ). Si les particules composants la phase nématique possèdent une chiralité, ils peuvent former des structuraux hélicoïdales : la mésophase devient un nématique chiral ou cholestérique. Dans le cas de mésogènes discoïdes, ils peuvent s'empiler pour former des phases colonnaires (figure I-9C) où à la fois un ordre d'orientation et de position existent. Dans certains cas, les colonnes peuvent adopter une configuration colonnaire hexagonale (figure I-9D). Finalement, les mésogènes peuvent s'organiser sous forme de couches successives où les particules ont également un ordre d'orientation et de position (phase smectique). Au sein d'une même couche, les particules ont tendance à garder une orientation commune mais cet ordre n'est pas systématiquement conservé d'une couche à l'autre. Les particules peuvent ainsi être perpendiculaires aux couches (smectique A, figure I-9E) ou inclinées par rapport au plan des couches (smectique C, figure I-9F), posséder ou non des ordres de liaison ou de position à l'intérieur des couches. Toutes ces possibilités donnent lieu à un très grand nombre de mésophases smectiques. D'un point de vue thermodynamique, l'assemblage spontané des particules peut se faire à partir d'une température critique ou d'une concentration

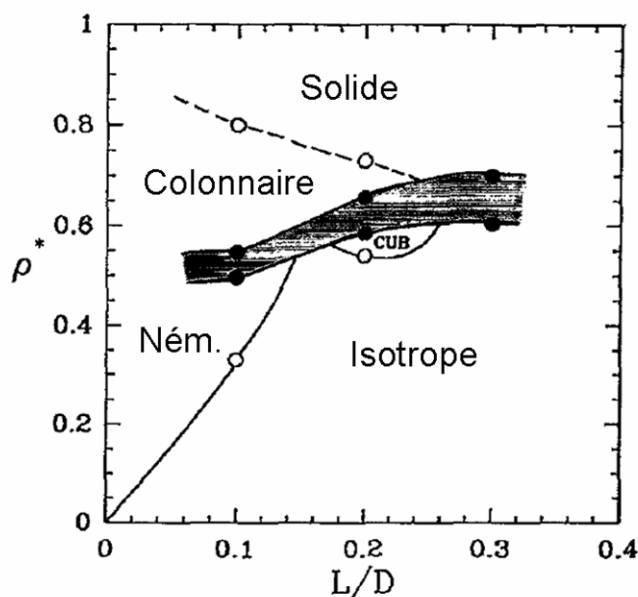


critique. De ce fait, les phases cristal-liquides sont respectivement dénommées thermotropes ou lyotropes.



**Figure I-9.** A. Phase liquide isotrope. Phases cristal-liquides possibles : B. Nématique ; C. Colonnaire ; D. Colonnaire hexagonal ; E. Smectique A ; Smectique C.

Observées pour la première fois au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, ces mésophases ont été décrites pour des systèmes colloïdaux inorganiques, notamment sur des suspensions de pentoxide de vanadium ( $V_2O_5$ ) [72-73], de boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) [74-76], de goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [77] ou de rutile ( $TiO_2$ ) [78]. Cette transition fut ensuite rationalisée par Onsager [79]. En effet, il démontre dans son article que la transition isotrope-nématique peut apparaître pour des particules en forme de bâtonnet et qu'elle est le résultat d'une compétition entre l'entropie orientationnelle et l'entropie d'encombrement contrôlée par les interactions de volumes exclu. En effectuant des simulations de Monte-Carlo, Veerman et Frenkel [80] établissent le diagramme de phase pour des particules discoïdes pour différents rapports d'aspects (figure I-10).



**Figure I-10.** Diagramme de phase (rapport d'aspect / fraction volumique) obtenue par simulation de Monte-Carlo pour des suspensions discoïdales d'après Veerman et Frenkel [80]. Ném : nématique ; Cub. : Cubique.

Depuis, la transition isotrope-nématique et nématique-colonnaire a été observée pour de nombreuses phases minérales discoïdes telles que :

- les oxydes ( $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $Na_2Ti_3O_7$ ) [81-82]
- les hydroxydes ( $Al(OH)_3$ ,  $NiOH$ ) [83-88]
- les hydroxydes doubles lamellaires ( $Mg/Al$ ) [89-90]
- les phosphates  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  [91]

Toutefois, le cas des phyllosilicates reste très controversé. En effet, en étudiant les propriétés d'écoulement de suspensions colloïdales, Langmuir [92] a mis en évidence pour la première fois, une séparation de phase entre une phase isotrope et une phase biréfringente dans des suspensions de bentonite (roche contenant majoritairement de la montmorillonite). Cependant, il indique dans son article original l'impossibilité de reproduire cette expérience. Depuis, aucune étude présentée dans la section précédente n'a pu mettre en évidence la présence d'une transition de phases dans les suspensions de montmorillonite. Cependant, en 2006, Michot *et al* [93] ont obtenu une véritable transition isotrope-nématique dans des suspensions de nontronite NAu-2 [94], une smectite dioctaédrique à substitution tétraédrique. D'autres auteurs ont également observée cette transition dans des suspensions de Laponite modifiée (fluorohectorite) bien que cette transition ne soit pas spontanée et que des phénomènes de sédimentation soient présents [95].

## I.6. Conclusion

En faisant brièvement cet état de l'art, nous pouvons rendre compte que la formation de transitions de phases dans des suspensions de smectite reste encore incomprise. Bien que cette étude récente sur les nontronites ait mis en évidence la possibilité de former une transition de phase isotrope-nématique, il s'agit cependant de l'unique cas pour des suspensions aqueuses de smectites. La localisation de la charge dans les nontronites est située principalement dans les tétraèdres tandis que pour les montmorillonites celle-ci se situe dans l'octaèdre. Or ces dernières ne développent que la transition sol-gel. Un des objectifs principaux de cette thèse sera de confirmer la présence de phase cristal-liquides pour deux autres smectites dioctaédriques à substitution tétraédrique (beidellite et nontronite N<sub>Au</sub>-1). D'autre part, il est nécessaire de comprendre la nature des interactions électrostatiques dans ces suspensions, savoir si elles sont répulsives ou attractives et connaître l'impact sur les propriétés colloïdales de ces suspensions. Enfin, un des points encore non élucidés est la dépendance en taille de la transition sol-gel. Ce phénomène non trivial observé sur les suspensions de nontronite N<sub>Au</sub>-2 [96] et de montmorillonite Wyoming [58] sera étudié plus en détail dans la deuxième partie de cette thèse.

## I.7. Bibliographie

1. **Caillere, S., Henin, S., Rautureau, M.,** Minéralogie des argiles. 2/ Classification et nomenclature. *ed. Masson, 1982*, 189p
2. **Guven N.,** Smectites. *in Hydrous Phyllosilicates*, Bailey S.W. ed., Mineralogical Society of America, *Review in Mineralogy, 1988, 19*, 497-559.
3. **Decarreau A.** Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications. *Groupe Français des argiles et Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1990*, 5-33.
4. **Thomas F., Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon J.F.** Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects, 1999, 159*, 351-358
5. **Murray, H.H.** Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Sci., 2000, 17*, 207-221
6. **Bradley, W.F., Grim, R.E., Clark, G.F.** A study of the behaviour of montmorillonite on wetting. *Z. Kristallogr. Kristallgeom., 1937, 97*, 260-270
7. **Mering, J.** A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Z. Kristallogr. Kristallgeom., 1946, 97*, 260-270

8. **Norrish, K.** The swelling of montmorillonite *Discussions Faraday Society*, **1954**, *18*, 120-133
9. **Callaghan I.C., Ottewill R.H.** Interparticle forces in montmorillonite gels. *Faraday Discuss.*, **1974**, *57*, 110-118.
10. **Lubetkin, S.D., Middleton, S.R., Ottewill, R.H.** Some properties of clay-water dispersions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1984**, *311*, 353-368
11. **Israelachvili J.N., Pashley R.M.** Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature.*, **1983**, *306*, 249-250
12. **Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E.** Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 1- The sodium exchanged form. *Langmuir*, **1992**, *8*, 2730-2739
13. **Cases, J.M., Berend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Thomas, F.** Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 3- The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms – *Clays Clay Minerals*, **1997**, *45*, 8-22
14. **Berend, I., Cases, J.M., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Masion, A., Thomas, F.** Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites : 2. The Li, K, Rb, and Cs-exchanged forms. *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, 324-336
15. **Farmer, V.C., Russel, J.D.** Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, *67*, 2737-2749
16. **Johnston, C.T., Sposito, G., Erickson, C.** Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **1992**, *40*, 722–730
17. **Bishop, J.L., Pieters, C.M., Edwards, J.O.** Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **1994**, *42*, 702–716
18. **Poinsignon, C., Cases, J.M., Fripiat, J.J.** Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *82*, 1855–1860.
19. **Pelletier, M., Thomas, F., de Donato, P., Michot, L.J., Cases, J.M.** Infrared spectroscopic study of water vapor adsorption–desorption by homoionic montmorillonites. The bending mode, in: *H. Kodama, A.Mermut, J. Torrance (Eds.), Clays for our future*, Proc.11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada, **1999**, 555–560.

20. **Boek, E.S., Coveney, P.V., Skipper, N.T.** Molecular modelling of clay hydration. A study of hysteresis loops in the swelling curves of Na-montmorillonite, *Langmuir*, **1995a**, *11*, 4629–4631
21. **Boek, E.S., Coveney, P.V., Skipper, N.T.** Monte Carlo molecular modelling studies of hydrated Li-, Na- and K-montmorillonites. Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995b**, *117*, 12608–12617.
22. **Chang, F.R.C., Skipper, N.T., Sposito, G.** Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir*, **1995**, *11*, 2734–2740
23. **Delville, A.** Modelling the clay–water interface, *Langmuir*, **1991**, *7*, 547–555
24. **Delville, A.** Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water, *Langmuir*, **1992**, *8*, 1796–1805
25. **Delville, A.** Monte-Carlo simulations of surface hydration: an application to clay wetting, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2033–2037
26. **Glaeser, R., Méring, J.** Domaines d’hydratation homogènes des smectites, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1968**, *Ser. D 267*, 463–466
27. **Suquet, H.** Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite, thèse Université Paris-6, **1978**, 269 p
28. **Suquet, H., Pézerat, H.** Parameters influencing layer stacking types in saponite and vermiculite: A review, *Clays Clay Miner.*, **1987**, *35*, 353–362
29. **Tessier D.** Etude expérimentale de l’organisation des matériaux argileux : Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *Thèse Paris VI*, **1984**, 361 p
30. **Morvan M.** Macrostructure des systèmes smectites-eau. Influence de polyélectrolytes anioniques sur l’organisation des suspensions de montmorillonites. *Thèse Paris VI*, **1993**, 260 p
31. **Derjaguin, B.V., Landau, L.** Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.*, **1941**, *14*, 633-662
32. **Verwey, F.J.W., Overbeek, J.T.G.** Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier*, Amsterdam, **1948**.

33. **Pellenq, J.M., Caillol, J.M., Delville, A.** Electrostatic attraction between 2 charged surfaces : a (N,V,t) Monte Carlo simulation. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 8584-8594
34. **Freundlich H.** On Thixotropy. *Kolloid Zeitschrift*, **1928**, *46*, 289-307
35. **Broughton, G., Squires, L.** The Gelation of Bentonite Suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, **1936**, *40*, 1041-1053
36. **Hauser, E.A., Reed, C.E.** Studies in Thixotropy. II. The Thixotropic Behavior and Structure of Bentonite. *Journal of Physical Chemistry*, **1937**, *41*, 911-934.
37. **Ramsay, J.D.F., Lindner, P.** Small angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Cos. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 4207-4214.
38. **Van Olphen, H.** Rheological phenomena of clay soils in relation with the charge of the micelles *Discussions Faraday Society*, **1951**, *11*, 82-95.
39. **Van Olphen, H.** Internal mutual flocculation in clay suspensions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1964**, *19*, 313-322
40. **Lockhart, N.C.** Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. I. Swelling clays. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1980**, *74*, 509-519
41. **Dijkstra, M.; Hansen, J.P. Madden, P.A.** Gelation of a clay colloid suspension *Physical Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 2236-2239
42. **Neumann, B.S.** Behaviour of a synthetic clay in pigment dispersions. *Rheol. Acta*, **1965**, *4*, 250-255
43. **Khandal, R.K., Tadros, Th.F.** Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1988**, *125*, 122-128
44. **Ramos-Tejada, M.M.; Arroyo, F.J.; Perea, R.; Durán, J.D.G.** Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation. *J Colloid Interf. Sci.*, **2001**, *235*, 251-259
45. **M'Ewen, M.B., Mould, D.L.** Gelation of montmorillonite. *Nature*, **1950**, *166*, 437-438
46. **M'Ewen, M.B., Pratt, M.I.** The gelation of montmorillonite: Part 1. - The formation of a structural framework in sols of Wyoming bentonite. *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 535-547

47. **Rand, B., Pekenc, E., Goodwin, J.W., Smith, R.W.** Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **1980**, *76*, 225-235.
48. **Vali, H., Bachmann, L.** Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1988**, *126*, 278-291
49. **Weiss, A., Frank, R. Z.** Uber eine anomale Gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten Gelen. *Naturforsch*, **1961**, *16*, 141-142
50. **Brandenburg, U., Lagaly, G.** Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **1988**, *3*, 263-279
51. **Avery, R.G., Ramsay, J.D.F.** Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. II. Light and small-angle neutron scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109*, 448-454
52. **Ramsay, J.D.F.** Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. I. Rheology. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109*, 441-447
53. **Mourchid, A., Delville, A., Levitz, P.** Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, **1995**, *101*, 275-285
54. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *111*, 1942-1950
55. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723
56. **Adachi, Y., Nakaishi, K., Tamaki, M.** Viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in a electrostatically stable condition. *J Colloid Interf. Sci.*, **1998**, *198*, 100-105
57. **Baravian, C., Vantelon, D., Thomas, F.** Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, **2003**, *19*, 8109-8114
58. **Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougel, J., Levitz, P.** Phase diagrams of wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837

59. **Ten Brinke, A.J.W., Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C.** Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: Pure components. *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1145-1162
60. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *16*, 201-227
61. **Heath, D., Tadros, Th. F.** Influence of pH, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1983**, *93*, 307-319
62. **Bonn, D., Tanaka, H., Wegdam, G., Kellay, H., Meunier, J.** Aging of a colloidal "Wigner" glass. *Europhys. Lett.*, **1998**, *45*, 52-57
63. **Levitz, P., Lécolier, E., Mouchid, A., Delville, A., Lyonnard, S.** Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhys. Lett.*, **2000**, *49*, 672-677
64. **Gabriel, J.C.P., Sanchez, C., Davidson, P.** Observation of nematic liquid –crystal textures. in aqueous gels of smectite clays. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1996**, *100*, 11139-11143.
65. **Pignon, F.; Piau, J.M.; Magnin, A.** Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel. *Phys. Rev Lett.*, **1996**, *76*, 4857-4860
66. **Martin, C., Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A., Lindner, P., Cabane, B.** Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E*, **2002**, *66*, 021401
67. **Benna-Zayani, M., Mgaidi, A., Stambouli, M., Kbir-Arigoib, N., Trabelsi-Ayadi, M., Grossiord, J.L.** Fractal nature of bentonite-water-NaCl gel systems evidenced by viscoelastic properties and model of gels. *Applied Clay Sci.*, **2009**, *46*, 260-264
68. **Cocard, S., Tassin, J.F., Nicolai, T.** Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks. *J. Rheol.*, **2000**, *44*, 585-594
69. **Shalkevich, A., Stradner, A., Bhat, S.K., Muller, F., Schurtenberger, P.** Cluster, glass, and gel formation and viscoelastic phase separation in aqueous clay suspensions. *Langmuir*, **2007**, *23*, 3570-3580
70. **Thompson, D.W., Butterworth, J.T.** The nature of Laponite and its aqueous dispersions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1992**, *151*, 236-243.



71. **De Gennes, P. G.** *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1979**
72. **Zocher, H.** Über freiwillige Strukturbildung in Solen. *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *147*, 91-110
73. **Davidson, P.; Garreau, A.; Livage, J.** Nematic colloidal suspensions of  $V_2O_5$  in water or Zocher phases revisited. *Liquid Crystals*, **1994**, *16*, 905-910
74. **Buining, P.A., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11510-11516
75. **Van Bruggen, M.P.B.; Van der Kooij, F.M.; Lekkerkerker, H.N.W.** Liquid crystal phase transitions in dispersions of rod-like colloidal particles. *J. Phys. Condens. Matter*, **1996**, *8*, 9451-9456
76. **Van Bruggen, M.P.B., Lekkerkerker, H.N.W.** Metastability and multistability: Gelation and liquid crystal formation in suspensions of colloidal rods. *Langmuir*, **2002**, *18*, 7141-7145
77. **Lemaire, B.J. Davidson, P., Ferré, J.; Jamet, J.P.; Panine, P.; Dozov, I.; Jolivet, J.P.** Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) Nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *88*, 125507.
78. **Dessombz, A.; Chiche, D.; Davidson, P.; Panine, P.; Chanéac, C.; Jolivet, J.P.** Design of liquid-crystalline aqueous suspensions of tutilite nanorods: Evidence of anisotropic photocatalytic properties *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5904-5909
79. **Onsager, L.** *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1949**, *51*, 627-659
80. **Veerman, J.A.C., Frenkel, D.,** Phase behavior of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A*, **1992**, *45*, 5632-5648.
81. **Miyamoto, N.; Nakato, T.** Liquid-crystalline nature of  $K_4Nb_6O_{17}$  nanosheet sols and their macroscopic alignment. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1267-1270
82. **Miyamoto, N.; Nakato, T.** Liquid crystalline nanosheet Colloids with controlled particle size obtained by exfoliating single crystal of layered niobate  $K_4Nb_6O_{17}$  *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 6152-6159
83. **Van der Kooij, F. M., Lekkerkerker, H. N. W.** Formation of Nematic Liquid Crystals in Suspensions of Hard Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1998**, *102*, 7829-7832.

84. **Van der Kooij, F.M., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **2001**, *105*, 1696-1700
85. **Van der Beek, D.& Lekkerkerker, H. N. W.** Liquid crystal phases of charged colloidal platelets. *Langmuir*, **2004**, *20*, 8582-8586.
86. **Mourad, M.C.D.; Wijnhoven, J.E.G.J.; Van't Zand, D.D.; Van der Beek, D.; Lekkerkerker, H.N.W.** Gelation versus liquid crystal phase transitions in suspensions of plate-like particles *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2006**, *364*, 2807-2816
87. **Brown, A.B.D.; Clarke, S.M.; Rennie, A.R.** Ordered Phase of Platelike Particles in Concentrated Dispersions *Langmuir*, **1998**, *14*, 3129-3132
88. **Brown, A.B.D., Ferrero, C., Narayanan, T., Rennie, A.R.** Phase separation and structure in a concentrated colloidal dispersion of uniform plates. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *11*, 481-489.
89. **Liu, S.; Zhang, J.; Wang, N.; Liu, W.; Zhang, C.; Sun, D.** Liquid-Crystalline Phases of Colloidal Dispersions of Layered Double Hydroxides *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3240-3241
90. **Mourad, M.C.D.; Devid, E.J.; Van Schooneveld, M.M.; Vonk, C.; Lekkerkerker, H.N.W.** Sol-Gel Transitions and Liquid Crystal Phase Transitions in Concentrated Aqueous Suspensions of Colloidal Gibbsite Platelets *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 10142-10152
91. **Gabriel, J.C.P., Camerel, F., Lemaire, B.J., Desvaux, H., Davidson, P., Batail, P.** Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, **2001**, *413*, 504-508
92. **Langmuir, I.** The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, 873-896.
93. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspension. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, **2006**, *44*, 16101-16104
94. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139
95. **Hemmen, H., Ringdal, N.I., De Azevedo, E.N., Engelsberg, M., Hansen, E.L., Méheust, Y., Fossum, J.O., Knudsen, K.D.** The isotropic-nematic interface in suspensions of na-fluorohectorite synthetic clay. *Langmuir*, **2009**, *25*, 12507-12515

96. **Michot, L.J., Baravian, C., Bihannic, I., Maddi, S., Moyne, C., Duval, J.F.L., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties *Langmuir*, **2009**, 25, 127-139

# **CHAPITRE II**

## **PURIFICATION ET CARACTERISATION DES SMECTITES**



## II. Purification et caractérisation des smectites

### II.1. Généralités

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à six smectites dioctaédriques (trois montmorillonites, deux nontronites et une beidellite) issus de l'altération hydrothermale de roches magmatiques ou métamorphiques de différents gisements. Le tableau II-1 décrit la provenance de ces smectites ainsi que les références bibliographiques [1-4] concernant la description géologique de ces gisements.

**Tableau II-1.** Provenance des smectites étudiées et références bibliographiques.

Type	Provenance	Notation	Références
Beidellite	Idaho	SBIId-1	Post et al., 1997 [1]
Nontronite	Australie	NAu-1	Keeling et al., 2000 [2]
	Australie	NAu-2	
Montmorillonite	Arizona	SAz-1	Moll, 2001 [3]
	Wyoming	SWy-2	
	Grèce	Milos	Christidis et al., 1995 [4]

Ces argiles sont considérées comme des smectites de références du fait de leur pureté minéralogique et de leur abondance au sein du gisement. Excepté la montmorillonite de Milos, gracieusement fournie par Iko-Erbslöh (Allemagne), ces smectites ont été acquises au près de la Source Clays Minerals Repository de la Clay Mineral Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, Etats-Unis).

Initialement identifiées comme des espèces argileuses à part entière, plusieurs études ont mis en évidence les relations structurales existant entre nontronite, beidellite et montmorillonite [5-7]. Ross & Hendricks [8] définissent ainsi les montmorillonites dioctaédriques comme une série isomorphe où la beidellite et la nontronite représentent respectivement les pôles alumineux et ferriques dus aux substitutions principalement localisées dans les couches tétraédriques. Pour la montmorillonite, *sensu stricto*, les substitutions sont majoritairement localisées dans la couche octaédrique par remplacement de l'aluminium par du magnésium. Ainsi la formule structurale des smectites dioctaédriques est généralement définie sous la forme [9] :



où X représente la nature des cations interfoliaires et x et y correspondent respectivement aux substitutions tétraédriques et octaédriques. L'élaboration des formules structurales des montmorillonites a été effectuée précédemment dans le cadre de la thèse de Delphine Vantelon par couplage d'analyses chimiques et de mesures au Mössbauer [10-11]. Pour la beidellite et les

nontronites, les formules structurales ont été établies respectivement par Post et al. [1] et Gates et al. [12]. Pour plus de clarté, ces formules structurales ont toutes été transposées sous leur forme sodique (tableau II-2).

**Tableau II-2.** Formules structurales des smectites étudiées. <sup>1</sup>Post et al. [1]; <sup>‡</sup>Gates et al. [12], <sup>§</sup>Vantelon et al. [11].

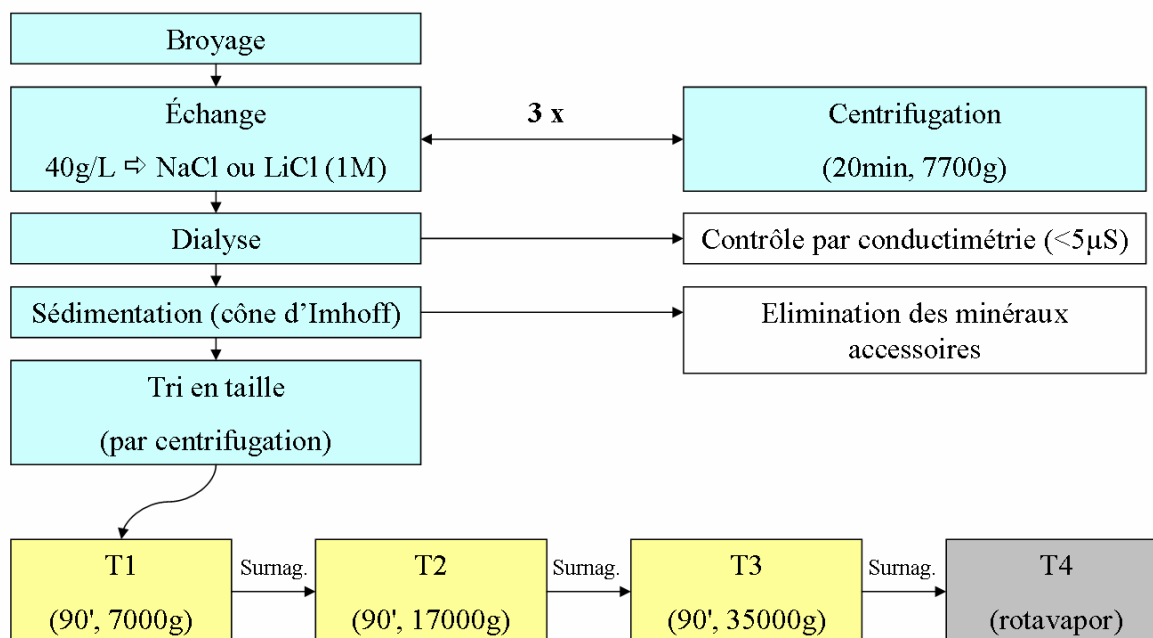
Argile	Formule structurale
SBIId-1 <sup>1</sup>	$(\text{Si}_{7.27}\text{Al}_{0.73})(\text{Al}_{3.77}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$
NAu-1 <sup>‡</sup>	$(\text{Si}_{6.98}\text{Al}_{0.95}\text{Fe}^{3+}_{0.07})(\text{Al}_{0.36}\text{Fe}^{3+}_{3.61}\text{Mg}_{0.04})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.05}$
NAu-2 <sup>‡</sup>	$(\text{Si}_{7.55}\text{Al}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{0.29})(\text{Al}_{0.34}\text{Fe}^{3+}_{3.54}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.72}$
SAz-1 <sup>§</sup>	$(\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Al}_{2.75}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.07})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.11}$
SWy-2 <sup>§</sup>	$(\text{Si}_{7.74}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mg}_{0.48})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.77}$
Milos <sup>§</sup>	$(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})(\text{Al}_3\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mg}_{0.54})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.79}$

## II.2. Purification et tri en tailles des argiles

Bien que ces argiles soient considérées comme des standards, il existe une certaine variabilité quant à la nature des cations présents dans l'espace interfoliaire. De ce fait, toutes les smectites ont été échangées sous leur forme sodique ou lithique (homoionisation) selon le protocole suivant (figure II-1).

- Echange : l'argile, réduite en poudre, est dispersée à 40g.L<sup>-1</sup> dans une solution à 1M de chlorure de sodium (Normapur, VWR) ou de lithium (Acros) pendant 24h puis centrifugée à 7700g pendant 20 min. Le culot de centrifugation est récupéré et redispersé dans de l'eau distillée. Trois échanges successifs sont ainsi effectués permettant le remplacement total des cations interfoliaires par le cation désiré.
- Rinçages : Après le troisième échange, l'excès de chlorure est éliminé dans un premier temps par centrifugation de la suspension à 7700g pendant 20 min et redispersion du sédiment dans de l'eau distillée. Cette suspension est ensuite lavée par dialyse en introduisant l'argile dans des tubes à dialyse en cellulose régénérée (membranes Visking, 76mm, Roth) fermés par des pinces lestées. Le seuil de coupure de ces membranes est de 14000 Da permettant uniquement le transfert de l'eau osmosée (MilliQ) et des ions. L'eau osmosée est renouvelée quotidiennement jusqu'à ce que sa conductivité soit inférieure à 5μS, typiquement entre une et deux semaines.

- Minéraux accessoires : Finalement la suspension d'argile est placée dans des cônes d'Imhoff. Après 24h de sédimentation, les minéraux accessoires sont séparés et éliminés de la suspension.



**Figure II-1.** Protocole de purification et de tri en tailles des smectites

Hormis les travaux effectués par Hauser [13], et bien qu'il est été démontré que la taille des particules d'argile influençait les propriétés rhéologiques des suspensions d'argiles [14], peu d'études ont été réalisées en fonction de ce paramètre. Récemment, Michot *et al.* [15] ont mis en évidence pour des suspensions de SWy-2 que la transition liquide / gel était dépendante de la taille des particules d'argile. C'est la raison pour laquelle un fractionnement en taille a été appliqué par centrifugation successive (figure II-1). La suspension purifiée est donc centrifugée pendant 90 min à 7000, 17000 puis 35000 g. Les culots récupérés à chaque étape sont redispersés dans de l'eau osmosée et constituent ainsi les différentes fractions granulométriques, respectivement référencées par la suite comme les tailles 1, 2 et 3 (figure II-1). Après la dernière centrifugation, le surnageant restant est concentré par rotoévaporation constituant ainsi la taille 4. Notons que pour la beidellite SBId-1, le surnageant final est très pauvre en particules.



## II.3. Caractérisation minéralogique

L'utilisation combinée de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge a permis de vérifier l'élimination des minéraux accessoires pour les différentes tailles obtenues après purification. Cette démarche sera illustrée par les résultats obtenus pour la beidellite SBId-1. La charge globale de structure des smectites a été également déterminée par mesure de la capacité d'échange cationique.

### II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

#### II.3.1.1. *Principe*

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse permettant l'identification des phases minérales cristallisées à l'échelle de la maille cristalline et dans certains cas, l'obtention des paramètres de maille associés. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas sur les phases amorphes.

Les rayons X sont diffusés élastiquement par les électrons de la matière induisant une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Une phase cristalline étant caractérisée par une structure tri périodique d'atomes, ion ou molécules, les interférences des rayons diffusés seront alternativement constructives et destructives. En d'autre terme, la diffraction n'a lieu que dans les directions pour lesquelles les interférences sont en phase (constructives) donnant lieu à des pics de diffraction. De plus, la différence de marche entre deux rayons diffusés au sein d'un cristal doit être égale à  $n$  (nombre entier) fois leur longueur d'onde. Ainsi les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, peuvent être facilement déterminées par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

où  $n$  est l'ordre de réflexion,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement utilisé,  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans adjacents et  $\theta$  l'angle de réflexion.

#### II.3.1.2. *Conditions expérimentales*

Deux méthodes classiques de préparation des échantillons ont été utilisées. Les diffractogrammes sur poudre ont permis d'identifier les différentes phases minérales tandis que les préparations sur lame induisent lors du séchage de la suspensions, une orientation préférentielle des particules dans le plan cristallographique (a, b). Ainsi les pics de diffraction correspondant à la distance basale et, éventuellement, à ses harmoniques  $d(00l)$  sont exacerbés par rapport aux  $d(hk-)$ .

Les diffractogrammes ont été réalisés en réflexion sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) opérant à 35 kV et 45 mA et équipé d'un détecteur à localisation linéaire ultrarapide LynxEye

(Bruker AXS). Le rayonnement monochromatique utilisé pour ces mesures est la bande caractéristique  $K_{\alpha}$  du cobalt ( $\text{Co}K_{\alpha}$   $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ). Toutes les mesures de DRX ont été réalisées au LEM dans le département commun d'analyse X avec la collaboration d'Isabelle Bihannic et de Guirec Ollivier.

### II.3.2. Spectroscopie Infra-rouge (IR)

#### II.3.2.1. *Principe*

La spectroscopie infrarouge est une technique d'investigation courante sensible aux groupements fonctionnels des phases minérales présentes dans l'échantillon. Elle est applicable aux solides (cristallisés ou amorphes) ainsi qu'aux liquides et aux gaz. Cette méthode est basée sur les interactions d'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière. Lorsque la fréquence du rayonnement est voisine de celle provenant du mouvement vibratoire des liaisons chimiques d'un groupement spécifique, ces liaisons vont rentrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Ainsi pour un même groupement chimique, les variations de longueur ou d'angle de liaison induisent respectivement des vibrations caractéristiques d'élongation  $\nu$  et de déformation  $\delta$ . Finalement, l'intensité du faisceau transmis à travers l'échantillon est accumulé sur un détecteur donnant lieu à un interférogramme dont la transformée de Fourier permet d'obtenir un spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon.

#### II.3.2.2. *Conditions expérimentales*

Les poudres d'argile sont homogénéisées dans du bromure de potassium à raison de 2 mg d'argile dans 150 mg de KBr, pastillé à  $5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  puis chauffées à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 24h. Cette dernière étape a pour but d'éliminer le massif large centré vers  $3425 \text{ cm}^{-1}$ , dû à l'eau d'hydratation des cations, qui prédominerait sur les spectres. Pour les phases liquides, notamment le *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (cf. chapitre VIII), l'analyse s'effectue par le dépôt d'une goutte sur une lame de séléniure de zinc (ZnSe) séchée à l'air. Le ZnSe est faiblement absorbant en IR et présente une large gamme de transmission couvrant le proche et moyen infrarouge.

Les analyses ont été effectuées dans le moyen infrarouge ( $4000 < 1/\lambda < 400 \text{ cm}^{-1}$ ) en transmission avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR Brüker IFS-55) équipé d'un interféromètre de type MICHELSON muni d'un laser He-Ne ( $1/\lambda = 15798.071 \text{ cm}^{-1}$ ) et couplé à un microscope BRUKER A590 muni d'un détecteur MCT (tellurure de mercure et de cadmium) Les spectres sont obtenus à partir de 200 scans. Toutes les mesures ont été réalisées au LEM dans le département commun d'analyse IR avec la collaboration d'Odile Barres.

### II.3.3. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

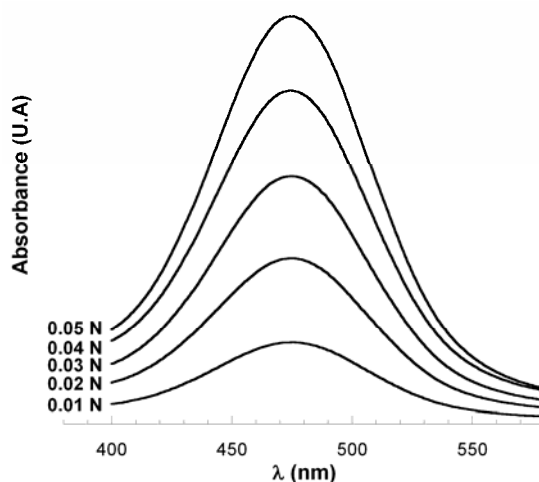
#### II.3.3.1. *Principe*

La capacité d'échange cationique est définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100g d'argile à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g d'argile. La détermination de la CEC a été réalisée selon le protocole établi par Orsini *et al* [16] par échange des cations interfoliaires avec l'ion cobalthexamine  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (Aldrich) et dosage du complexe résiduel par colorimétrie ( $\lambda = 473 \text{ nm}$ ).

#### II.3.3.2. *Conditions expérimentales*

Une solution mère à 0.05 N est préparée par dispersion de la cobalthexamine pendant 24h à l'abri de la lumière dans un caisson thermostaté à 30°C. Des aliquotes d'argile et de solution sont préparés de telle façon que la charge apportée par l'argile soit comprise entre 1/10 et 1/3 de la charge de la solution. Ces suspensions sont ensuite agitées pendant 2h pour atteindre l'équilibre de l'échange puis centrifugées 1h à 51000g.

La concentration en ions cobalthexamine dans le surnageant est dosée par colorimétrie dans des cuves en quartz grâce à un spectromètre UV-visible Shimadzu (UV 2100) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalon (figure II-2).



**Figure II-2.** Courbes étalon de l'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en spectroscopie UV-visible.

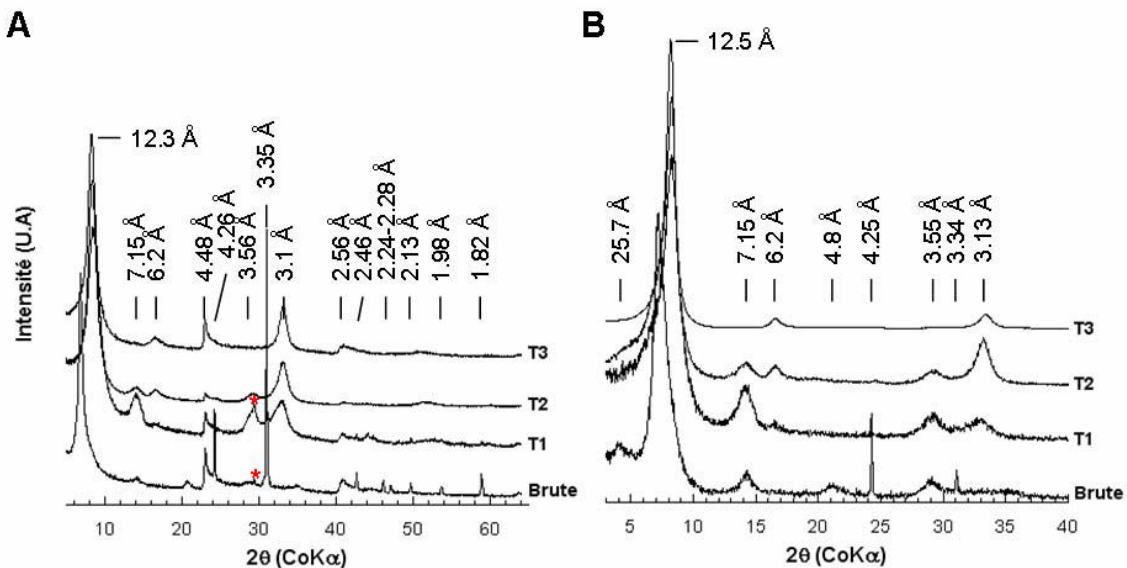
Pour chaque échantillon, la CEC est reliée à l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 473 nm telle que :

$$CEC \text{ (meq/100g)} = (C_i - C_f) \cdot (V/m) \cdot 100 \quad (\text{II-2})$$

Avec  $C_i$  la concentration initiale (0,05 N),  $C_f$  la concentration finale (N) calculée à l'aide de la loi de Beer-Lambert :  $A = KCl$  (avec  $A$  l'absorbance,  $K$  le coefficient d'absorbance spécifique,  $l$  l'épaisseur de la cuve),  $V$  le volume de solution (ml) et  $m$  la masse de l'échantillon (g). Ces mesures ont toutes été réalisées au laboratoire avec la collaboration de Martine Galmiche et de Renaud Gley.

### II.3.4. Résultats

La figure II-3 présente les diffractogrammes de poudre et sur lame orientée obtenus sur la beidellite brute, ainsi que sur les trois fractions en taille après purification au sodium. Tous les diffractogrammes présentent un pic majeur autour de 12-14 Å correspondant à la distance basale  $d(001)$  de la beidellite, les réflexions à 6.2 et 3.1 Å représentant respectivement les harmoniques  $d(002)$  et  $d(004)$ . Les pics de diffraction à 4.48 Å et 2.56 Å présents seulement sur les diagrammes de poudre sont quant à eux caractéristiques des bandes  $hk$ -  $d(02-, 11-)$  et  $d(20-, 13-)$  des silicates [17]. Ces diffractogrammes sont similaires à ceux obtenus pour la beidellite de référence de la mine Black Jack [18].

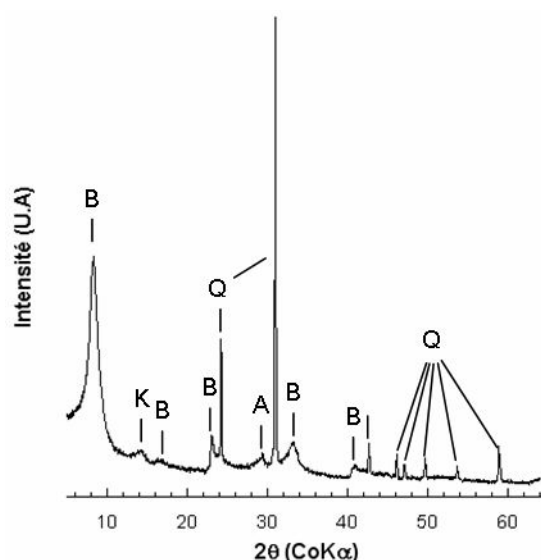


**Figure II-3.** Diffractogrammes de (A) poudre et sur (B) lames orientées de la beidellite avant et après homoionisation sodique. Pic de l'anatase à 3.52 Å symbolisée par l'étoile rouge.

La position de la bande  $d(001)$  autour 12.4 Å pour les trois fractions en taille, indique un état hydraté moyen des cations interfoliaires à une couche d'eau [19]. Pour la beidellite brute, cette valeur est plus élevée (14.34 Å) et est caractéristique d'une hydratation à deux couches d'eau. Cet échantillon

présente également un pic de diffraction à 25.7 Å pouvant être attribué à une structure interstratifiée ordonnée composée de beidellite à 2 et 0 couches d'eau [20].

Les minéraux accessoires associés à la beidellite sont majoritairement la kaolinite (7.13 et 3.56 Å) et le polymorphe  $\alpha$  du quartz (4.26 ; 3.35 ; 2.46 ; 2.28 ; 2.24 ; 2.13 ; 1.98 et 1.82 Å). La présence d'oxyde de titane sous forme d'anatase est confirmée par le pic à 3.52 Å en accord avec les analyses chimiques et les spectres Raman publiés récemment [21-22]. Lors de la purification des argiles, le quartz et l'anatase ont été quasiment éliminés après sédimentation en cône d'Imhoff (figure II-4). On peut noter que quelques traces subsistent toujours dans la taille 1 de la beidellite (figure II-3A). Au contraire la kaolinite n'a pas pu être éliminée totalement lors du fractionnement par centrifugation. On observe tout de même une diminution de sa quantité à mesure que les vitesses de centrifugation augmentent. Finalement, la taille 3 est quasiment exempte de kaolinite (figure II-3B).

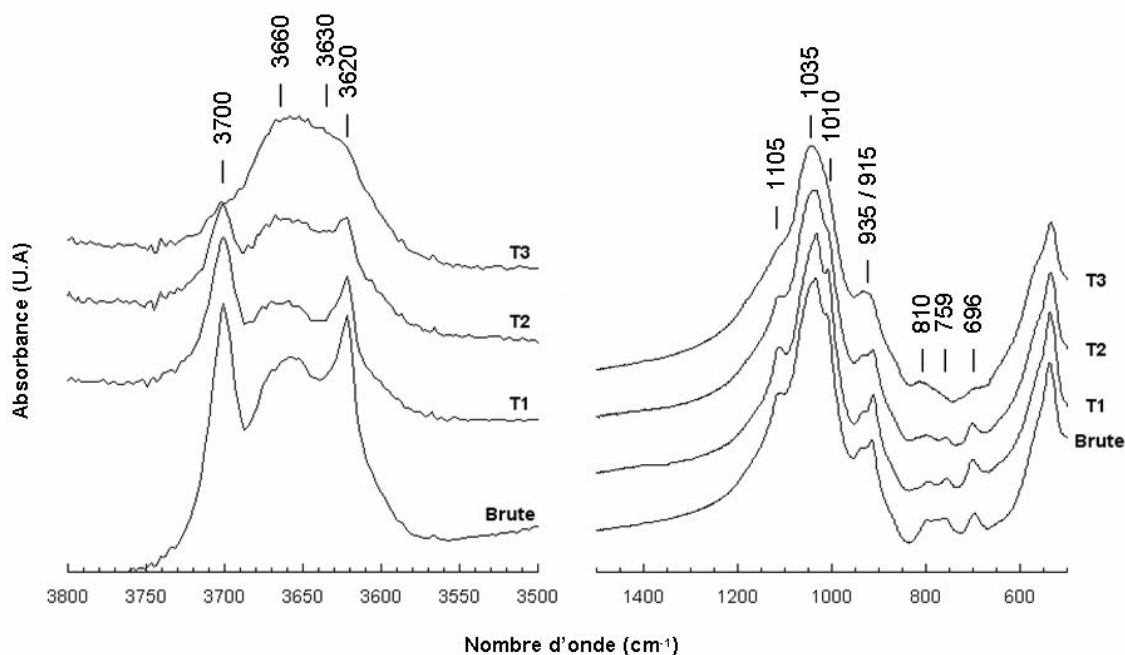


**Figure II-4.** Diffractogramme de poudre du résidu après sédimentation en cône d'Imhoff. A : Anatase ; B : Beidellite ; K : Kaolinite ; Q : Quartz.

Ces résultats sont corrélés par les mesures faites en spectroscopie infrarouge. La figure II-5 représente les spectres IR obtenus pour la beidellite brute ainsi que pour les différentes tailles après purification. Les principales bandes de vibration observées correspondent aux régions des élongations  $\nu$  (3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) et des déformations  $\delta$  (1200-600  $\text{cm}^{-1}$ ) des groupements hydroxyles des argiles.

Dans la zone des élongations, les deux bandes intenses à 3700 et 3620  $\text{cm}^{-1}$  sont classiquement attribuées aux vibrations d'élongations des kaolinites dues aux groupes hydroxyles situés respectivement au bord et à l'intérieur de la structure des particules. L'intensité de ces deux bandes diminue en passant de la taille 1 à la taille 3. D'autre part, le massif central correspondant aux vibrations d'élongations  $\nu_{\text{Al}(\text{OH})}$  des smectites est marqué par deux bandes principales à 3660 et 3630

$\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la beidellite [21,23]. Contrairement aux montmorillonites, les substitutions isomorphiques de la beidellite ont lieu principalement dans les tétraèdres. Ainsi la bande à  $3660 \text{ cm}^{-1}$  (type pyrophyllite) correspond aux vibrations d'élongations  $\nu_{\text{AlAlOH}}$  de la structure interne tandis que la deuxième bande (type mica) est associée aux vibrations d'élongations  $\nu_{\text{AlAlOH}}$  liées aux substitutions tétraédriques du silicium par l'aluminium [22,24].



**Figure II-5.** Spectres IR en transmission (après chauffage à  $80^{\circ}\text{C} / 24\text{h}$ ) de la beidellite avant et après homoionisation sodique.

Les bandes de déformations des hydroxyles sont partiellement masquées par la bande très intense des élongations des  $\text{SiO}$  à  $1035 \text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, les bandes à  $1105$ ,  $1010$ ,  $915$  et  $759 \text{ cm}^{-1}$ , qui diminuent d'intensité de la taille 1 à la taille 3, sont attribuables à la kaolinite, tandis que celles situées à  $935$ ,  $810$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformations des groupements  $\text{AlAlOH}$  de la beidellite [23].

Pour chaque smectite, les CEC ont été mesurées par spectroscopie UV-visible après échange des cations compensateurs par l'ion cobaltihexamine. Les valeurs obtenues, corrigées de l'humidité relative, ont été reportées dans le tableau II-3. La CEC de la taille 4 de SWy-2 n'a pu être déterminée. La valeur obtenue pour la taille 1 de beidellite est relativement faible, et est liée à la présence de kaolinite induisant une sous-estimation de la CEC. Si l'on exclut cette donnée, il semble que les valeurs de CEC mesurées soient relativement constantes quelque soit l'argile à l'exception des plus petites tailles de Milos et de N Au2.

**Tableau II-3.** Valeurs de CEC obtenues après échange à la cobaltihexamine. Valeurs en meq/100 g d'argile sèche.

Taille	SBId-1	NAu-1	NAu-2	SAz-1	SWy-2	Milos
T1	64.2	108.9	82.1	123.8	96.4	98.9
T2	83.3	113.2	88.8	124.8	96.6	97.4
T3	94.3	111.2	83.8	122.5	96.4	96.3
T4	-	125.5	110.8	124.6	-	126.4

Les charges permanentes des smectites étant liées aux substitutions tétraédriques et octaédriques, la densité de charge  $\sigma$  ( $C.m^{-2}$ ), correspondant au nombre de charges négatives par unité de surface, peut ainsi être calculé à partir des valeurs de charges interfoliaires  $\sigma_{cation}$  (tableau II-2) ou de CEC  $\sigma_{CEC}$ , en supposant que les feuillets soient strictement homogènes.

$$\sigma_{cation} = e \cdot \frac{charge}{2ab} \quad (II-3a)$$

$$\sigma_{CEC} = e \cdot \frac{CEC}{2ab} \quad (II-3b)$$

où  $e$  est la charge électrique élémentaire ( $1.6022 \times 10^{-19}$  C) et  $a$  et  $b$  sont les paramètres de maille dans le plan xy de l'argile. Dans le cas des smectites dioctaédriques, cette surface basale vaut environ  $0.45 \text{ nm}^2$ . Le tableau II-4 récapitule les valeurs obtenues pour chaque smectite en utilisant ces deux techniques.

**Tableau II-4.** Comparaison des charges de structure ( $C.m^{-2}$ ) obtenues à partir de la formule structurale (II-3a) ou des valeurs de CEC (II-3b).

Taille	SBId-1	NAu-1	NAu-2	SAz-1	SWy-2	Milos
$\sigma_{cation}$	-0.119	-0.168	-0.115	-0.137	-0.198	-0.141
$\sigma_{CEC}$ S1	-0.114	-0.187	-0.146	-0.172	-0.220	-0.176
$\sigma_{CEC}$ S2	-0.148	-0.196	-0.158	-0.172	-0.222	-0.173
$\sigma_{CEC}$ S3	-0.168	-0.194	-0.149	-0.172	-0.218	-0.171
$\sigma_{CEC}$ S4	-	-0.240	-0.197	nd	-0.222	-0.225

Ces valeurs évoluent entre  $-0.1$  et  $-0.3 \text{ C.m}^{-2}$  et seront plus approfondies dans la deuxième partie de cette thèse.

## II.4. Morphologie

La géométrie des particules étant un critère fondamental pour la compréhension des transitions de phases isotrope-nématique et/ou sol-gel, la morphologie et la taille moyenne de chaque fraction granulométrique ont été déterminées après observation au Microscope Electronique à Transmission (MET).

### II.4.1. Principe

Les observations effectuées précédemment [15] ont montré que les particules de montmorillonite SWy-2 étaient parfaitement bien délaminiées et dispersées en suspension, n'offrant ainsi que peu de contraste pour des observations microscopiques. Nous avons donc utilisé un microscope (Philips CM12) opérant sous une tension d'accélération de 80 kV. Ce microscope est composé d'un canon à filament de tungstène W, qui lorsqu'il est chauffé à 2500°C, émet des électrons par effet Joule. Ces électrons sont focalisés par un Wehnelt et accélérés par le potentiel positif de l'anode, l'enceinte du microscope étant sous vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Torr). Ce faisceau d'électrons passe ensuite par différentes lentilles électromagnétiques alimentés par un courant stabilisé.

- (1) A la suite du canon, deux condenseurs ont pour rôle de changer respectivement la densité de courant électronique sur l'échantillon et l'ouverture du faisceau sous laquelle un point de l'échantillon est éclairé.
- (2) L'objectif, pièce maîtresse du microscope, assure la mise au point de l'image de l'échantillon.
- (3) Enfin, le système de projection, composé de plusieurs lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale), assure le transfert et le grandissement de l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou le film photographique).

### II.4.2. Conditions expérimentales

Pour chaque taille de smectite, une solution diluée à  $\sim 20 \text{ mg.L}^{-1}$  est préparée à partir des suspensions obtenues après centrifugation. Une goutte de cette solution est déposée et séchée à l'air sur une grille MET en cuivre recouverte de carbone. Les images obtenues sont projetées sur film photographique (ou micrographies). Pour chaque taille, le diamètre moyen des particules  $\langle D \rangle$  (ou la longueur et la largeur dans le cas de lattes) et sa polydispersité  $\sigma_D$  définie comme :



$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}}{\langle D \rangle} \quad (\text{II-4})$$

ont été obtenus à partir de l'analyse minimum de 150 particules.

### II.4.3. Résultats

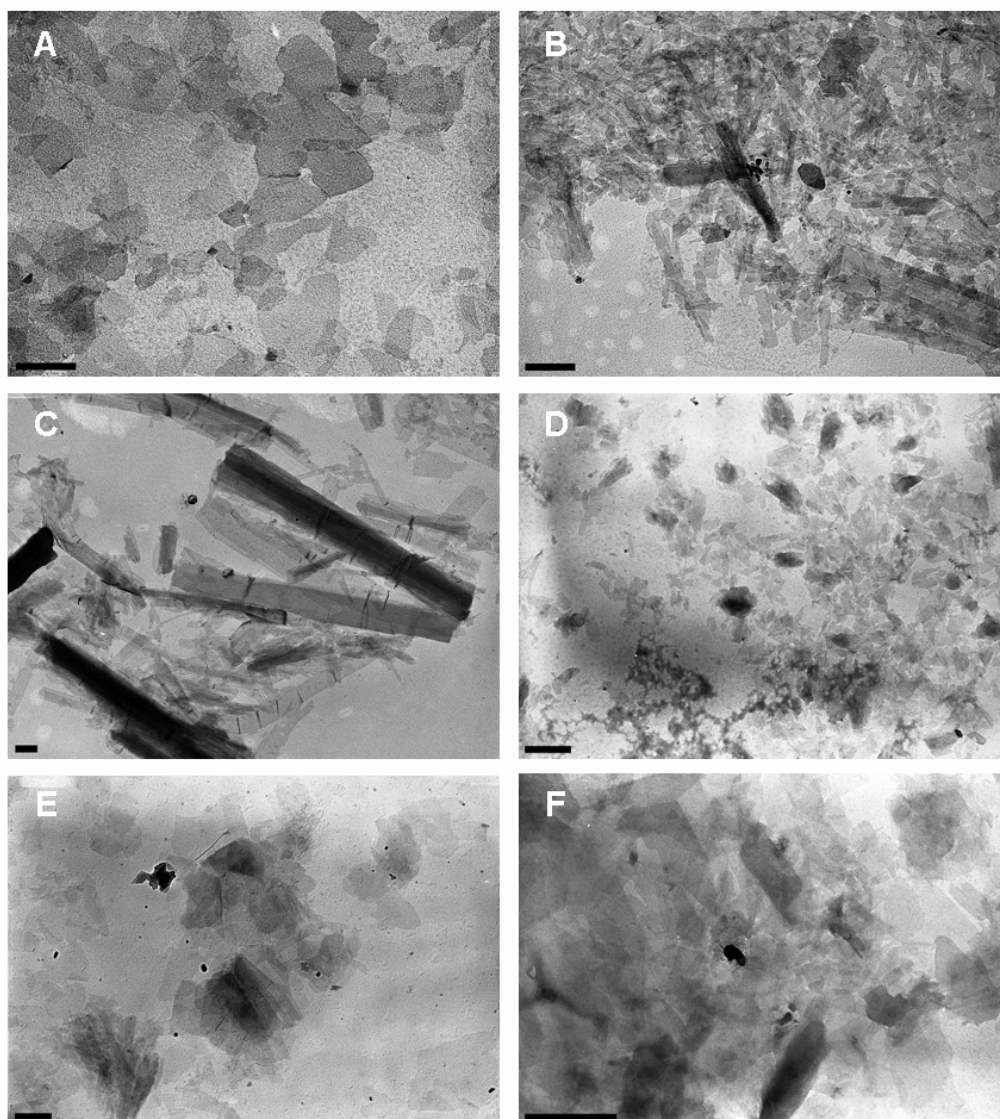
Les variations morphologiques des smectites découlent toutes d'une structure hexagonale parfaite, l'habitus idéal pour une structure silicatée [9]. En effet, dans la nature, le contexte géologique empêche souvent la cristallisation des plaquettes d'argiles dans certaines directions cristallographiques.

La figure II-6 présente les micrographies MET obtenues pour les six smectites étudiées au cours de cette thèse. Les particules de beidellite SBId-1 et de montmorillonites SAz-1, SWy-2 et Milos se présentent sous la forme de disques subautomorphes aux contours irréguliers [25-26] tandis que les nontronites apparaissent sous la forme de longues lattes très anisotropes dans le plan cristallographique *ab* [27].

En raison de la forme irrégulière des disques de beidellite et de montmorillonite, le diamètre moyen correspond à la plus grande corde au sein de la particule. Les tableaux II-5 et II-6 regroupent ainsi les paramètres morphologiques des différentes tailles de smectites, excepté pour la taille 4 des montmorillonites SAz-1 et SWy-2 qui n'ont pu être observées par microscopie électronique. La polydispersité décroît avec le fractionnement en taille, même si les valeurs restent relativement élevées. D'autre part, le diamètre moyen de la taille 3 de beidellite et des tailles 2 de montmorillonite correspondent tous deux à une valeur moyenne de 200 nm. Cette particularité sera exploitée de façon approfondie dans la deuxième partie de cette thèse.

**Tableau II-5. Paramètres morphologiques des différentes tailles de beidellite et de montmorillonite.**

Name	SBId-1			SAz-1				SWy-2				Milos			
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Taille															
Diamètre moyen (nm)	326	286	209	295	150	95	-	410	240	100	-	310	205	140	100
Polydispersité en diamètre (%)	47	45	38	90	42	19	-	170	93	25	-	80	41	17	8



**Figure II-6. Micrographies MET de smectites sodiques. (A) SBId-1 T3; (B) NAu-1 T3; (C) NAu-2 T1; (D) SAz-1 T2; (E) SWy-2 T2; (F) Milos T2. La barre d'échelle correspond à 0.3  $\mu\text{m}$ .**

**Tableau II-6. Paramètres morphologiques des différentes tailles de nontronites.**

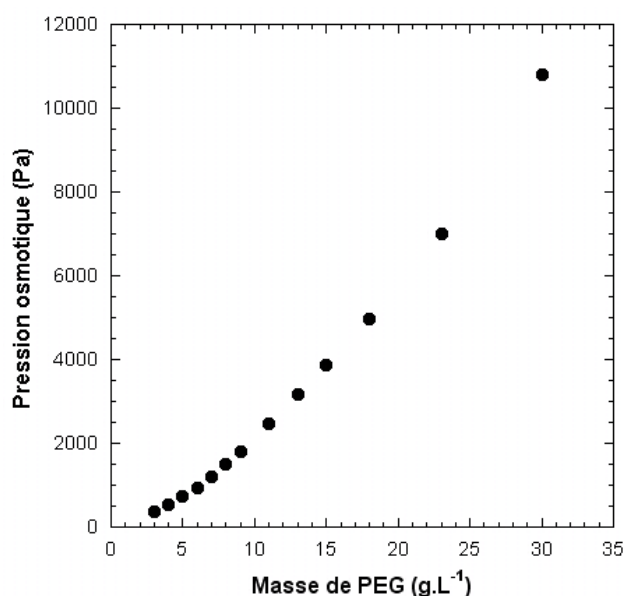
Name	NAu-1				NAu-2			
Taille	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Longueur moyenne (nm)	580	463	350	196	705	368	147	120
Polydispersité en longueur (%)	52	53	47	44	52	41	39	35
Largeur moyenne (nm)	61	60	54	38	138	93	52	44
Polydispersité en largeur (%)	50	55	35	38	46	39	37	35

## II.5. Stress osmotique

Pour concentrer les différentes suspensions de smectites obtenues après le tri en taille et obtenir une large gamme de suspensions variant en concentration et en force ionique, nous avons utilisé le principe du stress osmotique.

### II.5.1. Principe

L'osmose est un transfert de solvant à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. La pression nécessaire pour compenser ce flux est appelée, à l'équilibre, pression osmotique ( $\Pi_{\text{osm}}$ ). En d'autres termes, cette méthode consiste à imposer à une suspension d'argile donnée le potentiel chimique de l'eau et du sel afin d'atteindre l'équilibre osmotique. La suspension est insérée dans une membrane semi-perméable puis placée dans un réservoir contenant une solution de macromolécules permettant ainsi de fixer le potentiel chimique de la solution. On peut donc concentrer ou diluer la suspension selon que le potentiel imposé est supérieur ou inférieur à celui de l'eau de la suspension. Très utilisée en biologie [28], cette technique a été déjà appliquée pour concentrer des suspensions de latex ou de Laponite en utilisant comme macromolécule du Dextran de masse moléculaire élevée [29-31]. Dans le cadre de cette thèse, le polymère utilisé pour imposer la pression osmotique est du polyéthylèneglycol (PEG,  $M_w \approx 20000 \text{ g.mol}^{-1}$ , Roth) pour des concentrations variant entre 3 et 30  $\text{g.L}^{-1}$ . Les valeurs de pression osmotique correspondantes sont représentées sur la figure II-7 d'après les données obtenues par Richard P. Rand sur ce polymère ([http://www.brocku.ca/researchers/peter\\_rand/](http://www.brocku.ca/researchers/peter_rand/))

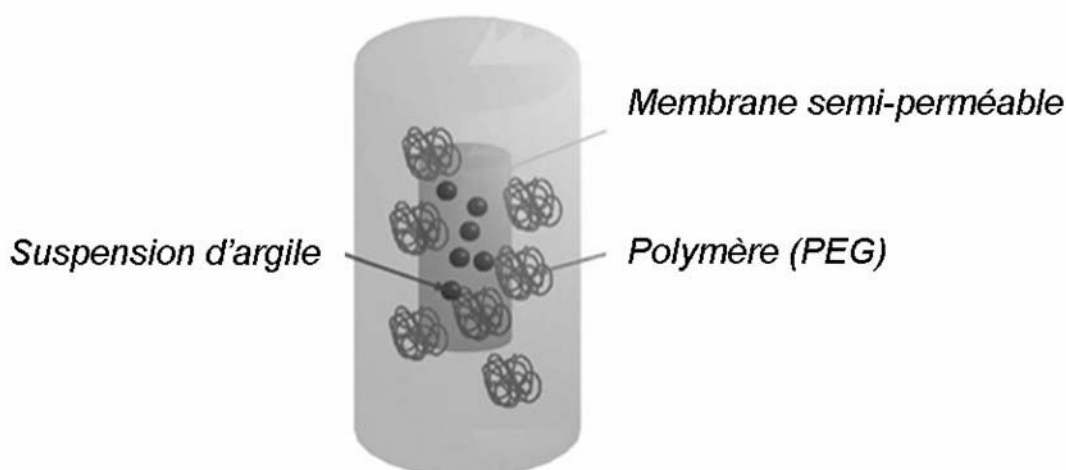


**Figure II-7.** Correspondance entre la concentration en polyéthylèneglycol ( $M_w = 20000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et la pression osmotique associée.

### II.5.2. Conditions expérimentales

Toutes les suspensions utilisées au cours de cette thèse ont été préparées par stress osmotique en utilisant des tubes de dialyses (membranes en cellulose régénérée, Visking, 34mm, Roth) ayant un seuil de coupure de 14000 Da. Avant utilisation, les membranes sont rincées dans de l'eau osmosée pour éliminer les éventuelles impuretés et conditionnées à la force ionique voulue ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  ou  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>) pendant une nuit. En parallèle, les solutions de différentes pressions osmotiques sont préparées par dilution du PEG 20000 dans des solutions de chlorure de sodium (ou lithium) afin que la force ionique finale de la solution varie entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>.

Lors de la mise en place de l'expérience, les pinces de dialyses sont stérilisées pour détruire d'éventuels microorganismes. Les membranes sont remplies ensuite avec la suspension d'argile puis placées dans des éprouvettes graduées contenant la solution saline de PEG (figure II-8). Chaque éprouvette est fermée avec du Parafilm et stockée à 20°C à l'abri de la lumière. Afin de satisfaire les conditions du stress osmotique, le volume d'argile introduit dans les tubes de dialyse ainsi que le volume du réservoir varient en fonction de la pression osmotique appliquée (tableau II-7).



**Figure II.8.** Représentation schématique d'une expérience de stress osmotique.

**Tableau II-7.** Conditions expérimentales du stress osmotique.

Pression osmotique (Pa)	Volume d'argile (cm <sup>3</sup> )	Volume du réservoir (cm <sup>3</sup> )
< 1300	60	250
1300 à 3200	90	500
> 3200	120	1000

Sachant que le réservoir (éprouvette) n'est pas infini, les solutions de PEG sont renouvelées au bout de deux semaines. L'expérience est stoppée au bout d'un mois, ce délai étant suffisant pour assurer

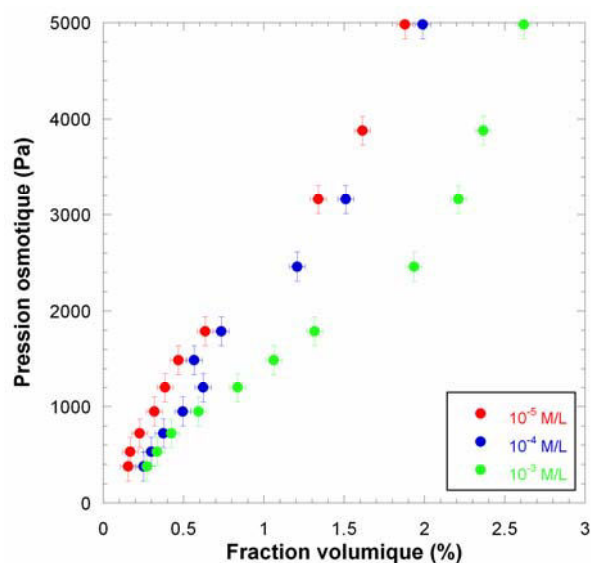
l'équilibre osmotique [29,31]. A la fin de l'expérience, les suspensions d'argile sont récupérées et la fraction volumique est calculée telle que :

$$\phi = \frac{C_m}{\rho_{vol}} \quad (\text{II-5})$$

où  $C_m$  est la concentration massique de l'argile déterminée par perte de poids après séchage, en tenant compte de l'humidité relative en fonction de l'isotherme d'adsorption d'eau des smectites [32-33] et  $\rho_{vol}$  la masse volumique de l'argile évalué à 2.62, 2.7 et 3 g.cm<sup>-3</sup>, respectivement pour la beidellite, les montmorillonites et les nontronites.

### II.5.3. Résultats

La figure II-9 présente les courbes de pression osmotique obtenues pour une suspension de taille 3 de beidellite. Cependant, l'ensemble des résultats obtenus pour la nontronite N<sub>Au</sub>-1 d'une part et la beidellite et les montmorillonites d'autre part, sera développé en détail, respectivement dans les chapitres III et V de cette thèse.



**Figure II-9.** Courbes de pression osmotique d'une suspension de beidellite (taille 3) à différentes forces ioniques.

La forme des courbes de pression osmotique est similaire quelque soit la nature de l'argile (cf. chapitre V), la taille ou la force ionique (chapitre III) de la suspension. De plus, la diminution de la force ionique induit une augmentation de la pression osmotique en accord avec l'écrantage des charges de la double couche diffuse présente autour des particules de smectite. D'autre part, pour de faibles fractions volumiques, la pression osmotique augmente rapidement jusqu'à 1500 Pa puis plus modérément jusqu'à 2500 Pa. Contrairement aux suspensions de laponite [30] ou de montmorillonites

SWy-2 [15], les suspensions de beidellite ne présentent aucun « pseudoplateau » de pression osmotique dans cette gamme de concentration. Au-delà de 2500 Pa, les pressions osmotiques augmentent de nouveau rapidement. Ces valeurs de pression osmotique seront très utiles pour comprendre les forces électrostatiques mises en jeu dans ces suspensions (chapitre V).

## II.6. Bibliographie

1. **Post, J.L., Cupp, B.L., Madsen, F.T.** Beidellite and associated clays from the DeLamar mine and Florida Mountain area, Idaho. *Clays Clay Min.*, **1997**, *45*, 240-250.
2. **Keeling, J.L., Raven, M.D., Gates, W.** Geology and characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley graphite mine, South Australia. *Clays Clay Min.*, **2000**, *48*, 537-548.
3. **Moll, W.F.Jr.** Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Geological origin. *Clays Clay Min.*, **2001**, *49*, 374-380.
4. **Christidis, G.E., Scott, P.W., Marcopoulos, T.** Origin of the bentonite deposits of eastern Milos, Aegan, Greece: Geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays Clay Min.*, **1995**, *43*, 63-77.
5. **Collins, J.H.** Remarks on Gramenite from Smallacombe, and on the Chloropal group of minerals. *Mineralog. Mag.*, **1877**, *1*, 67-72.
6. **Ross, C.S., Shannon, E.V.** The chemical composition and optical properties of beidellite. *J. Wash. Acad. Sci.*, **1925**, *15*, 467-468.
7. **Gruner, J.W.** The structural relationship of nontronites and montmorillonites. *Am. Miner.*, **1935**, *20*, 475-483.
8. **Ross, C.S., Hendricks, S.B.** Minerals of the Montmorillonite group. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **1945**, *205-B*, 23-79
9. **Güven, N.** Smectites. In *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, Bailey, S. W., Ed. Mineralogical Society of America: Washington, DC, **1988**, *19*, Chapter 13, 497-559.
10. **Vantelon, D.** Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : Répercussions sur les propriétés colloïdales. *Thèse Doct. INPL, Nancy Université*, **2001**, 251 p.

11. **Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, L.J., Barres, O., Thomas, F.** Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study of the OH-bending region. *Clay Min.*, **2001**, *36*, 369-379.
12. **Gates, W.P., Slade, P.G., Manceau, A., Lanson, B.** Site occupancies by iron in nontronites. *Clays Clay Min.*, **2002**, *50*, 223-239.
13. **Hauser, E.A., Reed, C.E.** Studies in thixotropy. II. The thixotropy behavior and structure of bentonite. *J. Phys. Chem.*, **1937**, *41*, 911-934.
14. **Russell, J.L.** Studies on thixotropic gelation. II. The coagulation of clay suspensions. *Proc. Roy. Soc. A*, **1936**, *154*, 550-560.
15. **Michot, L.J., Bihannic, I., Porsh, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P.** Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837.
16. **Orsini, L., Remy, J.C., Henon, P.** Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, **1976**, *4*, 269-275.
17. **Brindley, G., Brown, G.** Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society, Monograph No. 5*, London, **1980**, 495p.
18. **Weir, A.H., Greene-Kelly, R.** Beidellite. *Am. Mineral.*, **1962**, *47*, 137-146.
19. **Bérend, I.** Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. *Thèse Doct. INPL, Nancy Université*, **1991**, 308 p.
20. **Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A.** Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Mineral.*, **2007**, *92*, 1731-1743.
21. **Post, J.L., Borer, L.** Physical properties of selected illites, beidellites and mixed-layer illite-beidellites from southwestern Idaho, and their infrared spectra. *Applied Clay Sci.*, **2002**, *22*, 77-91.
22. **Lantenois, S., Muller, F., Bény, J.M., Mahiaoui, J., Champallier, R.** Hydrothermal synthesis of beidellites: Characterization and study of the *cis*- and *trans*-vacant character. *Clays Clay Min.*, **2008**, *56*, 39-48.

23. **Farmer, V.C., Russell, J.D.** The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, **1964**, *20*, 1149-1173.
24. **Zviagina, B.B., McCarty, D.K., Środoń, J., Drits, V.A.** Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays Clay Min.*, **2004**, *52*, 399-410.
25. **Mering, J., Oberlin, A.** Electron-optical study of smectites. *Clays Clay Min.*, **1967**, *15*, 3-25.
26. **Cadene, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J.** Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology and apparent charge. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, *285*, 719-730.
27. **Bickmore, B.R., Bosbach, D., Hochella Jr., M.F., Charlet, L., Rufe, E.** In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *Am. Mineral.*, **2001**, *86*, 411-423.
28. **Parsegian, V.A., Fuller, N., Rand, R.P.** Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proc. Nat. Aca. Sci.*, **1979**, *76*, 2750-2754.
29. **Bonnet-Gonnet, C.** Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de Latex. *Thèse Doct., Univeristé de Paris VI*, **1993**, 243 p.
30. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950.
31. **Lécolier, E.** Suspensions aqueuses de particules colloïdales anisotropes et chargées : structure et dynamique. *Thèse Doct., Univeristé d'Orléans*, **1998**, 148 p.
32. **Bérend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Masion, A., Thomas, F.** Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> -exchanged forms. *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, 324-336.
33. **Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.L.** Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *Am. Mineral.*, **2005**, *90*, 166-172.





# **PARTIE 1**

## **TRANSITIONS DE PHASE ISOTROPE/NEMATIQUE ET SOL/GEL**



## Partie 1 : Transitions de phase isotrope/nématique et sol/gel

Nous avons vu dans le chapitre I que, depuis les travaux de Langmuir en 1938 [1], seules les expériences réalisées récemment sur des suspensions aqueuses de nontronite [2-3], une smectite à charge tétraédrique, ont mis en évidence une véritable transition isotrope-nématique avant la formation du gel. Or l'ensemble des travaux publiés à ce jour, se basait sur des montmorillonites naturelles présentant un déficit de charge localisé dans l'octaèdre ou bien sur la Laponite, une hectorite de synthèse, (cf. Chapitre I) très sensible aux variations de pH [4].

De ce fait, il était nécessaire au début de cette thèse, de confirmer les résultats obtenus sur la nontronite NAu-2 en étudiant les propriétés physico-chimiques de deux autres smectites naturelles à substitution tétraédrique, la beidellite et la nontronite NAu-1. Ce chapitre sera consacré à l'étude des transitions de phases des suspensions de beidellite par observations optiques et par diffusion des rayons X aux petits angles tandis que le chapitre IV reprendra les résultats publiés pour la nontronite NAu-1.

### Références

1. **Langmuir, I.** The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, 873-896.
2. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 16101-16104.
3. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139.
4. **Thompson, D.W., Butterworth, J.T.** The nature of Laponite and its aqueous dispersions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1992**, *151*, 236-243.



# **CHAPITRE III**

## **COMPORTEMENT COLLOÏDAL DES SUSPENSIONS DE BEIDELLITE**



### III. Comportement colloïdal des suspensions de beidellite

#### III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la présence ou non d'une transition cristalline pour des suspensions de beidellite triées en taille et contrôlées en force ionique et en pression osmotique. Afin d'établir le diagramme de phase (fraction volumique / force ionique), nous caractériserons au préalable les différentes suspensions par des observations optiques macroscopiques ainsi que par l'utilisation du microscope polarisant. Chaque suspension sera ensuite caractérisée par diffusion des rayons X aux petits angles permettant ainsi d'obtenir des informations sur la structure et l'organisation des feuillets de beidellite en suspension, et notamment, l'obtention de l'épaisseur moyenne des particules pour chaque fraction en taille de beidellite. Bien que la transition sol-gel soit déterminée par des mesures rhéologiques, présentées en détail dans la deuxième partie de cette thèse, nous utiliserons ces données pour compléter l'élaboration du diagramme de phase. Finalement, nous discuterons des effets de spécificité ionique sur les transitions de phase.

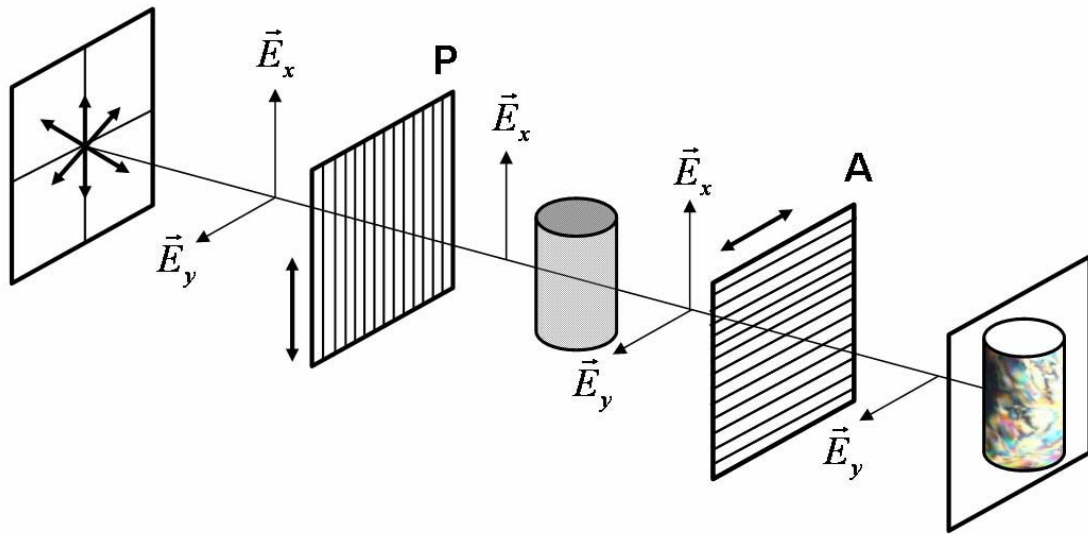
#### III.2. Caractérisation optique des transitions de phase

##### III.2.1. Principe des observations en lumière polarisée

La transition isotrope-nématique est caractérisée par une séparation entre une phase isotrope où toutes les particules sont orientées aléatoirement et une phase nématique où un ordre d'orientation préférentiel prédomine. Un moyen simple de mettre en évidence cette transition est d'observer les suspensions en lumière polarisée. De façon générale, une source lumineuse naturelle est constituée d'ondes vibrant dans toutes les directions de l'espace. La lumière polarisée est obtenue grâce à un filtre polarisant, ne laissant passer que la lumière polarisée rectilignement dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde lumineuse, ou *plan de polarisation*. Dans l'exemple présenté en figure III-1, le premier polariseur ne laisse passer que la composante  $\vec{E}_x$ . Lorsque la lumière polarisée provenant du premier polariseur traverse un cristal liquide, l'indice de réfraction de cette onde dans le milieu dépend de la direction de polarisation du rayon. Cependant il existe au minimum une direction privilégiée pour laquelle cet indice est indépendant de la direction de polarisation, appelée *axe optique* du cristal. La beidellite étant un cristal uniaxe, la lumière polarisée traversant le milieu se dédouble en deux rayons de polarisation différente dont les indices de réfraction sont notés classiquement,  $n_o$  ordinaire et  $n_e$  extraordinaire. La différence  $\Delta_n = n_e - n_o$  est alors appelée biréfringence et correspond donc à une propagation anisotrope de la lumière polarisée au sein d'un cristal ou d'un cristal-liquide. Le déphasage induit par cette biréfringence entraîne une polarisation elliptique de la lumière qui lors du passage dans le second polariseur (ou analyseur) permet le passage



de lumière polarisée suivant l'orientation du second polariseur,  $\vec{E}_y$  la composante dans l'exemple proposée en figure III-1.



**Figure III-1.** Principe de la polarisation de la lumière. P : polariseur ; A : Analyseur

### III.2.2. Conditions expérimentales

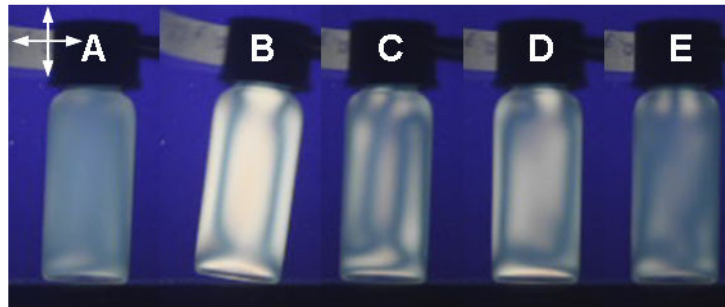
Les observations optiques en biréfringence ont été réalisées en suivant deux procédures différentes. Pour les observations macroscopiques, les suspensions de beidellite ont été introduites dans des flacons en verre de 2 cm<sup>3</sup> (Interchrom) et placés entre deux polariseurs croisés. Cette méthode est restreinte aux suspensions modérément concentrées du fait des problèmes de diffusion multiple dans le cas de suspensions plus concentrées. Les images ont été enregistrées en utilisant un appareil photo numérique (Panasonic DMC-FZ18) ou une caméra CCD (Lu105C, Lumenera) pilotée par ordinateur.

Dans le cas des observations microscopiques, les suspensions ont été transférées dans des capillaires plats de 0.2 x 2 mm (VitroCom), scellés à la flamme et enduits de vernis aux extrémités afin d'éviter toute évaporation des échantillons. Ces capillaires sont ensuite stockés verticalement avant d'être observés grâce à un microscope polarisant (Nikon LV100pol) équipé d'une caméra CCD (Nikon DS-Ri1).

Après préparation, les flacons et les capillaires sont examinés à intervalles réguliers. Ces deux types de méthodes ont été effectués sur des suspensions de beidellite variant en concentration et en force ionique. Seules les tailles 2 et 3 de beidellite ont été étudiées, les échantillons de taille 1 présentant des phénomènes de sédimentation empêchant les observations.

### III.2.3. Effets prétransitionnels

Pour de faibles fractions volumiques, les suspensions sont liquides et totalement isotropes (figure III-2A). Cependant, sous l'effet d'une légère perturbation externe (agitation du flacon), ces suspensions manifestent une biréfringence d'écoulement (figure III-2B) marquées par des flashes de lumière qui s'estompent rapidement (figure III-2C-E).

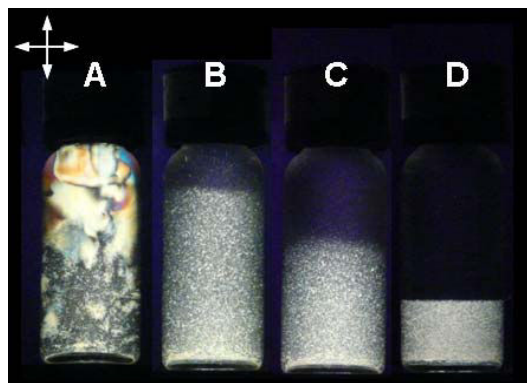


**Figure III-2.** Effets prétransitionnels observés entre polariseur et analyseur croisés (flèches blanches) sur une suspension de taille 2 de beidellite (force ionique :  $10^{-3}$  M/L ;  $\phi = 0.43\%$ ). A. Etat initial ; B. Biréfringence d'écoulement ; C-E. Relaxation après agitation. Durée totale : 5 s.

Les temps de relaxation sont de l'ordre de la seconde pour des fractions volumiques inférieures à 0.2% mais deviennent de plus en plus long avec l'augmentation de la concentration. Ces effets prétransitionnels ont été observés précédemment pour des suspensions de Laponite [1], de montmorillonite SWy-2 [2] ou de nontronite N Au-2 [3] et suggèrent fortement la formation de phases cristal-liquides à des concentrations plus élevées.

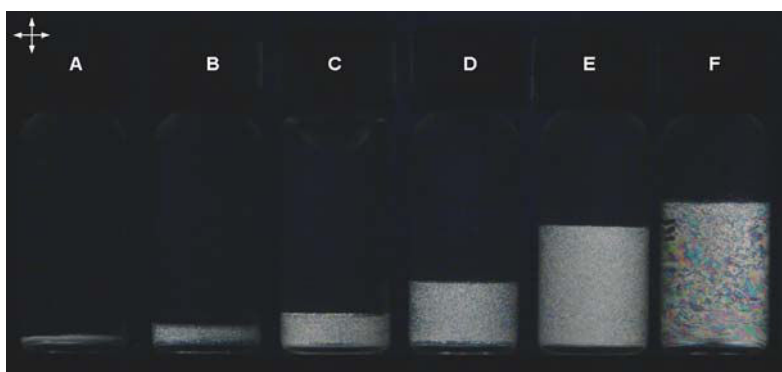
### III.2.4. Transition isotrope-nématique

A partir d'une certaine concentration critique, les suspensions ne sont plus isotropes et la biréfringence induite initialement relaxe très lentement. Cependant, cette relaxation s'accompagne par la nucléation de gouttelettes biréfringentes qui coalescent et sédimentent progressivement au fond des flacons (figure III-3A).



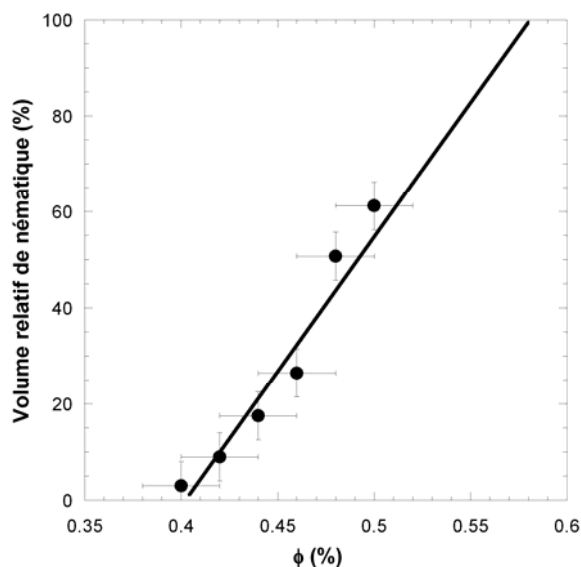
**Figure III-3.** Séparation de phase observée entre polariseur et analyseur croisés pour une suspension de taille 3 de beidellite (force ionique :  $10^{-5}$  M/L ;  $\phi = 0.53\%$ ). Observations faites au bout de (A) 5 jours ; (B) 12 jours ; (C) 16 jours ; (D) 31 jours.

Au bout d'une dizaine de jours, cette transition de phase est marquée par un front de séparation évoluant au cours du temps et séparant la phase inférieure biréfringente de la phase supérieure isotrope (figure III-3B-D). Cette cinétique dépend essentiellement de la taille des particules, de la fraction volumique et de la taille du réservoir. Typiquement, les temps observés pour la taille 3 de beidellite sont aux alentours de 3 semaines à 1 mois tandis que pour la taille 2, l'équilibre est atteint 2 à 3 mois après la préparation des échantillons. Contrairement aux expériences effectuées par Langmuir [4], la démixtion est reproductible après une homogénéisation des deux phases, quelque soit la taille moyenne des particules ou la force ionique des suspensions. L'observation en lumière blanche de ces phases biréfringente n'a révélée aucun pic de Bragg, caractéristique d'une structure périodique (colonnaire, smectique,...). Ces phases sont seulement caractérisées par un ordre d'orientation moyen des particules, correspondant à une mésophase de type nématique. Dans ces suspensions biphasiques, les deux phases sont *fluides* et ont une fraction volumique équivalente. Par ailleurs, la proportion relative de phase nématique augmente avec la fraction volumique totale (figure III-4).



**Figure III-4.** Transition de phase isotrope-nématique observée entre polariseur et analyseur croisés pour des suspensions de taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-4}$  M/L. A.  $\phi = 0.40\%$  ; B.  $\phi = 0.42\%$  ; C.  $\phi = 0.44\%$  ; D.  $\phi = 0.46\%$  ; E.  $\phi = 0.48\%$  ; F.  $\phi = 0.50\%$ . Flacons de 2 mL.

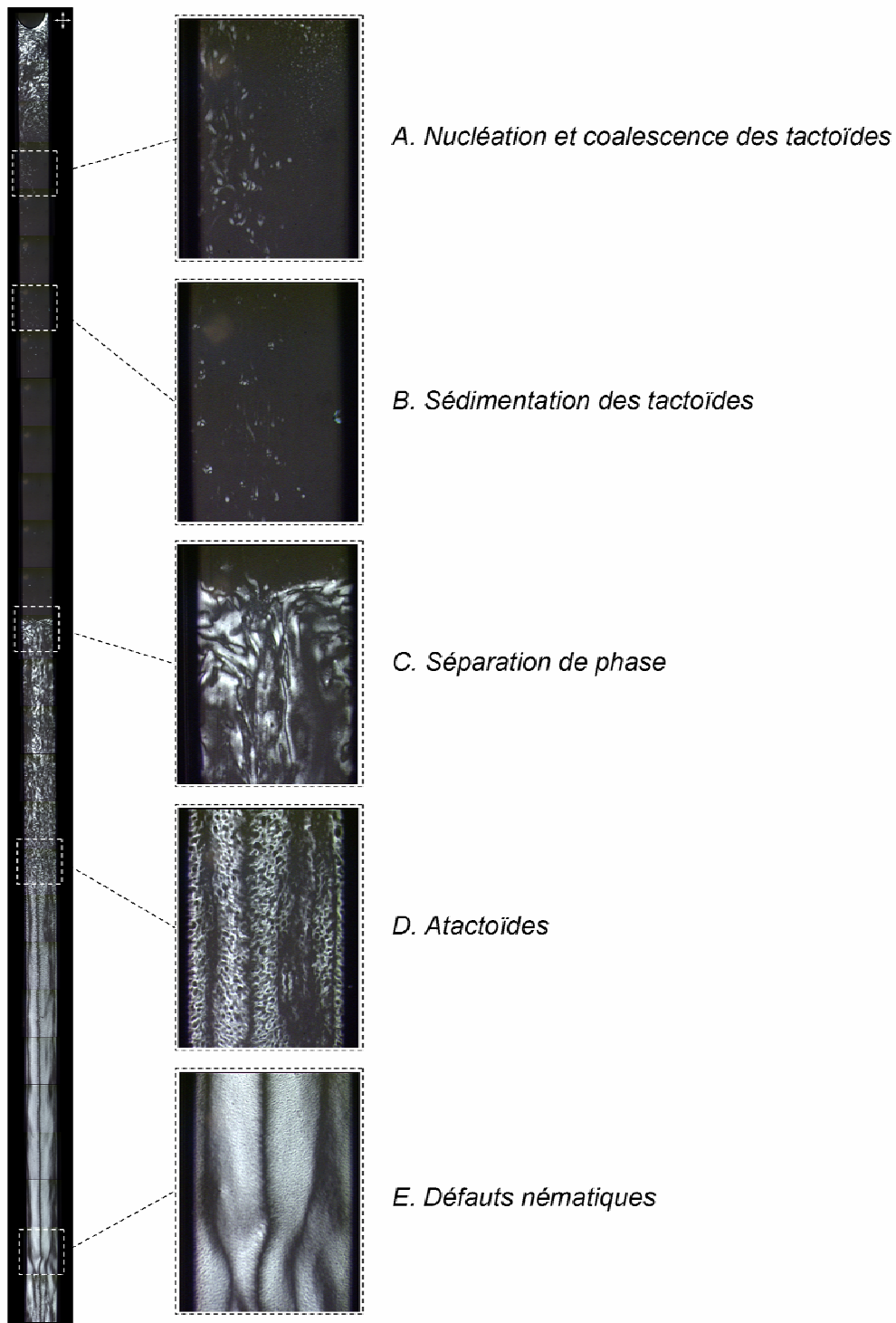
Les volumes relatifs de phase nématique à chaque concentration ont été mesurés et comparés à la fraction volumique totale (figure III-5).



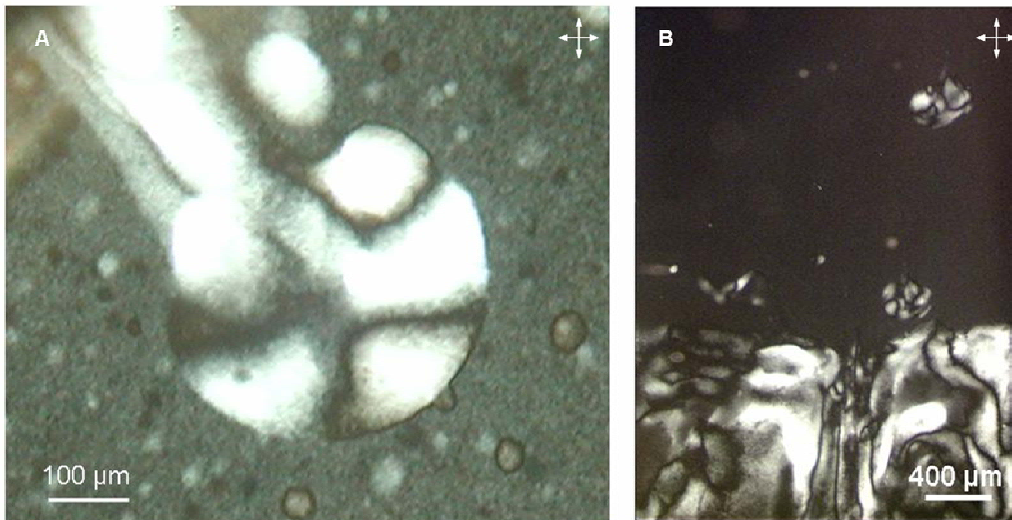
**Figure III-5.** Evolution du volume relatif de phase nématique en fonction de la fraction volumique totale pour des suspensions de taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-4}$  M/L (suspensions présentées en figure III-4).

La relation linéaire obtenue est caractéristique d'une transition isotrope-nématique du premier ordre [5-7] et indique que les suspensions ont atteint un équilibre thermodynamique.

Afin de mieux comprendre cette transition, les échantillons ont également été observés au microscope polarisant. La figure III-6 reconstitue les images prises le long d'un capillaire contenant une suspension de taille 3 de beidellite en cours de démixtion. Un à deux jours après la préparation des capillaires, des gouttelettes biréfringentes de phase nématique, ou « tactoïdes », apparaissent dans la phase isotrope (figure III-6A + figure III-7A) puis coalescent et sédimentent (figure III-6B + figure III-7B) pour former la phase nématique en bas du capillaire (figure III-6C).

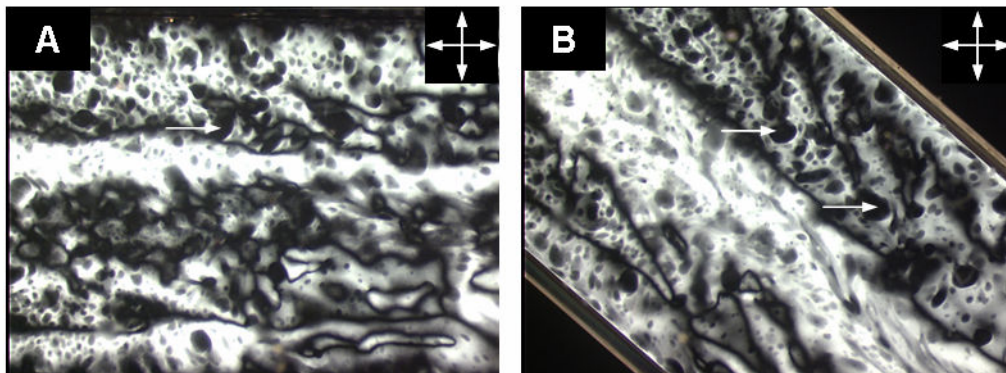


**Figure III-6.** Séparation de phase observée au microscope polarisant pour une suspension de taille 3 de beidellite (force ionique :  $10^{-4}$  M/L ;  $\phi = 0.5\%$ ). Capillaire plat (0.2 x 2 mm).



**Figure III-7.** Suspensions de taille 3 de beidellite observées au microscope polarisant. A. force ionique :  $10^{-5}$  M/L,  $\phi = 0.47\%$  ; B. force ionique :  $10^{-4}$  M/L,  $\phi = 0.5\%$ . Capillaire plat (0.2 x 2 mm).

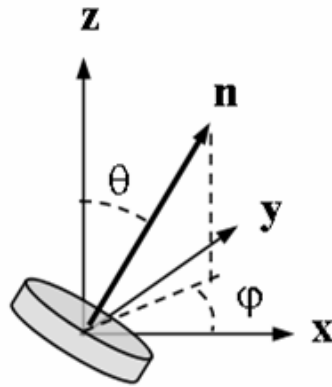
*A contrario*, des espaces totalement isotropes, ayant un aspect similaire aux tactoïdes, sont présents dans la phase nématique (figure III-6D + figure III-8).



**Figure III-8.** Observations au microscope polarisant d'atactoïdes, signalés par les flèches blanches, présent dans la phase nématique d'une suspension de taille 3 de beidellite (force ionique :  $10^{-4}$  M/L ;  $\phi = 0.5\%$ ). Capillaire plat (0.2 x 2 mm).

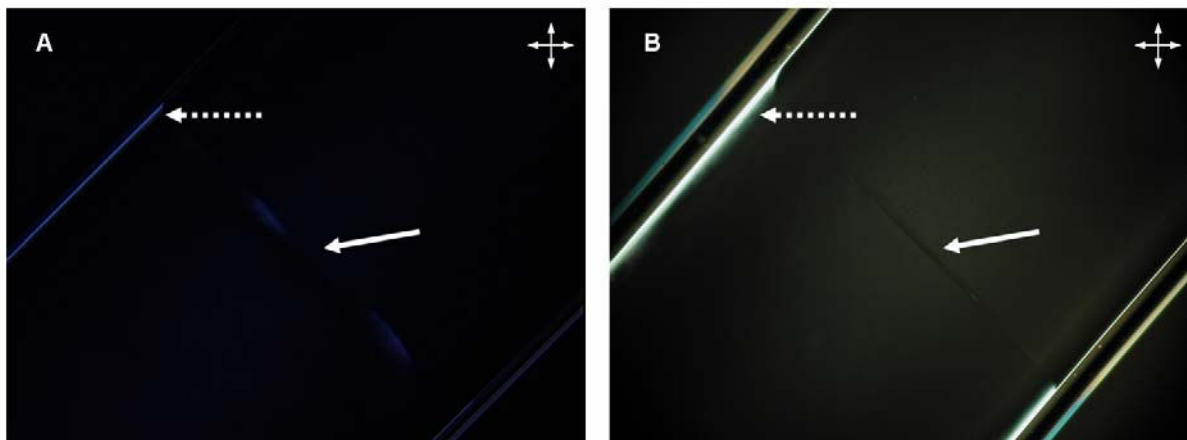
Il s'agit de tactoïdes « négatifs » ou atactoïdes, dont les particules qui les composent ne présentent aucun ordre orientationnel [8]. Selon leur position par rapport à l'interface isotrope-nématique et la viscosité de la suspension, ces gouttelettes de phase isotrope peuvent rester piégées dans la phase nématique.

Concernant la phase nématique fluide, les figures III-6 et III-8 mettent en évidence de nombreux domaines ayant chacun une orientation différente du directeur  $n$  de la phase nématique, i.e., la direction moyenne des normales des particules de beidellite dans l'espace (figure III-9).



**Figure III-9.** Orientation dans l'espace du directeur nématique local  $n$  d'une particule.  $\theta$  et  $\varphi$  représentent respectivement les orientations zénithal et azimutal de l'axe optique, parallèle au directeur nématique.

Ces domaines sont délimités par des défauts topologiques (filaments noirs) telles que les défauts de parois du capillaire ou bien les lignes de disclinations [9] correspondant aux positions d'extinction des zones nématiques. Ces lignes se rejoignent en des nœuds indiquant des sites de défauts, caractérisés par un changement du directeur. Les textures observées dans ces suspensions, ou textures Schlieren, sont caractéristiques des phases cristal-liquides nématiques et sont identiques à celles observées dans les suspensions gélifiées de smectites (cf. III-2-5). Ces défauts topologiques peuvent être annihilés par l'application de champs externes, par exemple un champ électrique ou magnétique. Ces applications de champs sur la phase nématique mais aussi sur la phase isotrope seront abordées dans la troisième partie de cette thèse. Toutefois, pour la beidellite, ces textures nématiques évoluent lentement en quelques semaines et deviennent de plus en plus sombres entre polariseur et analyseur croisés (figure III-10).



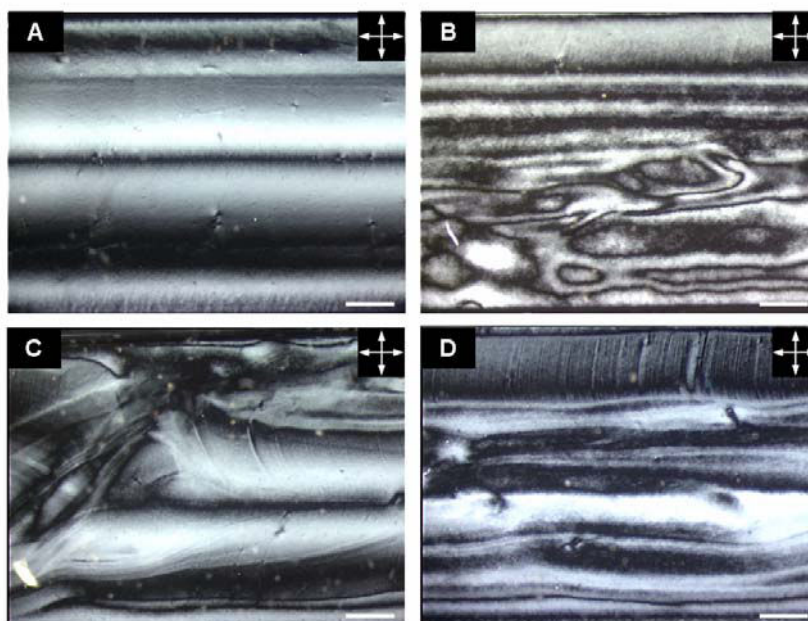
**Figure III-10.** Observation au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés de suspensions biphasique de taille 3 de beidellite. A. force ionique :  $10^{-5}$  M/L,  $\phi = 0.5\%$  ; B. force

ionique :  $10^{-4}$  M/L,  $\phi = 0.57\%$  (capillaires plats,  $0.2 \times 2$  mm). La flèche blanche met en évidence le ménisque séparant la phase isotrope (partie supérieure droite) de la phase nématique (partie inférieure gauche) en orientation homéotrope. La flèche blanche en pointillé indique l'ancrage planaire de la phase nématique due à l'influence des bords de parois du capillaire.

Les plaquettes d'argile ont tendance à s'aligner parallèlement aux parois du capillaire. Cette orientation, appelé « ancrage homéotrope », se propage à travers l'ensemble du volume de l'échantillon. À la fin de ce processus, tous les défauts topologiques ont disparu et l'échantillon forme un domaine nématique homogène dont le directeur est aligné perpendiculairement à la paroi du capillaire. Dans cette géométrie, le directeur nématique étant parallèle à l'axe optique du microscope ( $n$  parallèle à  $z$ ), l'échantillon est parfaitement isotrope. Toutefois, la séparation entre la phase isotrope et la phase nématique homéotrope est toujours marquée par la présence d'un ménisque (figure III-10). Par ailleurs, la région brillante aux extrémités du capillaire est due à un ancrage planaire de la phase nématique sous l'influence des bords de parois du capillaire. Il convient de noter que la phase nématique des suspensions de gibbsite développe également ce type d'ancrage homéotrope [10].

#### III.2.5. Textures du gel

Finalement, pour des fractions volumiques plus élevées, aucune séparation de phase ne se produit. Les suspensions ont un seuil d'écoulement élevé (cf. chapitre VI) et forment des gels très biréfringents (figure III-11).



**Figure III-11.** Observations au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés d'un gel de beidellite (taille 3, force ionique :  $10^{-3}$  M/L,  $\phi = 0.7\%$ ).



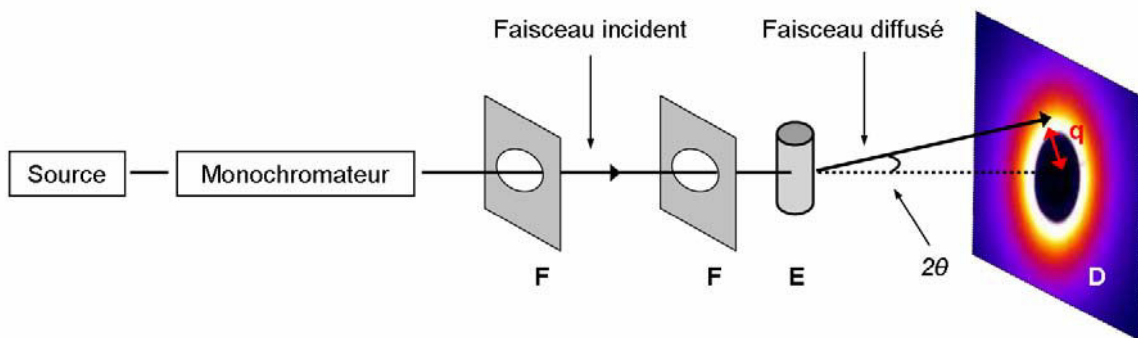
Les textures observées sont similaires à celles observées précédemment et correspondent à des gels nématiques. Ces résultats sont similaires aux observations effectuées précédemment sur des gels de montmorillonites et de Laponite [1-2]. Les lignes d'écoulement ainsi que les textures filamenteuses le long des bords du capillaire sont induites par le cisaillement des suspensions pendant de la centrifugation lors du remplissage des capillaires (figure III-11A & C).

### III.3. Structure des différentes phases

Afin de déterminer l'organisation des plaquettes d'argile en suspension, nous avons réalisés des expériences en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cette méthode permet de déterminer *in situ* les arrangements interparticulaires de l'échelle nanométrique à quelques centaines de nanomètres. La théorie de la diffusion des rayons X n'étant pas l'objectif de cette thèse, le lecteur pourra se référer aux nombreux ouvrages dédiés à ce sujet comme ceux de Guinier et Fournet [11] et Glatter et Kratky [12].

#### III.3.1. Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles

Cette technique d'analyse se base sur l'interaction élastique des rayons X avec les nuages électroniques des objets présents dans les suspensions. Comme pour la diffraction des rayons X, la diffusion résulte des phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par chaque objet (ici les plaquettes d'argiles) de l'échantillon, donnant une image de l'objet dans l'espace réciproque. Classiquement, un faisceau monochromatique incident traverse l'échantillon (figure III-).



**Figure III-12.** Principe de la diffusion des rayons aux petits angles (SAXS). F : Fentes ; E : Echantillon ; D : Détecteur bidimensionnel.

L'intensité diffusée est alors collectée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  sur un détecteur de rayons X bidimensionnel situé après l'échantillon perpendiculairement à la direction du faisceau direct (figure III). Le détecteur peut-être une caméra CCD ou bien un écran photographique fluorescent (image plate) utilisé sur les dispositifs de laboratoire. Par ailleurs, un dispositif empêchant la

transmission du faisceau direct est placé devant la CCD pour éviter la saturation des capteurs (« beamstop »). Dans le cas d'échantillons très diffusants, des atténuateurs sont mis en place entre l'échantillon et le détecteur.

L'image de diffusion obtenue représente donc l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$  définie telle que :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III-1})$$

où  $2\theta$  correspond à l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde (nm). Tandis que la diffraction a lieu pour des échelles de grandeur correspondant aux distances interatomiques, la diffusion aux petits angles est observée pour de faibles valeurs de  $q$ , et renseigne à la fois sur la forme et la taille des objets diffusants. Par conséquent, l'intensité diffusée par des objets en suspension en fonction du module du vecteur de diffusion est donnée de façon simplifiée par la relation :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi V_p P(q) S(q) \quad (\text{III-2})$$

avec  $\Delta\rho$  le contraste correspondant à la différence des densités moyenne en électrons entre les objets diffusants et le milieu environnant,  $f$  la fraction volumique en particules,  $V_p$  le volume d'une particule,  $P(q)$  et  $S(q)$  étant respectivement le facteur de forme et le facteur de structure des objets diffusants. La dépendance de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion est obtenue par l'analyse angulaire des clichés de diffusion, à l'aide de logiciels de traitements spécifiques. Au cours de cette thèse, les données SAXS ont été analysées en utilisant le logiciel Fit2D ainsi que par des routines de traitement développées sur Matlab. Les profils d'intensité obtenus ont été corrigés de la transmission du faisceau direct (obtenue par des photodiodes placées, le plus souvent, sur le beamstop) ainsi que du signal du capillaire et celui du solvant, en tenant compte de la géométrie du montage (i.e., la distance échantillon-détecteur).

#### III.3.2. Conditions expérimentales

Toutes les suspensions préparées par stress osmotique ont été analysées par diffusion des rayons X aux petits angles. Les échantillons sont insérées dans des capillaires cylindriques en borosilicate (diamètre 1 mm, GLAS, Schönwalde bei Berlin, Germany), scellés à la flamme puis enduits d'une couche de cire (Apiezon®, Roth) afin d'éviter toute évaporation. Par mesure de précaution, le niveau des suspensions dans le capillaire est repéré par une marque.

Les expériences de SAXS peuvent être réalisées soit en laboratoire soit en utilisant le rayonnement synchrotron. La deuxième solution offre la possibilité d'un meilleur flux de photons

traversant les suspensions permettant des acquisitions d'images plus rapides, de l'ordre de la centaine de millisecondes. De plus, les montages SAXS disponibles sur synchrotron permettent d'atteindre une gamme du module du vecteur de diffusion plus large, notamment vers les petites valeurs de  $q$  (et donc les distances interparticulaires plus grandes). Cependant l'accès à du temps de faisceau sur synchrotron reste limité et il est nécessaire de réaliser au préalable, des expériences sur des montages de laboratoire.

Au cours de cette thèse, les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont été effectuées sur les lignes de lumière de BW4 et A2 à Hasylab (Hambourg, Allemagne), sur D2AM à l'ESRF (Grenoble, France) et sur SWING à SOLEIL (Orsay, France). Les longueurs d'onde utilisées étaient respectivement de 0.138, 0.15, 0.11 et 0.112 nm pour des distances échantillon-détecteur de 13, 2.48, 1.66 et 6 m.

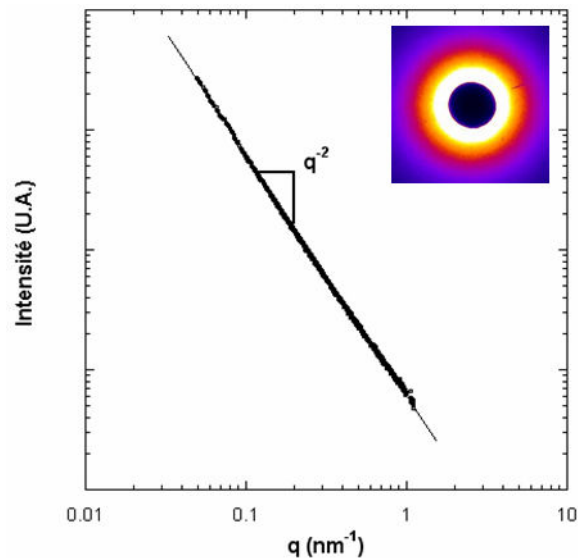
### III.3.3. Résultats

Les expériences en SAXS ont été réalisées pour chaque force ionique et pour chaque fraction en taille de beidellite, sur une large gamme de concentration, recouvrant les différentes phases observées optiquement (soit environ une centaine d'échantillons). Cependant, pour des raisons de clarté, cette section se focalisera principalement sur les résultats obtenus pour la taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>.

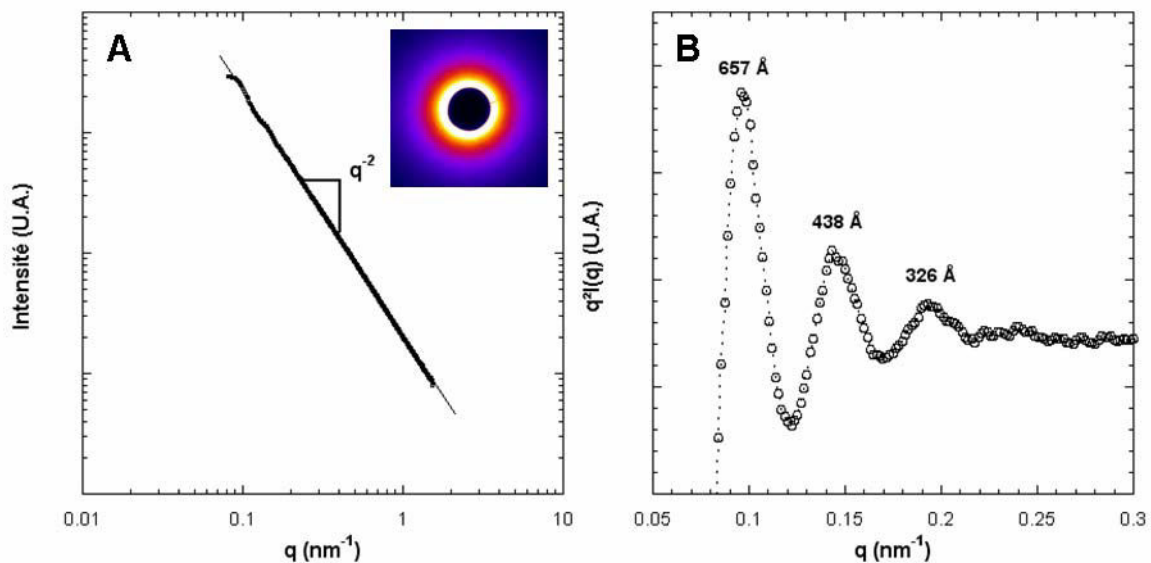
Dans la phase isotrope, les suspensions très diluées (figure III-13) présentent une décroissance monotone de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion, telle que  $I(q) \sim q^{-2}$ . En fait, ce comportement correspond exclusivement au facteur de forme décrivant la diffusion d'une distribution aléatoire et sans aucune interactions d'objets bidimensionnels dans le régime intermédiaire

du module du vecteur de diffusion  $\left( \frac{2\pi}{\langle D \rangle} < q < \frac{2\pi}{t} \right)$ . En augmentant la fraction volumique tout en

restant dans la phase isotrope, à la limite de la transition isotrope-nématique, les figures de diffusion sont toujours isotropes (insert de la figure III-14A). Par contre, l'analyse angulaire de l'intensité met en évidence une modulation périodique de l'intensité diffusée (figure III-14A) liée à un ordre positionnel à courte portée des plaquettes de beidellite. Ces pics sont exacerbés en multipliant l'intensité  $I(q)$  par le facteur de forme  $q^{-2}$  (figure III-14B).



**Figure III-13.** Variation de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$  pour une suspension diluée de taille 3 de beidellite (force ionique :  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>,  $\phi = 0.15\%$ ). L'insert correspond à la figure de diffusion SAXS associée.

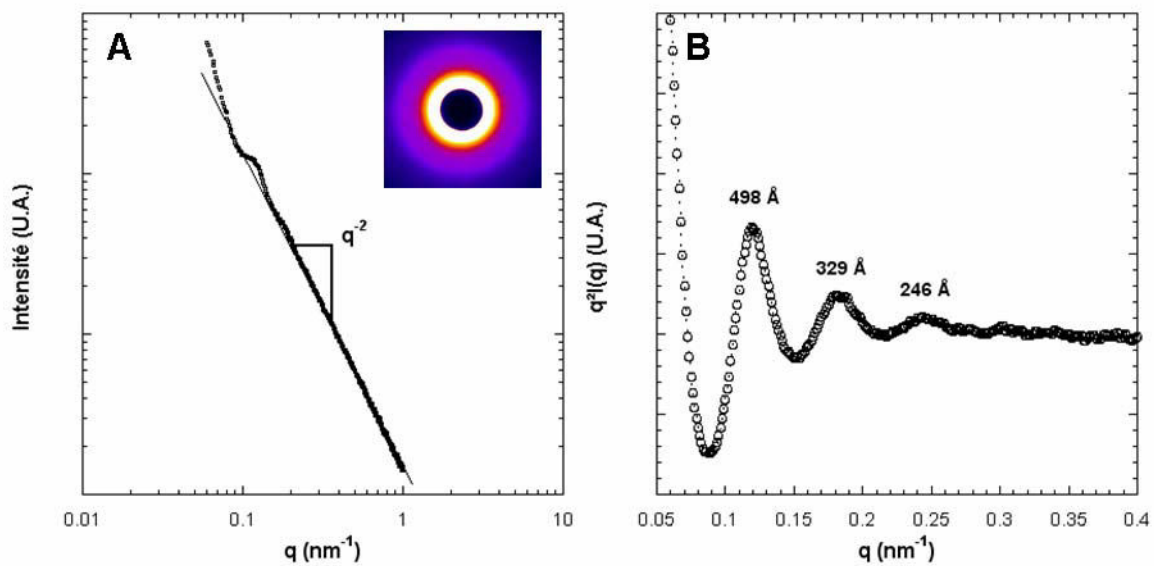


**Figure III-14.** Variation de (A) l'intensité diffusée et du (B) facteur de structure  $q^2 I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$  pour une suspension de taille 3 de beidellite à la limite de la transition isotrope-nématique (force ionique :  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>,  $\phi = 0.39\%$ ). L'insert correspond à la figure de diffusion SAXS associée.

Ces pics de corrélations correspondent à la distance moyenne entre les particules au sein de la suspension. Ainsi, la distance interparticulaire moyenne,  $\bar{D}_{esp}$  peut-être estimée à partir de la position des maxima de ces oscillations  $q_{max}, 2 q_{max}, 3 q_{max}, \dots$  telle que :

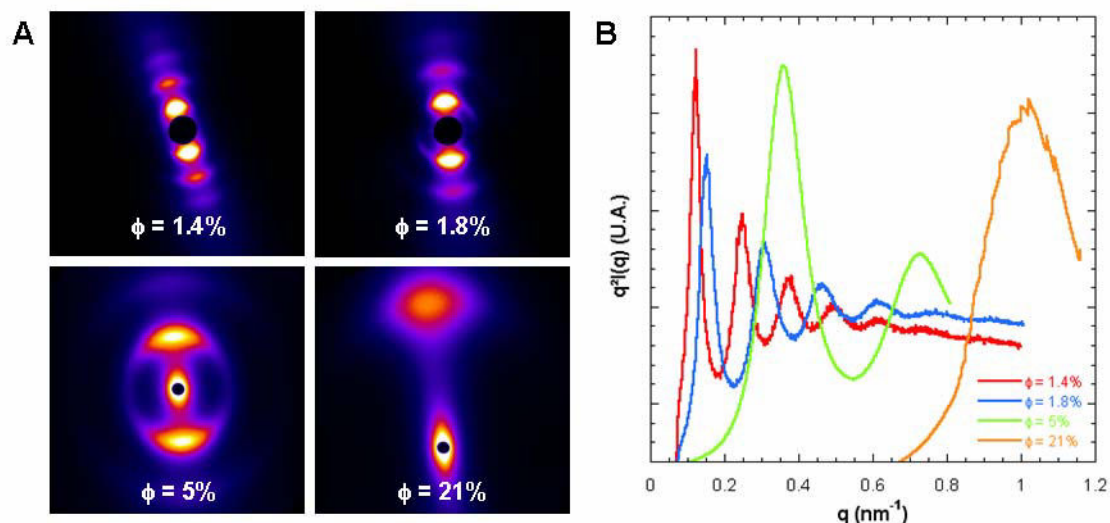
$$\bar{D}_{exp} \approx \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (\text{III-3})$$

Dans l'exemple présenté en figure III-14, nous pouvons remarquer que les pics sont rationnels entre eux et correspondant en réalité aux harmoniques  $d_{002}$ ,  $d_{003}$  et  $d_{004}$ , de la première réflexion située à plus de 1300Å hors de la limite en  $q$  du montage SAXS utilisé. Dans la phase nématique du domaine biphasique, les figures de diffusion deviennent très légèrement anisotropes, liée à l'orientation préférentielle des particules dans la phase nématique. Les pics de corrélations sont plus marqués et correspondent à des distances plus proches (figure III-15).



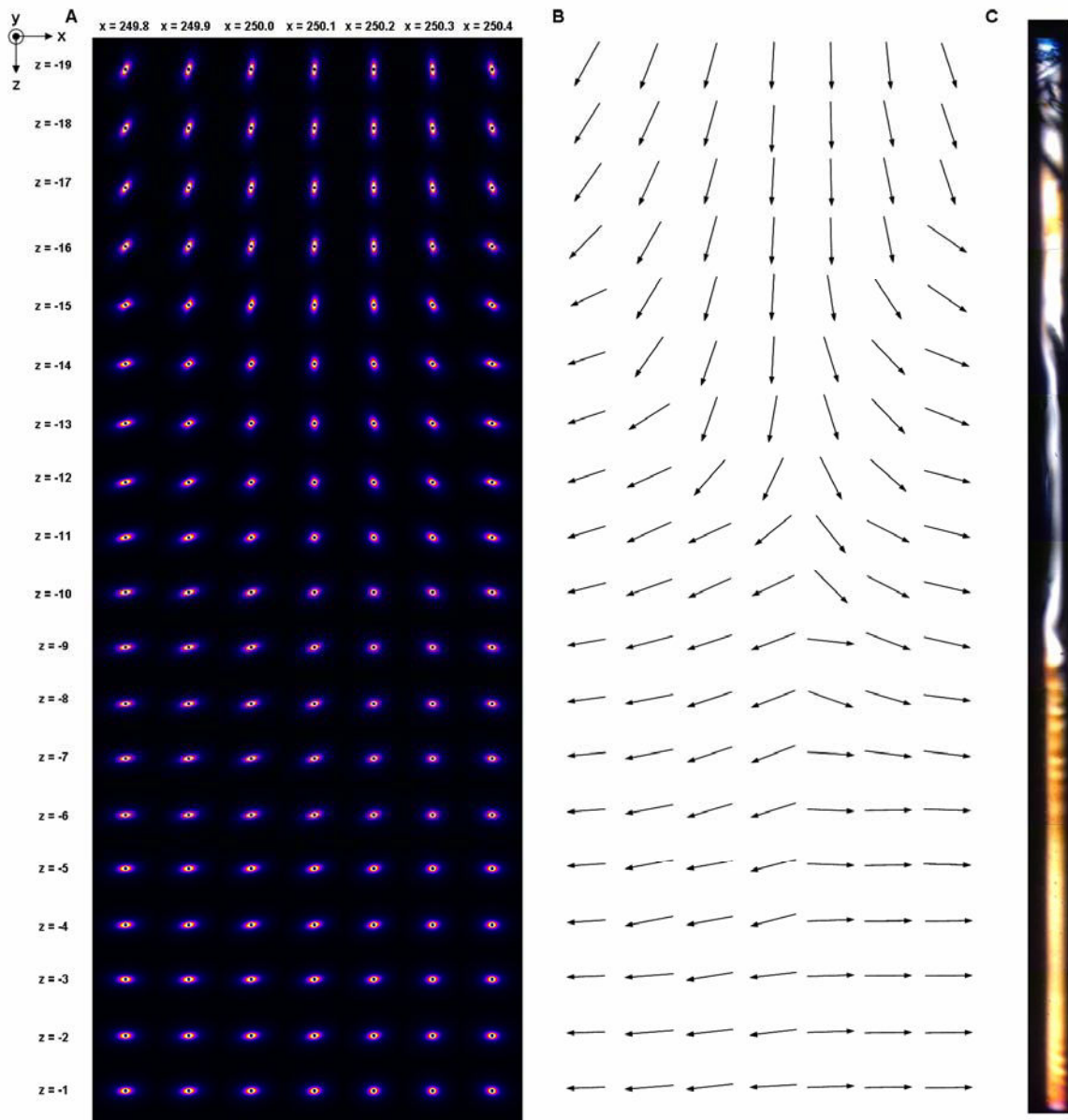
**Figure III-15.** Variation de (A) l'intensité diffusée et du (B) facteur de structure  $q^2 I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$  de la phase nématique d'une suspension biphasique de taille 3 de beidellite (force ionique :  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>,  $\phi = 0.42\%$ ). L'insert correspond à la figure de diffusion SAXS associée.

Finalement, au-delà de la transition sol-gel, les figures SAXS révèlent une forte anisotropie à cause de l'alignement des particules lors du remplissage des capillaires (figure III-16A). Les facteurs de structure évoluent avec l'augmentation de la concentration en s'élargissant et en diminuant d'intensité. Dans le gel, les particules ne peuvent pas atteindre leur état d'équilibre thermodynamique car elles subissent à la fois un blocage rotationnel et translationnel. Toutefois, cet état évolue dans le temps et les gels proches de la transition liquide-solide peuvent se réorienter sur des périodes plus ou moins longues.



**Figure III-16.** Evolution de l'orientation locale des particules dans des gels de taille 3 de beidellite avec l'augmentation de la fraction volumique. (A) Figures de diffusion SAXS ; (B) Variation des facteurs de structure  $q^2 I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$ .

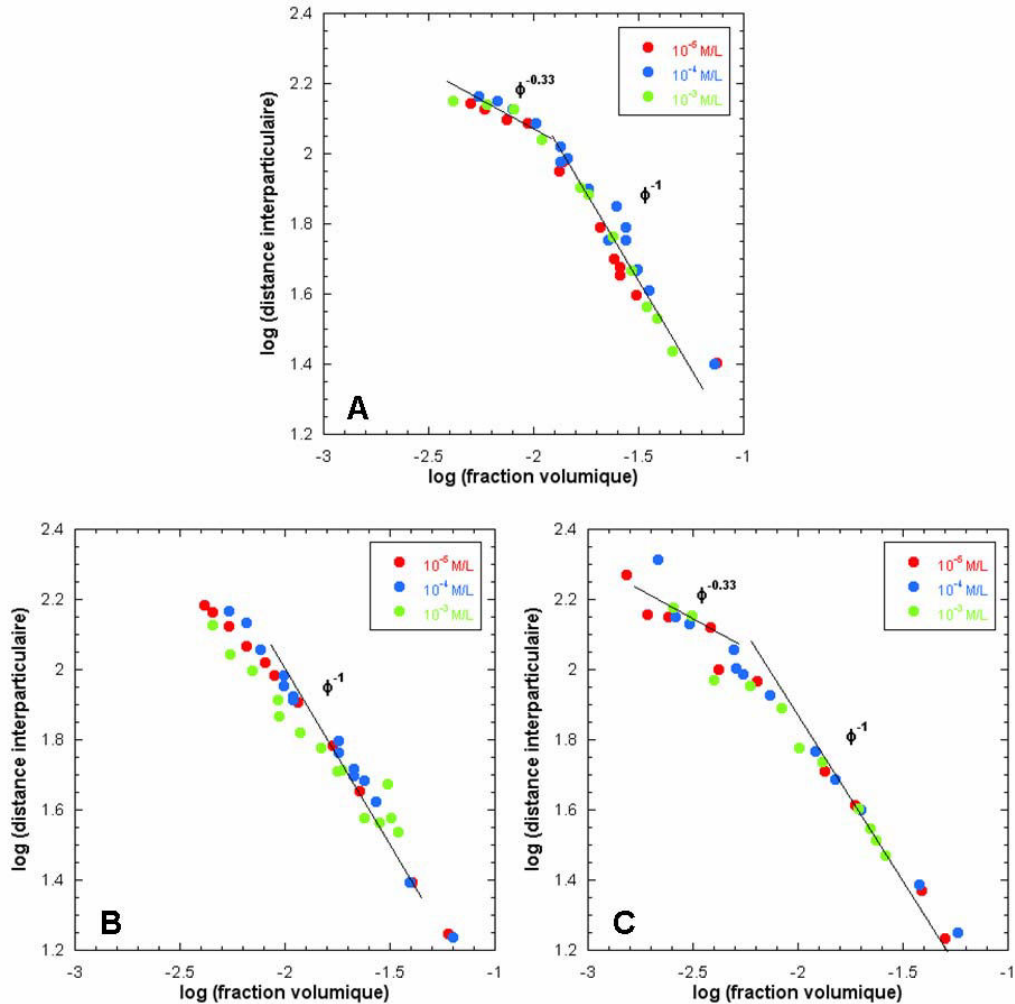
La figure III-17 illustre ce type de réorientation sur un gel de *taille 2* de beidellite ( $\phi = 0.81\%$ ) à une force ionique de  $10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ . En parallèle, la direction moyenne des normales des plaquettes a été schématisée tandis que le capillaire a été observé au microscope polarisant. Bien que la géométrie cylindrique du capillaire induise une dégénérescence de l'orientation moyenne des plaquettes en suspension, cette cartographie illustre parfaitement les phénomènes de réorientation au sein même d'un gel. D'autre part, cette réorientation des particules n'influence pas les facteurs de structure : quelque soit la position dans le capillaire, la distance interparticulaire moyenne est toujours équivalente à  $1050 \text{ \AA}$ . Finalement, nous pouvons constater que cette réorientation coïncide parfaitement avec le changement de texture observé au microscope.



**Figure III-17.** Cartographie SAXS d'un capillaire cylindrique de 1 mm contenant un gel de beidellite (taille 2, force ionique :  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$ ,  $\phi = 0.81\%$ ). Pas en x de 0.1 mm ; Pas en z de 1 mm (Valeurs arbitraires). A. Figures de diffusion ; B. Schématisation de la réorientation des particules, la flèche noire symbolisant la direction moyenne des normales des plaquettes ; C. Image du capillaire au microscope polarisant (longueur  $\approx 2$  cm).

### III.4. Lois de gonflement

Grâce à l'analyse systématique des figures de diffusion, les lois de gonflements, i.e. l'évolution des distances interparticulaires en fonction de la fraction volumique ont pu être élaborées pour chaque taille de beidellite (figure III-18).

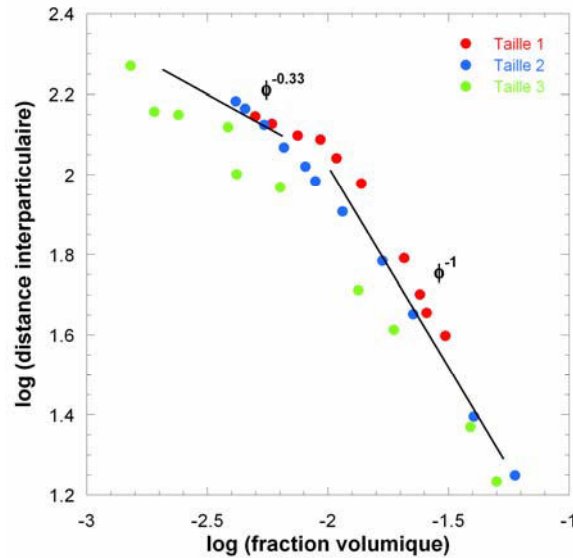


**Figure III-18.** Variation des distances interparticulaires moyennes en fonction de la fraction volumique des suspensions de beidellite pour différentes forces ioniques. A. Taille 1 ; B. Taille 2 ; C. Taille 3.

Ces lois de gonflements apportent des informations sur la structure locale des suspensions [3,13]. Quelque soit la taille considérée, les lois de gonflements évoluent de façon similaire et deux régimes distincts sont clairement observés. Pour les plus faibles fractions volumiques,  $\bar{D}_{esp}$  varie comme  $\phi^{1/3}$ , ce qui suggère un gonflement volumique tridimensionnel des particules. En augmentant la concentration, un changement de régime est observé, et  $\bar{D}_{esp}$  évolue comme l'inverse de la fraction



volumique, typique d'un gonflement unidimensionnel des particules de beidellite. D'autre part, l'influence de la force ionique sur les lois de gonflements reste limitée même si ce paramètre évolue entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>. Au contraire, la taille moyenne des particules induit un déplacement des lois de gonflements vers des fractions volumiques plus élevées (figure III-19).



**Figure III-19.** Evolution des lois de gonflements des suspensions de beidellite (force ionique :  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>) en fonction de la taille des particules.

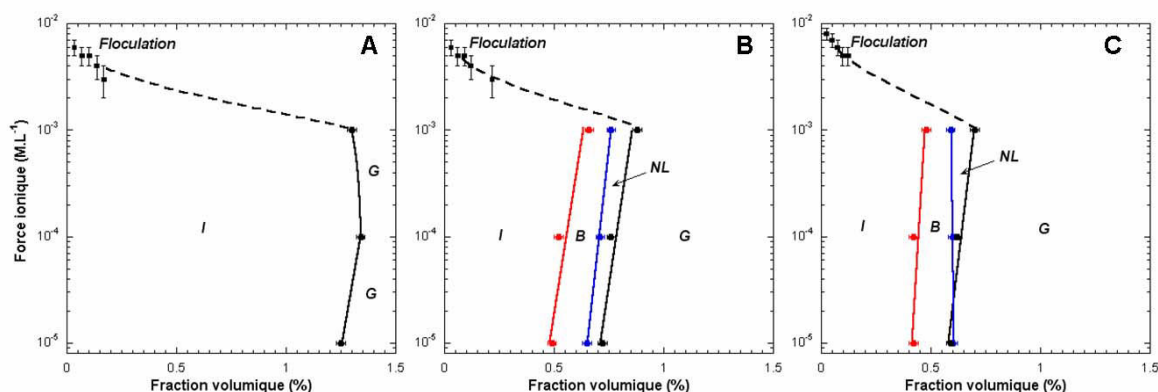
Concernant le régime linéaire  $\phi^1$ , celui-ci est plutôt attendu dans le cas d'une phase lamellaire. Bien que les phases cristal-liquides observées dans nos suspensions sont nématiques plutôt que lamellaire, il est possible d'utiliser la pente de ce domaine afin d'obtenir l'épaisseur moyenne des particules [14], telle que :

$$\bar{D}_{exp} = \frac{\langle t \rangle}{\phi} \quad (\text{III-4})$$

Les épaisseurs moyennes obtenues pour les trois tailles sont, respectivement de 1.1, 0.85 et 0.7 nm. La valeur obtenue pour la plus petite taille correspond à l'épaisseur d'un feuillet élémentaire de beidellite, ce qui prouve l'exfoliation totale des particules dans ces suspensions. *A contrario*, l'épaisseur obtenue pour la taille 1 indique que l'exfoliation est partielle. Il se peut que des doublets de particules soient en coexistence avec des particules individuelles, comme le suggère les résultats obtenues par pressions osmotiques [15], par imagerie AFM [16-17] ou par spectromicroscopie d'électrons photo-excités par rayons X (XPEEM) [18]. Des lois de gonflements similaires ont également été obtenues pour des suspensions de montmorillonite et de Laponite [19-21] ou de nontronite [3,13].

### III.5. Elaboration du diagramme de phase

Grâce aux observations optiques, nous avons pu mettre en évidence dans ces suspensions de beidellite, la formation d'une véritable transition isotrope-nématique avant la formation du gel. Tandis que les positions des phases isotrope, biphasique ou nématique sont déterminées d'après les observations optiques, la position de la transition sol-gel a été obtenue à partir des données rhéologiques. Celles-ci seront présentées plus en détail dans le chapitre VI de cette thèse. Combinant ces deux expériences, les diagrammes de phase (fraction volumique / force ionique) ont pu être établis pour les trois tailles de beidellite (figure III-12).



**Figure III-20.** Diagrammes de phase obtenus pour les différentes tailles de suspension de beidellite. A. Taille 1 ; B. Taille 2 ; C. Taille 3. I : domaine isotrope ; B : fuseau biphasique ; NL : domaine nématique (fluide) ; G : Gel.

Les diagrammes de phase ainsi obtenus présentent des caractéristiques similaires quelque soit la taille moyenne des particules de beidellite. Pour des forces ioniques élevées, i.e. au-delà de  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>, la pente de la ligne correspondant à la transition sol-gel est négative et semble caractéristique des suspensions de smectites quelles soient naturelles [1-3,13,22] ou bien synthétiques [23-24]. De plus, elle semble rejoindre la limite de floculation pour les fractions volumiques faibles et les forces ioniques élevées, cette limite ayant été déterminée par observations optiques après ajout de la quantité de sel appropriée à des suspensions diluées de beidellite. Pour des forces ioniques inférieures à  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>, la pente de la limite de la transition sol-gel devient positive, en accord avec la théorie DLVO exposée au chapitre 1. En effet, l'augmentation de la concentration en sel induit un écrantage des charges de surface autour des particules de beidellite conduisant à la formation du gel pour des fractions volumiques plus élevées. Ce comportement est lié à la nature répulsive des interactions entre les plaquettes d'argiles dans de telles conditions.

Comme décrit précédemment, les deux plus petites tailles de beidellite présentent une véritable transition isotrope-nématique avant la formation du gel ainsi qu'un domaine liquide exclusivement nématique. Quant à la taille 1, la turbidité, liée à la présence de faible quantité de kaolinite ainsi que par les phénomènes de sédimentation, empêche l'observation de transition de phase dans le domaine liquide. D'autre part, la taille moyenne a une influence relativement limitée sur la position des transitions et s'explique par la faible différence du diamètre moyen entre les tailles 2 & 3 des suspensions de beidellite (cf. chapitre II). Cependant, contrairement aux observations faites sur les phases nématiques de gibbsite ou de nontronites, l'augmentation de la taille se traduit par un déplacement du domaine biphasique vers les fractions volumiques plus élevées. Sachant que l'exfoliation des particules diminue de la taille 3 à la taille 1, la présence de doublets de particules réduit la fraction volumique effective et provoque le déplacement des transitions de phases vers des concentrations plus élevées.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les positions des limites isotrope et nématique du domaine biphasique se déplacent légèrement vers les fractions volumiques plus faibles avec la diminution de la force ionique, même si cette dernière évolue sur deux décades. En outre, en réduisant la force ionique, la position de la transition sol-gel masque de plus en plus le domaine purement nématique, notamment pour la taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ , conduisant au blocage de la structure du gel par les mécanismes de gélification. Finalement, les positions des limites isotrope et nématique dépendent principalement de la taille des plaquettes car l'influence de la force ionique reste assez limitée. A ce stade, les valeurs des nombres de densité à la transition I/N peuvent être comparées avec celles obtenues théoriquement. En effet, des simulations numériques effectuées pour des plaquettes fines et infinies ont établies les valeurs adimensionnelles de densité pour les phases coexistant à la transition I/N [25-26], telles que :

$$n_I \langle D^3 \rangle \approx 3.7 \quad n_N \langle D^3 \rangle \approx 4 \quad (\text{III-5})$$

où  $n_I$  et  $n_N$  représentent respectivement les nombres de densités des phases isotrope et nématique, et  $D$  le diamètre moyen des plaquettes de beidellite. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les particules de beidellite pouvaient être assimilées à des disques. Ainsi, la fraction volumique de chaque taille est définie comme :

$$\phi = \frac{\pi}{4} n \langle D^2 t \rangle \quad (\text{III-6})$$

où  $t$  correspond à l'épaisseur moyenne des particules. En combinant ces deux équations, nous obtenons donc les valeurs théoriques des fractions volumiques  $\phi_I$  et  $\phi_N$  correspondant respectivement aux limites binodales isotrope et nématique. En utilisant les valeurs des diamètres moyens déduit

précédemment (cf. chapitre II) ainsi que l'épaisseur moyenne des disques obtenues à partir des expériences en diffusion (section III-3), les valeurs de fraction volumiques correspondantes sont de  $\phi_l = 0.54\%$  et  $\phi_N = 0.58\%$  pour la taille 2 et de  $\phi_l = 0.57\%$  et  $\phi_N = 0.62\%$  pour la taille 3. La correspondance entre les valeurs théoriques et expérimentales est plutôt satisfaisante étant donné que ces simulations ne tiennent pas compte des effets de force ionique ainsi que de la polydispersité en taille.

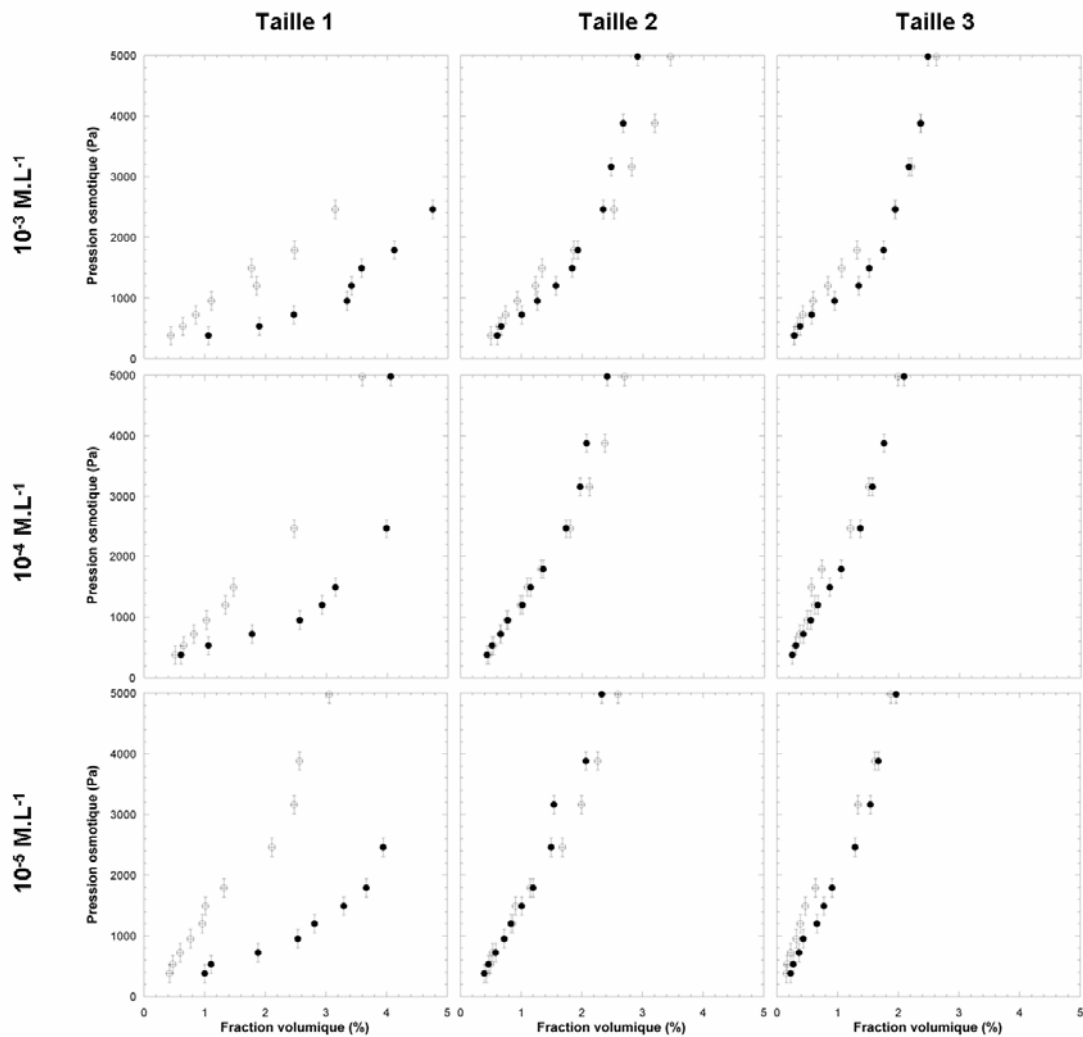
### III.6. Rôle de la spécificité ionique

Différentes études [15,22,27] ont démontré l'influence du cation compensateur sur les propriétés structurales et rhéologiques de suspensions de montmorillonites. Afin de vérifier un éventuel effet de spécificité ionique, nous avons donc préparés des suspensions de beidellite homoionisées au lithium. Les mesures de CEC (cf. chapitre II) ont été effectuées afin de s'assurer que la nature du cation compensateur ne modifiait pas la charge globale du feuillet (tableau III-1).

**Tableau III-1.** Valeurs de CEC obtenues après échange à la cobaltihexamine. Valeurs en meq/100 g d'argile sèche.

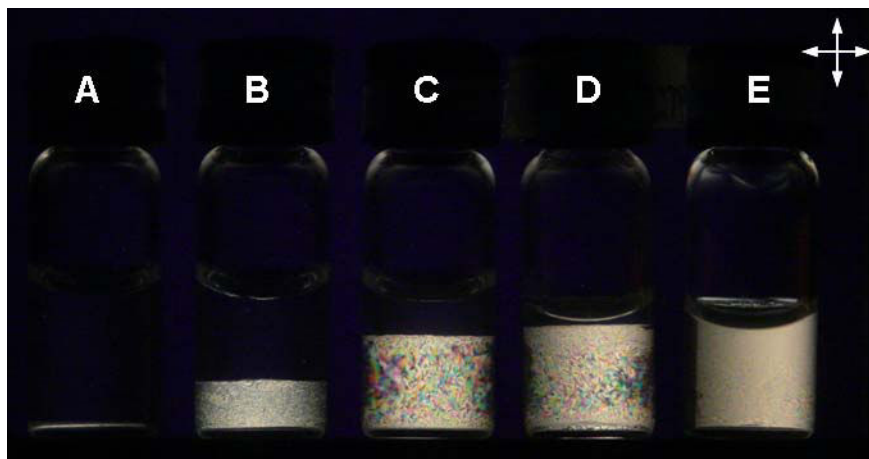
Cation	T1	T2	T3
Na <sup>+</sup>	64.2	83.3	94.3
Li <sup>+</sup>	56.1	85.6	95.4

La figure III-21 présente une comparaison des courbes de pression osmotique obtenues pour les suspensions Na<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup> à différentes forces ioniques et pour différentes tailles. Pour les deux plus petites tailles de beidellite, les courbes de pression osmotique des suspensions au lithium et au sodium sont identiques pour des forces ioniques de  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  M.L<sup>-1</sup> tandis qu'à  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>, une divergence apparaît entre 500 et 2000 Pa. Dans ce domaine, la courbe du lithium est toujours inférieure à celle du sodium. Dans le cas de la taille 1, l'influence du lithium se traduit systématiquement par un déplacement des courbes de pressions osmotiques vers les fractions volumiques plus élevées, quelle que soit la force ionique des suspensions. Toutefois, ce comportement peut-être lié à la présence d'impuretés. En effet, la valeur de CEC (tableau III-1) est plus basse dans le cas du lithium que du sodium laissant supposer une purification moins efficace pour la taille 1. Ces résultats sont différents de ceux obtenus pour des suspensions de nontronite NAu-2 au lithium et présentés en annexe de cette thèse (Annexe). En effet, pour ces suspensions, la présence de lithium induit, pour des pressions identiques, un déplacement des courbes vers les fractions volumiques plus faibles. Divers facteurs peuvent expliquer ces différences, notamment l'hydratation des cations, la morphologie ainsi que la cristalochimie (nature, abondance des substitutions isomorphes) des feuillets de smectites.

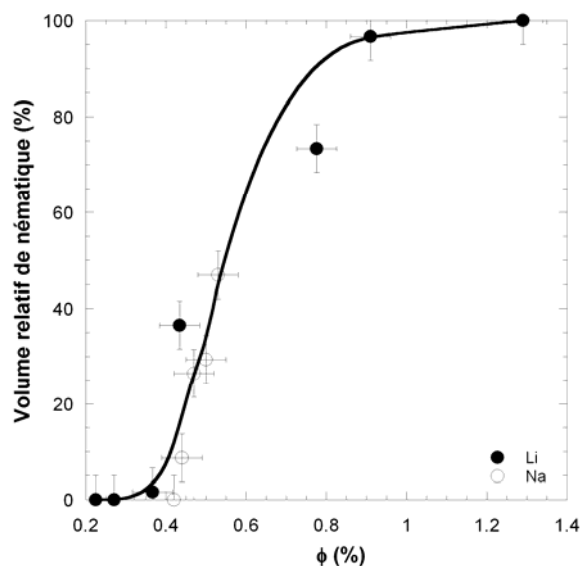


**Figure III-21.** Courbes de pressions osmotiques de suspensions de beidellite pour différentes tailles et forces ioniques. Cercles pleins : lithium ; Cercles vides : sodium.

Concernant le comportement colloïdal, ces suspensions présentent également un comportement de cristal-liquide lyotrope pour des fractions volumiques faibles. Comme pour le sodium, les beidellites au lithium développent une transition isotrope-nématique (figure III-22) dont la proportion de phase nématique croît avec l'augmentation de la fraction volumique totale (figure III-23). En comparant l'évolution du volume de nématique avec l'augmentation de la concentration, nous pouvons remarquer que cette variation est semblable pour les deux cations. Toutefois, la présence du lithium est marquée par une extension importante du domaine biphasique vers les fractions volumiques élevées (figure III-23), corrélant ainsi les données de pressions osmotiques.



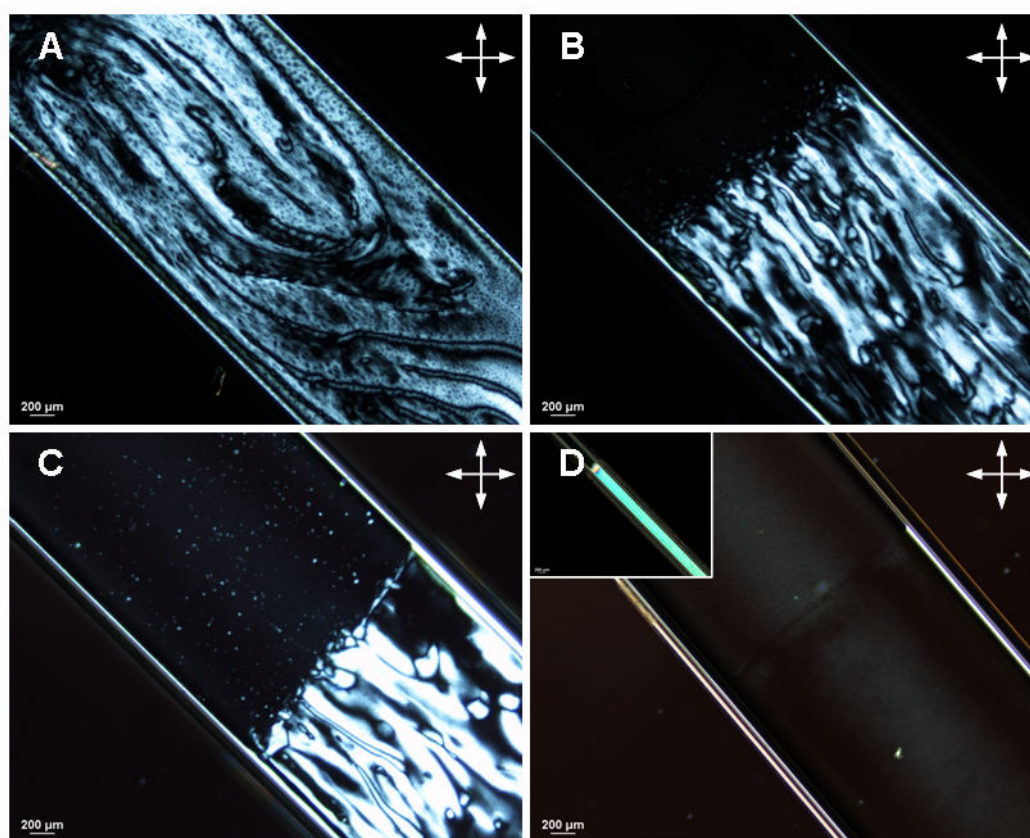
**Figure III-22.** Transition de phase isotrope-nématique observée entre polariseur et analyseur croisés pour des suspensions de taille 3 de beidellite  $\text{Li}^+$  à une force ionique de  $10^{-5}$  M/L. A.  $\phi = 0.37\%$  ; B.  $\phi = 0.43\%$  ; C.  $\phi = 0.77\%$  ; D.  $\phi = 0.9\%$  ; E.  $\phi = 1.29\%$ . Flacons de 2 mL.



**Figure III-23.** Comparaison de l'évolution du volume relatif de phase nématique en fonction de la fraction volumique totale pour des suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  (taille 3, force ionique =  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$ ).

Alors que les suspensions au sodium ont un seuil d'écoulement non négligeable pour des fractions volumiques  $\phi > 0.7\%$  (cf. chapitre VI), celles au lithium restent relativement fluides. Ceci est confirmé par la figure III-24 qui montre l'évolution des textures nématiques observées pour une suspension au lithium à une fraction volumique de  $\phi = 0.9\%$  (taille 3, force ionique =  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$ ). Juste après homogénéisation, la suspension est complètement biréfringente avec une texture nématique présentant de nombreux défauts ainsi que des atactoïdes (figure III-24A). Cette texture évolue au bout de quelques heures : la séparation de phase s'effectue par nucléation, coalescence et sédimentation de

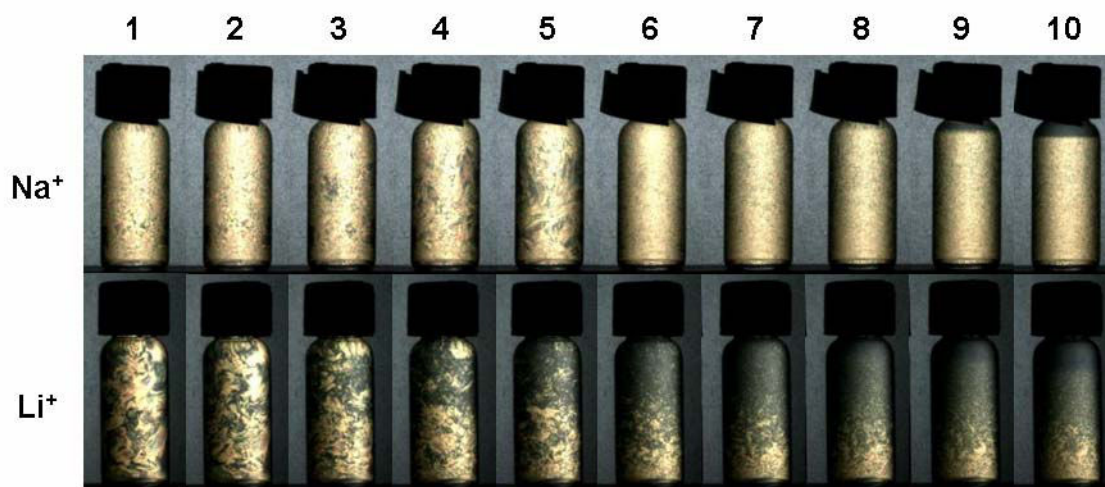
tactoïdes au fond du capillaire (figure III-24B). La transition isotrope-nématique est effective au bout d'un à deux jours alors qu'il faut plus d'une semaine dans le cas du sodium dans les mêmes conditions. Comme pour les suspensions sodiques, les échantillons préparés au lithium forment rapidement de larges domaines homéotropes (figure III-24D) au bout d'une semaine. L'insert sur la figure III-24D correspond à l'observation du capillaire sur la tranche, mettant en évidence la forte biréfringence de la phase nématique en ancrage homéotrope. La présence du lithium permet donc d'observer toutes les caractéristiques optiques décrites pour les suspensions sodiques mais pour des fractions volumiques nettement supérieures à ces dernières qui correspondraient au domaine du gel (figure III-20).



**Figure III-24.** Evolution des textures nématiques d'une suspension de beidellite  $\text{Li}^+$  (taille 3, force ionique =  $10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ ,  $\phi = 0.9\%$ ) entre polariseur et analyseur croisés. Temps après homogénéisation : A. 1 h ; B. 5 h ; C. 27 h ; D. 1 semaine. L'insert correspond à l'observation du capillaire sur la tranche. Capillaire plat de  $0.2 \times 2 \text{ mm}$ .

Par ailleurs, la cinétique associée à la transition isotrope/nématique est modifiée fortement par la présence du lithium. En effet, avec ce dernier, les temps de séparation de phase sont réduits globalement d'un facteur 2. Pour illustrer ce comportement inattendu, nous avons filmé simultanément la séparation de phase de deux suspensions de beidellite à une force ionique de  $10^{-5}$

M.L<sup>-1</sup> pendant une semaine, à raison d'une image toutes les 15 minutes. Plusieurs images à différents intervalles ont été représentées sur la figure III-25.

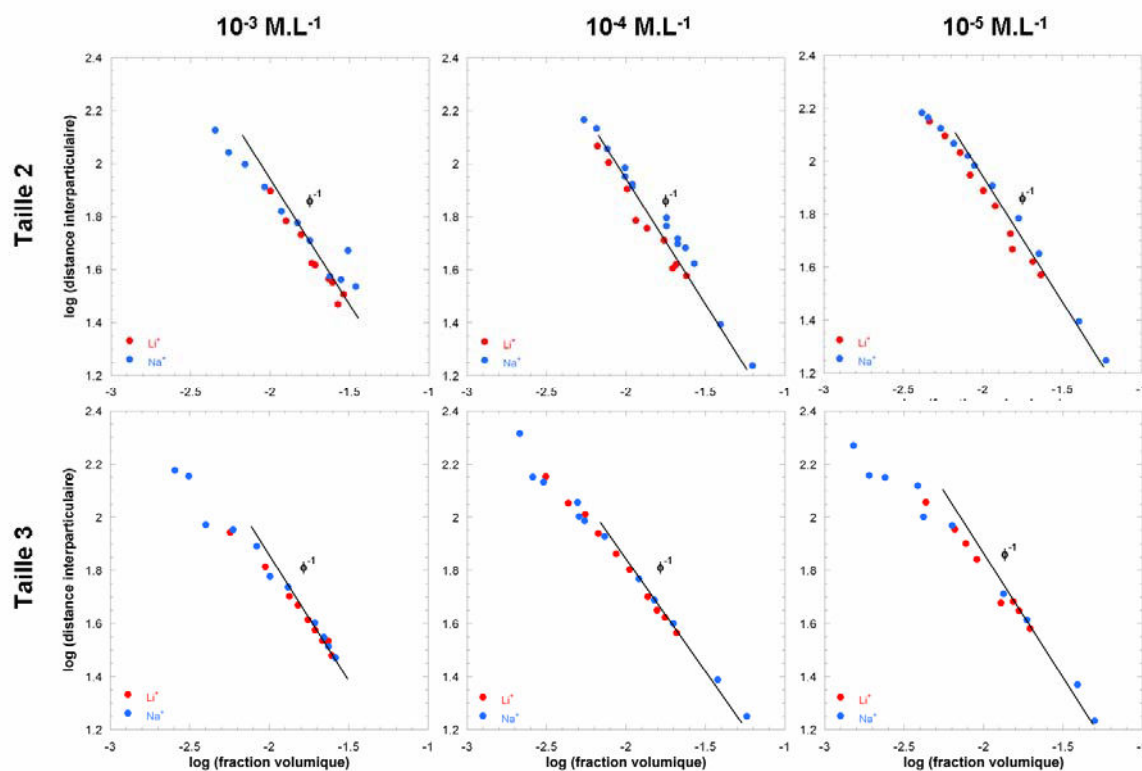


**Figure III-25.** Séparation de phase filmée entre polariseur et analyseur croisés. Suspensions de taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>. Na<sup>+</sup> :  $\phi = 0.55\%$  ; Li<sup>+</sup> :  $\phi = 0.9\%$ . Temps après homogénéisation : (1) 0 s ; (2) 1 h ; (3) 6 h ; (4) 12 h ; (5) 24 h ; (6) 48 h ; (7) 3 j ; (8) 4 j ; (9) 5 j ; (10) 6 j.

Dans le cas du sodium, la biréfringence induite lors de la préparation de l'échantillon évolue lentement, pour former de fines gouttelettes après 24 h. Pour cette concentration, le front de séparation n'est visible qu'au bout de 4 jours environ. Pour la suspension au lithium, la biréfringence initiale évolue très rapidement : la nucléation des tactoïdes se fait seulement – heures après le début de l'expérience. Le front de séparation, moins marqué que pour le sodium, apparaît également entre 3 et 4 jours après homogénéisation de l'échantillon. Même si toutes ces suspensions sont rigoureusement identiques, d'un point de vue morphologique, il est nécessaire de vérifier si la structure et l'organisation des particules ont été modifiées.

Les suspensions ont donc été analysées en diffusion des rayons X aux petits angles. La figure III-26 regroupe les lois de gonflements des suspensions de beidellite sodium et lithium, pour les deux plus petites tailles et pour trois forces ioniques.





**Figure III-26.** Influence du cation sur les lois de gonflements de suspensions de beidellite pour différentes tailles et forces ioniques. Ronds rouges :  $\text{Li}^+$  ; Ronds bleus :  $\text{Na}^+$ .

Bien que les courbes du lithium soient très légèrement décalées par rapport à celles du sodium, l'évolution des distances interparticulaires en fonction de la fraction volumique est rigoureusement identique dans les deux cas, présentant les deux régimes discutés précédemment (paragraphe III-3-4). Le régime laminaire en  $\phi^1$  étant similaire, les épaisseurs obtenues sont identiques, i.e. 0.85 et 0.7 nm, respectivement pour la taille 2 et la taille 3, le lithium et le sodium permettant tous les deux une délamination parfaite des feuillets de smectite en suspension. Au vue de ces résultats, la présence du lithium affecte peu la structure des suspensions, ce qui est confirmé par les mesures effectuées sur la nontronite NAu-2 (Annexe).

### III.7. Conclusion

Nous avons mis en évidence que des suspensions aqueuses de beidellite sélectionnée en taille présentaient toutes les caractéristiques des cristaux liquides de type nématique. Les observations optiques à différentes concentrations ont permis d'observer la nucléation et la coalescence de tactoïdes dans la phase isotrope puis la démixtion complète des suspensions en deux phases de concentrations identiques. De plus, le volume de phase nématique augmente avec la concentration (cristal-liquide lyotrope) caractérisant une transition du premier ordre. L'ensemble de ces suspensions a été analysé

par diffusion des rayons X aux petits angles afin d'obtenir des informations sur la structure locale des particules. La détermination des distances interparticulaires moyennes au sein des suspensions a permis d'établir les lois de gonflements pour chaque taille d'argile et pour différentes forces ioniques. Deux régimes ont été identifiées, isotrope et unidimensionnel, le second permettant d'obtenir l'épaisseur moyenne des plaquettes en fonction de la fraction en taille.

Finalement, l'établissement des diagrammes de phase a mis en évidence quatre domaines distinct, i.e. isotrope, biphasique, nématique et gel, les trois premiers étant dans le domaine liquide. Ce domaine de nématique fluide sera utilisé dans la troisième partie de cette thèse pour comprendre l'orientation de cette phase cristal-liquide en appliquant des champs externes, électrique ou magnétique.

### III.8. Bibliographie

1. **Gabriel, J.C.P., Sanchez, C., Davidson, P.** Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11139-11143.
2. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837.
3. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139.
4. **Langmuir, I.** The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, 873-896.
5. **Buining, P.A., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11510-11516.
6. **Van der Kooij, F.M., Lekkerkerker, H.N.W.** Formation of nematic liquid crystals in suspensions of hard colloidal platelets. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 7829-7832.
7. **Brown, A.B.D., Ferrero, C., Narayanan, T., Rennie, A.R.** Phase separation and structure in a concentrated colloidal dispersion of uniform plates. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *11*, 481-489.
8. **Sonin, A.S.** Inorganic lyotropic liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2557-2574.
9. **De Gennes, P.G.** The physics of liquid crystals. *Clarendon Press, Oxford*, **1979**, 616p.

10. **Van der Beek, D., Davidson, P., Wensink, H.H., Vroege, G.J., Lekkerkerker, H.N.W.** Influence of a magnetic field on the nematic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev. E*, **2008**, 77, 0.31708.
11. **Guinier, A., Fournet, G.** Small-angle scattering of X-rays, *Wiley and Sons Inc.*, New York, **1955**, 268 p
12. **Glatter, O., Kratky, O.** Small-angle X-ray scattering, *Academic Press*, London, **1982**, 515 p.
13. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, 103, 16101-16104.
14. **Gabriel, J.C.P., Camerel, F., Lemaire, B.J., Desvaux, H., Davidson, P., Batail, P.** Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, **2001**, 413, 504-508.
15. **Lubetkin, S.D., Middleton, S.R., Ottewill, R.H.** Some properties of clay-water dispersions. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*, **1984**, 311, 353-368.
16. **Balnois, E., Durand-Vidal, S., Levitz, P.** Probing the morphology of Laponite clay colloids by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, **2003**, 19, 6633-6637.
17. **Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D., Charlet, L.** Nanomorphology of montmorillonite apticles : Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *Am. Miner.*, **2003**, 88, 1989-1995.
18. **Vantelon, D., Belkhou, R., Bihannic, I., Michot, L.J., Montargès-Pelletier, E., Robert, J.L.** An XPEEM study of structural cation distribution in swelling clays. I. Synthetic trioctahedral smectites. *Phys. Chem. Miner.*, **2009**, 36, 593-602.
19. **Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., Bunce, J.** Swelling and dispersion of smectite clay colloids : Determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *J. Chem. Cos. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 3919-3926.
20. **Ramsay, J.D.F., Lindner, P.** Small angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Cos. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 4207-4214.
21. **Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Meireles, M., Lelièvre, V., Lindner, P., Cabane, B.** Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions. *Langmuir*, **2006G**, 22, 4065-4075.

22. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *16*, 201-227.
23. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950.
24. **Mongondry, P., Tassin, J.F., Nicolai, T.** Revised state diagram of Laponite dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, *283*, 397-405.
25. **Bates, M.A., Frenkel, D.** Nematic-isotropic transition in polydisperse systems of infinitely thin hard platelets. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6553-6559.
26. **Van der Kooij, F.M., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-nematic phase separation in suspensions of polydisperse colloidal platelets. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 1696-1700.
27. **Tessier D.** Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux : Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *Thèse Paris VI*, **1984**, 361 p.



# **CHAPITRE IV**

## **TRANSITIONS DE PHASE DANS DES SUSPENSIONS DE NONTRONITE NAU-1**



## IV. Transitions de phase dans des suspensions de nontronite NAu-1

### IV.1. Introduction

Ce chapitre se consacre à l'étude des transitions de phase isotrope/nématique et sol/gel dans des suspensions de nontronites NAu-1. Ces données sont en cours de publication dans le journal *Clay Minerals* sous le titre « Isotropic/Nematic and Sol/Gel transitions in aqueous suspensions of size-selected Nontronite NAu-1 ». Ces résultats complètent ceux obtenus pour la nontronite NAu-2 et pour la beidellite SBId-1.

La nontronite NAu-1 est une smectite dioctaédrique à substitution tétraédrique, se présentant sous la forme de lattes très anisotropes comparées à celles de la nontronite NAu-2. Le comportement de phases de ces suspensions triées en taille a été étudié en combinant observations optiques en lumière polarisée, mesures rhéologiques et diffusion des rayons X aux petits angles. Excepté pour la première fraction en taille, une transition isotrope-nématique a été observée pour les trois autres tailles avant la transition sol-gel pour des forces ioniques inférieures à  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>. En parallèle, la modélisation des courbes d'écoulement obtenues par les mesures rhéométriques a permis de déterminer précisément la transition sol-gel. En combinant ces deux expériences, les diagrammes de phase ont pu être établis pour chaque fraction en taille. Comme pour la beidellite, la pente de la transition sol-gel est positive en augmentant la force ionique puis s'incurve pour rejoindre la limite de floculation pour des fractions volumiques faibles à des forces ioniques élevées. Les mesures en SAXS ont mis en évidence la présence de distances interparticulaires caractéristiques dans les phases isotrope, nématique et gel de ces suspensions. Comme pour la nontronite NAu-2 et la beidellite SBId-1, les lois de gonflements de la nontronite NAu-1 évoluent d'un régime de gonflement tridimensionnel pour les phases diluées vers un ordre lamellaire local dans les gels concentrés. Ce deuxième régime est en contradiction avec le modèle type « château de cartes » présenté au chapitre I. De plus, ces données, combinées aux valeurs de pressions osmotiques, ont révélées que, la pression dans ce système peut être reproduite en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann, basée sur des interactions *répulsives* entre deux plans infinis et parallèles. Ces interactions ont été confirmées par les renormalisation des propriétés mécaniques des gels de nontronite (élasticité et contrainte d'écoulement), en tenant compte exclusivement de la géométrie des particules. Finalement, et bien que le statut thermodynamique de la transition sol-gel reste partiellement incompris, la dépendance de cette transition en fonction de la taille des particules laisse suggérer une association de particules, stabilisées par des répulsions ioniques plutôt que des particules individuelles.



## IV.2. Abstract

The phase behavior of aqueous suspensions of Nau1 nontronite was studied on size-selected particles by combining osmotic pressure measurements, visual observations under polarized light, rheological experiments and Small Angle X-ray Scattering. Nau1 suspensions display a liquid crystalline behaviour as they exhibit a Isotropic/Nematic(I/N) transition that occurs before the Sol/Gel transition, for ionic strengths below  $10^{-3}$  M/L.. This I/N transition shifts towards lower volume fractions for increasing particle anisotropy and its position in the phase diagram agrees well with the theoretical predictions for platelets. SAXS measurements reveal the presence of characteristic interparticular distances in the isotropic, nematic and gel phases. In the gel phase, a local lamellar order is observed, which shows that the “house of cards” model is not appropriate for describing the gel structure in swelling clay materials at low ionic strength. Furthermore, by combining results from osmotic pressure measurements and X-ray scattering, it appears that the pressure of the system can be well described using a simple Poisson-Boltzmann treatment based on the repulsion between charged infinite parallel planes. In terms of rheological properties, even if the thermodynamical status of the sol/gel transition remains partially unclear, the yield stress and elasticity of the gels can be easily renormalized for all particle sizes on the basis of the volume of the particles. Furthermore, rheological modeling of the flow curves shows that for all the particles, an approach based on excluded volume effects captures most features of nontronite suspensions.

## IV.3. Introduction

Under their sodium-exchanged or lithium-exchanged forms, natural swelling clay minerals form gels at low solid fractions, a feature that has been known for nearly one century [1]. Such gels are extensively used in numerous industrial applications [2-3]. However, despite their importance, the structure of the gels and their formation mechanisms remain debated. This debate started at the end of the 1930's where two opposite views were put forward. According to Broughton and Squires [4], the gel was formed by the attraction between the edges and the faces of the clay platelets. Such a view was also shared by Van Olphen [5] and from that time on, this interpretation of the gel structure has been referred to as the “house of cards” structure and is still often presented in clay chemistry textbooks. Opposite views were presented by Hauser and Reed [6-7] and Norrish [8] who viewed the gel as an oriented network stabilized by repulsive interactions between the electrical double layers of the clay platelets. Various subsequent rheological analyses of the properties of natural swelling clay gels (Nanmontmorillonite mainly) have favoured either the “house of cards” [9-11] or repulsive gel model [12-20]. Still, there is growing evidence that the house of cards model is not the best suited for describing swelling clay gels [21].

Another unsolved issue in the colloidal physical chemistry of swelling clay minerals is their ability to display an isotropic/nematic (I/N) phase transition. As rationalized by Onsager [22], an I/N phase transition can occur for anisotropic colloids through a competition between orientational entropy and packing entropy governed by the excluded volume. The theoretical treatment was first illustrated on the case of rod-like particles but could in principle be extended to plate-like colloids. Such a first order phase transition results, for a given concentration range, in the spontaneous demixion of the colloidal system into a phase with no orientational order (isotropic phase), and a phase where the anisotropic colloids are oriented along the same direction with no positional order (nematic phase). This feature has been observed for numerous rod-like particles [23] such as the Tobacco Mosaic Virus [24] or imogolite rods [25-26]. In the case of plate-like particles, this phase transition has been observed only recently for sterically stabilised [27-29] and for electrostatically stabilised [30] and the experimental observations were shown to agree with Onsager's theory.

In the case of swelling clay minerals, the situation is much fuzzier. Indeed, as early as 1938, Langmuir [31] reported the occurrence of a spontaneous phase separation in a hectorite suspension. However, he also mentioned by that the observations were not fully reproducible and some of the features of the observed transition were rather odd. Since then, and until very recently, all the attempts to reproduce this phase transition in aqueous suspensions of swelling clay minerals had proven rather unsuccessful, even if numerous papers have been devoted to that problem, most of them dealing with synthetic laponite clay [32-38]. Indeed, in the case of laponite, no clear I/N transition was ever reported and the samples evolve directly from isotropic suspensions towards gels that, however, display orientational order [39]. Similar trends were obtained in the case of size-selected Wyoming montmorillonite [40].

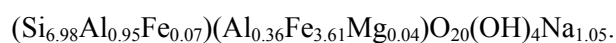
This general picture has recently evolved as, using a nontronite from Australia, referred to as N Au2 in the Source Clays repository, and after size selection procedures, a true I/N phase transition was unambiguously observed [41]. A careful analysis of the size dependence of the various features of this I/N transition [42] showed that most of the phenomena involved could be explained on the basis of Onsager's theory, applied to plate-like minerals. In a second paper [43], specific effort was devoted to the analysis of the rheological properties of the gels formed with size-selected N Au2 particles. It was shown that at low ionic strengths ( $\leq 5 \cdot 10^{-3}$  M/L), all the interactions in the system were repulsive and that in first approximation, most rheological features of the suspensions could be explained using arguments based on excluded volume effects. Liquid crystal behaviour was also observed recently for synthetic fluorohectorite samples [44-46] although these latter samples are not fully delaminated, and for beidellite [47].

It then remains particularly important to analyze other clay minerals with different structural characteristics to rationalize the colloidal behaviour of these minerals. In the present paper, we present

an analysis of the phase behaviour of a second nontronite sample, N Au1, with a significantly higher layer charge than that of N Au2. After size selection, the phase diagram of this sample is first investigated through visual observations, rheological measurements and small angle X-ray scattering experiments. In a second part we focus on the rheological modelling of the properties of N Au1 suspensions and detail the differences with the behaviour of N Au2 samples.

#### IV.4. Materials and Methods

Nontronite N Au1 was purchased from the Source Clays Repository at Purdue University. The sample, initially formed of greenish lumps, was ground in an agate mortar and dispersed three times in NaCl 1M at a solid concentration of around 50g/L for obtaining the Na-exchanged form. The suspensions were then dialyzed again ultrapure water using Visking dialysis tubes with a cut off of 14000 Da, until a conductivity of less than 5 $\mu$ S was obtained. The dialyzed suspensions were then placed overnight in Imhoff cones. The bottom of the cones containing various impurities was discarded. The suspensions were then size selected by centrifugation. A first centrifugation was carried out at 5000 g, the bottom section was separated and will be referred to as N Au1 size 1. The supernatant was then recentrifuged at 12000 g to yield N Au1 size 2 and the procedure was repeated at 35000 g to yield N Au1 size 3. The final supernatant was concentrated by rotoevaporation and will be referred to as N Au1 size 4. All samples were diluted in MilliQ water to adjust the solid concentration of the suspensions at  $\approx$  12g/L. CEC measurements were performed on the four sizes and yield values of 109, 113, 111 and 125 meq/100g for sizes 1 to 4, respectively. X-ray diffraction analyses and IR spectroscopy measurements were carried out on the final products. In the two highest size fractions, both XRD and IR experiments reveal the presence of traces of kaolinite in the products, especially in size fraction 1. However, this remains marginal (less than 5% in all cases) especially for sizes 3 and 4 which are pure. The structural formula of pure N Au1 was recently refined [48] and can be written as:



Average particle sizes for each fraction were determined by Transmission Electron Microscopy using a Philips microscope operating at 100kV. Dilute suspensions ( $\approx$  1g/L) of nontronite were prepared. A drop of suspension was deposited on a copper grid and observed under the microscope. Around 200 particles were analyzed for each fraction and the length and width of each particle were determined.

Osmotic pressure experiments were carried out using Visking dialysis tubes with a cut-off of 14000 Da. Prior to the experiment, the membranes were washed twice in MilliQ water and conditioned during one night at the ionic strength of the experiment. PEG 20000 (Fluka) solutions were prepared by dilution in sodium chloride solutions. In such conditions, the Ionic Strength (IS) is

fixed in the reservoir, which avoids problems related with the Donnan effect. For solution with low osmotic pressures ( $\leq 1000$  Pa), 40 mL of clay suspensions were introduced in the dialysis tubes and placed in 250 mL of PEG solutions. For higher osmotic pressures 70 mL of clay suspensions were placed in 500 mL of PEG solutions. For the highest osmotic pressures, 90 mL of clay suspensions were conditioned in 1000 mL of PEG solutions with known osmotic pressure. In all cases, the conditions were those of an osmotic stress. The duration of the experiment was fixed at four weeks as it was shown for various colloidal suspensions [40,49-50] that osmotic equilibrium was reached in these conditions. After two weeks the PEG solutions in each tube were renewed. At the end of the experiment, the concentrated clay suspension was recovered and its solid content was determined after oven-drying at 100°C. In order to determine a “true” weight fraction, the relative humidity was measured and taken into account according to the water adsorption data determined for saponites of similar charge [51]. The pH of the suspension was never adjusted and its value is always around 7.5 to 8.0.

The birefringent nature of the various samples was assessed in two different ways. For macroscopic experiments, the clay samples were introduced in 2 cm<sup>3</sup> glass vials with a diameter of 5 mm and were then observed between crossed polarizers. Such a procedure can only be applied for moderately concentrated systems as more concentrated systems absorb too much light. In parallel, the samples were introduced either into 100  $\mu$ m thick flat optical capillaries (VitroCom, NJ, USA) or in 1mm thick square glass capillaries and observed using a Nikon optical microscope equipped with a polarizer and an analyzer. The existence of flocs was checked either visually in 2 cm<sup>3</sup> glass vials, or by measuring the UV absorbance of the samples.

Rheological measurements were carried out at 25°C using an AR 2000 rheometer from TA instruments equipped with a cone and plate geometry with a diameter of 20 mm, a truncature of 14  $\mu$ m and an angle of 0.30°. The elastic and viscous moduli  $G'$  and  $G''$  were determined from oscillatory stress controlled measurements using frequencies between 0.02 and 10 Hz after a pre-equilibration stage of 5 minutes. In all cases, the stress amplitude used during the experiments was chosen in the linear regime. At the end of the oscillatory experiments, a pre-shearing stage of 1 minute at a shear rate of 5000s<sup>-1</sup> was applied after which flow curves were recorded under controlled shear rate from 0 to 5000s<sup>-1</sup> with a logarithmic step (10 points per decade). The full cycle of increasing and decreasing shear rates was performed in 15 minutes.

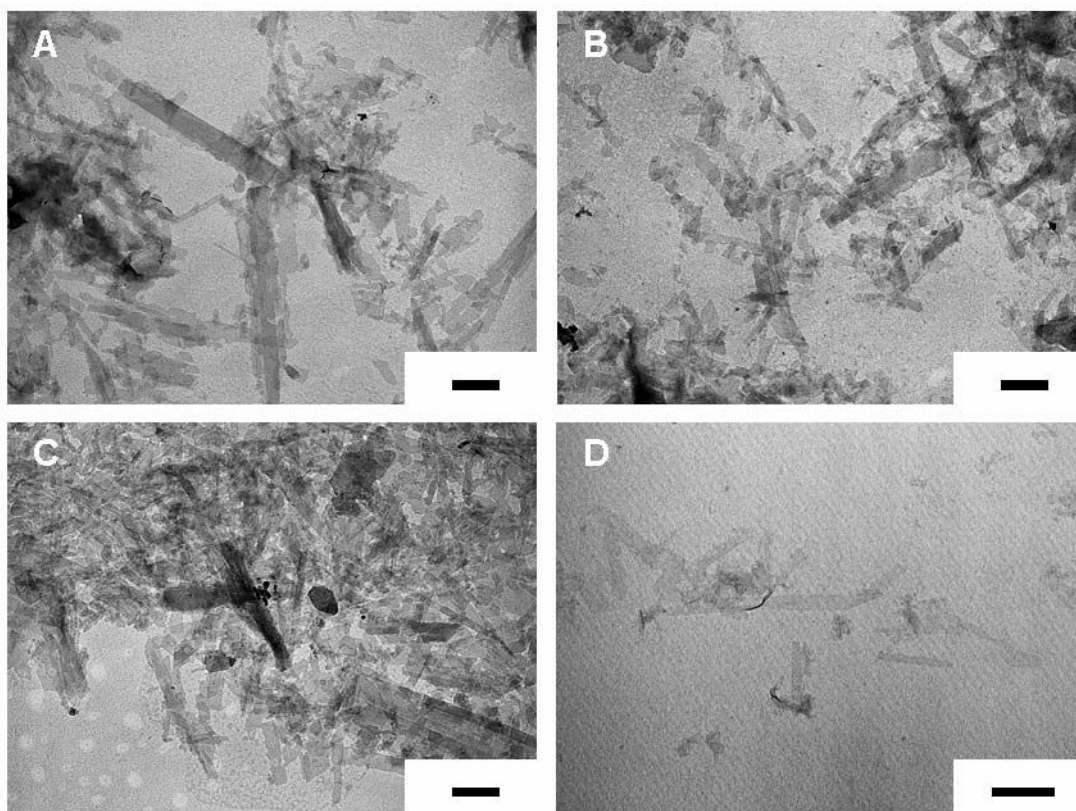
Small Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were carried out on beamline BW4 at HasyLab, Hamburg, Germany. The beamline was operated at a wavelength of 0.138 nm and a sample to detector distance of 13 m. The samples were conditioned either in square glass capillaries 1mm in diameter or in wet cells between two kapton sheets. Two dimensional scattering patterns were collected on a CCD camera and the curves of scattered intensity vs scattering vector modulus  $q$  ( $q =$

$4\pi\sin\theta/\lambda$ , where  $2\theta$  is the scattering angle and  $\lambda$  the wavelength) were obtained by an angular integration of the data. When anisotropic patterns were observed, the integration was carried out in the direction of maximum intensity of the anisotropic patterns. The existence of liquid-like positional order of the particles was assessed by plotting the product  $q^2I(q)$  as a function of  $q$ . Using such a treatment, the form factor, which for bidimensional objects should follow a  $q^{-2}$  dependence, is taken into account.

## IV.5. Results and discussion.

### IV.5.1. Size measurements.

Figure IV-1 presents some typical micrographs obtained on the four size fractions of nontronite NAu1. Compared to common swelling clays such as montmorillonite [40,52], nontronite platelets exhibit a lath shape, a feature also displayed by hectorite to a lesser extent [20,53]. This was also the case for nontronite NAu2 [41-43]. For such samples the longer dimension will be referred to as length, the smaller one as width and the in plane anisotropy as the ratio length/width.



**Figure IV-1.** TEM micrographs of Nau-1 platelets after size fractionation: (A) size 1, (B) size 2, (C) size 3, (4) size 4

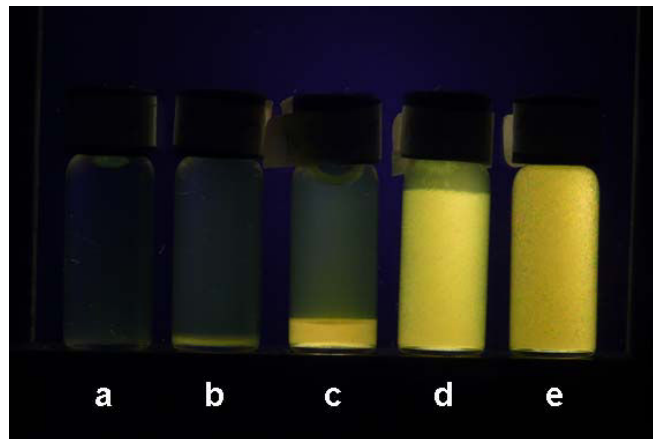
However the in-plane anisotropy of nontronite N Au1 is significantly higher. Table 1 presents the morphological data deduced from the analysis of TEM micrographs. It clearly appears that even after size fractionation, the particles remain significantly polydisperse. It also appears that the in-plane anisotropy slightly decreases with decreasing average size, size 1 particles displaying an average anisotropy of 11 whereas that of size 4 particles is equal to 5.

**Table III-1:** Morphological parameters of the various nontronite size fractions deduced from the analysis of the TEM micrographs. <sup>a</sup> Polydispersity:  $\sigma_D = \sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2} / \langle D \rangle$  with  $D$  the dimension considered i.e either width or length.

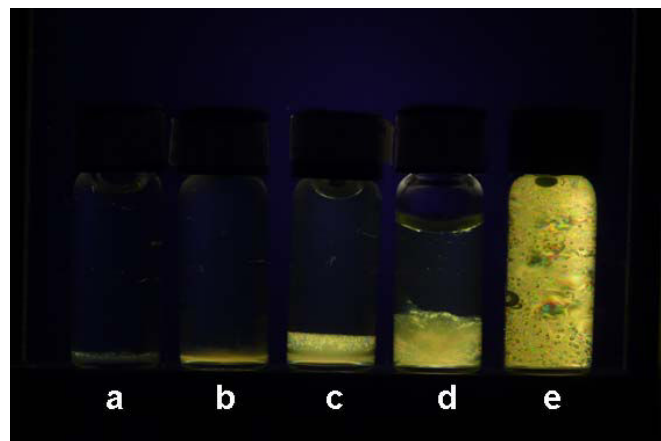
Size	Minimal length (nm)	Maximal length (nm)	Average length (nm)	Polydispersity length (%) <sup>a</sup>	Minimal width (nm)	Maximal width (nm)	Average width (nm)	Polydispersity width (%) <sup>a</sup>	Average anisotropy in the plane
1	111	1444	580	52	22	178	61	50	11
2	133	1500	463	53	20	233	60	55	9
3	100	1122	350	47	22	122	54	35	7
4	37	527	196	44	14	88	38	38	5

#### IV.5.2. Visual observations.

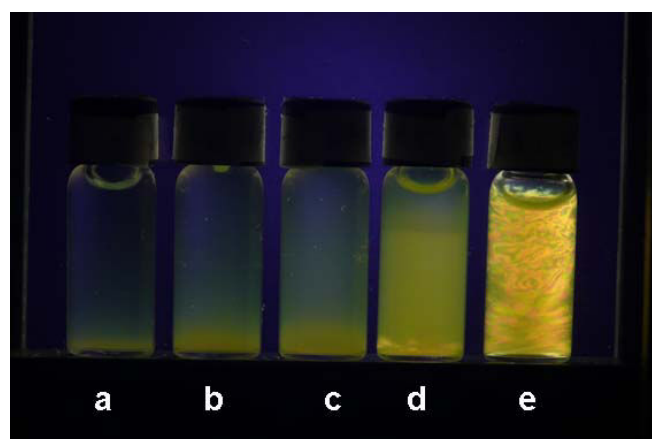
Figures IV-2 to IV-4 display photographs of vials of N Au1 nontronite suspensions at various volume fractions for an ionic strength of  $10^{-4}$  M/l, observed a few months after sample preparation. For the two smallest sizes, a clear evolution of the optical features of the suspensions is observed upon increasing volume fraction. At low volume fractions, the samples are isotropic liquids (Figures 2a and 3a) but exhibit strong flow birefringence, i.e. any motion or shear applied to the system results in flashes of light. In this region, the decay time of such transient birefringence increases with increasing volume fraction, a feature observed for all the swelling clay minerals we have investigated so far [40-41]. Such a behavior is typical of pre-transitional phenomena in liquid crystals. When the volume fraction  $\phi$  increases, the suspensions become biphasic with a clear phase separation between a denser birefringent phase at the bottom and an isotropic one at the top (Figures IV-2b, c, d and IV-3b, c, d). The proportion of birefringent phase gradually increases with the overall clay volume fraction, both phases keeping constant concentration, revealing a first order phase transition. For higher volume fractions, the samples are birefringent gels (Figures IV-2e and IV-3e).



**Figure IV-2.** Aqueous suspensions of size 3 N Au1 ( $IS\ 10^{-4}\ M/L$ ) observed between crossed polarizer and analyzer. a:  $\phi = 0.37\%$ . b:  $\phi = 0.70\%$ . c:  $\phi = 1.0\%$ . d:  $\phi = 1.1\%$ ; e:  $\phi = 1.17\%$ .



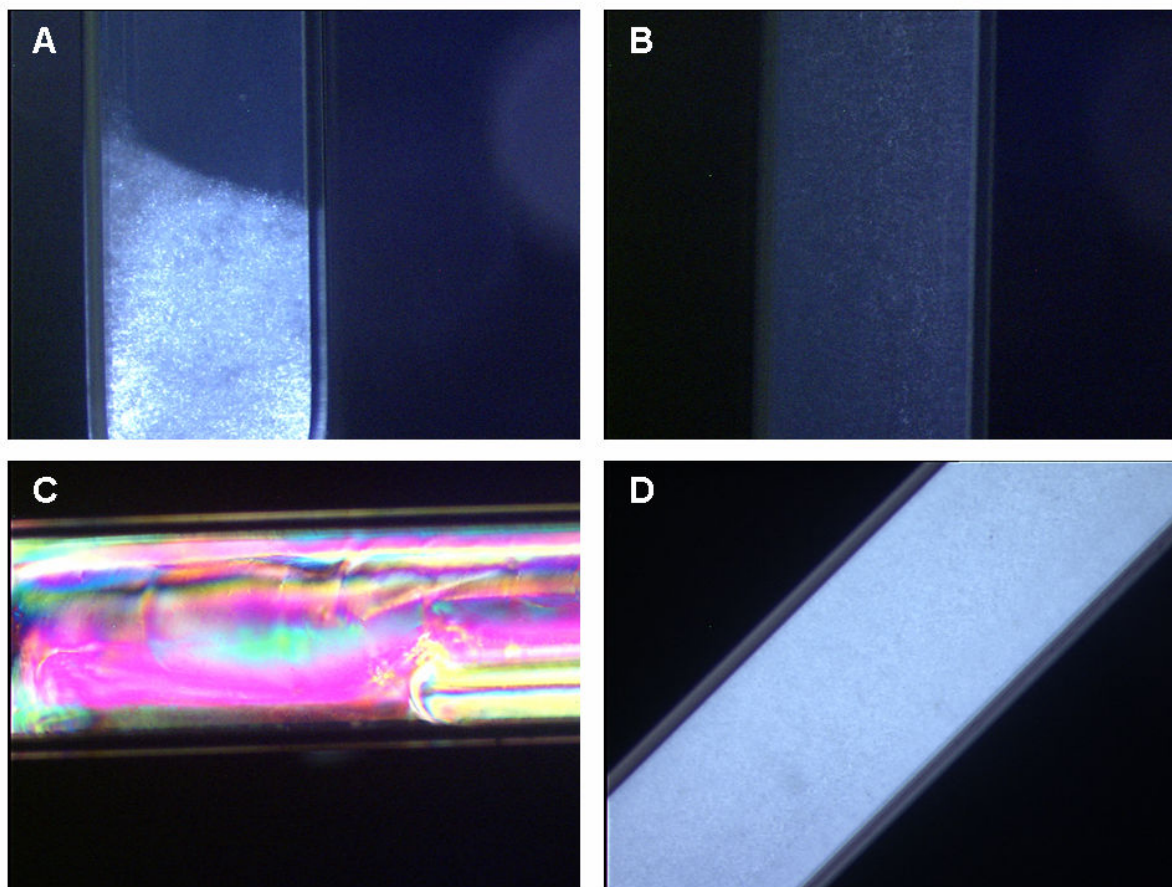
**Figure IV-3.** Aqueous suspensions of size 4 N Au1 ( $IS\ 10^{-4}\ M/L$ ) observed between crossed polarizer and analyzer. a:  $\phi = 0.43\%$ . b:  $\phi = 0.7\%$ . c:  $\phi = 0.80\%$ . d:  $\phi = 0.87\%$ ; e:  $\phi = 1.00\%$ .



**Figure IV-4.** Aqueous suspensions of size 2 N Au1 ( $IS\ 10^{-4}\ M/L$ ) observed between crossed polarizer and analyzer. a:  $\phi = 0.23\%$ . b:  $\phi = 0.47\%$ . c:  $\phi = 0.60\%$ . d:  $\phi = 1.0\%$ ; e:  $\phi = 1.23\%$ .

For higher size fractions (Figure IV-4), sedimentation starts playing a role, which somehow hinders the phase transition. Still, phase transitions seem to occur in this system and the gels are clearly birefringent.

The various phases can also be observed in capillaries with a polarizing microscope (Figure IV-5). Figure IV-5a shows a biphasic sample, the border between the isotropic and nematic phases is not horizontal due to the fact that the capillaries were stored in a slightly tilted position. Figures 5b and 5c show a well-oriented nematic phase with a large contrast between the orientations of extinction (Figure IV-5b) and maximum light transmission at  $45^\circ$ . Finally, Figure IV-5d displays a strongly birefringent gel phase.

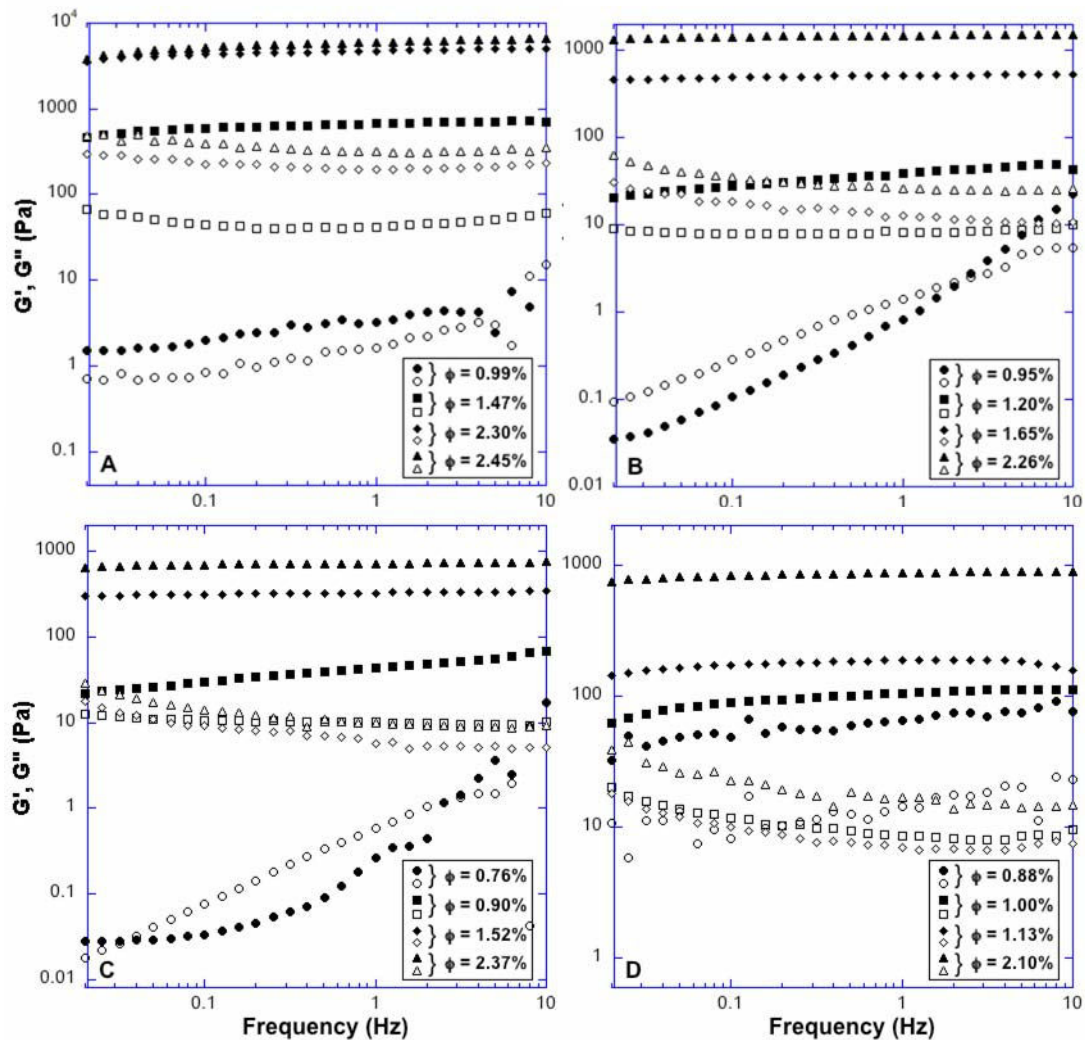


**Figure IV-5.** Aqueous suspensions of N Au1 nontronite observed between crossed polarizer and analyzer with an optical microscope (square capillaries of 1mm in section). A: Size 3 IS  $10^{-4}$  M/L  $\phi=0.75\%$ . B-C : Size 4 IS  $10^{-5}$  M/L  $\phi=0.85\%$ . D: Size 4 IS  $10^{-4}$ :  $\phi=1.12\%$ .



IV.5.3. Rheological characterization.

Figure IV-6 presents typical evolutions with frequency of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli for the various size fractions of nontronite at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L. The main features of the curves are similar. For high volume fractions,  $G'$  is much larger than  $G''$  and appears nearly independent of frequency, whereas for lower volume fractions,  $G'$  and  $G''$  display similar values. The first type of behaviour can be assigned to a gel phase whereas the second one corresponds to a viscous liquid. This then allows determining a Sol/Gel transition on the basis of oscillatory rheological measurements. However, as shown in the case of N Au2 [42], it may be more relevant to determine the Sol/Gel transition by modelling flow curves as the nematic phase present at a concentration lower than that of the Sol/Gel transition may display a small elasticity.



**Figure IV-6.** Evolution with oscillatory frequency of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli for nontronite aqueous suspensions at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L. Filled symbols:  $G'$ . Open symbols:  $G''$ . A: Size 1. B: Size 2. C: Size 3. D: Size 4.

For all sizes investigated here, particles display Brownian motion. As already shown [54], it is then possible to define an effective equivalent hard sphere volume fraction  $\phi_{eff}$  by considering the whole volume trapped by the freely rotating anisotropic platelets. In that case,

$$\phi_{eff} = \frac{4}{3} \pi N r_{eq}^3 \quad (IV-1)$$

where  $r_{eq}$  is the equivalent radius of the particles, and N the number density of particles.

Knowing the average length  $a$  and width  $b$  from TEM measurements, the thickness  $t$  being known,  $\phi_{eff}$  can then be expressed as a function of the particle volume fraction  $\phi$  as:

$$\phi_{eff} = \frac{4}{3} \pi r_{eq}^3 \phi \frac{1}{abt} \quad (IV-2)$$

In the case of N Au1 nontronite, whose shape is strongly anisotropic in the  $ab$  plane, defining a proper  $r_{eq}$  is not obvious and will be discussed in the following sections.

In any case, rheological data obtained on nontronites can be approached in the framework of the extended hard sphere model presented in previous work on clay suspensions [43,54]. In such a model based on Quemada's approach [55], the viscosity of interacting disks can be represented using the following equation:

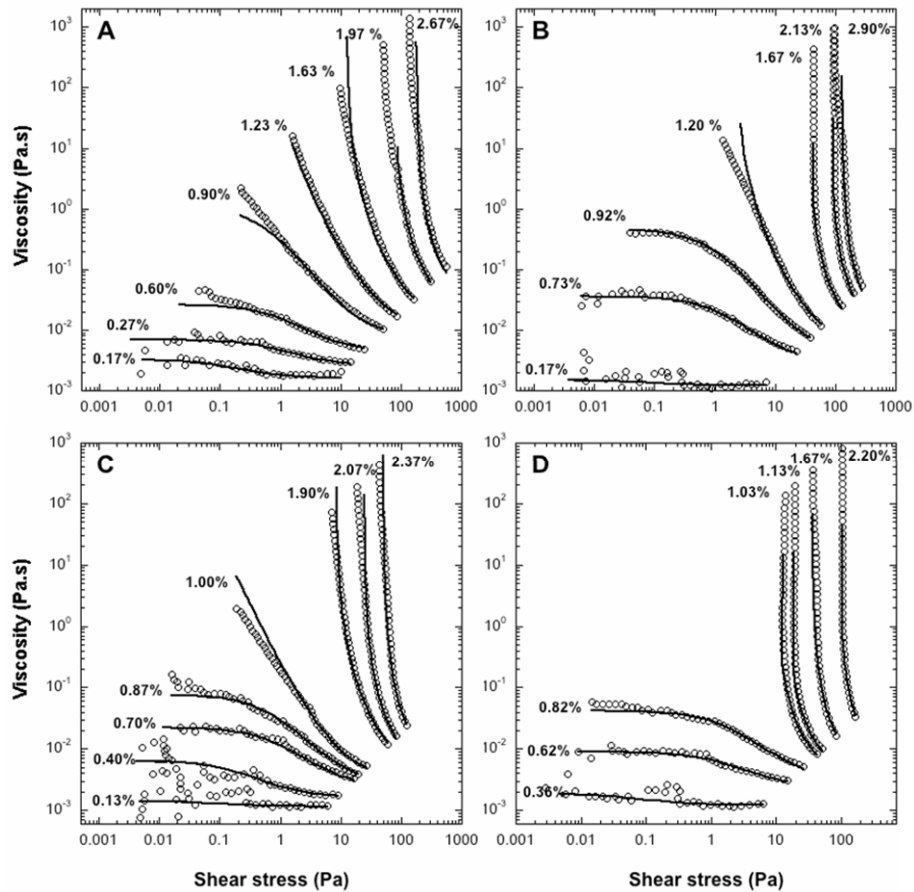
$$\eta_r = \frac{\eta_\infty}{\eta_f} \left( \frac{1 + Pe}{\chi + Pe} \right)^2 \quad \text{with } \chi = \frac{1 - \frac{\alpha \phi_{eff}}{\phi_0^*}}{1 - \frac{\alpha \phi_{eff}}{\phi_\infty^*}} \quad (IV-3)$$

where  $\eta_r$  is the relative viscosity of the suspension,  $\eta_\infty$  its viscosity under infinite shear and  $\eta_f$ , the viscosity of the suspending fluid.  $Pe$  is a hydrodynamic Peclet number that can be evaluated as

$$Pe \approx \frac{\sigma r_{eq}^3}{E} \equiv \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad \text{that compares the hydrodynamic energy } \sigma r_{eq}^3, \sigma \text{ being the shear stress, with}$$

Brownian and interaction energies  $E$ . In such a framework,  $\sigma_c$  is a critical shear stress that is reached when hydrodynamic effects are comparable to the other energies in the system, i.e. Brownian motion and interaction energy. The parameter  $\alpha$  adjusts the value of  $\phi_{eff}$  by taking into account the possible orientation of the particles. It is then equal to 1 before any orientational effects occur in the system and reaches a value of  $r_{eq}/t$  for fully oriented platelets. Finally,  $\phi_0^*$  and  $\phi_\infty^*$  are defined as critical effective volume fractions at rest and under infinite shear [55]. For a suspension exhibiting a yield stress at rest,

$\chi$  becomes negative, and in this case, the yield stress is given by  $\sigma_y = -\chi\sigma_c$ . If the viscosity remains finite at zero shear, then  $\chi = (\eta_\infty/\eta_0)^{1/2} \cdot \eta_0$  being the zero-shear viscosity. Using such a model, the experimental viscosity vs. shear stress curves can be fitted using three parameters  $\eta_\infty$ ,  $\chi$ , and  $\sigma_c$  and in this framework the Sol/Gel transition is considered to occur for the volume fraction value corresponding to the change of sign of  $\chi$ . As an illustration Figure IV-7 presents the results of this approach applied to the four nontronite size fractions at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L.

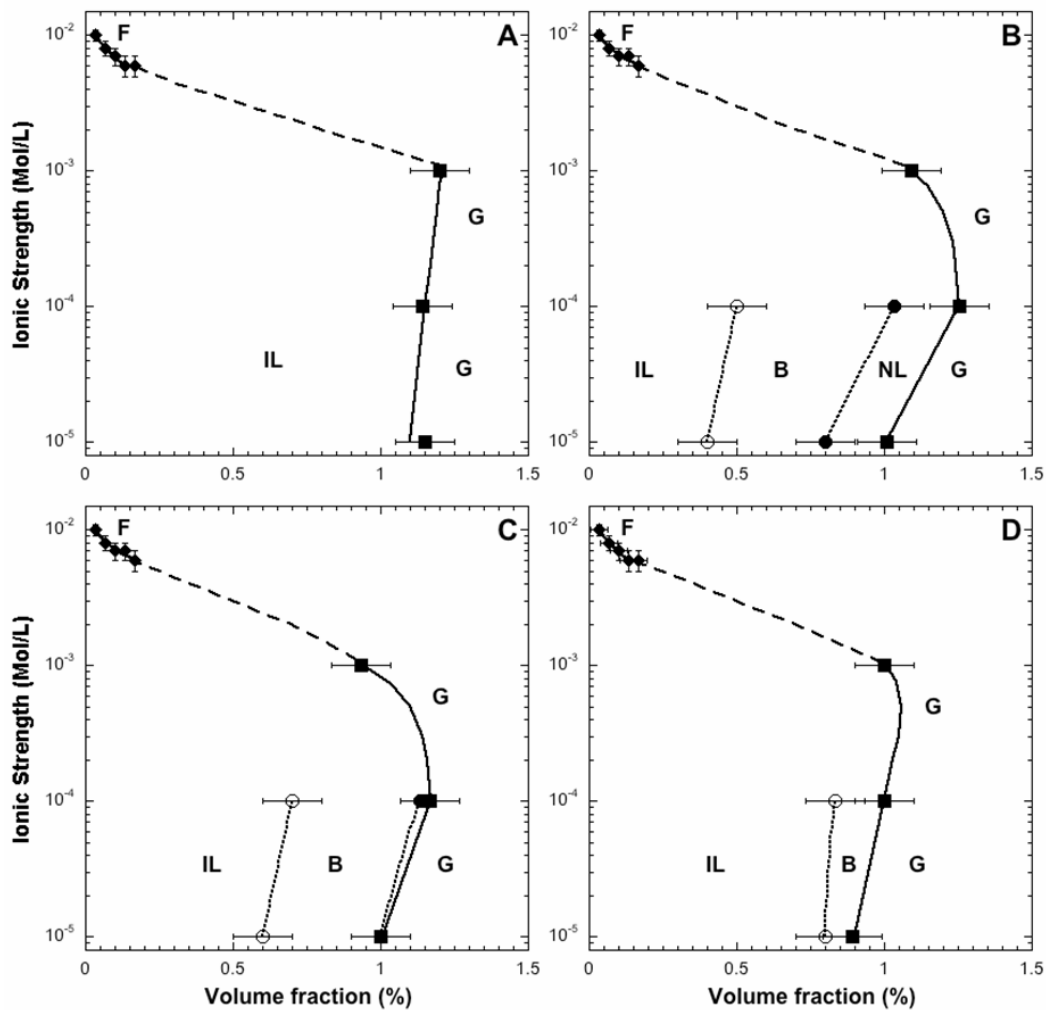


**Figure IV-7.** Experimental (open symbols) and modelled (solid lines) flow curves for an ionic strength of  $10^{-5}$ M/L. A: Size 1. B: Size 2. C: Size 3. D: Size 4.

#### IV.5.4. Phase diagrams.

On the basis of the data obtained from the modelling of the flow curves, the visual observations in polarized light and the light absorption measurements, it is possible to draw the complete phase diagrams for the four size fractions of NAu1 nontronite (Figure IV-8). Various aspects of these phase diagrams must be discussed. (i) the three smallest size fractions clearly exhibit a biphasic region. In the case of the larger size fraction, such a transition might well be present. However, it is hindered by sedimentation phenomena and can therefore not be observed clearly. (ii) with decreasing size, the sol-gel line tends to get closer to the nematic binodal of the biphasic region. This is particularly striking in

the case of the smallest size for which the nematic binodal was never observed and could then be “hidden “ by the Sol/Gel transition. (iii) No I/N phase transition was ever observed for an ionic strength of  $10^{-3}$  M/L. This feature may be linked to the shape of the Sol/Gel transition, which displays a slope change for ionic strengths between  $10^{-4}$  and  $10^{-3}$  M/L. Such slope change was repeatedly observed in the phase diagrams of clay minerals (Laponite, [32-33]; nontronite N<sub>Au2</sub>, [41-43]; montmorillonite, [19,40]) and has been the object of many debates.

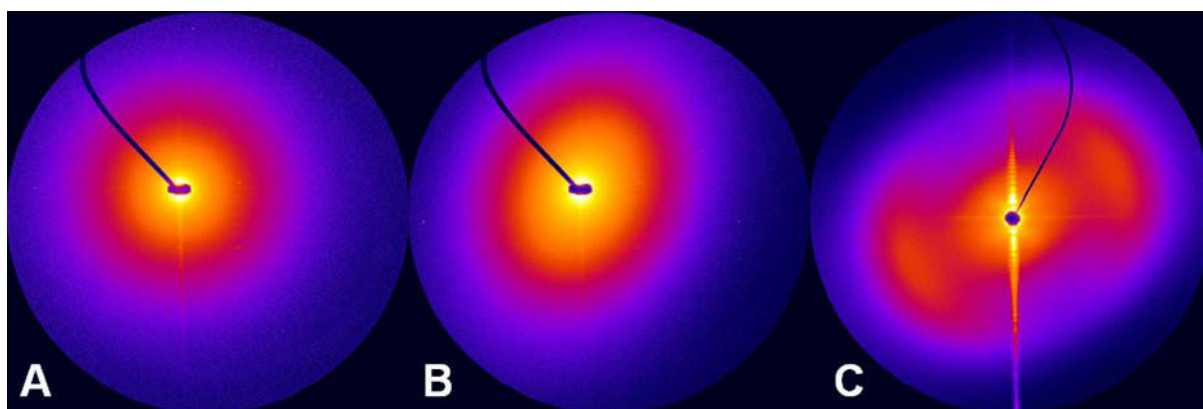


**Figure IV-8.** Phase diagrams obtained for aqueous suspensions of N<sub>Au1</sub> nontronite. A: Size 1. B: Size 2. C: Size 3. D: Size 4. F: Flocs. IL: Isotropic liquid. B: Biphasic. NL Nematic liquid. G: Gel.

In the case of nontronite N<sub>Au2</sub>, the slope change was observed at slightly higher ionic strength and was assigned to the onset of microfloculation processes. Such an interpretation was based on the fact that the Sol/Gel transition line joins the flocculation line at higher ionic strength. In the present case, a similar behaviour is observed suggesting as well the existence of microfloculation processes. The fact that such processes start being effective at slightly lower ionic strength for N<sub>Au1</sub> nontronite compared to N<sub>Au2</sub> nontronite can be tentatively linked to the higher structural charge of the former mineral.

IV.5.5. Structure of the suspensions.

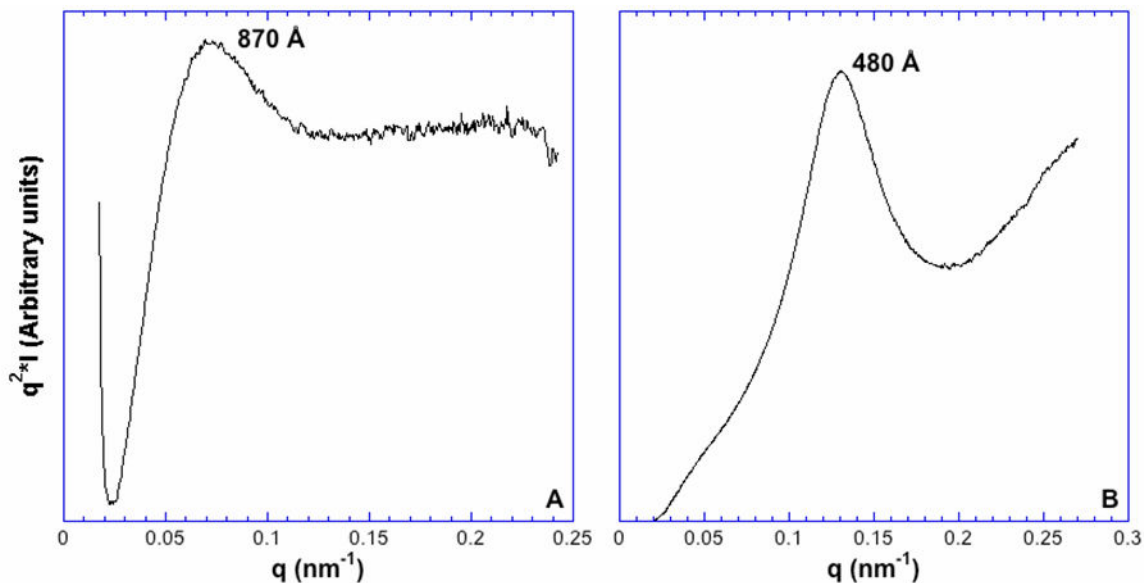
In order to analyze the relationships between the phases and the local structure of the suspensions, aqueous suspensions of size 3 and size 4 nontronites were analyzed by Small Angle X-ray Scattering in the whole phase diagram. As an example of the bidimensional patterns observed in various conditions, Figure IV-9 presents three typical patterns corresponding to the isotropic domain, the beginning of the gel phase and the gel phase. The first two patterns were recorded with samples held in tight cells, whereas the third one was recorded with a gel in a square capillary tube, which explains the presence on the third pattern of a parasitic vertical diffraction line due to specular scattering from the flat faces of the capillary tube.



**Figure IV-9.** Bidimensional SAXS patterns obtained on aqueous suspensions of size 3 or size 4 nontronites. A. Size 4.  $\phi = 0.55\% \cdot 10^{-5}$  M/L. B. Size 3.  $\phi = 1.00\% \cdot 10^{-3}$  M/L. C. Size 4.  $\phi = 1.83\% \cdot 10^{-5}$  M/L.

For low volume fractions, isotropic patterns are obtained. At very low volume fractions (not shown), the scattered intensity decays as  $q^{-2}$ . In the case of the clay suspensions under investigation, such a dependence can be assigned to the form factor of bidimensional scattering objects. A more complete modelling could be carried out using curves in absolute intensity as illustrated for instance in Weber et al [56]. However, such a detailed analysis was not performed in the present study. More advanced simulations of scattering curves reveal that the qualitative conclusion reached in the present article on scattering by single clay platelets at low volume fractions is correct [57]. Still in the isotropic domain of the phase diagrams, for slightly higher volume fractions, the isotropic SAXS patterns display oscillations of the scattered intensity due to short-range positional (i.e. “liquid-like”) order of the clay platelets (Figure IV-10A). The very low angle evolution of  $q^2I$  is likely related to parasitic scattering around the beamstop and can then not be interpreted. For this reason, most of the analysis in the present paper will focus on the position of the maximum of the oscillations in reciprocal space,  $q_{\max}$  that can be related to the average interparticle distance  $D$  by considering in first approximation that  $D$

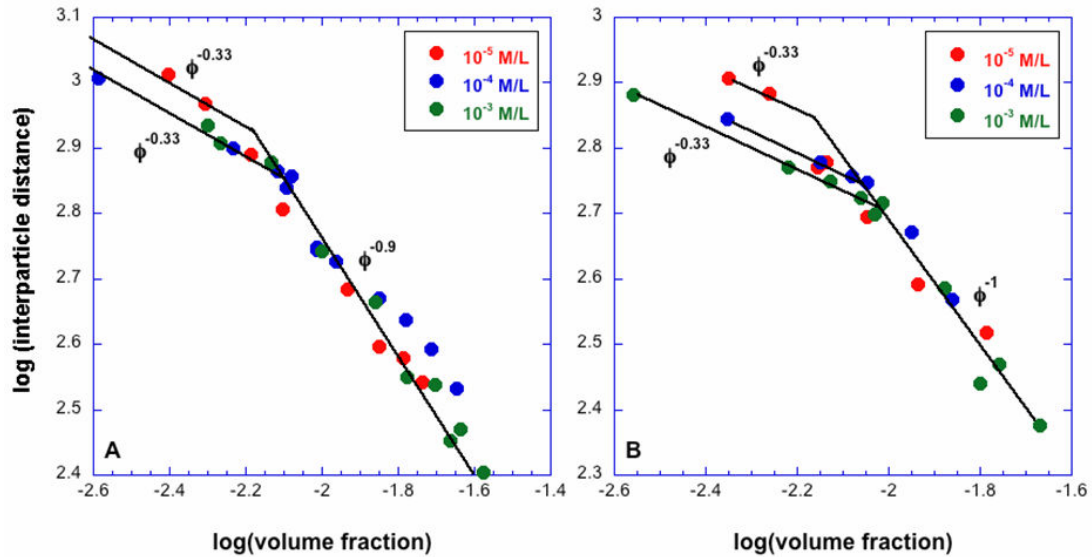
$\approx 2\pi/q_{\max}$ . For higher volume fractions, in the gel phase, the oscillations are located at higher  $q$  values, thus corresponding to shorter interparticle distances (Figure IV-10B).



**Figure IV-10.** Evolution of the product  $q^2 I$  as a function of the wavevector  $q$  for size 3 nontronite at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L. A:  $\phi = 0.7\%$ . B:  $\phi = 1.9\%$ .

On the basis of the analysis of all the scattering patterns obtained for size 3 and size 4 nontronites, it is possible to plot the evolution of interparticle distances as a function of volume fraction (swelling laws) for various ionic strength values (Figure IV-11). For both sizes, the swelling laws display similar features. For high volume fractions, the interparticle distances evolve as the inverse of the volume fraction. Such an evolution was already observed for montmorillonite [34-35], Laponite [34-35,58] and N Au2 nontronite [41-43]. It indicates a local lamellar order of the clay platelets. In this region, using the lamellar swelling law  $d = t/\phi$ , with  $t$  the layer thickness [59], it is possible to obtain the average thickness of the individual objects from the slope of the swelling curves.

The average values obtained are 0.63 and 0.53 nm for size 3 and 4, respectively. Both values are close to the thickness of a single clay sheet (0.654 nm), which shows that the platelets are perfectly exfoliated in suspension. At lower volume fraction, a new swelling regime is observed where the interparticle distances scale as the volume fraction to the power  $-1/3$ . The transition between the two regimes is located close to the sol-gel and nematic transition lines. A similar evolution was observed for montmorillonite and laponite [34-35], as well as for N Au2 nontronite [41-43].



**Figure IV-11.** Swelling laws obtained for aqueous NAu1 suspensions. A: Size 3. B: Size 4.

#### IV.5.6. Isotropic/Nematic phase transition

As far as the I/N phase transition is concerned, it is particularly interesting to compare the values obtained for the different size fractions with theoretical calculations and numerical simulations. These studies have shown that, for the I/N transition of infinitely thin platelets, the densities of the coexisting phases can be expressed as [29,60]:

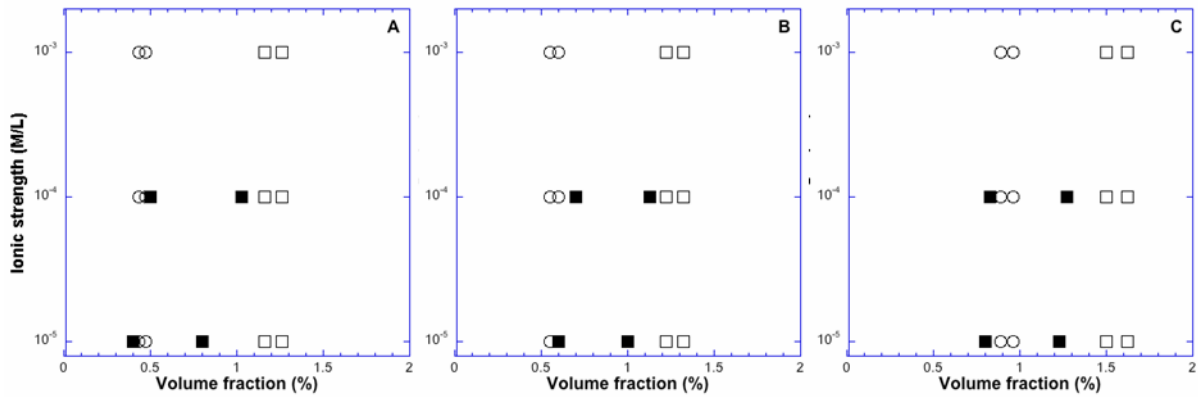
$$n_I L^3 \approx 3.7 \qquad n_N L^3 \approx 4.0 \qquad (IV-4)$$

where  $n_I$  and  $n_N$  are the number densities of platelets in the isotropic and nematic phases, respectively and  $L$  the particle diameter. In principle, such a treatment is restricted to uncharged platelets whereas swelling clay minerals are charged. Density-functional theory-based theoretical treatments have been developed [61] for platelets with much lower aspect ratios (20) than the particles considered in the present article. They lead to phase diagrams close to those displayed in Figure IV-8. Still, for comparison purposes, it is relevant in the present case in a first approximation to use analytical expressions (IV-4). Due to the lath-shape of nontronites, assigning a value of  $L$  to the particles may be difficult. For this reason, Figure IV-12 presents, for the smallest nontronite size fractions, a comparison between the experimental values and the theoretical positions of the biphasic regions, assuming  $L$  to be either half the sum of the length and width or the diameter of the disk with the same

surface area as the particles  $\left( L = 2\sqrt{\frac{a*b}{\pi}} \right)$ . In all cases, the agreement between experiment and

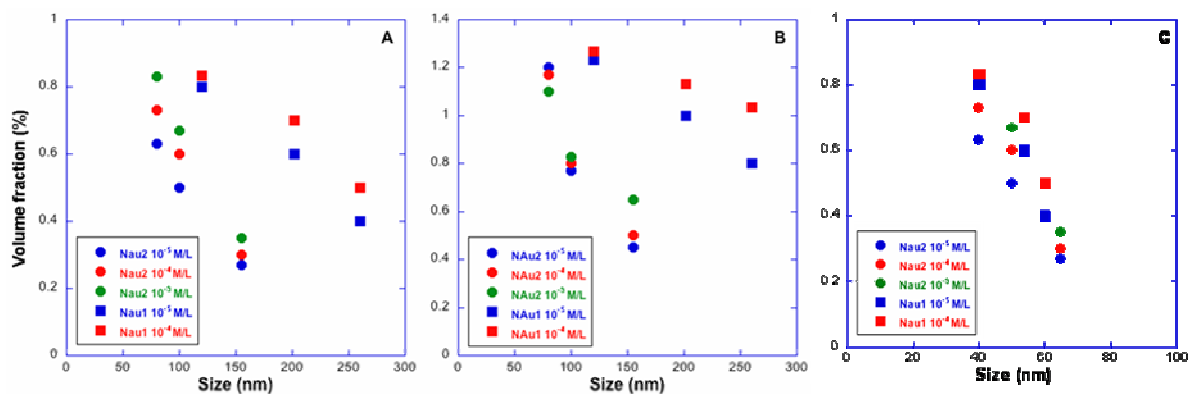
theory is satisfactory. However, the experimental width of the biphasic region is significantly higher than predicted, which can be directly linked to polydispersity effects [27]. The experimental values of the I/N transition are located between the two limits corresponding to the two diameters of the

particles considered. As polydispersity is also known to shift the position of the binodals towards lower volume fractions [27,62], the case where the equivalent diameter of the particle is considered as that of the disk with the same surface area as the particles may be more appropriate to describe the behaviour of the system and will therefore be used in all the following sections.



**Figure IV-12.** Comparison between theoretical and experimental values of the biphasic binodal for N Au1 suspensions. Filled symbols: Experimental. Open symbols: Theory. Circles: assuming the equivalent diameter of the particles to be equal to the half sum of length and width. Squares: assuming the equivalent diameter of the particles to be that of the disk of same surface area. A: Size 2. B: Size 3. C: Size 4.

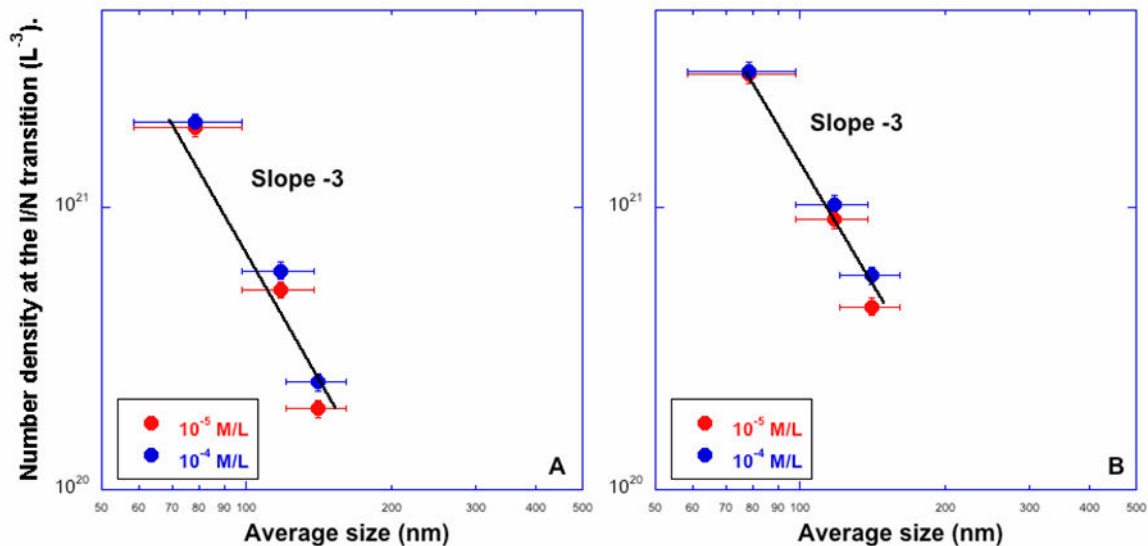
Finally, the experimental values display a slight ionic strength dependence (already observed for N au2 nontronite), which shows that electrostatics also affects the I/N transition, a feature that cannot be taken into account using the simplified theoretical approach presented here. Figure IV-13 presents the evolution with size of the isotropic (Figure IV-13A) and nematic (Figure IV-13B) binodals for both N Au 1 and N Au2 nontronites.



**Figure IV-13.** Evolution with average size of the isotropic (A) and nematic (B) binodal for N Au1 (squares) and N Au2 (circles) nontronites. (C) Evolution of the isotropic bimodal with the width of N Au1 (squares) and N Au2 (circles) nontronites.



For both clay minerals, the volume fractions corresponding to the beginning and end of the biphasic regime decrease with increasing particle size, which is indicative of a true I/N transition. The transitions appear to be significantly shifted towards higher volume fractions for sample N Au1. As the I/N transition is linked to excluded volume effects mainly, such a feature must be linked somehow to the choice of the size parameter. Indeed, when plotting for both samples the evolution as a function of the width of the laths (Figure IV-13C), both nontronites exhibit similar behaviour. It then appears that the lath-character of the nontronites must be considered for a full modelling of their phase behaviour. Still, if one plots the evolution with size of the number density (determined by dividing the volume fraction by the average volume of one particle) at the isotropic (Figure IV-14A) and nematic (Figure IV-14B) binodal corresponding to the transition, a power law with exponent  $-3$  is observed, which confirms that the I/N transition involves individual nontronite platelets.

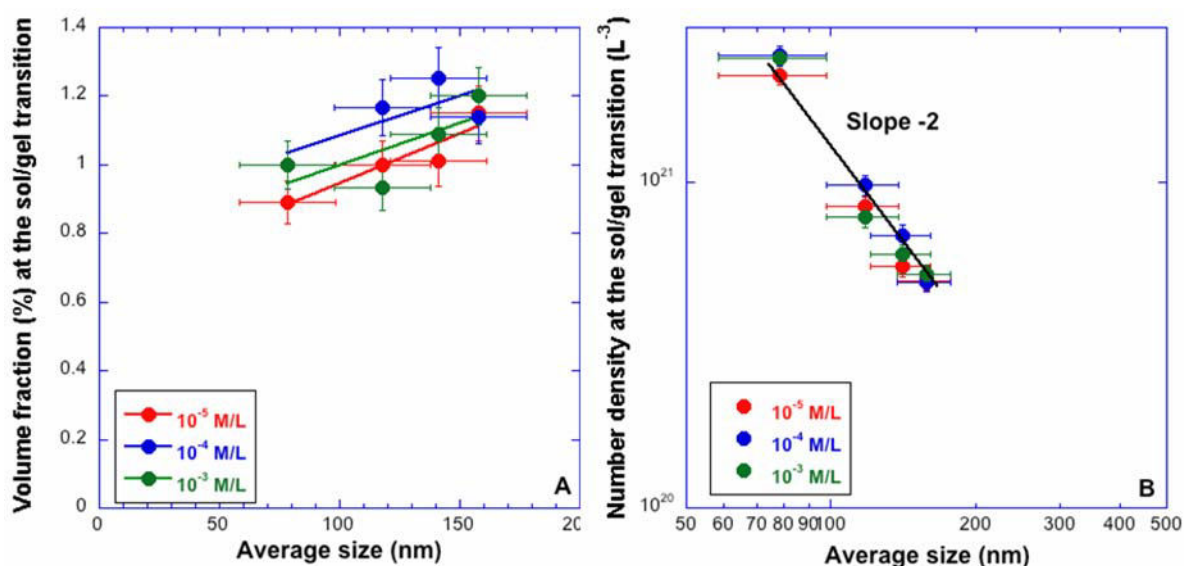


**Figure IV-14.** Evolution with average size of the isotropic (A) and nematic (B) binodal of the I/N transition plotted as number density vs average size.

#### IV.5.7. Sol/Gel transition and gel rheology.

Just like the I/N transition, it is interesting to analyze the size dependence of the Sol/Gel transition. As already shown [40,43], the size dependence of the volume fraction corresponding to the Sol/Gel transition (Figure IV-15A) is generally not trivial. In the present case, a roughly linear dependence on size can be deduced as in the case of size-selected Wyoming montmorillonite [40]. In the case of N Au2 nontronite [43], the dependence exhibited a reverse trend towards the very small sizes that is not observed in the present case. This is likely due to the fact that the smallest size of N Au1 nontronite remains significantly larger than that of N Au2 nontronite. Nevertheless, the trend obtained suggests that, when concentrated, suspensions of the smaller particles should gel earlier than those of larger ones. This conclusion was reached for all the clay samples we have analyzed. Still, the

use of such a representation (Figure IV-15A) does not provide any clue about the nature of the Sol/Gel transition. It is then more relevant, as already shown [43], to plot the number density at the sol/gel transition as a function of size (Figure IV-15B). In that case, the number density at the sol/gel transition decreases with increasing size. The data display a power  $-2$  dependence, which suggests that the objects at the origin of the Sol/Gel transition are not individual objects. This behaviour is clearly distinct from that of the I/N transition where a clear power  $-3$  dependence on size was observed.



**Figure IV-15.** Evolution with average size of the volume fraction (A) and number density (B) of the sol/gel transition plotted vs average size

As for other clay minerals, this confirms that the Sol/Gel transition is not fully understood yet. We now analyze the rheological properties of the gels. Figure IV-16 presents the evolution of the yield stress as a function of a reduced effective volume fraction that is defined as the effective volume fraction minus the critical effective volume fraction, corresponding to the sol-gel transition. To compare all sizes together, the yield stress was multiplied by the volume of the particles, and divided by  $kT$ , which yields an adimensional number. For all samples and all ionic strengths, the data gather on a single master curve showing that the normalized yield stress varies as the reduced effective volume fraction to the power 1.8. As shown in numerous publications [37,63-65] and recently rationalized [66] the exponent of such relationship is close to 3.4 in the case of phase transitions of attractive colloidal systems (glass transition, gelation or aggregation). The significantly lower value observed in the present study together with the independence on ionic strength suggests that the behaviour of swelling clay minerals is not controlled by attractive interactions between particles. Applying a similar treatment on the elastic modulus  $G'$  (Figure IV-17) reveals similar trends, i.e. the curves for all sizes and ionic strengths all reduce to a single master curve. The power law describing this curve exhibits an exponent of  $-2$ . Values between  $-2$  and  $-2.5$  have been consistently found for

various swelling clays such as laponite [33], Wyoming montmorillonite [40] or N Au2 nontronite [43]. It then appears that such behaviour is rather typical of swelling clay minerals and could then be used for predicting the elastic response of clay gels.

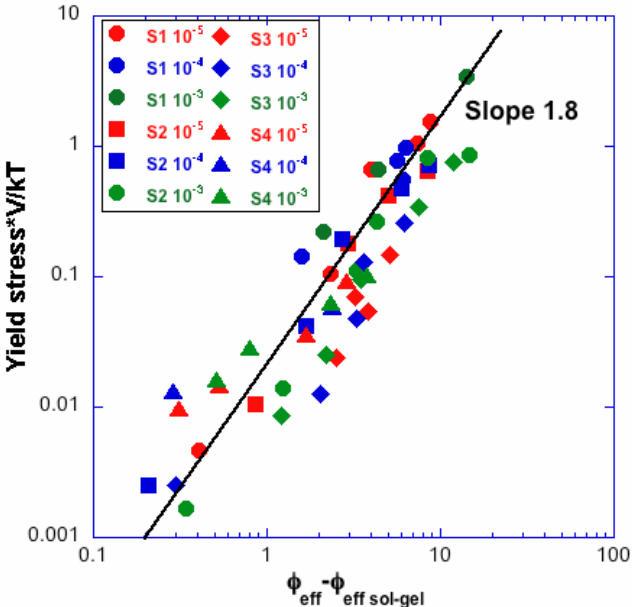


Figure IV-16. Evolution of the normalized yield stress of N Au1 nontronite suspensions as a function of the reduced effective volume fraction.

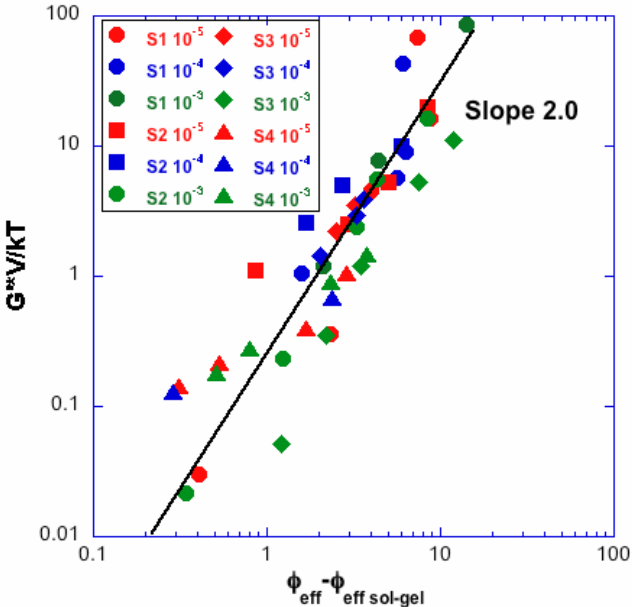


Figure IV-17. Evolution of the normalized elastic modulus of N Au1 nontronite suspensions as a function of the reduced effective volume fraction.

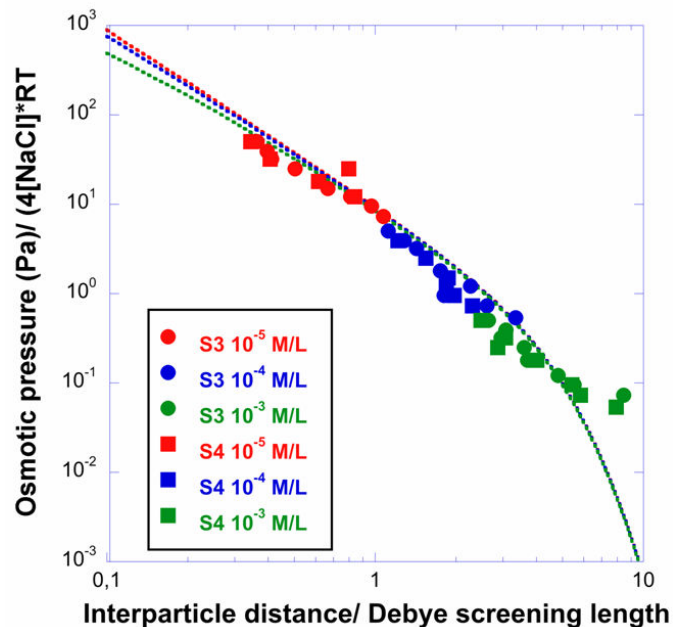
IV.5.8. Ionic repulsions

The evolution of interparticle distances as a function of volume fraction provides crucial information about the structure of the suspensions. Indeed, because all samples were obtained by osmotic stress, it is then possible to clearly assess the role of ionic repulsions by calculating the osmotic pressure (assuming infinite parallel charged plates) and comparing the values thus obtained with the experimental ones. Figure IV-18 presents the evolution of the reduced osmotic pressure  $\Pi^*$  where

$$\Pi^* = \frac{\Pi_{osm}}{4c_b RT},$$

and  $c_b$  is the bulk ionic concentration, with the ratio of the interparticle distance

divided by the Debye screening length. It appears that whatever the size and ionic strength, all the experimental points gather on a single master curve, which shows that ionic repulsions are dominant in the system.



**Figure IV-18.** Evolution of the reduced osmotic pressure as a function of interparticle distance for N Au-1 nontronite suspensions. The dotted lines correspond to the osmotic pressure calculated from the Poisson-Boltzmann theory applied to charged infinite parallel plates using the nominal charge of nontronite i.e.  $-0.17 \text{ C/m}^2$ . Red:  $10^{-5} \text{ M/L}$ , Blue  $10^{-4} \text{ M/L}$ , Green  $10^{-3} \text{ M/L}$ .

The agreement between calculated and experimental values reveals that the system can be considered as purely repulsive in the whole ionic strength range considered. However, the experimental data points are located at lower osmotic pressure than the curves derived from the application of the Poisson-Boltzmann theory. This confirms that the effective charge of swelling clay minerals in suspensions is significantly lower than the structural one, as already shown by experiments and simulation work [42-43,67-69].

IV.5.9. Excluded volume effects.

In the case of anisotropic colloidal particles, such as clay minerals, the excluded volume contribution to the suspensions organization depends on the particles orientational order, which varies according to the region of the phase diagram. In the isotropic region at low volume fraction (Figure IV-8), the particles are randomly oriented whereas in the high volume fractions regions of the phase diagrams preferential cooperative orientation of the particles occurs. The separation between these two domains corresponds to a critical effective volume fraction  $\phi_{eff}^*$ , whose position is higher than that corresponding to the free rotation hindrance (isotropic-nematic transition) given by the random packing fraction of the spheres encompassing the particles (at  $\phi_{eff} = 0.64$  for monodisperse spheres). Below 0.64, the particles are free to rotate and the average interparticular distance is then given by

$$\frac{\bar{D}}{2r_{eq}} = \left( \frac{\phi_{eff}^*}{\phi_{eff}} \right)^{1/3} \text{ where } \bar{D} \text{ is the average interparticular distance and } r_{eq} \text{ the average particle radius.}$$

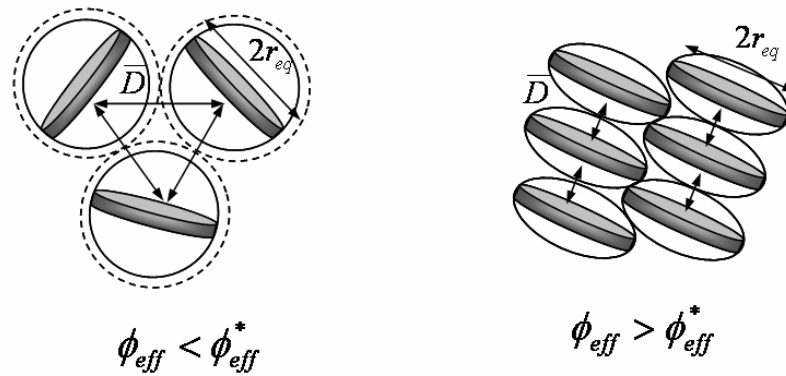
When the volume fraction increases, the spheres encompassed by the rotating particles are significantly interpenetrated (Figure IV-19). The geometrical configuration of the particles can then be seen as a packing of oblate ellipsoids with a diameter  $2 r_{eq}$  and a thickness that depends on the space left between the particles, i.e. the average interparticular distance  $\bar{D}$ . In the representation of Figure IV-19, only one domain where particles are oriented is represented but it does not imply that the whole sample is a nematic single domain. For high enough volume fractions, the oblate ellipsoid thickness

can be estimated as the interparticle distance, leading to  $\frac{\bar{D}}{2r_{eq}} = \left( \frac{\phi_{eff}^*}{\phi_{eff}} \right)$ . These two different

interparticle distances limits for low and high volume fractions can be linked by an harmonic average :

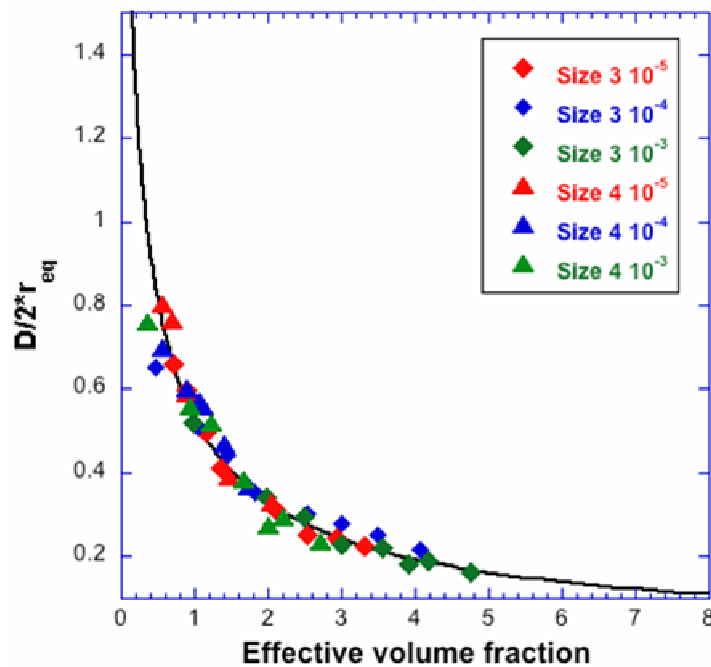
$$\frac{2r_{eq}}{\bar{D}} = \left( \frac{\phi_{eff}}{\phi_{eff}^*} \right)^{1/3} + \left( \frac{\phi_{eff}}{\phi_{eff}^*} \right) \quad (IV-5)$$

which recovers both asymptotic limits.



**Figure IV-19.** Schematic representation of the effective critical volume fraction. The size and thickness of the particles are not to scale.

The evolution with  $\phi_{eff}$  of the ratio of the interparticle distances divided by the equivalent diameter of the nontronite particles is plotted in Figure IV-20 for size 3 and size 4 nontronites. The solid line corresponds to equation (IV-5] with a  $\phi_{eff}^*$  value of 1.1 (in contrast with the actual volume fraction, the effective volume fraction can be larger than 1). Most features of the data are remarkably well reproduced, which shows that excluded volume effects play a dominant role in the spatial organization of nontronite suspensions with a limited ionic strength dependence.

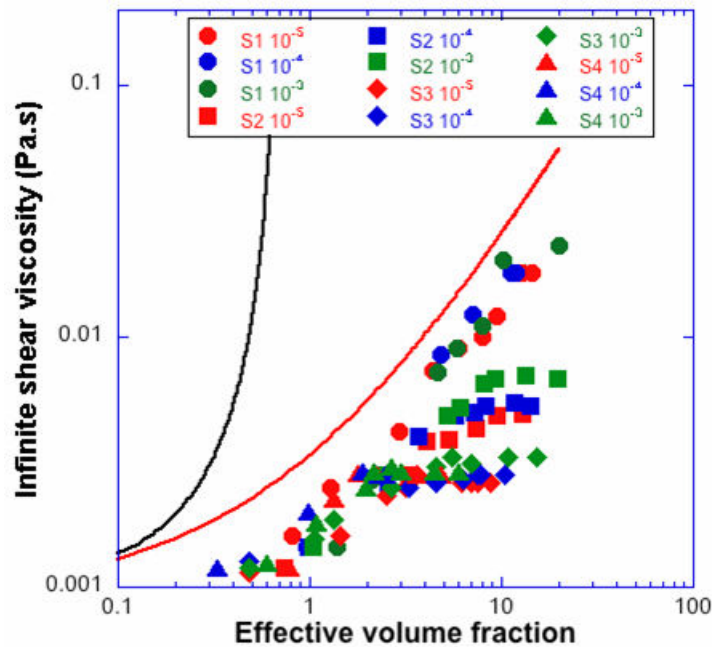


**Figure IV-20.** Evolution of the ratio interparticle distance/equivalent diameter as a function of effective volume fraction.

A similar conclusion was reached in the case of N Au2 nontronite [43]. However, in that case a value of  $\phi_{eff}$  of 1.0 was observed. The difference might be linked to the strong in-plane anisotropy of N Au1 nontronite which complicates the definition of an equivalent radius.

#### IV.5.10. High shear properties

The rheological modelling used to interpret the flow curves yields the value of the infinite shear viscosity, i.e., the value of the viscosity when hydrodynamic effects dominate all the other interactions in the system. In the case of anisotropic particles, the evolution of the infinite shear viscosity also provides information about the orientation of the particles under high shear, as already shown for other clay minerals such as Wyoming montmorillonite [54] or N Au2 nontronite [43].



**Figure IV-21.** Evolution of the infinite shear viscosity as a function of effective volume fraction for the four nontronite size fractions. The solid black line corresponds to the hard sphere limit and the solid red one to ellipsoids (see text).

Figure IV-21 presents the evolution of the infinite shear viscosity as a function of effective volume fraction for the four nontronite size fractions. At low volume fractions, all the curves gather onto a single master curve, thus revealing the importance of excluded volume effects in this region of effective volume fraction. At higher effective volume fraction, all the curves display a pseudo-plateau the position of which depends on size and ionic strength (to a lesser extent). For the larger particles (S1), the size of the pseudo-plateau is reduced but the data still display a clear trend towards a constant infinite shear viscosity. In the range of effective volume fractions corresponding to the plateau, the viscosity depends only marginally on the concentration of nontronite platelets. The fact that

orientation plays a major role in the evolution of the infinite shear viscosity with effective volume fraction is obvious when one compares the experimental data for nontronite with the evolution for

hard spheres (thick black line in Figure IV-21) according to the equation  $\eta_\infty = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi^*}\right)^{-2}$  where  $\phi^*$

is the random close packing fraction taken as 0.71 [70]. It clearly appears that all the experimental data points lie significantly below the prediction of the hard sphere model, which illustrates the role of alignment, even for the lowest volume fractions investigated. In the range of high volume fractions, it then appears more relevant to compare the infinite shear viscosity with that calculated for ellipsoids

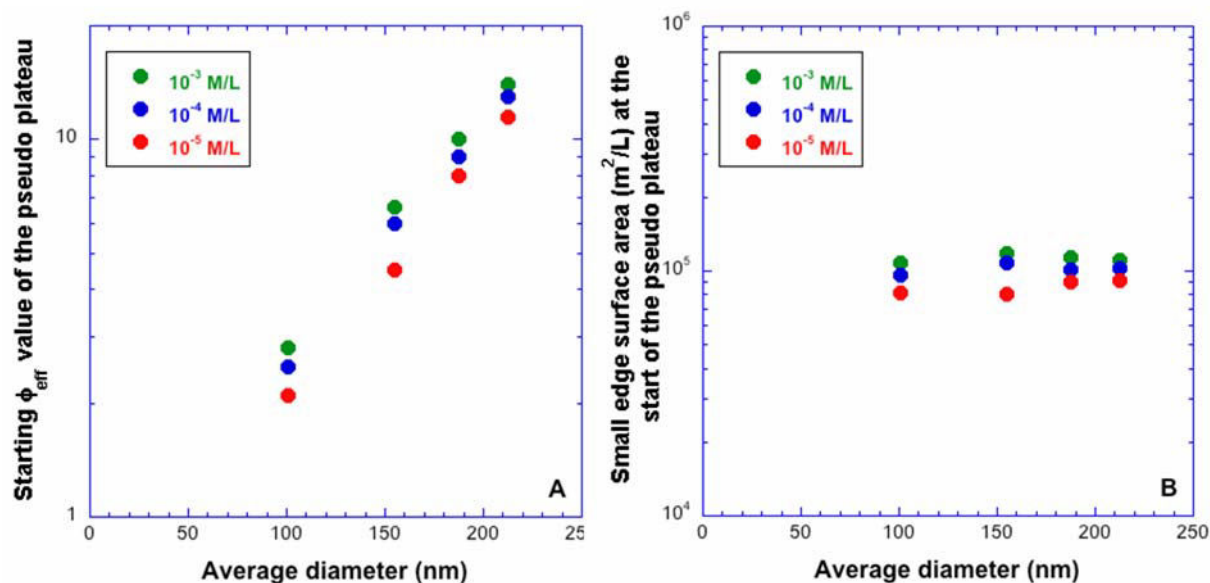
oriented along the flow rather than for spheres (Figure IV-19). In that case as  $\frac{\eta_s}{\eta_f} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-2}$ , when

$\phi$  is replaced by its value for ellipsoids, we obtain:

$$\frac{\eta_s}{\eta_f} = \left(1 - \frac{\phi_{ellipsoids}}{\phi^*}\right)^{-2} = \left(1 - \frac{\phi_{eff} \frac{\bar{D}}{2r_{eq}}}{\phi^*}\right)^{-2} \cong \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\left(\frac{\phi_{eff}}{\phi^*}\right) + \left(\frac{\phi_{eff}}{\phi^*}\right)^{1/3}}\right)^{-2} \quad [IV-6]$$

The curve displayed in Figure IV-21 (thick red line) was calculated using a  $\phi_{eff}^*$  value of 1.1 in eq (IV-6) (Figure IV-20), which provides a reasonable description of the general shape of the curves. It must be emphasized that this approach only takes into account hydrodynamic interactions (including multiple ones) and can only be applied because the system is purely repulsive. In addition, it must be pointed out that no adjustable parameters were used to derive the curve in Figure IV-21. Deviations from the ellipsoidal envelope appear at values of the effective volume fraction that depend on particle size. The smaller particles deviate at much lower values of the infinite shear viscosity than the larger ones. This suggests that the smaller particles are more easily aligned along the flow, a rather counterintuitive result.





**Figure IV-22.** Evolution with the average particle diameter of A: the value of  $\phi_{eff}$  at the onset of the pseudo-plateau of the infinite shear viscosity curves. B: the amount of edge surface area in the flow at the onset of the pseudo-plateau of the infinite shear viscosity curves

This is however confirmed in Figure IV-22A that displays the evolution with average size of the value of  $\phi_{eff}$  corresponding to the beginning of the pseudo-plateau, which reveals that the smaller the size, the smaller the value of  $\phi_{eff}$  at which the particles are aligned in the flow. Considering the lath-shape of N Au-1 platelets, one could foresee that, under very high shear, the laths should orient with their long axis parallel to the flow direction. To test such an assumption, it then appears relevant to use the data of Figure IV-22A, and the information gathered on the morphology of the particles (Table 1) to plot the total surface area  $b \cdot t \cdot N$  where  $N$  is the number density at the beginning of the plateau vs average diameter (Figure IV-22B). Using such a representation, for a given ionic strength, a constant value is obtained for all size fractions, which shows that a “perfect” statistical orientation of the particles in the flow occurs for a given value of edge surface area that slightly depends on ionic strength. Understanding the ionic strength dependence is complicated as various phenomena influence it in opposite ways. For example, it could be tempting to renormalize the surface area obtained by a function of the ionic strength such as the Debye length. However, due to the presence of electroviscous effects whose intensity also depends on ionic strength [43,71], such a procedure is not directly applicable.

## IV.6. Conclusion and perspectives.

The results obtained about the phase behaviour of aqueous suspensions of NAu1 nontronite clearly show that these particles can be considered as true mineral liquid crystals. They indeed exhibit a thermodynamic first order Isotropic/Nematic phase transition that occurs at a volume fraction lower than that of the Sol/Gel transition and that can be well described in a first approach on the basis of Onsager's formalism, although such a treatment is in principle applicable only to uncharged platelets [72]. NAu1 nontronite is then the third natural clay mineral after NAu2 nontronite and beidellite [47] that exhibits a clear liquid-crystalline behaviour. As far as the I/N transition is concerned, in the case of nontronites, the lath-character of the particles cannot be neglected but a full understanding of the details of the phenomena controlling the transition is still lacking at present.

In the gel phase, a local liquid-like lamellar order is observed by Small Angle X-ray Scattering measurements, which shows that the "house of cards" model is not appropriate to understand the gel structure in swelling clay materials at low ionic strength. Furthermore, osmotic pressure measurements show that the system can be well described using a simple Poisson-Boltzmann treatment based on the repulsion between charged infinite parallel planes. In addition, the mechanical properties of the gel can be efficiently renormalized using the volume of the particles. However, the exact thermodynamical status of the sol/gel transition remains partially unclear. Indeed, its dependence on particle size could suggest that it may involve association of objects, i.e. stacks of platelets stabilized by ionic repulsions, rather than individual platelets. The comparison between NAu1 and NAu2 nontronite in terms of Sol/Gel transition exhibits the same trend as that observed for the I/N transition, i.e. the transitions are shifted towards higher volume fractions for the former mineral. We also have shown that the swelling laws and rheological behaviour can be well rationalized on the basis of excluded volume effects using an effective volume fraction based on the geometrical properties of the particles. It would certainly be fruitful to extend this approach to other size-selected swelling clay minerals. One remaining issue concerning the phase behaviour of swelling clay minerals is to understand why in swelling clay minerals with octahedral charge location (at least those studied so far), the Isotropic/Nematic transition is "missed" and somehow masked by the sol-gel transition whereas the situation is reverse for swelling clay minerals with tetrahedral charge location (beidellite and nontronites). This must be somehow linked to the morphology of the electrostatic potential around the clay particles, an aspect that clearly deserves further theoretical and simulation efforts.

**Acknowledgements:** Support of beamtime at HasyLab by the European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science") Contract RII3-CT-2004-506008 is gratefully acknowledged. We would like to thank Stefan Roth for his help during the SAXS experiments on beamline BW4. The help of Jaafar Ghanbaja in

obtaining the TEM pictures is gratefully acknowledged. This study was financially supported by the French ANR (Agence Nationale de la Recherche, “programme blanc” ANISO).

## IV.7. References

1. **Freundlich H.** On Thixotropy *Kolloid Zeitschrift*, **1928**, *46*, 289-307.
2. **Robertson R.H.S.** Mineral Use Guide. *Cleaver-Hume Press*, London, **1960**, 44p.
3. **Harvey, C.C., Lagaly, G.** Chapter 10.1 In *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F., Theng, B.G. and Lagaly, G. eds Elsevier, **2006**, 1224p..
4. **Broughton, G., Squires, L.** The Gelation of Bentonite Suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, **1936**, *40*, 1041-1053.
5. **Van Olphen, H.** Rheological phenomena of clay soils in relation with the charge of the micelles *Discussions Faraday Society*, **1951**, *11*, 82-95.
6. **Hauser, E.A., Reed, C.E.** Studies in Thixotropy. II. The Thixotropic Behavior and Structure of Bentonite. *Journal of Physical Chemistry*, **1937**, *41*, 911-934.
7. **Hauser, E.A.** Colloidal Chemistry of Clays *Chemical Reviews*, **1945**, *40*, 287-319.
8. **Norrish, K.** The swelling of montmorillonite *Discussions Faraday Society*, **1954**, *18*, 120-133.
9. **Van Olphen, H.** Internal mutual flocculation in clay suspensions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1964**, *19*, 313-322.
10. **Khandal, R.K., Tadros, Th. F.** Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1988**, *125*, 122-128.
11. **Miano, F., Rabaioli, M.R.** Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A*, **1994**, *84*, 229-237.
12. **Weiss, A., Frank, R.** Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen *Naturforschung*, **1961**, *16b*, 141-142.
13. **Callaghan, I. C., Ottewill, R.** Interparticle Forces in Montmorillonite Gels *Faraday Discussions Chemical Society*, **1974**, *57*, 110-118.

14. **Rand, B., Pekenc, E., Goodwin, J.W., Smith, R.W.** Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **1980**, *76*, 225-235.
15. **Ramsay, J.D.F.** Colloidal properties of hectorite clay dispersions. Part 1. Rheology *Journal of Colloid and Interface Science*, **1986**, *109*, 441-447.
16. **Vali, H., Bachmann, L.** Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1988**, *126*, 278-291.
17. **Brandenburg, U., Lagaly, G.** Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, **1988**, *3*, 263-279.
18. **Lagaly, G.** Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, **1989**, *4*, 105-123.
19. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, **2000**, *16*, 201-227.
20. **Ten Brinke, A.J.W., Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C.** Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1145-1162.
21. **Jönsson, B., Labbez, C., Cabane, B.** Interaction of nanometric clay platelets. *Langmuir*, **2008**, *24*, 11406-11413.
22. **Onsager, L.** The effects of shape on the interaction of colloidal particles *Annals of New York Academy of Sciences*, **1949**, *51*, 627-659.
23. **Davidson, P.& Gabriel, J-C, P.** Mineral liquid crystals *Current Opinions in Colloid and Interface Science*, **2005**, *9*, 377-383.
24. **Fraden, S., Maret, G., Caspar, D.L.D., Meyer, R.B.** (1989) Isotropic-nematic phase transition and angular correlations in isotropic suspensions of tobacco mosaic virus *Physical Review Letters* *63*, 2068-2071.
25. **Levitz, P., Zinsmeister, M., Davidson, P., Constantin, D., Poncelet, O.** (2008) Brownian dynamics over a rigid stran : heavily tailed relocation statistics in a simple geometry. *Physical review E*, *78*, 030102(R)

26. **Donkai, N., Hoshino, H., Kajiwara, K., Miyamoto, T.** Lyotropic mesophase of imogolite. III: Observation of liquid crystal structure by scanning electron and novel polarized optical microscopy. *Die Makromolekulare Chemie*, **1993**, *194*, 559-580.
27. **Van der Kooij, F. M., Lekkerkerker, H. N. W.** Formation of Nematic Liquid Crystals in Suspensions of Hard Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1998**, *102*, 7829-7832.
28. **Van der Kooij, F. M., Kassapidou, E., Lekkerkerker, H. N. W.** Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles *Nature*, **2000**, *406*, 868-871.
29. **Van der Kooij, F.M., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **2001**, *105*, 1696-1700.
30. **Van der Beek, D.& Lekkerkerker, H. N. W.** Liquid crystal phases of charged colloidal platelets. *Langmuir*, **2004**, *20*, 8582-8586.
31. **Langmuir, I.** the Role of Attractive and Repulsive Forces on the Formation of Tactoids, Thixotropic Gels, Protein Crystals and Coacervates. *Journal of Chemical Physics*, **1938** *6*, 873-896.
32. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950.
33. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723.
34. **Ramsay, J.D.F., Lindner, P.** Small angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Cos. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 4207-4214.
35. **Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., Bunce, J.** Swelling and dispersion of smectite clay colloids : Determiantion of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *J. Chem. Cos. Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 3919-3926.
36. **Levitz, P., Lécolier, E., Mourchid A., Delville, A., Lyonnard, S.** Liquid-solid transition of laponite suspensions at very low ionic strength: Long range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhysics Letters*, **2000**, *45*, 52-57.

37. **Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Piau, J-M., Cabane, B., Lindner, P.** Dissociation of thixotropic clay gels. *Physical Review E*, **2002**, *66*, Art n°021401
38. **Mongondry, P., Tassin, J.F., Nicolai, T.** Revised state diagram of Laponite dispersions *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, *283*, 397-405.
39. **Gabriel, J.C.P., Sanchez, C., Davidson, P.** Observation of nematic liquid –crystal textures. in aqueous gels of smectite clays. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1996**, *100*, 11139-11143.
40. **Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougel, J., Levitz, P.** Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837.
41. **Michot, L.J.: Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proceedings National Academy of Sciences of the USA*, **2006**, *103*, 16101-16104.
42. **Michot, L.J.: Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139.
43. **Michot, L.J.: Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson.** Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Gel structure and mechanical properties *Langmuir*, **2009**, *25*, 127-139
44. **De Azevedo, E.N., Engelsberg, M., Fossum, J.O., de Souza, R.E.** Anisotropic water diffusion in nematic self-assemblies of clay nanoplatelets suspended in water *Langmuir*, **2007**, *23*, 5100-5105.
45. **Hemmen, H., Ringdal, N.I., De Azevedo, E.N., Engelsberg, M., Hansen, E.L, Meheust, Y., Fossum, J.O., Knudsen, K.D.** The Isotropic-Nematic Interface in Suspensions of Na-Fluorohectorite Synthetic Clay *Langmuir*, **2009**, *25*, 12507-12515.
46. **Ringdal, N.I., Fonseca, D.M., Hansen, E.L., Hemmen, H., Fossum, J.O.** Nematic textures in colloidal dispersions of Na-fluorohectorite synthetic clay *Physical Review E*, **2010**, *81*, 041702.
47. **Paineau, E. , Antonova, K. , Baravian, C. , Bihannic, I. , Davidson, P. , Dozov, I. , Impérator-Clerc M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F., Michot, L.J.** Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, *113*, 15858-15869.

48. **Gates, W.P., Slade, P.G., Manceau, A., Lanson, B.** Site occupancies by iron in nontronites. *Clays and Clay Minerals*, **2002**, *50*, 223-239.
49. **Bonnet-Gonnet, C.** Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de Latex. *Thèse Doct., Univeristé de Paris VI*, **1993**, 243 p
50. **Lécolier, E.** Suspensions aqueuses de particules colloïdales anisotropes et chargées : structure et dynamique. *Thèse Doct., Univeristé d'Orléans*, **1998**, 148 p.
51. **Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Robert, J-L.** Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge *American Mineralogist*, **2005**, *90*, 166-172.
52. **Cadène.A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J.** Study of individual Na- montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, *285*, 719-730.
53. **Bickmore, B.R., Bosbach, D., Hochella Jr, M.F., Charlet, L., Rufe, E.** In situ atomic force microscopy of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structure and dissolution mechanisms *American Mineralogist*, **2001**, *86*, 411-423.
54. **Baravian, C., Vantelon, D., Thomas, F.** Rheological Determination of Interaction Potential Energy for Aqueous Clay Suspensions *Langmuir*, **2003**, *19*, 8109-8114.
55. **Quemada, D., Berli, C.** Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modelling *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, *98*, 51-85.
56. **Weber, C.H.M., Chiche, A., Krausch, G., Rosenfeldt, S., Ballauff, M., Harnau, L., Göttker-Schnetmann, I., Tong, Q., Mecking, S.** Single lamella nanoparticles of polyethylene. *Nanoletters*, **2007**, *7*, 2024-2029.
57. **Bihannic, I., Baravian, C., Duval, J.F.L., Paineau, E., Meneau, F., Levitz, P., de Silva, J., Davidson, P., Michot, L.J.** Orientational order of colloidal disk-shaped particles under shear-flow conditions : a RHEO-SAXS study Submitted to *J. Phys Chem. B*, **2010**, *114*, 16347-16355.
58. **Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Meireles, M., Lelièvre, V., Lindner, P., Cabane, B.** Osmotic Compression and Expansion of Highly Ordered Clay Dispersions *Langmuir*, **2006**, *22*, 4065-4075.
59. **Gabriel, J.C.P., Camerel, F., Lemaire, B.J., Desvaux, H., Davidson, P., Batail, P.** Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, **2001**, *413*, 504-508.

60. **Bates, M.A. & Frenkel, D.** Nematic-isotropic transition in polydisperse systems of infinitely thin platelets. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6553-6559.
61. **Bier, M., Harnau, L., Dietrich, S.** Free isotropic-nematic interfaces in fluids of charged platelike colloids. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 114906.
62. **Vroege G.J. & Lekkerkerker, H.N.W.** Theory of the Isotropic Nematic Phase-Separation for a Solution of Bidisperse Rodlike Particles. *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, 3601-3605.
63. **Michaels, A.S., Bolger, J.C.** The plastic flow behaviour of flocculated Kaolin suspensions *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1962**, *1*, 153-162.
64. **Tadros, Th.F.** Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions *Advances in Colloid and Interface Science*, **1996**, *68*, 97-200.
65. **Saint-Michel, F., Pignon, F., Magnin, A.** Fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, *267*, 314-319.
66. **Trappe, V., Prasad, V., Cipelletti, L., Segré, P.N., Weitz, D.A.** Jamming phase diagram for attractive particles *Nature*, **2001**, *411*, 772-775.
67. **Meyer, S., Levitz, P., Delville, A.** Influence of the Relative Orientation of Two Charged Anisotropic Colloidal Platelets on Their Electrostatic Coupling: A (N,V,T) Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10684-10690.
68. **Trizac, E., Bocquet, L., Agra, R., Weiss, J-J., Aubouy, M.** Effective interactions and phase behaviour for a model clay suspension in an electrolyte. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2002**, *14*, 9339-9350.
69. **Durand-Vidal, S., Turq, P., Marang, L., Pagnoux, C, Rosenholm, J.B.** Determination of the effective charge of different nanocolloids at high ionic strength using conductivity and acoustophoresis *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, **2005**, *267*, 117-121.
70. **Russell, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R.** *Colloidal dispersions*. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge UK, **1991**.
71. **Adachi, Y., Nakaishi, K., Tamaki, M.** Viscosity of a Dilute Suspension of Sodium Montmorillonite in a Electrostatically Stable Condition. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, *198*, 100-105.



72. **Harnau, L.** Structure and thermodynamics of platelet dispersions. *Molecular Physics*, **2008**, *106*, 1975-2000

# **PARTIE 2**

## **STRUCTURE & RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES DISCOÏDALES**



## Partie 2 : Structure & rhéologie des suspensions de particules discoïdales

Dans la première partie de cette thèse, nous avons mis en évidence la formation de phases cristal-liquides lyotropes de type nématique avant la formation du gel dans des suspensions de beidellite et de nontronite. Bien qu'aucune séparation de phase n'ait été observée pour les montmorillonites, toutes ces smectites forment, en suspension, des gels à partir d'une certaine concentration critique. Actuellement, la structure et les propriétés mécaniques de ces gels restent partiellement incomprises. En effet, de nombreuses théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de formation des gels, leur propriétés thermodynamiques ainsi que la nature des interactions entre les particules en se basant sur des techniques de diffusion (lumière, neutrons, rayons X), des mesures rhéologiques ou des expériences en résonance magnétique nucléaire (RMN).

L'objectif de cette partie est de clarifier la nature des interactions électrostatiques et de caractériser les propriétés viscoélastiques de ces suspensions pour de basses forces ioniques. Afin de tenir compte des effets de localisation de la charge, nous nous consacrerons exclusivement à l'étude de particules discoïdales, i.e. beidellite (SBId-1) & montmorillonites (SAz-1, SWy-2, Milos) sous leur forme sodique.

Cette deuxième partie de thèse se compose donc de deux chapitres, le premier concernant l'étude structurale effectuée par diffusion des rayons X aux petits angles et le deuxième présentant la caractérisation rhéologique de ces suspensions. Ces deux chapitres correspondent à deux publications soumises au journal *Langmuir*, intitulées respectivement :

- « Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatics interactions »
- « Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization »



# **CHAPITRE V**

## **STRUCTURE ET INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES**



## V. Structure et interactions électrostatiques

### V.1. Introduction

Nous avons vu dans la partie précédente que les suspensions de smectites formaient des gels pour des fractions volumiques autour du pourcent. Depuis les premières études consacrées aux gels de montmorillonite [4-5,32], la structure des gels est débattue entre plusieurs théories, présentées dans le premier chapitre de cette thèse, i.e. le modèle attractif ou « château de cartes » et le modèle répulsif.

Au début de cette thèse, plusieurs expériences avaient déjà été réalisées sur des suspensions de smectite contrôlées en taille, notamment la montmorillonite SWy-2 [31] et la nontronite NAu-2 [72]. Dans les deux cas, les résultats obtenus réfutaient l'idée d'une structure de type château de carte dans ces suspensions. Pour confirmer définitivement ces résultats, nous avons préparé une large gamme de suspensions variant en concentration, en force ionique et en taille, pour des smectites de morphologies similaires mais ayant des localisations de charge structurale différentes.

Dans un premier temps, les différentes suspensions ont été analysées par diffusion des rayons X aux petits angles pour déterminer les lois de gonflements (cf. chapitre III-3-4). En combinant les épaisseurs moyennes ainsi obtenues (tableau V-5) avec les données morphologiques déduites des mesures de particules au MET (tableau V-4), nous avons démontrés que ces lois pouvaient être modélisées en utilisant une approche simple, basée uniquement sur des contraintes géométriques [72,86].

#### V.1.1. Approche géométrique effective

En suspension, les particules de smectites sont soumises au mouvement brownien du fait de leurs tailles nanométriques. Ainsi, pour chaque fraction volumique en particules  $\phi$ , il est possible de définir une fraction volumique sphérique  $\phi_{sph}$ , représentant le volume piégé par les particules en rotation  $V_{sph}$  (figure V-1A) telle que :

$$\phi_{sph} = \frac{V_{sph}}{V_{particule}} \phi \quad (\text{V-1})$$

où  $V_{particule}$  représente le volume de la particule. Pour des disques, l'équation (V-1) devient :

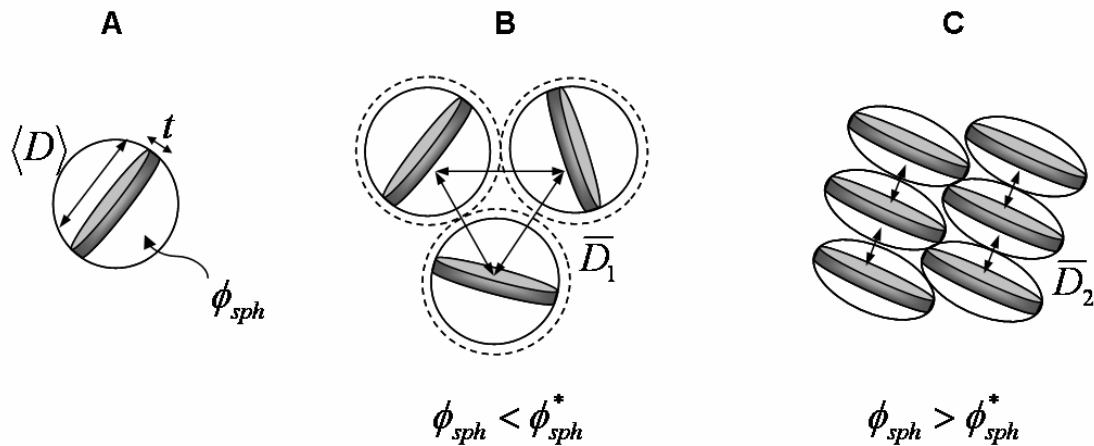
$$\phi_{sph} = \frac{\frac{\pi}{6} \langle D \rangle^3}{\frac{\pi}{4} \langle D \rangle^2 t} \phi = \frac{2}{3} \frac{\langle D \rangle}{t} \phi \quad (\text{V-2})$$



où  $\langle D \rangle$  et  $t$  correspondent, respectivement au diamètre moyen et à l'épaisseur moyenne des disques de smectites. D'après les lois de gonflements, deux domaines distincts peuvent être considérés en fonction de la fraction volumique :

- pour des fractions volumiques faibles : gonflement tridimensionnel en  $\phi^{1/3}$
- pour des fractions volumiques élevées : gonflement lamellaire en  $\phi^{-1}$

La séparation entre ces deux domaines correspond à une fraction volumique critique  $\phi_{sph}^*$  correspondant à  $\phi_{sph}^* \cong 0.74$  pour un empilement maximal de sphères dans une configuration cubique-face-centrée (cfc). Naturellement, la fraction volumique sphérique d'empilement compact aléatoire est nettement inférieure ( $\phi_{sph}^* \cong 0.64$  dans le cas de sphères monodisperses).



**Figure V-1.** Représentation schématique de l'encombrement en fonction de la fraction volumique sphérique  $\phi_{sph}$ .  $\phi_{sph}^*$  correspond à la fraction volumique sphérique critique et vaut 1 (voir texte).  $\langle D \rangle$  et  $t$  représentent respectivement le diamètre moyen et l'épaisseur moyenne des disques de smectites tandis que  $\bar{D}_1$  et  $\bar{D}_2$  correspondent aux distances interparticulaires moyennes, respectivement dans la phase diluée et dans la phase concentrée.

Ainsi pour des valeurs de  $\phi_{sph} \ll \phi_{sph}^*$  (figure V-1B), les particules sont libres de tourner et la distance interparticulaire moyenne  $\bar{D}_1$  équivaut à :

$$\frac{\bar{D}_1}{\langle D \rangle} = \left( \frac{\phi_{sph}^*}{\phi_{sph}} \right)^{1/3} \quad (V-3)$$

Pour des valeurs de  $\phi_{sph}$  de l'ordre de grandeur de  $\phi_{sph}^*$ , les sphères décrites par les particules s'interpénètrent. De ce fait, nous considérons simplement qu'au-delà de  $\phi_{sph}^*$ , les sphères englobant les particules sont déformées progressivement formant, à terme, un empilement compact d'ellipsoïdes oblates (dans le cas de particules discoïdales) (figure V-1C). Ces ellipsoïdes « virtuels » construits autour des particules correspondent physiquement au volume libre moyen disponible par particule. Pour une fraction volumique donnée, ce volume virtuel va donc croître jusqu'à ce qu'il occupe tout l'espace disponible conduisant à une fraction volumique en particules égale à 1. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser une valeur de  $\phi_{sph}^* = 1$ . Dans le cas où  $\phi_{sph}$  est très supérieure à  $\phi_{sph}^*$ , l'épaisseur de ces ellipsoïdes oblates est équivalent à la distance interparticulaire  $\bar{D}_2$  entre les particules telle que :

$$\frac{\bar{D}_2}{\langle D \rangle} = \left( \frac{\phi_{sph}^*}{\phi_{sph}} \right) \quad (V-4)$$

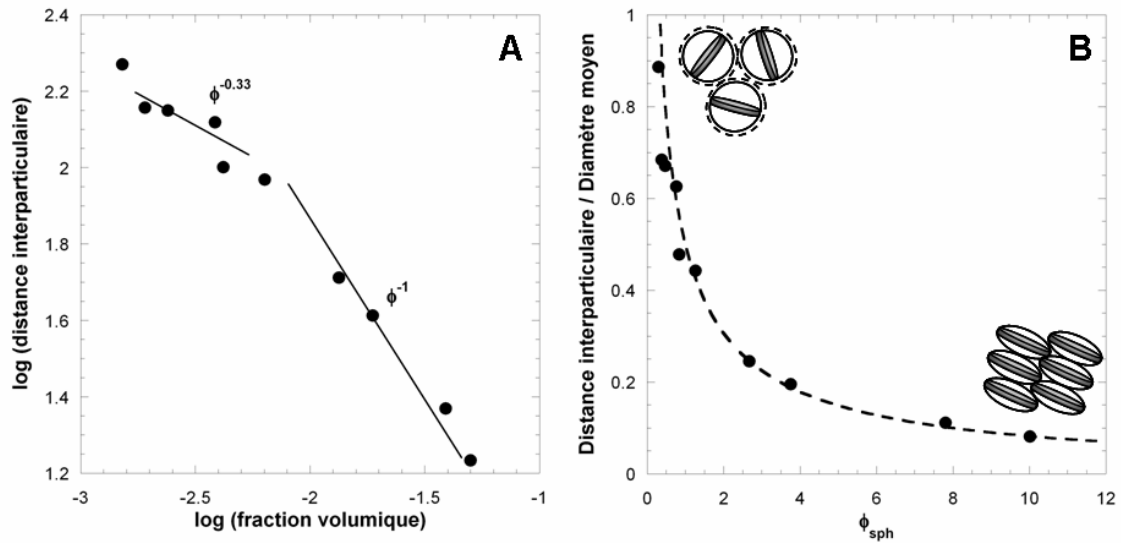
La solution la plus simple pour une description continue des distances interparticulaires moyennes entre ces deux régimes est de faire une moyenne harmonique entre ces deux limites telle que :

$$\frac{1}{\bar{D}_{th}} = \frac{1}{\bar{D}_1} + \frac{1}{\bar{D}_2} \quad (V-5)$$

En combinant les équations (V-3) et (V-4), l'équation (V-5) s'écrit :

$$\frac{\bar{D}_{th}}{\langle D \rangle} = \frac{1}{\left( \frac{\phi_{sph}}{\phi_{sph}^*} \right)^{1/3} + \left( \frac{\phi_{sph}}{\phi_{sph}^*} \right)} \quad (V-6)$$

A titre d'exemple, la figure V-2 présente la comparaison entre les distances mesurées et les distances calculées par l'équation (V-6) pour des suspensions de taille 3 de beidellite à une force ionique de  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>.



**Figure V-2.** (A) Loi de gonflement et (B) approche géométrique effective pour des suspensions de beidellite (taille 3, force ionique :  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$ ). La courbe pointillée correspond à l'équation (V-6) avec  $\langle D \rangle = 209$  nm,  $t = 0.7$  nm et  $\phi_{sph}^* = 1$ .

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que chaque loi de gonflement peut être modélisée selon cette approche géométrique.

D'autre part, connaissant la distance interparticulaire moyenne ainsi que la pression osmotique pour chaque échantillon, nous avons pu calculé la pression osmotique théorique en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann.

### V.1.2. Equation de Poisson-Boltzmann (PB)

Les smectites étant des colloïdes chargés, nous avons pu calculer, dans le chapitre II, leurs charges structurales à partir des valeurs de CEC ou de charge interfoliaire, la deuxième méthode privilégiant exclusivement les charges basales. Les valeurs obtenues par cette seconde méthode sont aux alentours de  $-0.11$  C.m $^{-2}$ . Or Michot et al [72] ont démontré que, pour cette limite de charges élevées, l'équation de Poisson-Boltzmann (PB) pouvait être résolue de façon analytique dans une solution d'électrolyte à 1/1 dans le cas de deux plans infinis et parallèles et pour des distances interparticulaires supérieures à 0.6 nm.

Dans ce cas, la relation entre la distance interparticulaire  $\bar{D}$  et la pression osmotique  $\Pi$  s'écrit :

$$\frac{\bar{D}}{2\kappa^{-1}} = \sqrt{\frac{1}{1+\Pi^*}} K\left(\frac{1}{1+\Pi^*}\right) \text{ avec } \Pi^* = \frac{\Pi}{4[\text{NaCl}]RT} \quad (\text{V-7})$$

avec  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye ( $\kappa^{-1} \cong 0.304 / ([\text{NaCl}]^{1/2})$ ),  $[\text{NaCl}]$  la concentration en sel,  $\Pi^*$  la pression osmotique réduite et  $K$  l'intégrale elliptique complète du premier ordre [72]. En parallèle, les solutions exactes de l'équation PB pour différentes forces ioniques ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>) ont été obtenues par résolution numérique.

Les valeurs obtenues, comparées aux données expérimentales, ont permis de confirmer la prédominance des interactions électrostatiques répulsives pour des forces ioniques inférieures ou égales à  $10^{-3}$  M.L<sup>-1</sup>. D'autre part, nous avons pu observer que le potentiel électrostatique était très dépendant de la localisation de la charge au sein des feuillettes de smectite.

Suspectant une influence sur l'ordre local des plaquettes, nous avons analysé en détail les facteurs de structure obtenus dans la phase concentrée en les modélisant par l'approche effective de Percus-Yevick basée sur l'ajustement de la fraction volume effective de Percus-Yevick  $\phi^{PY}$  et le calcul des co-volumes exclus. En effet, Baravian et al [86] ont démontré par cette méthode qu'il était possible de reproduire les facteurs de structure uniquement à partir de l'ajustement de  $\phi^{PY}$ , le diamètre de la sphère équivalente de Percus-Yevick  $\langle D \rangle^{PY}$  étant le diamètre de l'ellipsoïde oblate construit autour de l'objet. En d'autres termes,  $\langle D \rangle^{PY}$  équivaut à la distance moyenne entre les particules  $\bar{D}$ . La contribution interparticulaire au facteur de structure peut être obtenue en calculant le co-volume exclus occupé par les ellipsoïdes effectifs  $\langle \phi \rangle^{CS}$ . Cette approche sera décrite en détail au paragraphe V-6 de ce chapitre. Finalement, en comparant  $\langle \phi \rangle^{CS}$  à  $\phi^{PY}$  en fonction de la fraction volumique sphérique  $\phi_{sph}$ , il est possible d'obtenir des informations sur l'ordre local des particules. Il apparaît que plus les forces de répulsions sont importantes, meilleure est l'orientation des plaquettes d'argiles en suspension, ce qui est le cas de la beidellite par rapport aux montmorillonites pour des diamètres moyens équivalents. Ces résultats sont en accord avec les mesures de pression osmotique, mettant en évidence l'influence de la localisation de la charge, mais ne permettent pas d'expliquer définitivement les différences entre montmorillonites.

## V.2. Abstract

In this paper, we present a general overview of the organization of colloidal charged clay particles in aqueous suspension by studying different natural samples with different structural charges and charge locations. Small-angle X-ray scattering experiments (SAXS) are first used to derive swelling laws that demonstrate almost perfect exfoliation of clay sheets in suspension. Using a simple approach based on geometrical constraints, we show that these swelling laws can be fully modelled, on the basis of morphological parameters only. The validity of this approach was further extended to other clay data from literature, in particular synthetic Laponite. For all the investigated samples, experimental osmotic pressures can be properly described by a Poisson-Boltzmann approach for ionic strength up to  $10^{-3}$  M/L, which reveals that these systems are dominated by repulsive electrostatic interactions. However, detailed analysis of the Poisson-Boltzmann treatment shows differences in the repulsive potential strength that are not directly linked to the structural charge of the minerals, but rather to the charge location in the structure, tetrahedrally charged clays (beidellite, nontronites) undergoing stronger electrostatic repulsions than octahedrally charged samples (montmorillonites, laponite). Only minerals subject to the strongest electrostatic repulsions present a true isotropic to nematic phase transition in their phase diagrams.

The influence of ionic repulsions on the local order of clay platelets was then analyzed through a detailed investigation of the structure factors of the various clay samples. It appears that stronger electrostatic repulsions improve the liquid-like positional local order.

## V.3. Introduction

Swelling clays are ubiquitous minerals on the Earth's surface and subsurface and are largely used for industrial (drilling fluids, anti-settling agents, ointments, cosmetics, ...) [1-2] and health applications [3]. These high aspect ratio (20-1000) layered aluminosilicate compounds are typically formed from two tetrahedral layers (Si, Al, Fe) encompassing an octahedral one (Al, Mg, Fe). Isomorphic substitutions often occur in both layers inducing a negative charge deficit compensated by exchangeable cations located in the interlayer space. Most specific clay properties, i.e. swelling, thixotropy, viscoelasticity, are linked to the valence and hydration properties of interlayer cations as well as to structural charge localization in the clay layer. The colloidal properties of swelling clay aqueous suspensions have been intensively studied for more than a century since Freundlich first discovered their gelling behavior at low volume fraction [4]. Shortly after, Langmuir reported a phase separation of suspensions of white California bentonite [5] identified retrospectively as hectorite [6]. While phase separations, due to liquid-crystalline ordering, have been evidenced in various other mineral systems, e.g. oxides ( $V_2O_5$  [7-8],  $K_4Nb_6O_{17}$  [9-10],  $TiO_2$  [11]), hydroxides ( $Al(OH)_3$  [12-15],  $NiOH$  [16-17]) oxyhydroxides ( $AlOOH$  [18-20],  $\alpha$ - $FeOOH$  [21-22]), layered double hydroxides

(Mg/Al LDH [23-24]) and phosphates ( $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  [25]), apart from Langmuir's work and until 2006 [26], studies on colloidal dispersions of natural or synthetic clay platelets have not allowed the observation of such a phase separation, that appeared to be pre-empted by the sol-gel transition [27-31].

The structure of the gel and the mechanisms responsible for gelation have been debated since the 1930's with two conflicting views: (i) The so-called "house of cards" model, based on electrostatic attraction between the edges and faces of the platelets, leading to a tridimensional network [32-35] and (ii) the stabilization of the gel structure by a repulsion between the interacting electrical double layers of the platelets [36-39]. Making use of both models, Abend and Lagaly proposed a general phase diagram for sodium montmorillonites [40] showing a repulsive gel at low ionic strength ( $< 10^{-3}$  M/L) and high volume fraction and involving, at higher ionic strength, attractive interactions whatever the clay concentration. In the last decade, light, X-ray and neutron scattering techniques performed on synthetic Laponite, confirmed this general picture [41-49] but favored the formation of a *repulsive* "Wigner" colloidal glass at low ionic strength [50-58]. In the case of natural clay suspensions, experimental measurements [31,59-64] and simulation works [65-69] have pointed out the relevance of *repulsive* interactions in clay suspensions due to double-layer electrostatic forces.

Surprisingly, the effect of charge location on the phase behavior of clay suspensions has been little investigated although it was shown that interactions between tetrahedrally substituted clay platelets differ significantly from those between octahedrally substituted particles [70]. This was confirmed by recent work that we carried out on size-selected suspensions of *natural* nontronite clays with a tetrahedral charge substitution, where we could evidence a clear isotropic to nematic phase transition at a volume fraction lower than the sol-gel transition [26,71-72]. In contrast with the usual isotropic phase, the clay sheets, in the nematic phase, tend to align parallel to each other and therefore have long-range orientational order, which makes the nematic phase anisotropic and therefore birefringent. A nontronite with a higher structural charge displays similar behavior [73]. Finally, we also recently reported a first-order isotropic/nematic transition in suspensions of natural disk-shaped beidellite, another tetrahedrally substituted clay closely related in shape to montmorillonites [74].

It then appears that charge location could be a key feature in the phase behavior of swelling clay minerals because the isotropic/nematic transition is masked by the gelation process for all octahedrally substituted clay minerals studied so far. In order to better understand these differences, the present paper reports a detailed SAXS investigation of the structure of various size-selected clay platelet suspensions with different charge locations, at various ionic strengths. By collating the data thus obtained with osmotic pressure measurements, we then analyze in some depth the influence of both electrostatic interactions and excluded volume effects for various clay minerals including laponite.

## V.4. Materials and methods

### V.4.1. Sample preparation

Four reference natural swelling clay minerals from the Montmorillonite group [75] were chosen for this study. One beidellite (SBId-1, Idaho) and two montmorillonites (SAz-1, Arizona; SWy-2, Wyoming) were purchased from the Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society (Purdue University, USA). The last montmorillonite from Milos, Greece was kindly provided by Iko Erbslöh (Germany). As all these samples are natural clays, isomorphous substitutions occur both in the tetrahedral (Si → Al, Fe) and octahedral layers (Al → Mg) [76]. In the case of beidellite, the charge is mainly located in the tetrahedra whereas montmorillonites are mainly octahedrally charged. The chemical formulae of these four samples, deduced from chemical analyses [74,77] are summarized in table V-1.

**Table V-1:** Chemical formulae of the studied clay samples

Clay	Origin	Composition
SBId-1	Idaho	$(\text{Si}_{7.27}\text{Al}_{0.73})(\text{Al}_{3.77}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$
SAz-1	Arizona	$(\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Al}_{2.75}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.07})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.11}$
SWy-2	Wyoming	$(\text{Si}_{7.74}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mg}_{0.48})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.77}$
Milos	Greece	$(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})(\text{Al}_3\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mg}_{0.54})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.79}$

Prior to use, natural clay samples were purified from accessory minerals such as quartz, feldspar and oxyhydroxides and sodium-exchanged. A size fractionation procedure was then applied by successive centrifugations and four size fractions were obtained, referenced in the following study as S1 to S4, except for beidellite which has only three size fractions. (Indeed, for beidellite, the residual supernatant obtained after the last centrifugation was almost devoid of clay particles). For each size, the mineralogical purity was checked by X-ray diffraction and infrared spectrometry while the cationic exchange capacity (CEC) was determined by exchange with cobalthexamine [78] (Table V-2). The CEC for the smallest Wyoming size fraction could not be determined due to the small concentration in particles in the residual suspension.

**Table V-2.** CEC values (meq/100g) determined by the cobalthexamine exchange procedure [78].

Size	SBId-1	SWy-2	SAz-1	Milos
S1	64.2	96.4	123.8	98.9
S2	83.3	96.6	124.8	97.4
S3	94.3	96.4	122.5	96.3
S4		n.d.	124.6	126.4

The value obtained for size 1 beidellite is somewhat low. This is due to the presence in this size fraction of small amounts of kaolinite (around 10 %) after the purification process as revealed by X-ray powder diffractograms. If one excludes this latter value, it appears that the CEC values are fairly constant whatever the size fraction, except for the smallest size fraction of Milos montmorillonite. Then, taking into account the unit cell dimensions of the basal surface ( $0.45 \text{ nm}^2$ ), the structural charge can be calculated using the amount of compensating cations or the value of CEC. Table V-3 summarizes the values obtained by both methods. Typical charges evolve between  $-0.1$  and  $-0.2 \text{ C.m}^{-2}$ . The charge density calculated from the CEC is still higher than those determined from the chemical formulae. Indeed, this method takes into account the charges induced by isomorphic substitutions as well as those resulting from broken bonds of the particles edges.

**Table V-3.** Comparison of the structural charges ( $\text{C.m}^{-2}$ ) obtained from the chemical formula ( $\sigma_{\text{cation}}$ ) and from the CEC values ( $\sigma_{\text{CEC}}$ ) for beidellite and montmorillonites.

Size	SBId-1	SWy-2	SAz-1	Milos
$\sigma_{\text{cation}}$	-0.119	-0.137	-0.198	-0.141
$\sigma_{\text{CEC}}$ S1	-0.114	-0.172	-0.220	-0.176
$\sigma_{\text{CEC}}$ S2	-0.148	-0.172	-0.222	-0.173
$\sigma_{\text{CEC}}$ S3	-0.168	-0.172	-0.218	-0.171
$\sigma_{\text{CEC}}$ S4		nd	-0.222	-0.225

The morphological parameters of each size fraction were determined by transmission electron microscopy (TEM) using a CM12 Philips microscope operating at 80 kV. A drop of a dilute clay suspension ( $\approx 20 \text{ mg/L}$ ) was deposited and air-dried on a carbon-coated copper grid before observation. From TEM micrographs, the average diameter  $\langle D \rangle$  and its polydispersity  $\sigma_D$ , defined as the relative standard deviation:

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}}{\langle D \rangle} \quad (\text{V-8})$$

were obtained from the analysis of around 150 particles.

Batches of suspensions were prepared from the stock suspension for each size, at fixed ionic strength ( $10^{-5}$  -  $10^{-3} \text{ M/L}$ ) by osmotic stress [79] by using regenerated cellulose dialysis tubes (Visking, MWCO = 14000 Da, Roth) and polyethyleneglycol solutions (PEG 20000, Roth). The imposed pressures  $\Pi_{\text{osm}}$  were chosen in order to obtain suspensions covering the entire phase diagram, from the sol to the gel. All details of sample preparations have already been presented elsewhere [74]. As shown previously [72], more concentrated dispersions should provide a better accuracy for determining the value of the effective charge. Additional measurements beyond  $\Pi_{\text{osm}} = 10000 \text{ Pa}$  were then performed by filling



membranes with 140 cm<sup>3</sup> of clay suspensions and placing them into 2000 cm<sup>3</sup> of PEG solutions. At the end of the experiment, the clay suspensions were recovered and their volume fractions were calculated as:

$$\phi = \frac{C_r}{\rho_{vol}} \quad (\text{V-9})$$

with  $C_r$ , the “real” solid content accounting for the relative humidity according to the water adsorption isotherm of Na-saponite [80] for tetrahedrally substituted clays and of sodium montmorillonite [81] and  $\rho_{vol}$  the specific mass of the clay particles taken as 2.62 and 2.7 g.cm<sup>-3</sup>, for beidellite and montmorillonites, respectively.

### V.4.2. Small angle X-ray scattering

Samples of clay suspensions were held in cylindrical glass capillaries (GLAS, Schönwalde bei Berlin, Germany) of 1 mm diameter that were both flame and wax-sealed to prevent water evaporation. Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) experiments were carried out on beamline A2 at Hasylab (Hamburg, Germany) and on the French CRG beamline D2AM at ESRF (Grenoble, France). Measurements at A2 were carried out at a fixed wavelength of 0.15nm, a sample to detector distance of 2.48 m and the scattering patterns were collected on a MarCCD whereas D2AM experiments used a wavelength of 0.11 nm, a sample to detector distance of 1.66 m, and a fiber-optic-coupled Roper Scientific CCD camera. The curves of scattered intensity versus scattering vector modulus  $q$  ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ , where  $2\theta$  is the scattering angle and  $\lambda$  the wavelength) were deduced from the azimuthal angular integration  $[0, 2\pi]$  of the SAXS patterns previously corrected from the water and glass scattering.

## V.5. Results

### V.5.1. Size measurements

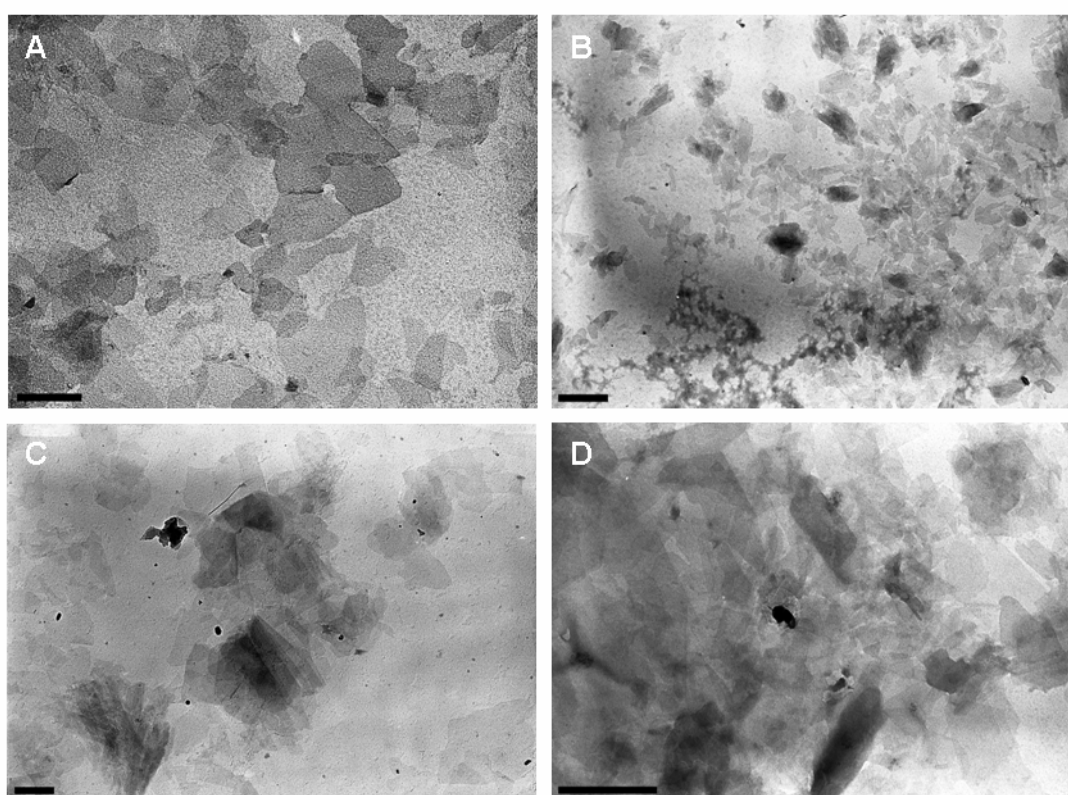
Geological history influences mineral crystallization, thus resulting in various morphological habits for natural clay particles, arising all from a perfect hexagonal form [76]. Representative TEM micrographs of the four studied smectites are presented in figure V-1. SBId-1, SAz-1, SWy-2 and Milos swelling clays exhibit a roughly disk-shape, in agreement with previous TEM [31,82] or AFM [83] observations. Due to the irregular shape of the disk-like particles, the mean diameter was taken as the longest chord within the particles.

The deduced morphological parameters are presented in table V-4 except for the smallest size fractions of the Wyoming and Arizona clays which are barely visible with the transmission electron microscope.

**Table V-4.** Morphological parameters of the different size fractions of beidellite and montmorillonite clays. *Italic values correspond to estimated number-averaged diameters.*

Name	SBId-1			SAz-1				SWy-2				Milos			
Size	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Average diameter (nm)	326	286	209	295	150	95	<i>60</i>	410	240	100	<i>40</i>	310	205	140	100
Polydispersity diameter (%)	47	45	38	90	42	19	<i>n.d</i>	130	93	45	<i>n.d</i>	80	41	17	8

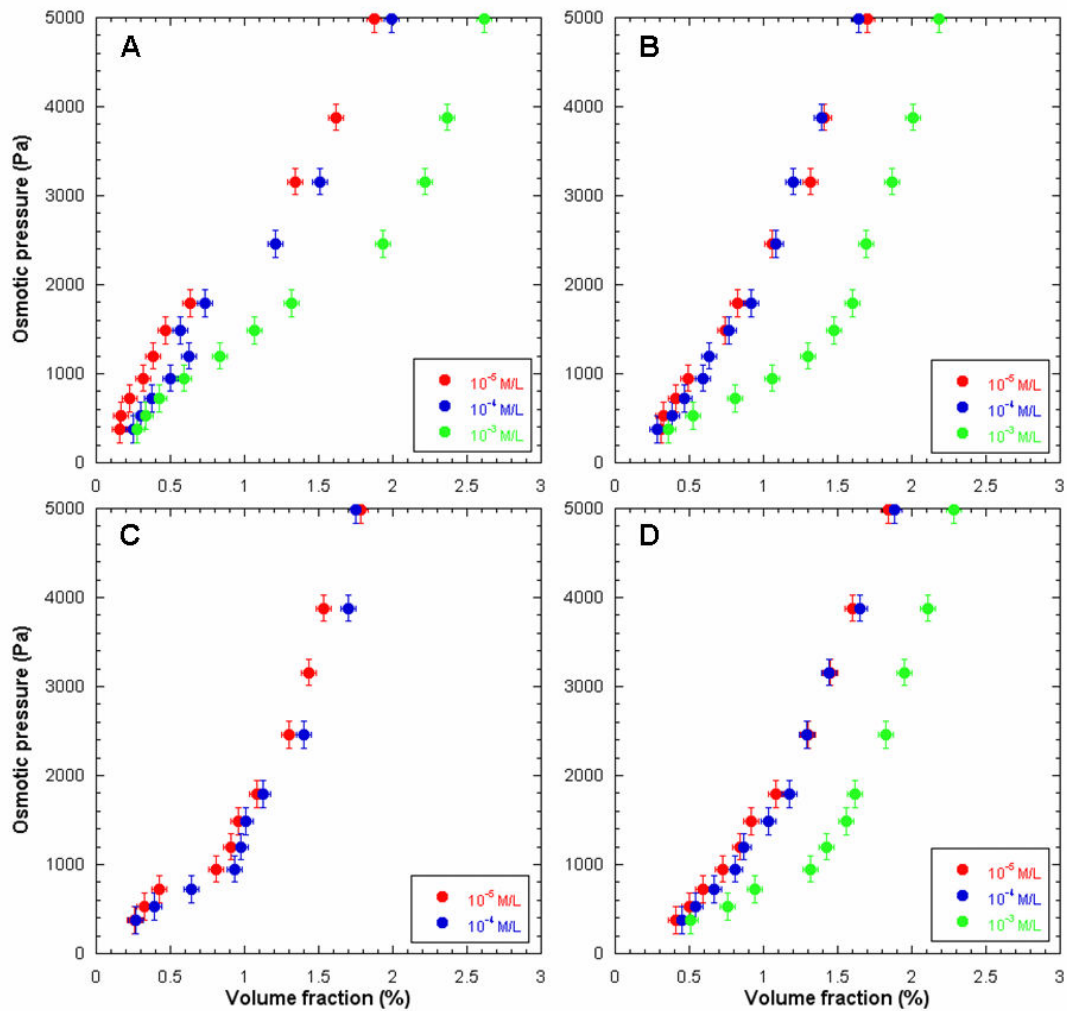
Polydispersity of the raw clay was typically around around 60 for beidellite and 100-150 for montmorillonites. As expected, these values are reduced with size fractionation but still remain relatively high.

**Figure V-1.** TEM micrographs of different size fractions of Na-smectites. A. SBId-1 S3; B. SAz-1 S2; C. SWy-2 S2; D. Milos S2. The scale bar corresponds to 0.3  $\mu\text{m}$ .

#### V.5.2. Osmotic pressure measurements

Figure V-2 presents the osmotic pressure curves obtained by applying pressures up to 5000 Pa for beidellite and montmorillonites of similar sizes at different ionic strengths. All curves display similar shapes and, in all cases, reducing the ionic strength leads to an increase in osmotic pressure, in agreement with the screening of the Debye length. However, some differences can be noticed. First of all, the osmotic pressure of beidellite is higher than the montmorillonite ones at low volume fraction,

whereas the opposite behavior is observed at high volume fraction. Secondly, the curves corresponding to Wyoming montmorillonite are different with a marked pseudoplateau around 700 Pa, which is not observed for any of the other samples.

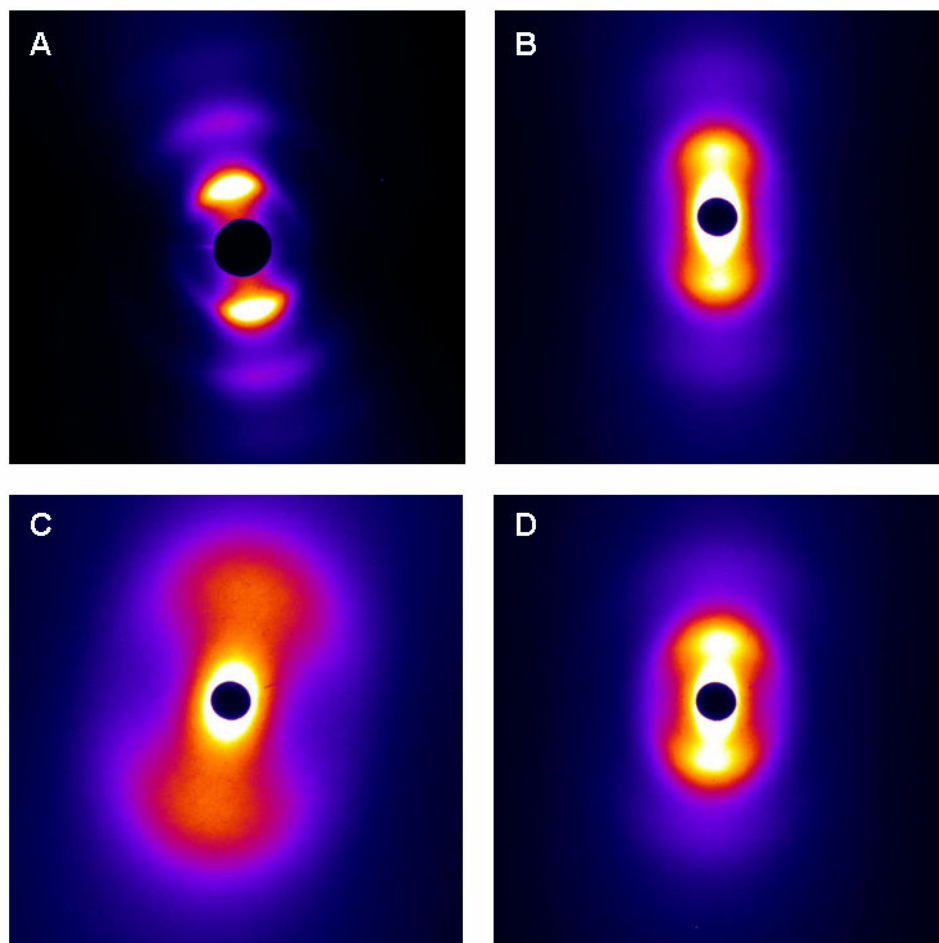


**Figure V-2.** Osmotic pressure curves at various ionic strengths. (A) SBId-1 S3; (B) SAz-1 S2; (C) SWy-2 S2; (D) Milos S2

V.5.3. SAXS measurements

SAXS experiments were carried out to assess the structure of the clay suspensions throughout the whole phase diagrams. Whatever the clay used, in the dilute regime where the scattering is dominated by the particle form factor, the scattered intensity follows a  $q^{-2}$  dependence of the scattering vector modulus, which confirms the bidimensional nature of isolated scattering objects.

Figure V-3 displays SAXS patterns obtained for concentrated gel suspensions of beidellite and montmorillonites. With increasing volume fraction, two-dimensional SAXS patterns exhibit a strong anisotropy with marked diffuse peaks due to short-range positional order of the platelets.

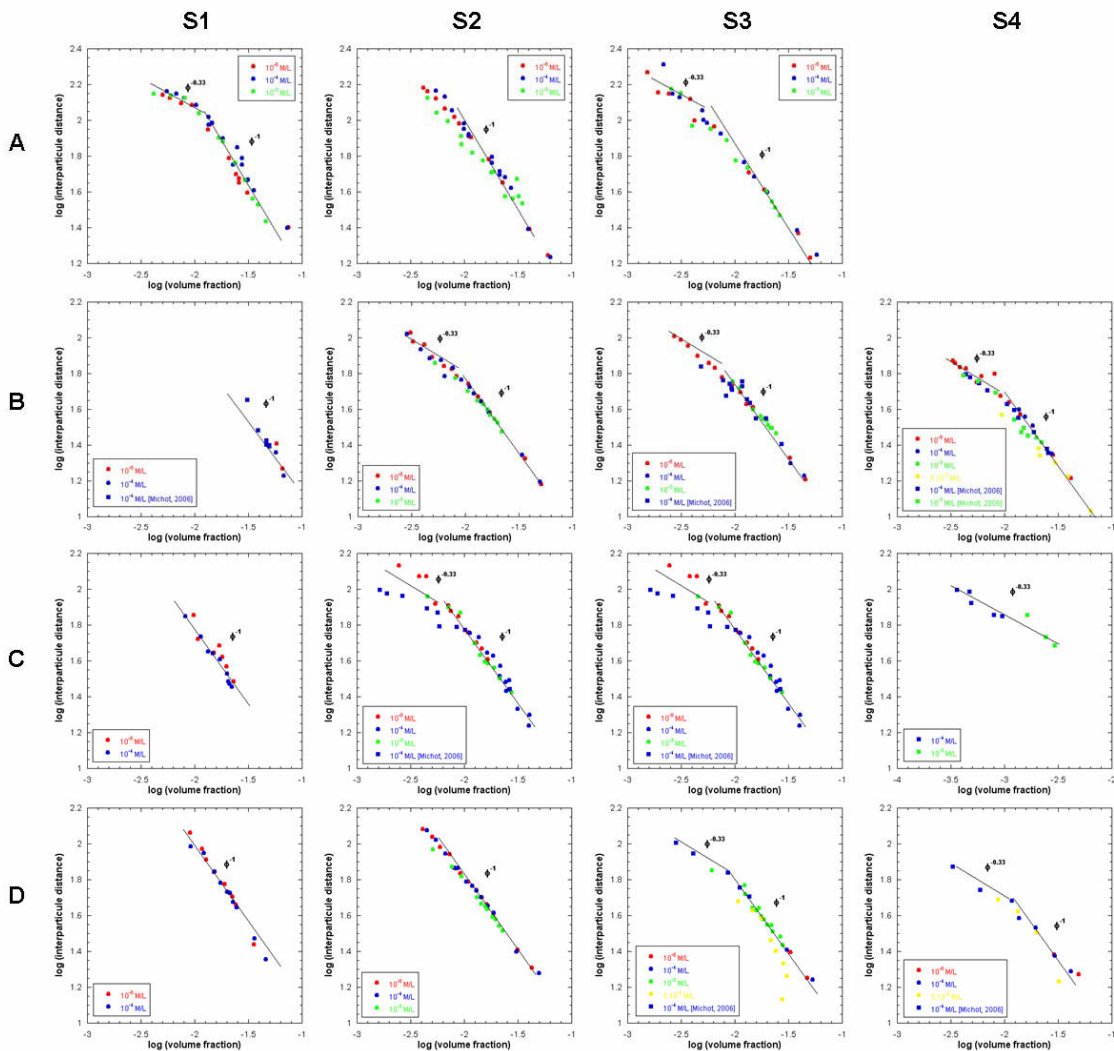


**Figure V-3.** Two-dimensional SAXS patterns of clay gels at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L. (A) SBId-1 S3  $\phi = 1.99\%$ ; (B) SAz-1 S2  $\phi = 1.64\%$ ; (C) SWy-2 S3  $\phi = 4.05\%$ ; (D) Milos S2  $\phi = 1.88\%$ .

An estimate of the experimental average inter-particle distance,  $\overline{D}_{exp}$ , can then be deduced from the position of the maximum of the oscillations of the scattered intensity as:

$$\overline{D}_{exp} \approx \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (\text{V-10})$$

With this relation, swelling laws relating inter-particle distance to volume fraction can be drawn (Figure V-4).



**Figure V-4.** Variations of the swelling laws for various ionic strengths and size fractions. (A) SBId-1; (B) SAz-1; (C) SWy-2; (D) Milos. Distances are reported in nm.

Whatever the clay type, size fraction or ionic strength, the swelling laws are rather similar in shape and exhibit two distinct domains. At low volume fractions, the experimental average inter-particle distances scale as  $\phi^{1/3}$  which can be assigned to the tridimensional swelling of freely rotating objects.

At higher volume fractions, a crossover occurs to a  $\phi^{-1}$  unidimensional swelling regime related to a local lamellar order of the clay particles. Such an evolution has already been described for natural (SWy-1 montmorillonite [59-60], nontronites [72-73]) or synthetic (Laponite [46]) clay suspensions as well as for gibbsite particles [84]. In the  $\phi^{-1}$  regime, the average thickness,  $t$ , of the individual platelets can be derived from the slope of the swelling law [25] by considering that:

$$\bar{D}_{exp} = \frac{\langle t \rangle}{\phi} \quad (\text{V-11})$$

The average values obtained for all samples are reported in table V-5.

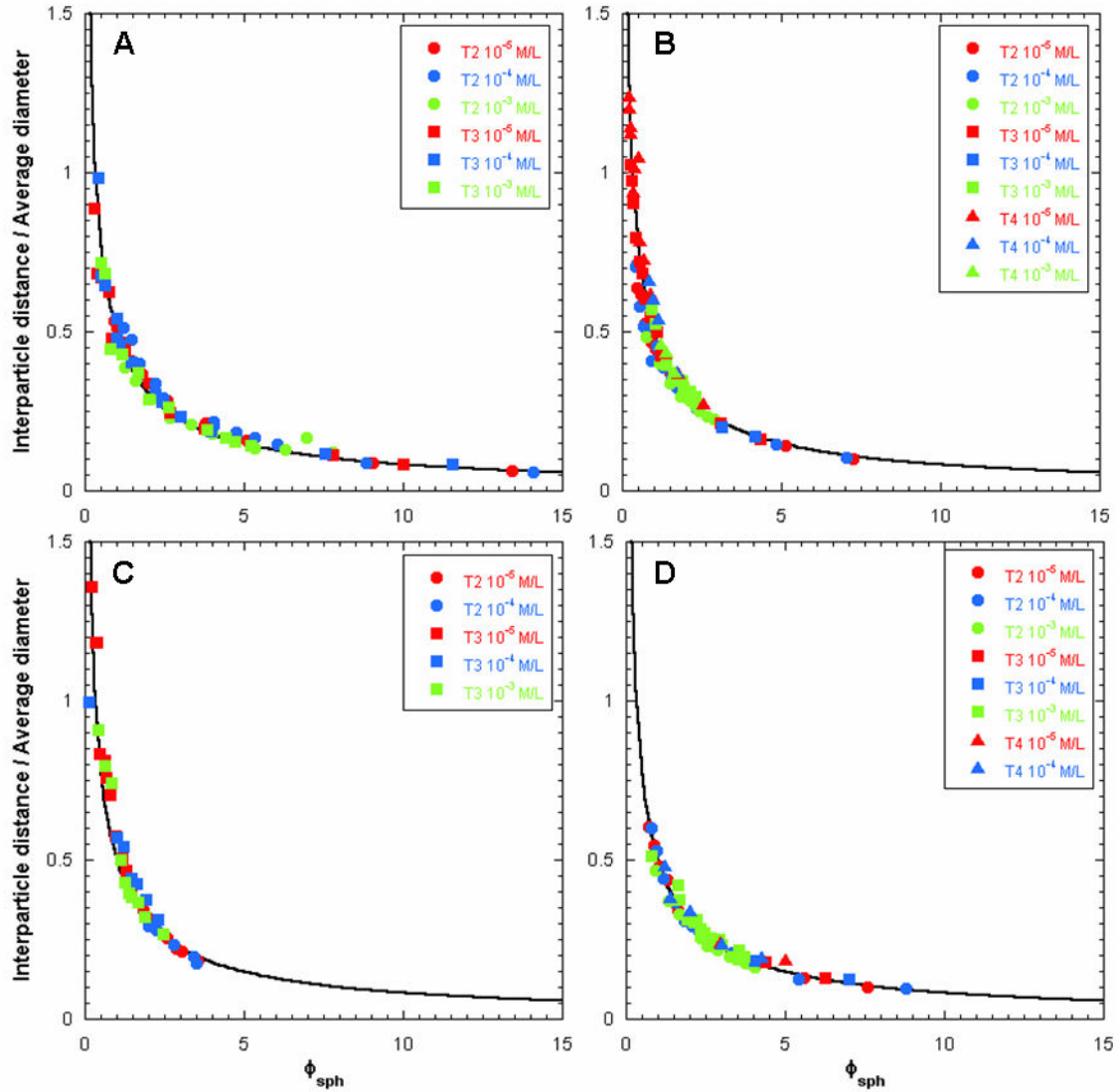
**Table V-5.** Obtained values of the average thickness derived from swelling laws by using equation (V-11).

Name	SBIId-1	SAz-1	SWy-2	Milos
S1	1.1	1	1	1.05
S2	0.85	0.7	0.8	0.75
S3	0.7	0.7	0.75	0.7
S4	-	0.65	0.65	0.7

In most cases, the obtained values are close to the thickness of a single clay sheet around 0.7 nm, which suggests a perfect exfoliation of the clay sheets in such suspensions. This is not quite as true for the largest particles that exhibit thickness values around 1nm. This could be assigned to the presence in suspension of some doublets of particles, as already observed in such suspensions [70,85]. For simplicity reasons, such size fractions will not be used in the following even though they display similar behavior.

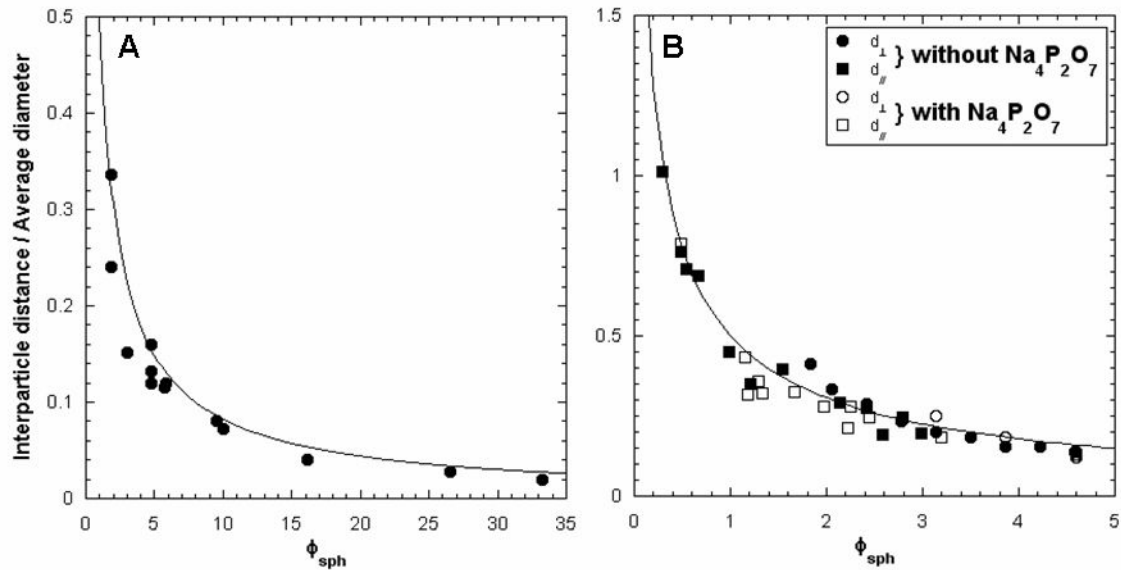
## V.6. Discussion

As shown recently [72,86], the distance between platelets can be well described using equation (V-6). Figure V-5 confirms such a statement by displaying, for beidellite and for the three montmorillonite samples used in the present study, the evolution of the experimental inter-particle distances rescaled by the average diameter of the clay platelets as a function of the volume fraction and comparing it with the results of equation (V-6) (solid line).



**Figure V-5.** Evolution of the ratio inter-particle distance / average diameter as a function of volume fraction of equivalent spheres. (A) SBId-1; (B) SAz-1; (C) SWy-2; (D) Milos. The solid line corresponds to equation (V-6) with  $\phi_{sph}^* = 1$ .

This approach can in principle be extended to any clay suspension [86]. To test such an assertion, Figure V-6 displays the application of equation (V-6) to small angle neutron scattering data obtained by Ramsay and Lindner on dispersions of SWy-1 Wyoming Na-Montmorillonite [ $\langle D \rangle \approx 250$  nm,  $t \approx 0.65$  nm] and by Martin and coworkers on concentrated suspensions of Laponite XLG ( $\langle D \rangle \approx 30$  nm and  $t \approx 1.35$  nm) in the presence and absence of added polyphosphates ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) [46].

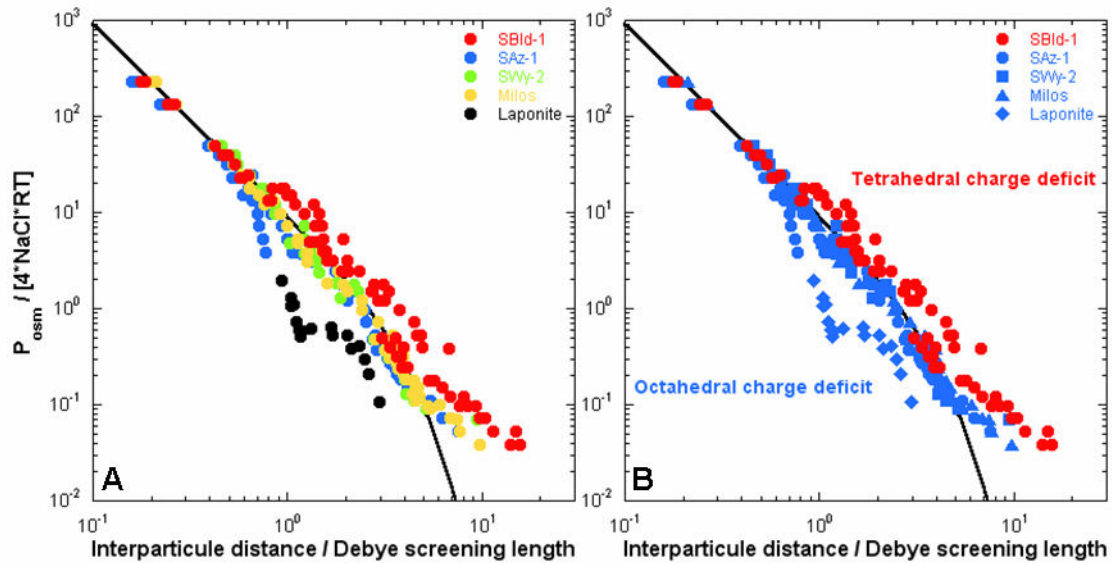


**Figure V-6.** (A) Dispersions of SWy-1 [60]; (B) Longitudinal ( $d_{\perp}$ ) and transverse ( $d_{\parallel}$ ) slices of highly concentrated Laponite suspensions [46]: Closed symbols: dispersions without phosphates; Open symbols: dispersions with phosphates. In all cases, the solid line correspond to eq. (V-6)  $\phi_{sph}^* = 1$ .

A good agreement is obtained by simply using the morphological parameters determined by these authors from conventional techniques (TEM and scattering experiments).

Knowing the average inter-particle distance for each point of the phase diagram, it is worthwhile to assess the role of electrostatic interactions by comparing the osmotic pressures obtained from experimental measurements (figure V-2) and theoretical calculations. As shown by Michot et al [72], the Poisson-Boltzmann (PB) equation can be solved analytically in the case of two strongly charged parallel infinite plates and a half-separation distance between plates much larger than  $\sim 0.3$  nm (equation (V-7) ) in a symmetrical 1:1 electrolyte solution. By plotting, for each sample, the evolution of the reduced osmotic pressure as a function of the ratio of the inter-particle distance to the Debye length, further information about the repulsion between clay platelets can be derived (Figure V-7A).





**Figure V-7.** Variation of the reduced osmotic pressures as a function of the experimental inter-particle distance with (A) the type of clay; (B) the charge location. The thick black line corresponds to the asymptotic solution calculated from equation (V-7).

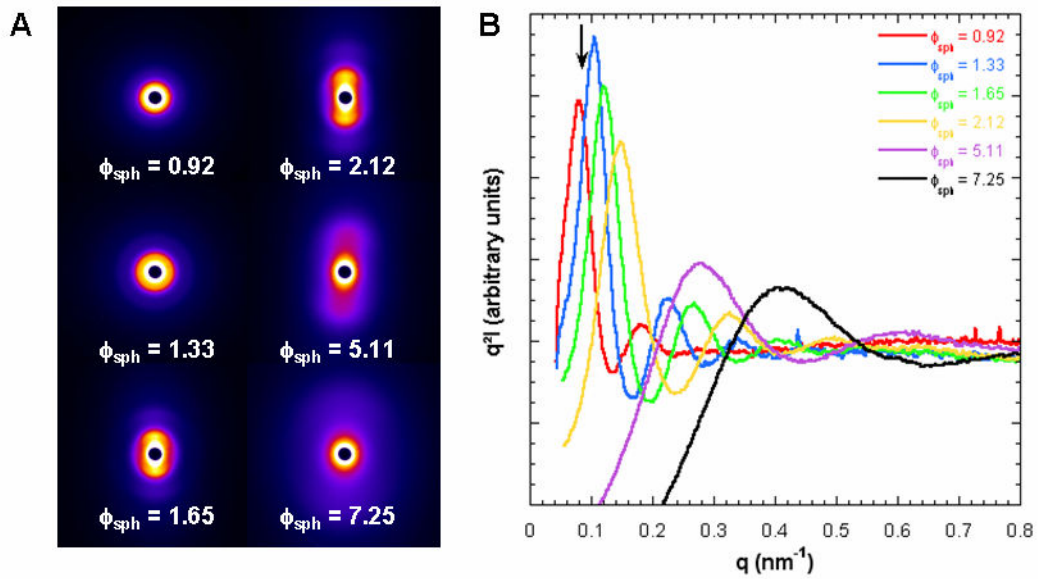
According to this figure, two sub-groups of samples can be distinguished. Experimental points corresponding to beidellite are located at high osmotic pressure, whereas montmorillonites exhibit significantly lower values. The electrostatic repulsions between platelets then decrease in the order Beidellite  $\geq$  Milos, Wyoming and Arizona montmorillonites. In order to emphasize even more the importance of the type of clay used, we have added on figure V-7 Laponite data points that represent osmotic pressure measurements performed by Mouchid and coworkers [27,29] on Laponite RD and the average inter-particle distances calculated from the effective geometrical approach described above (equation V-6). In the framework of such assumptions, the repulsive interactions of Laponite are clearly less intense. It must be emphasized that the sequence thus determined experimentally is not related to the structural charge of the clay (Table V-2) as Arizona montmorillonite, with the highest structural charge, is one of the less repulsive samples. It seems, however, that tetrahedrally substituted clays are more repulsive than octahedrally substituted ones. To assess such assumption, we have represented the experimental values of electrostatic repulsions as a function of charge location in the clay (figure V-7B). In the case of nontronites, another tetrahedrally substituted clay, the obtained values of electrostatic repulsions (not shown) are roughly intermediate between beidellite and montmorillonites. This discrepancy should be due to the very anisometric shape of the nontronite laths. As expected, electrostatic repulsive interactions of beidellite differs significantly from those between montmorillonites. This is in agreement with the observations of Lubetkin [70]. This non-trivial<sup>1</sup> behavior also correlates with the observation, for nontronites [26,71-73] and beidellite [74]

<sup>1</sup> Due to the Gauss theorem, the electrostatic potential should not depend on its location

suspensions, of a clear I/N phase transition in addition to the sol-gel transition whereas only the sol-gel transition was observed for montmorillonites [27-31]. Further theoretical work clearly needs to be performed to fully assess and characterize the influence of charge location.

The use of the PB equation has demonstrated that the repulsion strength depends on the type of clay and this should affect the local order of the platelets. Indirect evidence of such influence has been shown in figure V-3. At equivalent average size and spherical volume fraction, the obtained SAXS patterns are distinctly different for clay minerals that display similar swelling laws. Beidellite displays marked diffuse scattering peaks whereas the scattering peaks of the montmorillonites are systematically much broader. In the following, we will focus on disk-shaped clay particles only, a simpler situation than that of the lath-shaped nontronites, even though similar behaviours are observed in the case of nontronites NAu-2 [72]. Information about the positional local order can be obtained by carefully analyzing the structure factor. In a first step, we focused on Arizona montmorillonite suspensions whose structural charge comes almost from octahedral substitutions (see table V-1). Figure V-8 presents the evolution of the structure factor  $q^2I(q)$  with clay concentration.

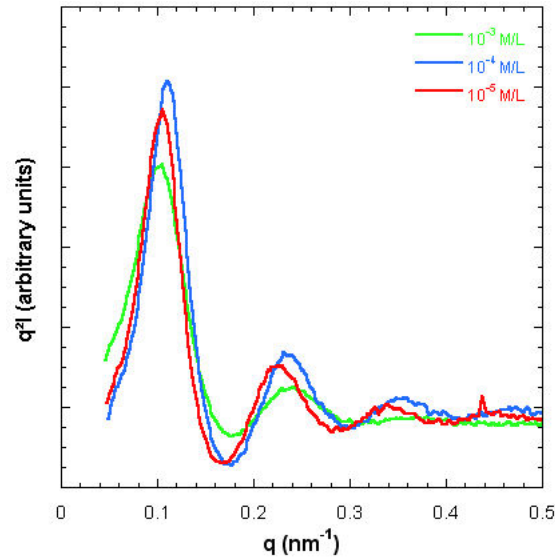
Upon increasing spherical volume fraction, the diffuse scattering peaks become obviously stronger until the sol-gel transition is reached. Because the gel state is not at thermodynamic equilibrium [54], the particles can not freely diffuse and re-organize, which may explain the lower particle positional order. Such a behavior was also observed with other colloidal suspensions of very different natures [87-89]. This effect becomes very obvious deep in the gel state. Nevertheless, strong orientational order is still observed for the sample at  $\phi_{sph} = 1.33$  while the critical spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition has been determined by rheological measurements [90] at  $\phi_{sph\ sol-gel} \approx 1.2$ .



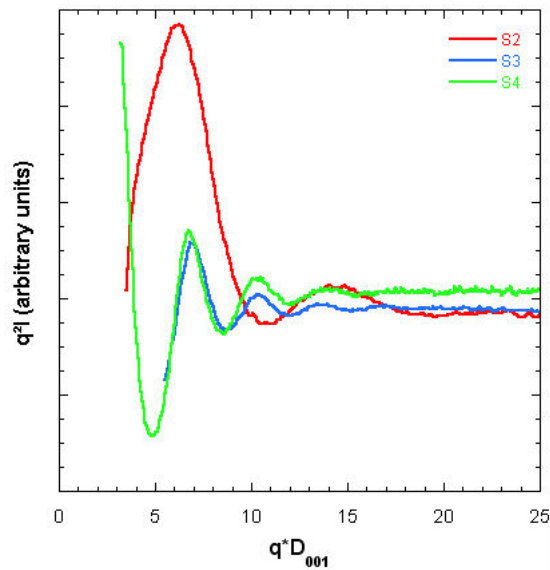
**Figure V-8.** Evolution of the local platelet ordering with increasing spherical volume fraction for size 2 SAz-1 (Ionic Strength =  $10^{-5}$  M/L) (A) 2D SAXS patterns; (B) Variation of the structure factor with  $q$ . The black arrow represents the position of the sol-gel transition.

Ionic strength and average particle size can also affect the local ordering of the platelets. We therefore applied the same treatment on size 2 Arizona suspensions at various ionic strengths (Figure V-9) and for different size fractions of Arizona suspensions at  $10^{-5}$  M/L (Figure V-10). In both cases, the spherical volume fraction was used to compare samples with identical hydrodynamic volumes.

The effect of ionic strength is rather limited but the correlations peaks broaden with increasing ionic strength or increasing average particle size, which suggests a disruption of the positional local order. Similar features have been observed for the other clay samples. These results agree with those obtained on nontronites [72] and show that the smaller the particles the better their orientation in the suspension.



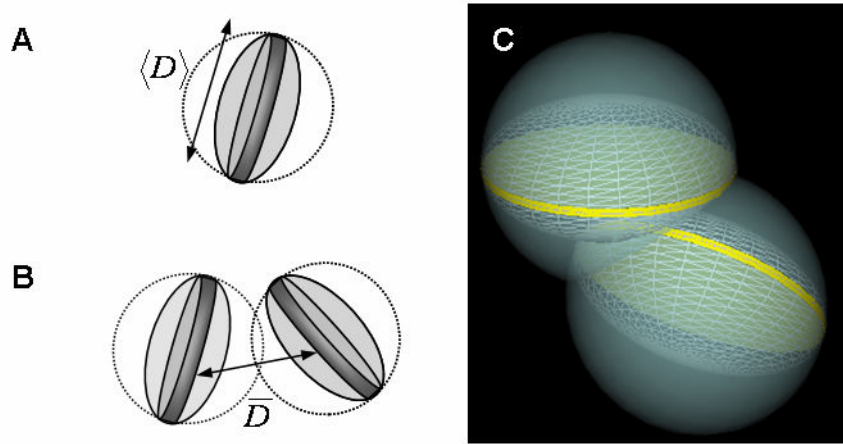
**Figure V-9.** Evolution of the platelet positional local order of size 2 SAz-1 with increasing ionic strength: Ionic strength  $10^{-5}$  M/L,  $\phi_{sph} = 1.52$ ; Ionic strength  $10^{-4}$  M/L,  $\phi_{sph} = 1.55$ ; Ionic strength  $10^{-3}$  M/L,  $\phi_{sph} = 1.51$



**Figure V-10.** Evolution of the platelet positional local order of SAz-1 at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L with increasing average size: S2,  $\phi_{sph} = 0.91$ ; S3,  $\phi_{sph} = 0.89$ ; S4,  $\phi_{sph} = 0.86$ . The scattering vector modulus  $q$  was rescaled by the value of the inter-particle distance of the first peak  $d_{001}$ .

In order to reach further insight into the local structure, it is relevant to fit the experimental structure factors. We have recently shown that an approach using the effective Percus-Yevick (PY) model is well-suited to reproduce data at thermodynamic equilibrium [86]. Due to the strongly anisometric shape of clay particles, the equivalent Percus-Yevick diameter  $2a_{PY}$  corresponds to the average inter-particle distance. Therefore, the experimental curves can be fitted by adjusting the equivalent Percus-

Yevick volume fraction  $\phi^{PY}$ , only. The inter-particle contribution to the structure factor can then be obtained by calculating the co-excluded volume occupied by the effective particles (Figure V-11).



**Figure V-11.** Schematic representation of (A) the sweeping volume  $V_{sweep}$  [6] and (B) the intersection volume  $V_{co-volume}$  between two spheres separated by an average distance  $\bar{D}$ . (C) Spatial representation of the intersection volume

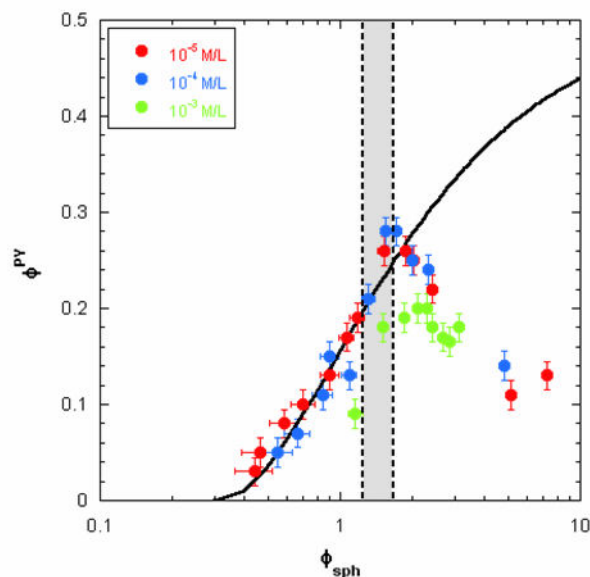
The sweeping volume corresponding to the volume displaced upon one rotation involving a change in the particle director, is described by a sphere encompassing the effective ellipsoid (figure V-11A) as:

$$V_{sweep} = \frac{\pi}{6} \langle D \rangle^3 \quad (\text{V-12})$$

Considering now spheres separated by an average distance  $\bar{D}$ , the co-sweeping volume per unit sphere can be written as:

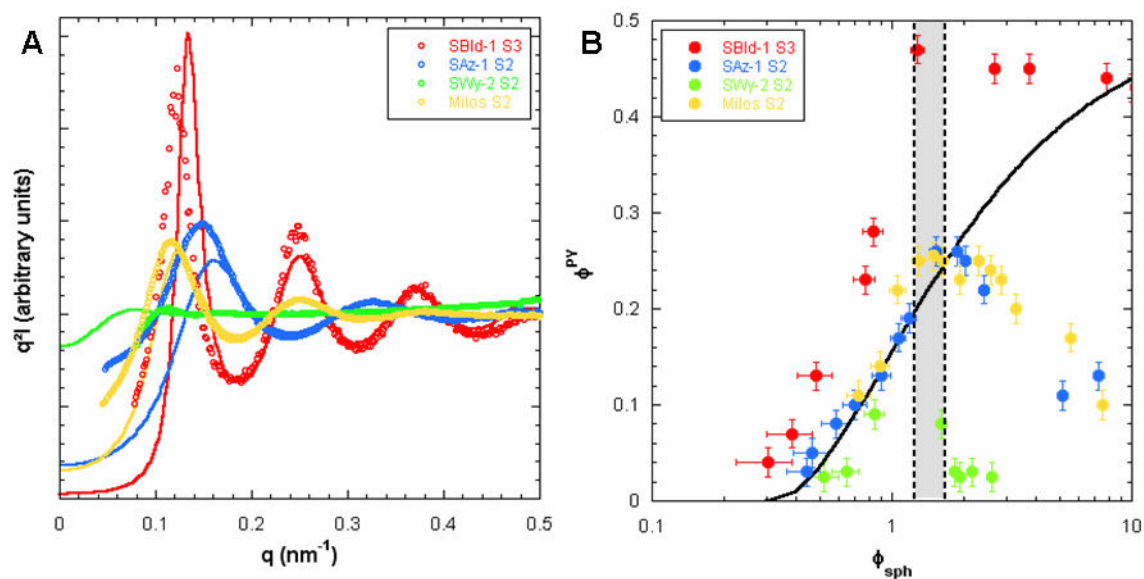
$$\langle \phi \rangle^{CS} = \frac{1}{2} \frac{V_{co-volume}}{\frac{\pi}{6} \langle D \rangle^3} = \frac{1}{4} \left( 2 + \frac{\bar{D}}{\langle D \rangle} \right) \left( 1 - \frac{\bar{D}}{\langle D \rangle} \right)^2 \quad (\text{V-13})$$

With  $V_{co-volume}$ , the intersection volume between two spheres (figure V-11B,C) whose diameter  $\langle D \rangle$  is that of the particle. As discussed recently, in the range of scattering vector modulus  $q$  used, the contribution of inter-particle correlations to the scattering dominates, compared to the intraparticle ones [91] and the co-sweeping volumes  $\langle \phi \rangle^{CS}$  can be directly compared to the PY volume fractions  $\phi^{PY}$ . Figure V-12 presents such a comparison for the case of S2 SAz-1 as a function of spherical volume fraction and at different ionic strengths.



**Figure V-12.** Variation of the Percus-Yevick volume fraction versus the spherical volume fraction, for size 2 SAz-1 at various ionic strengths. The solid line corresponds to eq. (V-13). The grey zone corresponds to the sol-gel transition [90].

An excellent agreement between calculated and experimental data is observed for all samples at low ionic strength and below the gel transition. Deviations are observed deep in the gel and for an ionic strength of  $10^{-3}$  M/L although all data are located in the range where the PY approximation applies ( $\phi^{PY} < 0.45$ ). As previously discussed, the discrepancy in the gel region is probably related to the fact that such samples are not at thermodynamic equilibrium. Deviations observed for the highest ionic strength investigated can be assigned to a decrease in ionic repulsions whereas the model can only be applied to truly repulsive interactions. In order to compare different clay samples, the same treatment was applied to beidellite and montmorillonites at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L using samples with equivalent diameters. Figure V-13A displays the fits of PY structure factors for the four clays at equivalent spherical volume fractions. The theoretical curves were adjusted on the second modulation of the structure factor.



**Figure V-13.** Influence of the clay type at an average size of  $\sim 200$  nm and at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L (A) Fits of the structure factors by the effective Percus-Yevick model : Red: SBId-1 S3  $\phi_{sph} = 2.68$ ; Blue: SAz-1  $\phi_{sph} = 2.43$ ; Green: SWy-2  $\phi_{sph} = 2.59$ ; Yellow: Milos  $\phi_{sph} = 2.57$  and (B) Evolution of the Percus-Yevick volume fraction with the spherical volume fraction. The solid line corresponds to eq. (V-13). The grey zone corresponds to the sol-gel transition<sup>91</sup>.

The structure factors are significantly different depending on the type of clay. Beidellite displays sharp peaks indicating a strong ordering of the platelets. This strongly contrasts with the case of Wyoming montmorillonites, where a weak and broad modulation is observed, which indicates a rather disorganized structure. The behavior of Arizona and Milos montmorillonites is intermediate, as these two samples display clear scattering peaks that are, however, significantly broader than those observed for beidellite. Figure V-13B presents the values of  $\phi^{PY}$  obtained from the fits of the structure factors at all the investigated volume fractions. At low volume fraction, the PY volume fractions are in reasonable agreement with the model. In the gel state, and except for beidellite whose PY volume fractions are still higher than 0.4, all samples display data points significantly lower than the model, which again suggests that such samples are not at thermodynamic equilibrium. Generally, the PY volume fractions decrease in the sequence SBId-1 > Milos  $\approx$  SAz-1 > SWy-2. It must be pointed out that the values for beidellite are always above the model. Even if this feature remains unclear, this could indicate that the repulsive interactions between the beidellite platelets are stronger than for the other types of clay, inducing a better organization of the beidellite particles in suspension. It is striking that the sequence thus obtained from structure factor analysis is roughly the same as that derived from osmotic pressure measurements, which clearly shows that the improvement of the positional liquid-like order of the particles is closely related to the charge location. However, the PB equation does not allow us to discriminate the electrostatic behavior within the montmorillonites. Furthermore, Milos

and Wyoming montmorillonites have similar chemical formulae but present strong differences in their structure factors. This feature remains unclear and can not be explain solely on the basis of electrostatic interactions. Moreover, the elucidation of the behavior at low ionic strength of the various clay samples presented in this work should help understanding their macroscopic mechanical properties (yield stress, elasticity, shear-thinning...). This will be investigated in detail in a companion paper [90].

### Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the French ANR funding agency for financial support under the ANR-07-BLANC-0194 program. DESY and ESRF synchrotron facilities are also acknowledged for awarding beam-time. We would also like to thank Dr Jaafar Ghanbaja for the TEM micrographs acquisition, Dr Chritian Moyne for the Poisson-Boltzmann calculations, Dr Frederic Pignon and Dr Céline Martin for providing Laponite data, and Dr Jérôme F.L. Duval for stimulating discussions.

### V.7. References

1. **Odom, I.E.** Smectite clay minerals : Properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1984**, *311*, 391-409
2. **Harvey, C.C.; Lagaly, G.** In *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: New York, **2006**; Chapter 10.1
3. **Carretero, M.I.** Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Sci.*, **2002**, *21*, 155-163
4. **Freundlich H.** On Thixotropy *Kolloid Zeitschrift*, **1928**, *46*, 289-307.
5. **Langmuir, I.** the Role of Attractive and Repulsive Forces on the Formation of Tactoids, Thixotropic Gels, Protein Crystals and Coacervates. *Journal of Chemical Physics*, **1938** *6*, 873-896.
6. **Bihannic, I.; Michot, L.J.; Lartiges, B.S.; Vantelon, D.; Labille, J.; Thomas, F.; Susini, J.; Salomé, M.; Fayard, B.** First direct visualization of oriented mesostructures in clay gels by synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy *Langmuir*, **2001**, *17*, 4144-4147
7. **Zocher, H.** Über freiwillige Strukturbildung in Solen. *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *147*, 91-110
8. **Davidson, P.; Garreau, A.; Livage, J.** Nematic colloidal suspensions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in water or Zocher phases revisited. *Liquid Crystals*, **1994**, *16*, 905-910



9. **Miyamoto, N.; Nakato, T.** Liquid-crystalline nature of  $K_4Nb_6O_{17}$  nanosheet sols and their macroscopic alignment. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1267-1270
10. **Miyamoto, N.; Nakato, T.** Liquid crystalline nanosheet Colloids with controlled particle size obtained by exfoliating single crystal of layered niobate  $K_4Nb_6O_{17}$  *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 6152-6159
11. **Dessombz, A.; Chiche, D.; Davidson, P.; Panine, P.; Chanéac, C.; Jolivet, J.P.** Design of liquid-crystalline aqueous suspensions of titile nanorods: Evidence of anisotropic photocatalytic properties *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5904-5909
12. **Van der Kooij, F. M., Lekkerkerker, H. N. W.** Formation of Nematic Liquid Crystals in Suspensions of Hard Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1998**, *102*, 7829-7832.
13. **Van der Kooij, F.M., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets. *Journal of Physical Chemistry. B*, **2001**, *105*, 1696-1700
14. **Van der Beek, D.& Lekkerkerker, H. N. W.** Liquid crystal phases of charged colloidal platelets. *Langmuir*, **2004**, *20*, 8582-8586.
15. **Mourad, M.C.D.; Wijnhoven, J.E.G.J.; Van't Zand, D.D.; Van der Beek, D.; Lekkerkerker, H.N.W.** Gelation versus liquid crystal phase transitions in suspensions of plate-like particles *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2006**, *364*, 2807-2816
16. **Brown, A.B.D.; Clarke, S.M.; Rennie, A.R.** Ordered Phase of Platelike Particles in Concentrated Dispersions *Langmuir*, **1998**, *14*, 3129-3132
17. **Brown, A.B.D., Ferrero, C., Narayanan, T., Rennie, A.R.** Phase separation and structure in a concentrated colloidal dispersion of uniform plates. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *11*, 481-489.
18. **Buining, P.A., Lekkerkerker, H.N.W.** Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11510-11516.
19. **Van Bruggen, M.P.B.; Van der Kooij, F.M.; Lekkerkerker, H.N.W.** Liquid crystal phase transitions in dispersions of rod-like colloidal particles. *J. Phys. Condens. Matter*, **1996**, *8*, 9451-9456

20. **Van Bruggen, M.P.B., Lekkerkerker, H.N.W.** Metastability and multistability: Gelation and liquid crystal formation in suspensions of colloidal rods. *Langmuir*, **2002**, *18*, 7141-7145
21. **Lemaire, B.J. Davidson, P., Ferré, J.; Jamet, J.P.; Panine, P.; Dozov, I.; Jolivet, J.P.** Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) Nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *88*, 125507
22. **Vroege, G.J.; Thies-Weesie, D.M.E.; Petukhov, A.V.; Lemaire, B.J.; Davidson, P.** Smectic Liquid-Crystalline Order in Suspensions of Highly Polydisperse Goethite Nanorods *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2565-2568
23. **Liu, S.; Zhang, J.; Wang, N.; Liu, W.; Zhang, C.; Sun, D.** Liquid-Crystalline Phases of Colloidal Dispersions of Layered Double Hydroxides *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3240-3241
24. **Mourad, M.C.D.; Devid, E.J.; Van Schooneveld, M.M.; Vonk, C.; Lekkerkerker, H.N.W.** Sol-Gel Transitions and Liquid Crystal Phase Transitions in Concentrated Aqueous Suspensions of Colloidal Gibbsite Platelets *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 10142-10152
25. **Gabriel, J.C.P., Camerel, F., Lemaire, B.J., Desvaux, H., Davidson, P., Batail, P.** Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, **2001**, *413*, 504-508.
26. **Michot, L.J.; Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proceedings National Academy of Sciences of the USA*, **2006**, *103*, 16101-16104.
27. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950.
28. **Mourchid, A.; Delville, A.; Levitz, P.** Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, **1995**, *101*, 275-285
29. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723
30. **Gabriel, J.C.P., Sanchez, C., Davidson, P.** Observation of nematic liquid –crystal textures. in aqueous gels of smectite clays. *Journal of Physical Chemistry. B*, **1996**, *100*, 11139-11143.

31. **Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougel, J., Levitz, P.** Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837
32. **Broughton, G., Squires, L.** The Gelation of Bentonite Suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, **1936**, *40*, 1041-1053
33. **Van Olphen, H.** Rheological phenomena of clay soils in relation with the charge of the micelles *Discussions Faraday Society*, **1951**, *11*, 82-95.
34. **Van Olphen, H.** Internal mutual flocculation in clay suspensions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1964**, *19*, 313-322.
35. **Dijkstra, M.; Hansen, J.P. Madden, P.A.** Gelation of a clay colloid suspension *Physical Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 2236-2239
36. **Norrish, K.** The swelling of montmorillonite *Discussions Faraday Society*, **1954**, *18*, 120-133.
37. **Callaghan, I. C., Ottewill, R.** Interparticle Forces in Montmorillonite Gels *Faraday Discussions Chemical Society*, **1974**, *57*, 110-118.
38. **Ramsay, J.D.F.** Colloidal properties of hectorite clay dispersions. Part 1. Rheology *Journal of Colloid and Interface Science*, **1986**, *109*, 441-447.
39. **Avery, R.G.; Ramsay, J.D.F.** Colloidal Properties of Synthetic Hectorite Clay Dispersions II. Light and Small Angle Neutron Scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109*, 448-454
40. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *16*, 201-227.
41. **Kroon, M., Vos, W.L., Wegdam, G.H.** Structure and formation of a gel of colloidal disks. *Int. J. Thermophysics*, **1998**, *19*, 887-894
42. **Saunders, J.M., Goodwin, J.W., Richardson, R.M., Vincent, B.** A small-angle X-ray scattering study of the structure of aqueous laponite dispersions. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9211-9218
43. **Lemaire, B.J., Panine, P., Gabriel, J.C.P., Davidson, P.** The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels. *Europhys. Lett.*, **2002**, *59*, 55-61

44. **DiMasi, E., Fossum, J.O., Gog, T., Venkataraman, C.** Orientational order in gravity dispersed clay colloids: A synchrotron x-ray scattering study of Na fluorohectorite suspensions. *Phys. Rev. E*, **2001**, *64*, 061704
45. **Martin, C., Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A., Lindner, P., Cabane, B.** Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E*, **2002**, *66*, 021401
46. **Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Meireles, M., Lelièvre, V., Lindner, P., Cabane, B.** Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions. *Langmuir*, **2006**, *22*, 4065-4075
47. **Bhatia, S., Barker, J., Murchid, A.** Scattering of disklike particle suspensions: Evidence for repulsive interactions and large length scale structure from static light scattering and ultra-small-angle neutron scattering. *Langmuir*, **2003**, *19*, 532-535
48. **Mongondry, P., Tassin, J.F., Nicolai, T.** Revised state diagram of Laponite dispersions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, *283*, 397-405
49. **Fonseca, M.D., Méheust, Y., Fossum, J.O., Knudsen, K.D., Parmar, K.P.S.** Phase diagram of polydisperse Na-fluorohectorite-water suspensions: A synchrotron small-angle x-ray scattering study. *Phys. Rev. E*, **2009**, *79*, 021402
50. **Kroon, M., Wegdam, G.H., Sprik, R.** Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles. *Phys. Rev. E*, **1996**, *54*, 6541-6550
51. **Bonn, D., Tanaka, H., Wegdam, G., Kellay, H., Meunier, J.** Aging of a colloidal "Wigner" glass. *Europhys. Lett.*, **1998**, *45*, 52-57
52. **Levitz, P., Lécolier, E., Murchid, A., Delville, A., Lyonnard, S.** *Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids.* *Europhys. Lett.*, **2000**, *49*, 672-677
53. **Knaebel, A., Bellour, M., Munch, J.P., Viasnoff, V., Lequeux, F., Harden, J.L.** Aging behavior of Laponite clay particle suspensions. *Europhys. Lett.*, **2000**, *52*, 73-79
54. **Tanaka, H., Meunier, J., Bonn, D.** Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. *Phys. Rev. E*, **2004**, *69*, 031404

55. **Tanaka, H., Jabbari-Farouil, S., Meunier, J., Bonn, D.** Kinetics of ergodic-to-nonergodic transitions in charged colloidal suspensions: Aging and gelation. *Phys. Rev. E*, **2005**, *71*, 021402
56. **Ianni, F., Di Leonardo, R., Gntilini, S., Ruocco, G.** Aging after shear rejuvenation in a soft glassy colloidal suspension: Evidence for two different regimes. *Phys. Rev E*, **2007**, *75*, 011408
57. **Ruzicka, B., Zulian, L., Ruocco, G.** Ergodic to non-ergodic transition in low concentration, Laponite. *J. Phys. Condensed Matter*, **2004**, *16*, S4993-S5002
58. **Ruzicka, B., Zulian, L., Zaccarelli, E., Angelini, R., Sztucki, M., Moussaïd, A., Ruocco, G.** Competing interactions in arrested states of colloidal clays. *Physical Rev Lett.*, **2010**, *104*, 085701
59. **Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., Bunce, J.** Swelling and dispersion of smectite clay colloids: Determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 3919-3926
60. **Ramsay, J.D.F., Lindner, P.** Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 4207-4214
61. **Baravian, C., Vantelon, D., Thomas, F.** Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, **2003**, *19*, 8109-8114
62. **Ten Brinke, A.J.W., Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C.** Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: Pure components. *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1145-1162
63. **Duval, F.P., Porion, P., Faugère, A.M., Van Damme, H.** An NMR investigation of water self-diffusion and relaxation rates in controlled ionic strength laponite sols and gels. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, *242*, 319-326
64. **Porion, P., Al-Mukhtar, M., Faugère, A.M., Delville, A.** <sup>23</sup>Na nuclear magnetic resonance and <sup>1</sup>H pulsed gradient spin-echo detection of the critical concentration corresponding to the isotrope/nematic transition within aqueous dispersions of charged anisotropic nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 10825-10831
65. **Spitzer, J.J.** Electrostatic calculations on swelling pressures of clay-water dispersions. *Langmuir*, **1989**, *5*, 199-205

66. **Delville, A., Laszlo, P.** The origin of the swelling of clays by water. *Langmuir*, **1990**, *6*, 1289-1294
67. **Delville, A.** Monte Carlo simulations of the mechanical properties of charged colloids. *Langmuir*, **1994**, *10*, 395-402
68. **Agra, R., Trizac, E., Bocquet, L.** The interplay between screening properties and colloid anisotropy: Towards a reliable pair potential for disc-like charged particles. *Eur. Phys. J. E*, **2004**, *15*, 345-357
69. **Jönsson, B., Labbez, C., Cabane, B.** Interaction of nanometric clay platelets. *Langmuir*, **2008**, *24*, 11406-11413
70. **Lubetkin, S.D., Middleton, S.R., Ottewill, R.H.** Some properties of clay-water dispersions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1984**, *311*, 353-368
71. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139
72. **Michot, L.J., Baravian, C., Bihannic, I., Maddi, S., Moyne, C., Duval, J.F.L., Levitz, P., Davidson, P.** Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties. *Langmuir*, **2009**, *25*, 127-139
73. **Michot, L.J., Paineau, E., Bihannic, I., Maddi, S., Duval, J.F.L., Baravian, C., Davidson, P., Levitz, P.** *submitted*
74. **Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impéror-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F., Michot, L.J.** Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 15858-15869
75. **Ross, C.S., Hendricks, S.B.** Minerals of the montmorillonite group *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, **1945**, *205-B*, 23-79
76. **Güven, N.** In *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*; Bailey, S.W., Eds.; Mineralogical Society of America, WA, **1988**; Vol. 19, Chapter 13, pp 497-559

77. **Vantelon, D., Montarges-Pelletier, E., Michot, L.J., Briois, V., Pelletier, M., Thomas, F.** Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals*, **2003**, *30*, 44-53
78. **Orsini, L., Remy, J.C., Henon, P.** Utilisation du chlorure de cobalthiexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Sci. Sol.*, **1976**, *4*, 269-275
79. **Parsegian, V.A., Rand, R.P., Fuller, N.L., Rau, D.C.** Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods Enzymol.*, **1986**, *127*, 400-416
80. **Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Robert, J-L.** Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge *American Mineralogist*, **2005**, *90*, 166-172.
81. Bérend, I.; Cases, J.M.; François, M.; Uriot, J.P.; Michot, L.J.; Masion, A.; Thomas, F. Mechanisms of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, 324-336
82. **Güven, N.; Pease, R.W.** Electron-optical investigations on montmorillonites. II: morphological variations in the intermediate members of the montmorillonite-beidellite series. *Clays Clay Miner.*, **1975**, *23*, 187-191
83. **Cadène, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J.** Study of individual Na- montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, *285*, 719-730.
84. **Mourad, M.C.D.; Byelov, D.; Petukhov, A.V.; Matthijs de Winter, D.A.; Verkleij, A.J.; Lekkerkerker, H.N.W.** Sol-Gel Transitions and Liquid Crystal Phase Transitions in Concentrated Aqueous Suspensions of Colloidal Gibbsite Platelets *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 11604-11613
85. **Vantelon, D., Belkhou, R., Bihannic, I., Michot, L.J., Montargès-Pelletier, E., Robert, J.L.** An XPEEM study of structural cation distribution in swelling clays. I. Synthetic trioctahedral smectites. *Phys. Chem. Miner.*, **2009**, *36*, 593-602
86. **Baravian, C.; Michot, L.J.; Paineau, E.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Impérator-Clerc, M.; Belamie, E.; Levitz, P.** An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles *Europhysics Letters*, **2010**, *90*, 36005

87. **Pelletier, O.; Davidson, P.; Bourgaux, C.; Livage, J.** Vanadium Pentoxide Sol and Gel Mesophases. *Europhysics Letters*, **1999**, *48*, 53-59
88. **Belamie, E.; Davidson, P.; Giraud-Guille, M.M.** Structure and chirality of the nematic phase in alpha-chitin suspensions. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14991-15000
89. **Gobeaux, F.; Belamie, E.; Mosser, G.; Davidson, P.; Panine, P.; Giraud-Guille, M.M.** Cooperative ordering of collagen triple helices in the dense state *Langmuir*, **2007**, *23*, 6411-6417
90. **Paineau, E.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Philippe, A.M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Michot, L.J.**, manuscript in preparation
91. **Hansen, S.** Simultaneous estimation of the form factor and structure factor for globular particles in small-angle scattering *J. Appl. Crystallogr.*, **2008**, *41*, 436-445





# **CHAPITRE VI**

## **CARACTERISATION RHEOLOGIQUE**



## VI. Caractérisation rhéologique

### VI.1. Introduction

Après avoir démontré au chapitre précédent la prédominance des interactions électrostatiques *répulsives* et l'impact de la localisation de la charge sur l'orientation des plaquettes de beidellite et de montmorillonites, nous poursuivons cette étude en déterminant leurs propriétés rhéologiques (élasticité, contrainte d'écoulement, viscosité) par des mesures dynamiques (oscillations) et statiques (écoulement laminaire cisailé).

Après une rapide description du rhéomètre, nous présenterons dans la suite de ce chapitre les données obtenues pour la beidellite et les trois montmorillonites de taille équivalente pour différentes fractions volumiques. La modélisation des courbes d'écoulement par le modèle de Quémada étendu aux particules anisotropes [69-71] a permis d'identifier la transition sol-gel de façon plus précise qu'à partir des mesures d'oscillations. En suivant la procédure établie précédemment pour la nontronite N<sub>Au</sub>2 [43], nous avons pu renormaliser les valeurs d'élasticité  $G'$  et de contrainte d'écoulement  $\sigma_y$  en fonction du volume de la particule pour chaque taille, concentration, force ionique ou type d'argile. D'autre part, nous avons pu observer une corrélation linéaire entre ces deux paramètres, correspondant à une déformation critique de 0.1. En utilisant les données de la littérature, il semble que ce comportement soit généralisable à un grand nombre d'autres systèmes colloïdaux, tel que la gibbsite, l'hectorite ou la boehmite.

Finalement, une des questions en suspens concernant la transition sol-gel était la dépendance en taille. Dans ce chapitre, nous proposons une approche *très simplifiée* pour expliquer ce comportement en faisant l'hypothèse d'une statistique de piégeage hydrodynamique entre deux particules. Ce faisant, la fraction volumique sphérique associée aux deux particules est moindre que la somme des deux fractions volumiques sphériques. Cet effet n'apparaît que si le temps caractéristique correspondant au piégeage est comparable au temps de séjour d'une particule au voisinage d'une autre. En d'autres termes, ce phénomène a plus de chance de se produire pour de grandes particules. Pour s'affranchir des effets hydrodynamiques, nous avons modélisé les données de viscosité aux faibles contraintes de cisaillement, en tenant compte des effets statistiques de piégeage hydrodynamique. En première approximation, ce facteur correctif est inversement proportionnel au temps de diffusion Brownien et dépend donc du cube du diamètre moyen. En utilisant cette relation, une bonne corrélation a été obtenue avec les données de fraction volumique sphérique à la transition sol-gel. Ces résultats confirment que la transition sol-gel n'est pas induite par des objets individuels mais par des associations de particules stabilisées par des répulsions ioniques. Cependant, lorsque les effets hydrodynamiques prédominent (pour des contraintes de cisaillement élevées), nous avons pu constater

que plus les particules sont petites, meilleure est l'orientation dans l'écoulement. Cet effet est accentué avec la localisation de la charge car la beidellite s'oriente mieux dans l'écoulement que les montmorillonites, en accord avec les observations SAXS du chapitre précédent.

### VI.2. Principe des mesures rhéologiques

La rhéologie traite de l'écoulement et des déformations des matériaux sous l'application de contraintes. Cette discipline a donc pour objectif d'établir des relations entre les forces appliquées sur le système étudié et les déformations résultantes. L'équation qui décrit cette relation force-déformation pour un matériau donné est appelée équation rhéologique d'état du matériau. Nous avons vu dans les chapitres précédents que, selon la concentration en particules, les suspensions de smectites pouvaient être liquides ou bien former des gels. De plus, ces suspensions possèdent, souvent à la fois, des propriétés d'élasticité et de viscosité, et sont donc généralement viscoélastiques. Ces propriétés dépendent de nombreux paramètres, comme la fraction volumique, la taille des particules, la nature des argiles, la force ionique et/ou les interactions électrostatiques. Les suspensions ont donc été soumises à deux types de déformations, le cisaillement simple en écoulement laminaire ou le cisaillement oscillatoire.

#### VI.2.1. Cisaillement simple

Le mouvement laminaire induit une structuration, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces, chaque couche se déplaçant relativement par rapport aux autres sans transfert de matière d'une couche à l'autre. Ce déplacement induit des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement aux surfaces des couches. La force appliquée par unité de surface (Pa) est appelée contrainte de cisaillement  $\sigma$  (ou *shear stress*) tandis que la déformation résultante est définie par le gradient de déplacement. Par définition, la vitesse de cisaillement, (ou gradient de vitesse)  $\dot{\gamma}$  (ou *shear rate*) s'exprime en  $s^{-1}$ .

L'équation rhéologique d'état résultante permet d'obtenir la viscosité dynamique  $\eta$  (ou apparente) définie comme le rapport de proportionnalité entre la vitesse et la contrainte de cisaillement, et s'exprime en Pa.s :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{VI-1})$$

Les courbes traduisant graphiquement cette équation sont appelées rhéogrammes. Dans la suite de ce chapitre, les courbes obtenues représenteront l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la contrainte de cisaillement. Par ailleurs, il peut exister pour ces suspensions, une contrainte

d'écoulement critique (ou seuil d'écoulement), notée  $\sigma_c$ , à partir de laquelle la suspension s'écoule. Bien que cette notion de seuil soit controversée par certains auteurs, l'interprétation la plus communément admise revient à supposer que le matériau considéré possède, au repos, une structure tridimensionnelle rigide. Le seuil d'écoulement correspond à la force nécessaire pour vaincre les forces de cohésion et provoquer l'écoulement.

### VI.2.2. Cisaillement oscillatoire

Un moyen simple d'étudier ce comportement viscoélastique est de soumettre les suspensions à des déformations sinusoïdales de pulsation  $\omega$ . Pour un matériau donné, il existe une déformation critique  $\gamma_c$  au-delà de laquelle la réponse à la déformation n'est plus linéaire. De ce fait, il est nécessaire d'imposer des amplitudes de déformations  $\gamma_0$  relativement petites pour que les conditions de linéarité soient satisfaites. La déformation et la contrainte d'oscillations s'expriment donc, respectivement :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{VI-2a})$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{VI-2b})$$

où  $\gamma_0, \sigma_0$  sont les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte,  $\omega$  correspond à la pulsation (ou fréquence radiale,  $\text{rad.s}^{-1}$ ) et  $\delta$  représente le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation. La pulsation  $\omega$  est directement reliée à la fréquence  $\nu$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ). En combinant ces deux équations, l'équation linéaire de la viscoélasticité s'écrit :

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \quad (\text{VI-3})$$

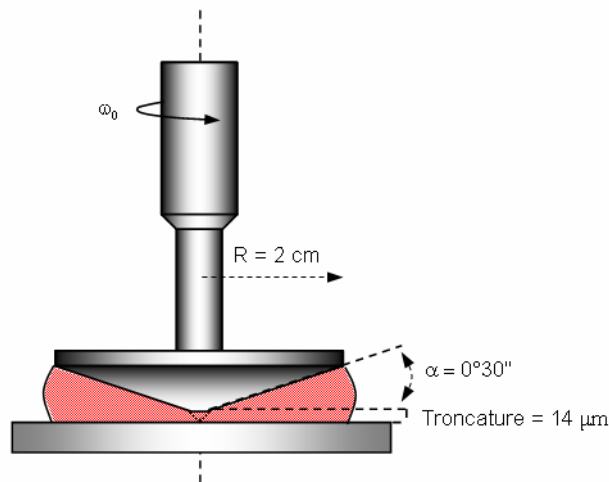
$G^*(\omega)$  représente le module de rigidité complexe, caractéristique de chaque matériau. Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\gamma_0 e^{i\sigma}}{\sigma_0} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{VI-4})$$

$G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  sont respectivement les modules élastique (ou de conservation) et visqueux (ou de dissipation) du matériau et rendent compte de ces propriétés viscoélastiques en fonction de la contrainte ou de la déformation oscillatoire appliquée à une fréquence donnée. La mesure du module complexe est suffisante pour caractériser l'état du matériau (solide ou liquide) mais nous verrons par la suite qu'une modélisation complète des courbes d'écoulements est une méthode plus appropriée pour déterminer la transition sol-gel dans ces suspensions colloïdales.

VI.2.3. Conditions expérimentales

Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées à 25°C sur un rhéomètre AR2000 (TA Instruments) équipé d'un système Peltier et d'une géométrie cône-plan. Les échantillons sont placés entre le plateau du rhéomètre et le cône de révolution tronqué de la géométrie comme indiqué sur la figure VI-1.



**Figure VI-1.** Schéma de la géométrie cône-plan.

Le diamètre du cône est de 20 mm avec une troncature de 14  $\mu\text{m}$  et un angle  $\alpha$  de  $0^{\circ}30''$ . Cette configuration permet d'atteindre des gradients de cisaillements élevés, jusqu'à  $5000 \text{ s}^{-1}$ . Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant au cône une vitesse de rotation  $\omega_0$ , le plateau demeurant fixe. Pour des angles de cônes inférieurs à  $5^{\circ}$ , le gradient et la contrainte de cisaillement sont constants dans tout l'espace occupé par l'échantillon entre le cône et le plan et s'expriment par les relations :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\tan \alpha} \text{ et } \sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{VI-5})$$

Avec  $M$ , la mesure du couple de rotation ( $\text{N.m}^{-1}$ ),  $\omega_0$ , la vitesse angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) et  $R$ , le rayon du cône (m).

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée de Nancy avec l'aide de Christophe Baravian.

### VI.3. Abstract

We report in this paper a comprehensive investigation of the viscoelastic behavior of different natural colloidal clay minerals in aqueous. Rheological experiments were carried out in both dynamic and steady-state conditions allowing deriving elasticity and yield stress. Both parameters can be renormalized for all sizes, ionic strength or type of clay, using in a first approach the volume of the particles, only. Applying such a treatment for various clays of similar shape and size yields however differences that can be linked to the repulsion strength and charge location in the swelling clays. The stronger the repulsive interactions, the better the orientation of clay particles in flows. In addition, a master linear relationship between elasticity and yield stress whose value corresponds to a critical deformation of 0.1 was evidenced. Such relationship may be general for *any* colloidal suspensions of anisometric particles as revealed by the analysis of various experimental data obtained on either disk-shaped or lath- and rod-shaped particles. The particle size dependence of the sol-gel transition was also investigated in detail. To understand why suspensions of larger particles gel at higher volume fraction, we propose a *very simplified* view based on the statistical hydrodynamic trapping of a particle by another one in its neighborhood upon translation and during a short period of time. We evidence that the key parameter describing this hydrodynamic trapping varies as the cube of the average diameter and captures most features of the sol-gel transition. Finally, we pointed out that in the high shear limit, the suspension viscosity is still closely related to electrostatic interactions and follows the same trends as viscoelastic properties.

### VI.4. Introduction

Swelling clay minerals are fascinating materials widespread on the Earth surface, that have been intensively used since the Neolithic period [1]. These natural minerals are 2:1 layered aluminosilicate compounds composed of two tetrahedral sheets encompassing an octahedral one. Isomorphous substitutions occur in both layers inducing a charge deficit compensated by interlayer exchangeable cations. When dispersed in water, clay minerals present a wide range of colloidal behavior (thixotropy, viscoelasticity, yield stress,...) which differ with the chemical composition, size and shape of the clay used. It is also highly dependent of the nature of the exchangeable cation. These features, involved in various commercial and industrial applications (drilling fluids in oil industry, nanofillers in paint and plastic products or additives in food, cosmetic and pharmaceutical industries,...) [2-3] have been intensively studied since 1928 when Freundlich first reported on the thixotropic behavior of gels [4] of Wyoming bentonite, a rock mainly composed of montmorillonite [5]. A few years later, Broughton and Squires investigated the effects of clay concentration on the gelation of centrifuged Wyoming dispersions [6]. They interpreted their viscosity measurements in the gel as corresponding to the formation of a three-dimensional network where clay particles are



randomly oriented with edge-edge contacts. Hauser and Reed [7] analyzed the effect of particle size on the thixotropy of Wyoming bentonite. They favored a repulsive model and showed that reducing the average size induced gelation of clay suspensions at lower concentrations. The birefringence relaxation of similar gelified systems was investigated by Langmuir [8], thus revealing alignment of the particles in the flow. Since these pioneering works, the structure of the gel and the mechanism of gelation have remained unclear and two conflicting modes of interaction between clay particles have been opposed.

(i) Van Olphen suggested the formation of a three-dimensional “house of cards” network that may occur through face-face (FF), edge-edge (EE) or edge-face (EF) associations [9-10]. According to such an assumption, EF interactions induced by electrostatic attractions between the opposite charges of the edges (+) and faces (-) should dominate in acidic conditions [11-12], a feature that has been confirmed by various rheological measurements [6,13-21]. Still, several authors alternatively described gelation either as EE clay orientation in the form of “zig-zag” flat ribbons [22-23] or as a combination of EE and FF coagulation [24-27] forming band-like structures [28]. According to Brandenburg and Lagaly both types of structures can exist as they interpreted their rheological curves as indicating a continuous transition from a card-house network to a band-like structure upon addition of calcium ions with increasing pH [29-30].

(ii) A completely different view was proposed by Hauser [31] and Norrish [32] according to whom the gel structure is stabilized by repulsive forces between the interacting electrical double layers of the platelets. Such an interpretation is strongly supported by measurement of interparticle forces [33-34] and rheological properties [35-44]. Various scattering (light, X-ray, neutron) and NMR experiments have also been performed and were briefly reviewed in our previous publication [45]. Most of these works were performed at neutral pH [31-44], and several additional studies presented pH dependent models combining both attractive and repulsive mechanisms [46-52]. The occurrence of fractal [53-55] or cluster [56-57] associations was also suggested as a possible mechanism explaining the macroscopic structure of the gel. This brief review of literature data clearly shows that gelation mechanisms of swelling clay minerals are still far from being clearly understood. In order to try to clarify the situation, it is crucial to work on well characterized mineralogical species and to use size-selected samples at constant ionic strength. Indeed, as shown by various studies, crystal chemistry parameters and notably the location in the structure of charge deficit has a significant influence on the phase behavior of swelling clay minerals. Octahedrally substituted clays only display a sol-gel transition whereas tetrahedrally substituted ones such as nontronites [43-44,58-59] or beidellite [60] present a true isotropic/nematic liquid crystal phase transition before the sol-gel transition. These features appear to be linked to subtle changes in ionic repulsions, tetrahedrally substituted clays being more repulsive than octahedral ones, which clearly translate on suspension structure [45]. The aim of the present paper is to analyze in depth the static and dynamic rheological behavior of various aqueous suspensions of swelling clay minerals in order to assess the influence of changes in repulsion on their mechanical properties. This analysis will be limited to ionic strengths lower than  $10^{-3}$  Mol/l, i.e. in a range where the system can be considered as purely repulsive [45]. The role of particle anisometry on

the rheological behavior and particularly on the sol gel transition that was shown to depend on average size [41,43,44], will be investigated by using size selected particles.

## VI.5. Materials and methods

Four natural dioctahedral smectites, one beidellite (SBId-1, Idaho) and three montmorillonites (SAz-1, Arizona; SWy-2, Wyoming; Mil, Milos, Greece) were purchased from the Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society (Purdue University, USA) except for the Milos clay that was kindly obtained from Iko Erbslöh (Germany). All clays belong to the montmorillonite-beidellite series [64] according to the structural formula  $[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x][\text{Al}_{4-y}(\text{Fe},\text{Mg})_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}^{x+y}, n\text{H}_2\text{O}$ . The chemical formulae of these four samples, deduced from chemical analyses [60,62], are summarized in table VI-1.

**Table VI-1.** Chemical formulae of the studied clays

Clay	Origin	Composition
SBId-1	Idaho	$(\text{Si}_{7.27}\text{Al}_{0.73})(\text{Al}_{3.77}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$
SAz-1	Arizona	$(\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Al}_{2.75}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.07})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.11}$
SWy-2	Wyoming	$(\text{Si}_{7.74}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mg}_{0.48})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.77}$
Mil	Milos	$(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})(\text{Al}_3\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mg}_{0.54})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.79}$

Before use, natural clay samples were purified under their sodium-exchanged form and size-selected by successive centrifugations. Four sizes fractions referred to as S1, S2, S3 and S4 in the following of the study were obtained except for beidellite which has three sizes fractions [45] only. The elementary particles of all these aluminous dioctahedral smectites have a disk-like morphology. The morphological parameters of all size fractions obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) experiments [45] are reported in table VI-2. All experimental details have been published elsewhere [60].

**Table VI-2.** Morphological parameters of the studied clays

Name	SBId-1			SAz-1				SWy-2				Milos			
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Size															
Average diameter (nm)	326	286	209	295	150	95	<b>60</b>	410	240	100	<b>40</b>	310	205	140	100
Polydispersity diameter (%)	47	45	38	90	42	19	<b>n.d</b>	170	93	25	<b>n.d</b>	80	41	17	8
Average thickness (nm)	1.1	0.85	0.7	1	0.8	0.75	0.65	1	0.7	0.7	0.65	1.05	0.75	0.7	0.7

Osmotic stress experiments were performed at fixed ionic strength ( $\text{IS} = 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  and  $10^{-3}$  M/L) to obtain a wide concentration range of clay suspensions varying from the liquid to the gel phase. Clay suspensions were filled into regenerated cellulose dialysis tubes (Visking, MWCO = 14000 Da,

Roth) and put into a polyethyleneglycol (PEG 20000, Roth) whose ionic strength is adjusted by NaCl. Sample preparations are detailed elsewhere [60]. The clay volume fraction  $\phi$  is then determined by weight loss upon drying

Rheological measurements were performed at 25°C on an Aspect Rheometer 2000 (TA Instruments) with a small cone and plate geometry with a diameter of 20 mm, a gap of 14  $\mu\text{m}$  and an angle of 0.30° allowing reaching high shear rates  $\dot{\gamma}$  during flow steps.

**Table VI-3.** Experimental procedure of the rheological measurements

Stage	Step	Parameters
1	Resting	set $T = 25^\circ \text{C}$ $t = 3 \text{ min}$
2	Oscillation Frequency sweep (I)	$\tau$ controlled $\nu = 0.02 \text{ to } 10 \text{ Hz}$
3	Pre-shearing	$\dot{\gamma} = 5000 \text{ s}^{-1}$ $t = 1 \text{ min}$
4	Resting	set $T = 25^\circ \text{C}$ $t = 3 \text{ min}$
5	Ascending flow curve	$\dot{\gamma} = 0.1 \text{ to } 5000 \text{ s}^{-1}$ $t = 10 \text{ s / pt}$
6	Descending flow curve	$\dot{\gamma} = 5000 \text{ to } 0.1 \text{ s}^{-1}$ $t = 10 \text{ s / pt}$
7	Oscillation Frequency sweep (II)	$\tau$ controlled $\nu = 0.1 \text{ to } 10 \text{ Hz}$
8	Oscillation Amplitude sweep	$\nu$ controlled (1 Hz) $\tau = 0.05 \text{ to } 500 \text{ Pa}$

The rheological sequence, summarized in table VI-3 starts with a pre shearing stage (1 min,  $\dot{\gamma} = 5000 \text{ s}^{-1}$ ), to avoid artifacts due to sample positioning. Steady-state flow curves are then recorded under controlled shear rate from 0 to 5000  $\text{s}^{-1}$  in one cycle of increasing and decreasing shear rates with a logarithmic step (10 points per decade). In all cases, upward and downward ramps are superimposed, which shows that a steady state is actually measured. After this cycle, the elastic  $G'$  and viscous  $G''$  moduli were measured in an oscillation frequency sweep using frequencies  $\nu$  between 0.02 and 10 Hz. The strain  $\gamma$  used in the oscillatory measurements was chosen in the linear viscoelastic regime (LVR). Finally, after the second oscillatory stress, an oscillation amplitude sweep at a fixed frequency of 1Hz (discussed below) was performed using oscillation stress  $\tau$  between 0.05 and 500 Pa corresponding to an applied strain  $\gamma$  between  $2 \cdot 10^{-5}$  and 40.

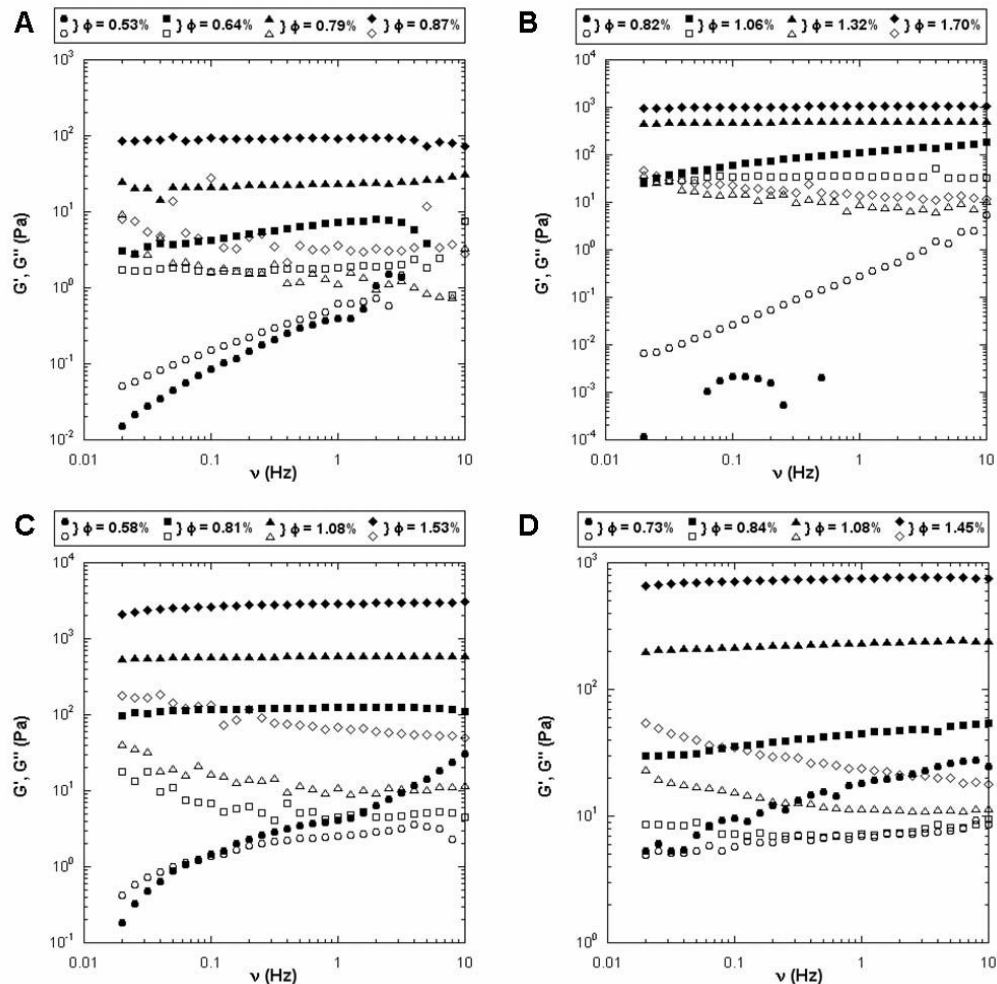
## VI.6. Results

For clarity reasons, not all experimental curves are represented. As shown in table VI-2, all clays display a common size fraction with a mean diameter close to 200 nm (beidellite: S3; montmorillonites; S2). Thus, in the following, all presented curves will concern Na-smectites suspensions from this common size, except when studying the effect of either ionic strength or size.

### VI.6.1. Dynamic rheological measurements

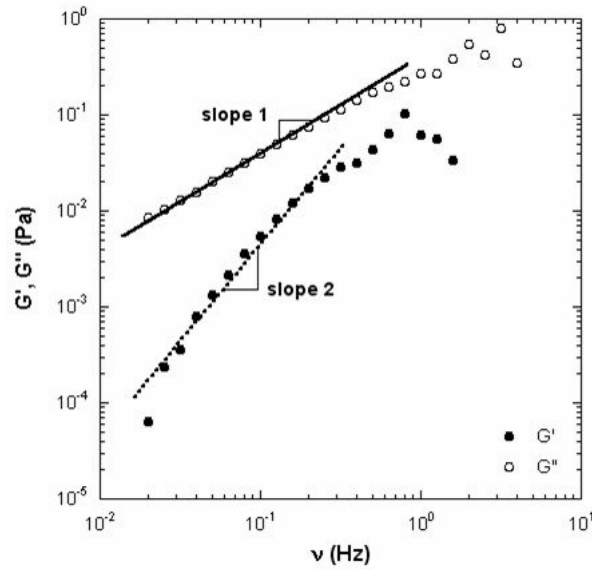
#### VI.6.1.1. *Oscillation frequency sweep*

The frequency dependence of both elastic  $G'$  and viscous  $G''$  modulus at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L are presented in figure VI-2.



**Figure VI-2:** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli with oscillation frequency for the different smectite aqueous suspensions at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L. Filled symbols:  $G'$ , Open symbols:  $G''$ . (A) SBI-1 S3; (B) SWy-2 S2; (C) SAz-1 S2; (D) Milos S2.

Both beidellite and montmorillonites present similar evolutions with increasing concentration. For the higher volume fractions,  $G'$  is much higher than  $G''$  and exhibits a limited frequency dependence, a feature typical of a gel. The variations observed above 5 Hz are due to inertial effects of the rheometer [63]. At low volume fractions,  $G'$  and  $G''$  are of the same order of magnitude and display a frequency dependence corresponding to viscoelastic liquids (figure VI-2). The critical volume fraction corresponding to the transition between these two domains seems to be lower for beidellite than for montmorillonites. It can also be pointed out that for the lowest concentrations, both moduli present a frequency dependence scaling as  $G' \sim \omega^2$  and  $G'' \sim \omega$ , typical of a Maxwellian behavior (figure VI-3).

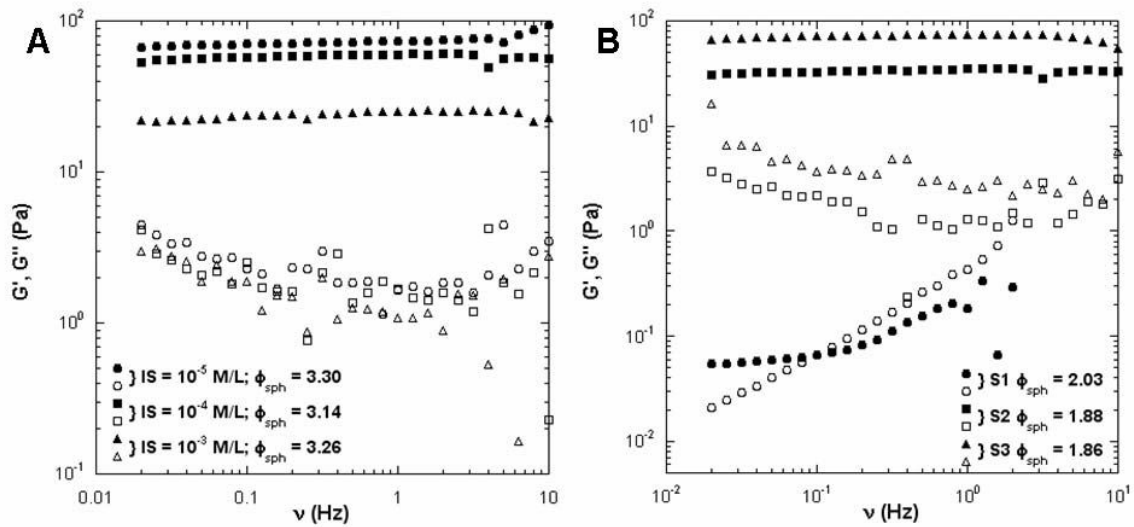


**Figure VI-3:** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli with oscillation frequency for a dilute beidellite suspension (S3,  $\phi = 0.47\%$ , IS =  $10^{-5}$  M/L). Filled symbols:  $G'$ , Open symbols:  $G''$ .

Ionic strength and particle size can drastically affect the viscoelasticity of clay suspensions [39,41,43]. This are presented in figure VI-4 in the case of beidellite suspensions with equivalent spherical volume fractions  $\phi_{sph}$ , defined as the volume fraction of spheres encompassing the clay particles that, for disks, can be written as [64]:

$$\phi_{sph} = \frac{2 \langle D \rangle}{3 t} \phi \quad (\text{VI-6})$$

For each clay sample the correspondence between the true volume fraction and the equivalent spherical volume fractions  $\phi_{sph}$ , can be simply obtained from the morphological parameters reported in table VI-2. As already shown [40, 43-45,64], the use of  $\phi_{sph}$  allows an easy comparison between various samples and captures the main features linked to size effects.



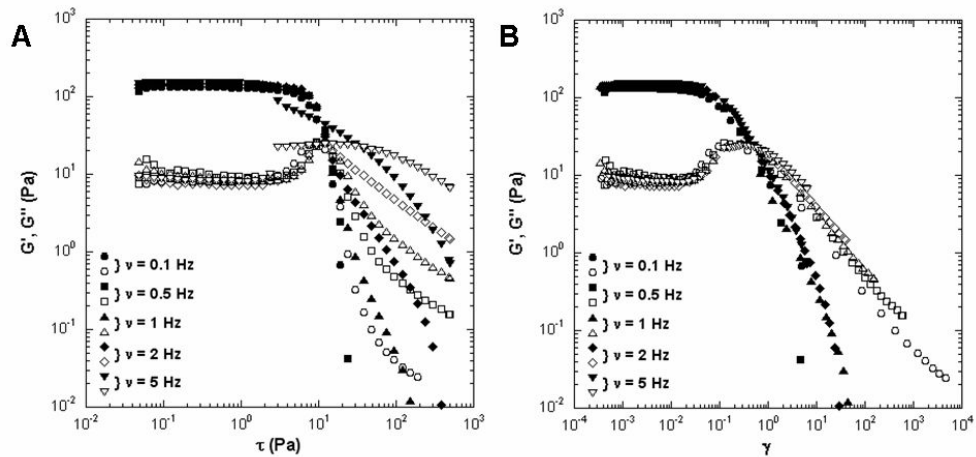
**Figure VI-4:** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli with oscillation frequency for various beidellite suspensions of equivalent spherical volume fractions  $\phi_{sph}$ . (A) Influence of ionic strength (SBId-1 S2); (B) Influence of particle size ( $IS = 10^{-4}$  M/L).

For equivalent spherical volume fractions, an increase in ionic strength (up to  $10^{-3}$  M/L) or in particle size shifts the values of both  $G'$  and  $G''$  towards lower values. The influence of particle size is particularly significant. Indeed, an increase of the average size of beidellite by a factor 1.5 induces a sharp decrease of  $G'$  (figure VI-4B), a feature already observed in nontronites suspensions [43-44].

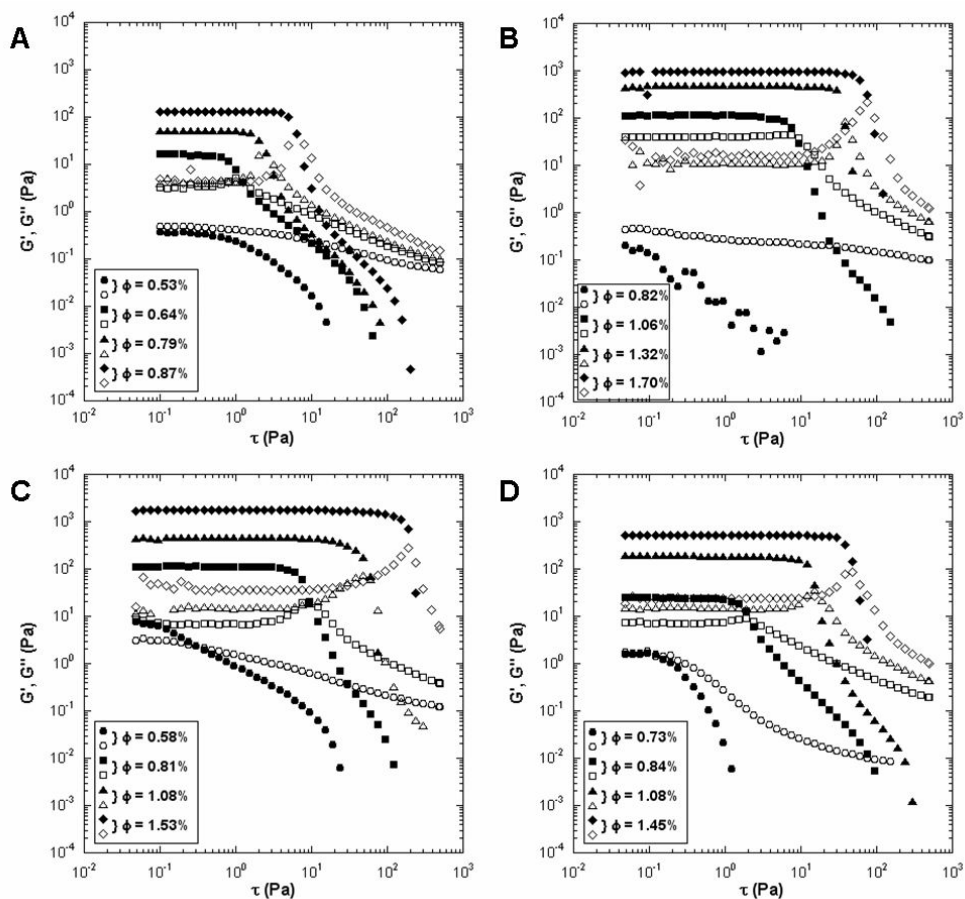
#### VI.6.1.2. Oscillation amplitude sweep

Oscillation amplitude sweeps were carried out for five applied frequencies varying from 0.1 to 5 Hz. As an illustration, figure VI-5 presents the results obtained on a gel sample of SWy-2 ( $\phi = 0.91\%$ ) at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L.

Whatever the frequency used, the curves are all superimposed in the LVR for stresses lower than 1 Pa (Figure VI-5A). When plotted as a function of strain (Figure VI-5B), such superimposition extends to the whole strain range. Similar results have been obtained for gelified samples of beidellite, Milos and Arizona montmorillonites. In the following of this study, all amplitude sweep experiments will be carried out at a fixed frequency of 1Hz. Figure VI-6 display the dependence of  $G'$  and  $G''$  on the applied oscillation stress for beidellite and montmorillonites at various volume fractions

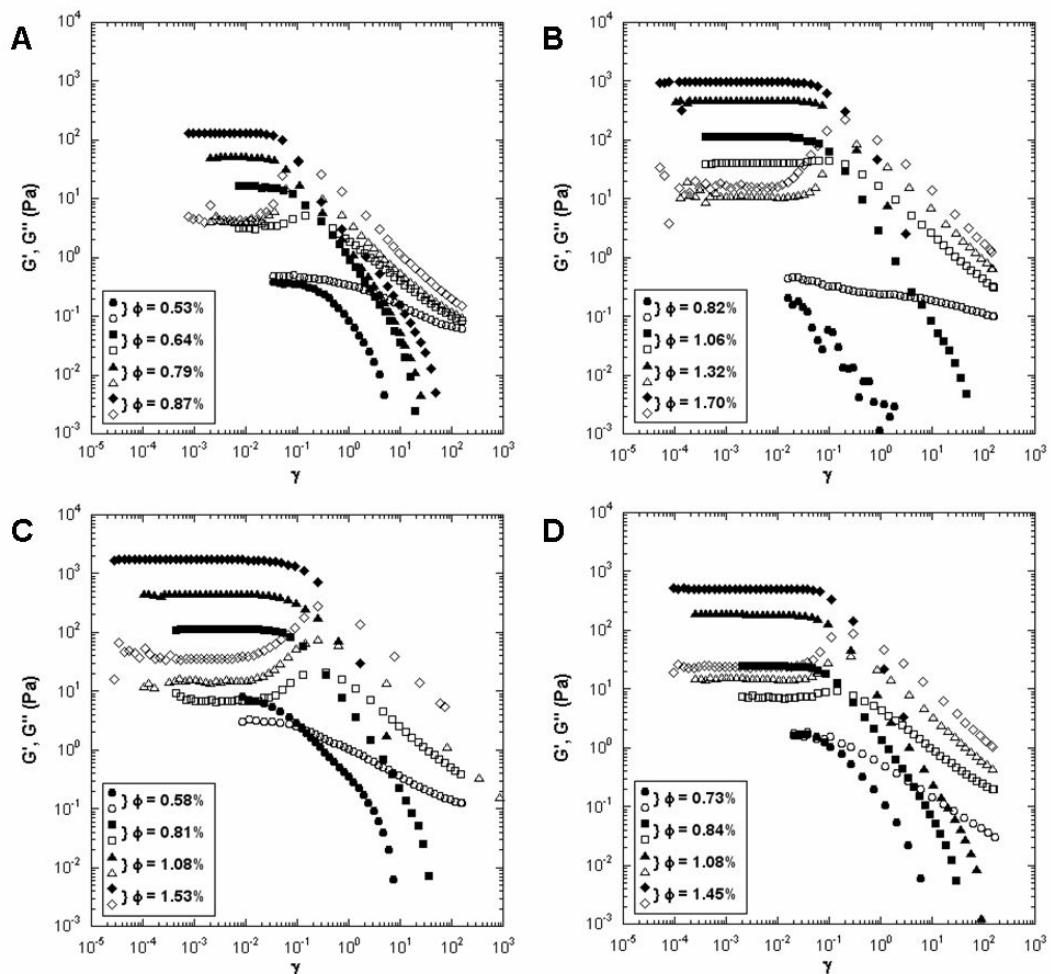


**Figure VI-5:** Typical variations of the elastic ( $G'$ , filled symbols) and viscous ( $G''$ , open symbols) modulus with (A) oscillation stress or (B) strain at different imposed oscillation frequencies for a size 2 Wyoming suspension ( $IS = 10^{-5}$  M/L;  $\phi = 0.91\%$ ).



**Figure VI-6:** Evolution of the elastic ( $G'$ , filled symbols) and viscous ( $G''$ , open symbols) moduli with oscillation stress for the different smectite aqueous suspensions at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L. (A) SBId-1 S3; (B) SWy-2 S2; (C) SAz-1 S2; (D) Milos S2.

As in the case of oscillation frequency sweep, the curves are rather similar whatever the clay used. At low volume fraction, slight viscous fluids exhibit a continuous decrease of  $G'$  and  $G''$  with increasing oscillation stress while their values never exceed 10 Pa. With increasing volume fraction, beyond the sol-gel transition,  $G'$  is always a decade higher than  $G''$  and both moduli remain rather constant in the linear viscoelastic region (LVR). Above a critical oscillation stress  $\tau_c$ ,  $G'$  decreases sharply while  $G''$  goes through a maximum and falls drastically as well. Such an evolution seems to be typical of colloidal minerals [35,42,65-68]. However, the situation is rather different if the curves are plotted as a function of oscillation strain  $\gamma$  (figure VI-7).



**Figure VI-7:** Evolution of the elastic ( $G'$ , filled symbols) and viscous ( $G''$ , open symbols) moduli with strain for the different smectite aqueous suspensions at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L. (A) SBId-1 S3; (B) SWy-2 S2; (C) SAz-1 S2; (D) Milos S2.

While the shape of the curves is obviously the same as in figure VI-6, all curves decrease at a critical strain  $\gamma_c$  close to 0.1 whatever the ionic strength, size or type of clay. This clearly shows that the breaking of the material is controlled by a critical deformation. This striking feature will be discussed later.



VI.6.2. Steady-state flow curves

Although oscillatory experiments provide a quick way to determine the volume fraction at the sol-gel transition, such measurements can underestimate the real volume fraction of the sol-gel transition. As shown by Baravian et al [40], it is possible to determine a hydrodynamic Peclet number that compares shear effects to interaction energy  $E$ . In a dilute suspension where interactions between particles are negligible  $E$  is equal to  $kT$ , i.e., the thermal Brownian energy:

$$Pe \approx \frac{\sigma r_{eq}^3}{E} \equiv \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad (\text{VI-7})$$

where  $\sigma r_{eq}^3$  represents the hydrodynamic energy,  $\sigma$  the shear stress,  $r_{eq}$  the average disk radius and  $\sigma_c$  a critical shear stress. Hydrodynamic effects are comparable to Brownian and interaction energies when the shear stress reaches this critical threshold. Using Quemada's approach [69-71], viscosity measurements under shear stress can be fitted using an extended hard sphere model [40,43]:

$$\eta_r = \frac{\eta_\infty}{\eta_f} \left( \frac{1 + Pe}{\chi + Pe} \right)^2 \text{ with } \chi = \frac{1 - \frac{\alpha \phi_{sph}}{\phi_0^*}}{1 - \frac{\alpha \phi_{sph}}{\phi_\infty^*}} \quad \text{and } (-1 \leq \chi \leq 1) \quad (\text{VI-8})$$

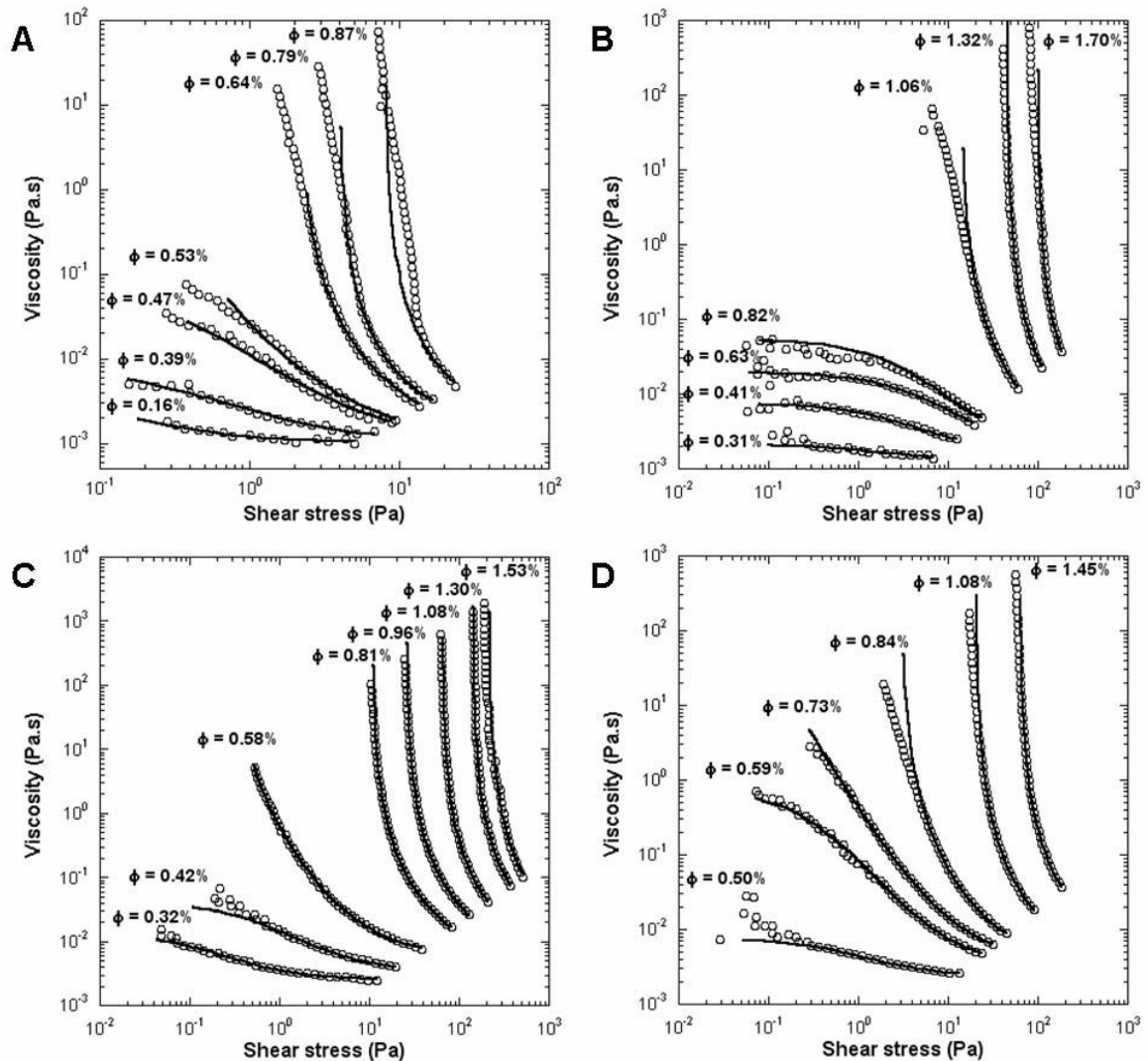
where  $\eta_r$  is defined as the relative viscosity of the suspension,  $\eta_\infty$  its viscosity under infinite shear,  $\eta_f$  the viscosity of the suspending fluid,  $\phi_0^*$  and  $\phi_\infty^*$  the critical packing fractions at rest ( $Pe = 0$ ) and under infinite shear ( $Pe \rightarrow \infty$ ) respectively. At low concentration, particles are free to rotate and therefore  $\alpha = 1$ . For increasing volume fraction or under shear, orientational effects must be taken into account by decreasing the value of  $\alpha$ . In the limit of total orientation,  $\alpha = 2t/\langle D \rangle$ . Thus, if the viscosity remains finite at rest,  $\chi$  is equal to:

$$\chi = \left( \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (\text{VI-9})$$

$\chi$  becomes negative when a yield stress  $\sigma_y$  appears at zero shear. The yield stress can then be derived as:

$$\chi = -\frac{\sigma_y}{\sigma_c} \quad (\text{VI-10})$$

Hence, the sign inversion of the  $\chi$  parameter corresponds to the effective volume fraction at which the suspensions become a gel. Finally, using such a model, the flow curves (viscosity vs shear stress) can be fitted by three parameters,  $\eta_\infty$ ,  $\chi$  and  $\sigma_c$ . Figure VI-8 illustrates adjustment of equation (VI-8) to the flow curves of beidellite and montmorillonites at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L.

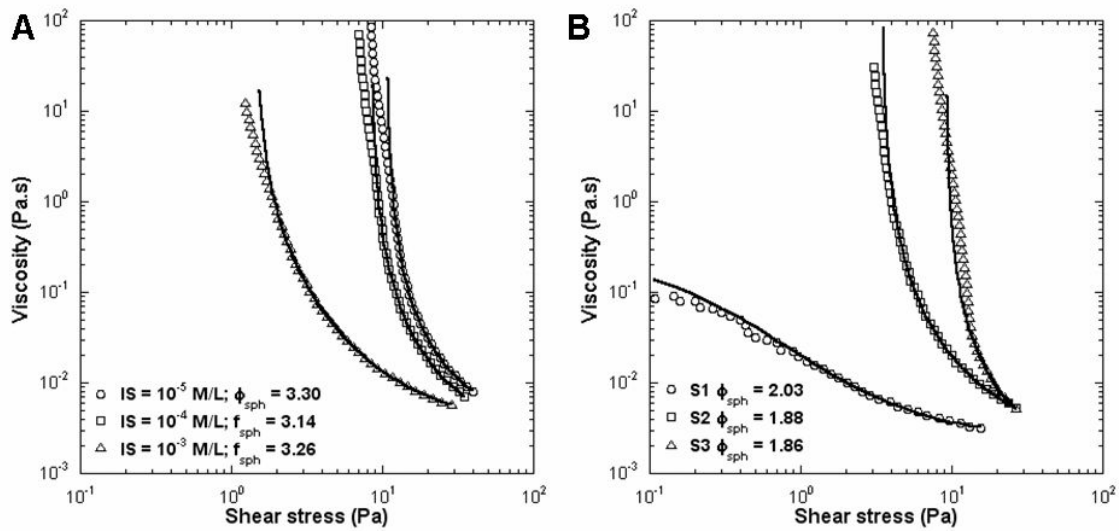


**Figure VI-8:** Flow curves (viscosity vs shear stress) of the different smectite aqueous suspensions at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L.M/L. Open circles are experimental results. The solid black line corresponds to adjustment of eq. (VI-8). (A) SBId-1 S3; (B) SWy-2 S2; (C) SAz-1 S2; (D) Milos S2.

The shape of the curves evolves with increasing volume fraction. At very dilute concentration, flow curves display a Newtonian behaviour, close to the viscosity of water. With increasing volume fraction, the curves exhibit a Newtonian plateau at low and high shear stress, separated by a shear-thinning region (figure VI-8B). Above a critical volume fraction, the viscosity at rest is no longer observed and the flow curves present an apparent yield stress  $\sigma_y$ . In most cases, the experimental curves are fully

reproduced by the viscosity model except for curves with double inflections (figure VI-8A,  $\phi = 0.87\%$ ). For the smallest size fractions [58],  $Pe$  is never significantly higher than 1. Therefore, the viscosity at the highest investigated shear rates does not display a clear inflection, which creates some inaccuracy on the determination of  $\eta_{\infty}$ .

An increase in either ionic strength or average particle size induces a decrease of the yield stress. As an illustration, figure VI-9 displays such an evolution for the same samples as those presented in figure VI-4. Such behavior is consistent with the purely repulsive nature of the electrostatic interactions in such suspensions whatever the type of clay, ionic strength or average size of the platelets, in agreement with the definition of the Peclet number.



**Figure VI-9:** Influence of (A) ionic strength (SBId-1 S2) and (B) particle size ( $IS = 10^{-4}$  M/L) on the flow curves of various beidellite suspensions of equivalent spherical volume fractions  $\phi_{sph}$ . The solid black line corresponds to adjustment of eq. (VI-8).

Regarding the dynamical measurements, the sol-gel transition is classically characterized by a value of  $G' > G''$  and  $G' \geq 1$  Pa. However, the modeling of the shear thinning curves provides a more accurate determination of the transition, based on the change of sign of the parameter  $\chi$ . Values of the critical spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition  $\phi_{sph \text{ sol-gel}}$  are reported in table VI-4.

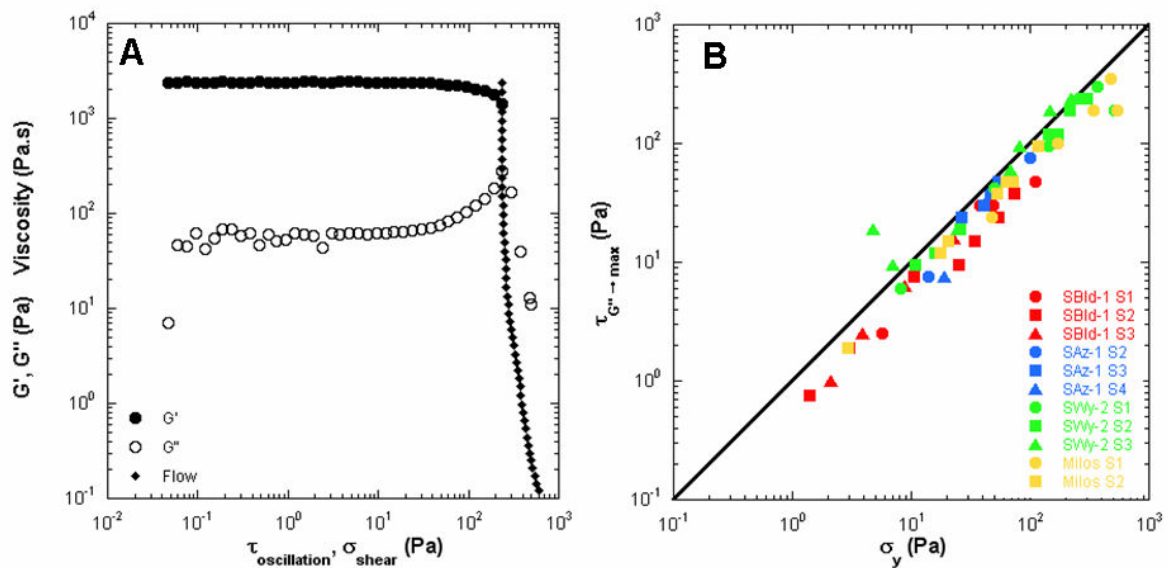
**Table VI-4.** Spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition of various smectite suspensions determined from eq. (VI-8) for various ionic strengths.

Name	SBld-1			SAz-1			SWy-2			Milos	
Size	S1	S2	S3	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S1	S2
IS = 10 <sup>-3</sup> M/L	3.3	2.28	1.34	1							1.38
IS = 10 <sup>-4</sup> M/L	2.65	1.75	1.23	1.25			2.87	1.49		2.36	1.28
IS = 10 <sup>-5</sup> M/L	2.17	1.62	1.17	1.13	0.76	0.65	2.73	1.28	0.48	1.93	1.24

As observed earlier for SWy-2 montmorillonite [41] and nontronites [43-44], the smallest particles gel earlier than the larger ones. A tentative explanation of this non trivial behavior will be discussed further.

VI.6.3. Relation between dynamic and steady-state rheological measurements

It is worthwhile comparing dynamic and steady-state measurements, in particular for gelified samples. We have shown from oscillations amplitude sweep experiments that gel samples present a maximum of the viscous modulus  $G''$  while the flow curves develop a marked yield stress. As an example, dynamic and flow curves of a concentrated gel ( $\phi_{sph} = 4.07$ ) of SWy-2 montmorillonite have been plotted together on figure VI-10A.



**Figure VI-10:** (A) Comparison between oscillation stress and flow curves (SWy-2 S2, IS = 10<sup>-5</sup> M/L,  $\phi_{sph} = 4.07$ ). (B) Variation of the yield stress  $\sigma_y$  with the critical oscillation stress  $\tau_{G'' \rightarrow max}$  taken at the maximum of  $G''$  for various size-selected suspensions of beidellite and montmorillonites at an ionic strength of 10<sup>-5</sup> M/L.

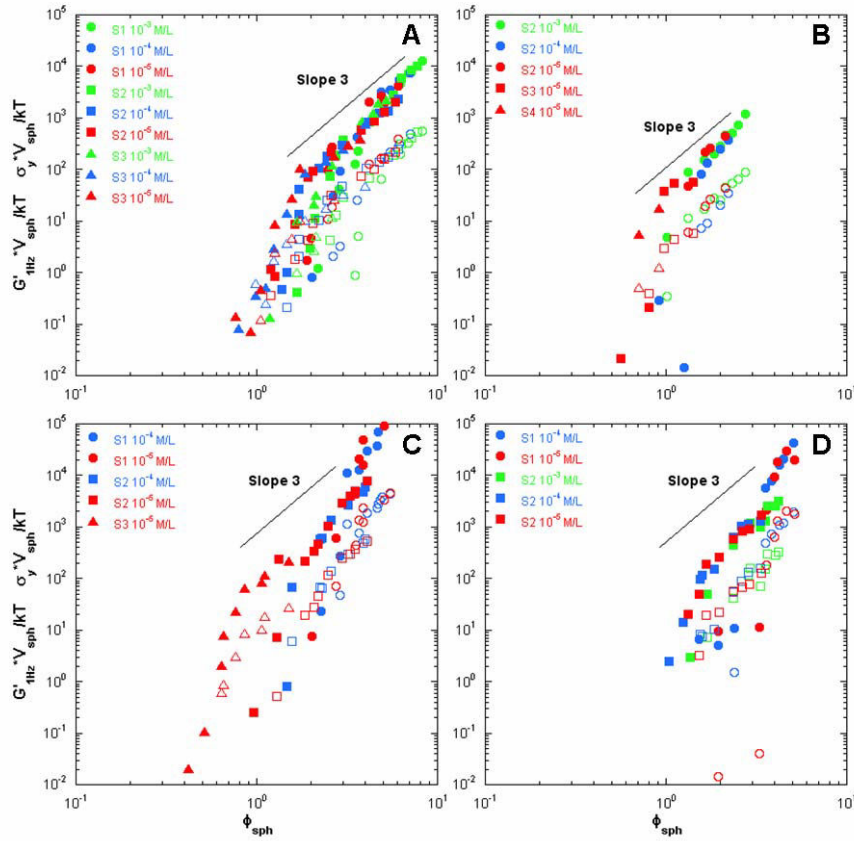
In the LVR range, the gel sample has an elastic response to the applied (oscillation or shear) stress. No deformation occurs until a critical stress is reached. At this point, the drop of the elastic modulus  $G'$  and the maximum of the viscous modulus  $G''$  are well correlated with the onset of flow. Therefore, we have represented on figure VI-10B the critical oscillation stress corresponding to the maximum of  $G''$   $\tau_{G'' \rightarrow \max}$  with the yield stress  $\sigma_y$  obtained through the fit of the flow curve from equation (VI-10). A linear relation is obtained between both parameters for all size fractions and type of clays. This confirms the consistency of the results obtained by both dynamic and steady-state rheological measurements for defining the yield stress.

### VI.7. Discussion

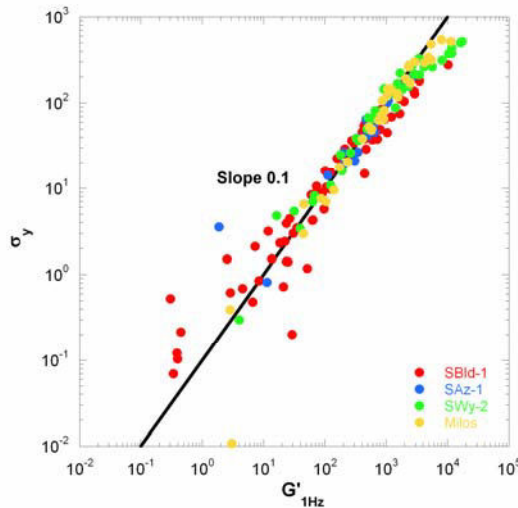
#### VI.7.1. Elasticity-Yield stress

We now analyze the rheological properties of the gels involving elasticity  $G'$  (taken arbitrarily at 1Hz) and yield stress  $\sigma_y$ , deduced from oscillation measurements and modelling of the flow curves, respectively. In order to normalize the results according to the Peclet number, both parameters have been multiplied by the volume of the sphere encompassing the disk, whose diameter  $\langle D \rangle$  is that of the particle (table VI-2) and divided by  $kT$  so as to yield a dimensionless number. Figure VI-11 presents the evolution of the normalized elasticity and yield stress as a function of the spherical volume fraction for different size fractions of beidellite and montmorillonites at various ionic strengths.

For all clays, the rheological data fall, at the first order, on the same master curve whatever the size and ionic strength. It also reveals that a dependence to power 3 governs both elasticity and yield stress from spherical volume fraction  $\phi_{\text{sph}}$  significantly higher than 1. It can also be pointed out that values between 3 and 3.5 have been obtained for the highest size fractions of Wyoming and Milos montmorillonites and can be related to the high polydispersity of these suspensions (table VI-2). Finally, in the whole range of volume fraction investigated here, values of elasticity are systematically higher than those of yield stress by roughly one order of magnitude. Therefore, we have represented in figure VI-12 the evolution of the elasticity as a function of yield stress for beidellite and montmorillonites.



**Figure VI-11:** Variation of the normalized elasticity  $G'_{1\text{Hz}}$  (closed symbols) and yield stress  $\sigma_y$  (open symbols) with the spherical volume fraction at various ionic strengths for (A) SBId-1; (B) SAz-1; (C) SWy-2; (D) Milos.

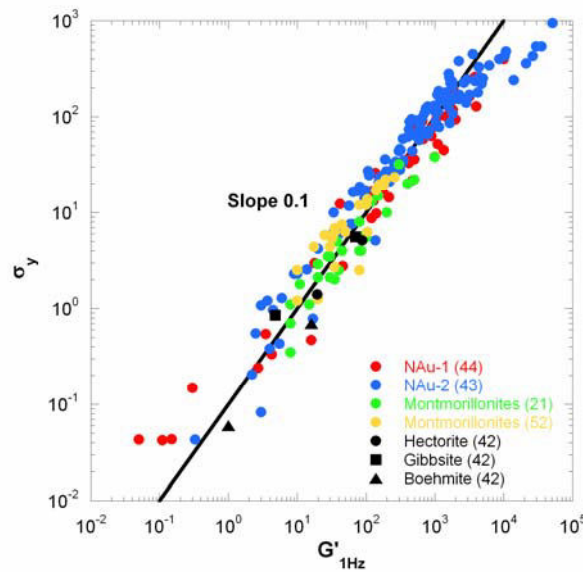


**Figure VI-12:** Variation of elasticity  $G'_{1\text{Hz}}$  with yield stress  $\sigma_y$  for aqueous size-selected beidellite and montmorillonites suspensions at various ionic strength. The solid black line corresponds to eq. (VI-11) with  $\gamma_c = 0.1$ .

As expected, the yield stress dependence is linear and can be written as:

$$\sigma_y = G' \gamma_c \quad (\text{VI-11})$$

with  $\gamma_c$  the critical strain of the suspension, close to 0.1 in agreement with the results observed in figure VI-7. Furthermore, this feature seems to be independent of the size, ionic strength and nature of the suspensions. To confirm such an assumption, we have reported in figure VI-13 the values obtained previously on nontronites [43-44] as well as those obtained by several authors on different montmorillonite [21,52] and hectorite [42] suspensions or on other mineral colloidal dispersions of various shape [42].

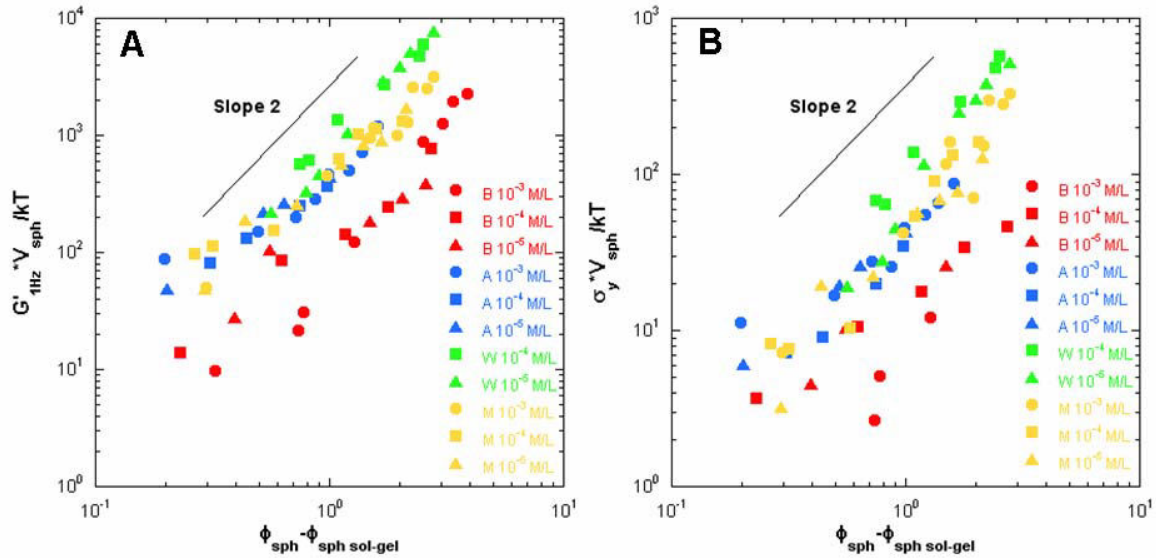


**Figure VI-13:** Variation of the elasticity  $G'_{1\text{Hz}}$  with the yield stress  $\sigma_y$  for various colloidal suspensions obtained from literature. Nontronites NAu-1 & NAu-2 [43-44], montmorillonites extracted from different bentonites [21,52], hectorite, gibbsite and boehmite [42] suspensions. The solid black line corresponds to eq. (VI-11) with  $\gamma_c = 0.1$ .

Once again, all results are well described with a critical strain of 0.1 whatever the size and shape of the particles. Such a striking behavior might be characteristic of colloidal suspensions of anisometric particles in agreement with the results reported for spheres [70,72-74].

We will now investigate the influence of the nature of the clay on the rheological properties of the gels. In that context, it is more relevant to plot the curves of normalized elasticity and yield stress as a function of the reduced spherical volume fraction defined as  $(\phi_{\text{sph}} - \phi_{\text{sph sol-gel}})$  with  $\phi_{\text{sph sol-gel}}$  the spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition (table VI-4). Figure VI-14 presents this normalization applied to gels of beidellite and montmorillonites of equivalent average diameter

( $\sim 200$  nm) at various ionic strengths. It can also be pointed out that  $\phi_{\text{sph sol-gel}}$  is roughly around 1.15 for all clays.



**Figure VI-14:** Variation of (A) normalized elasticity  $G'_{1\text{Hz}}$  and (B) normalized yield stress  $\sigma_y$  with the reduced spherical volume fraction at various ionic strengths for smectites suspensions with an average diameter of 200 nm. B: SBId-1 S3; A: SAz-1 S2; W: SWy-2 S2; M: Milos S2.

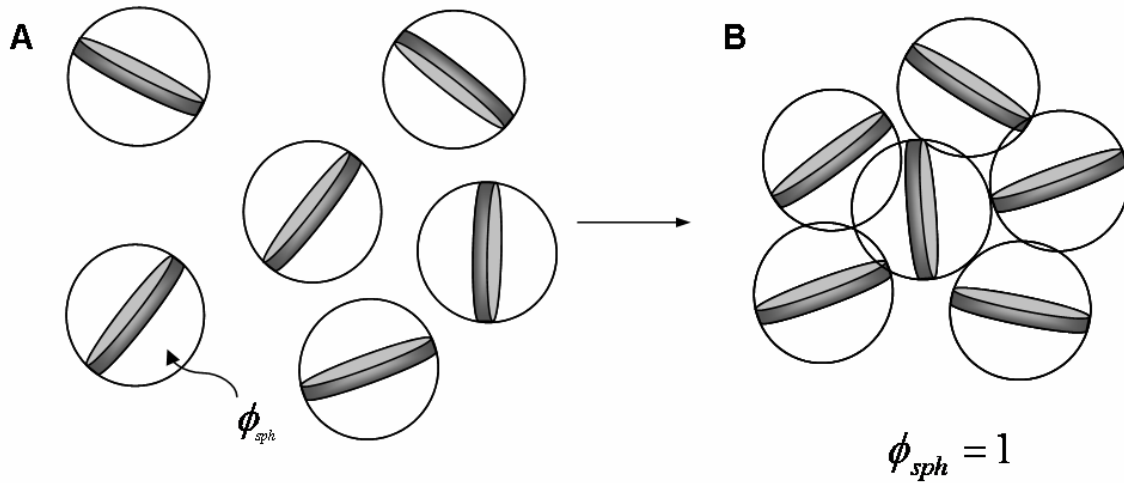
Using such a treatment, both normalized elasticity (figure VI-14A) and yield stress (figure VI-14B) exhibit a close to  $(\phi_{\text{sph}} - \phi_{\text{sph sol-gel}})^2$  dependence, similar to what has been observed in the case of montmorillonite [33,41], Nau2 nontronite [43], NAu-1 nontronite [44] or Laponite [35-38]. In addition, in all cases presented here, the scaling exponent does not depend on ionic strength. These results are in contrast with those generally reported for attractive colloidal systems [54,75-77] whose exponent values are typically around 4 and highly dependent on ionic strength.. The power law describing the elasticity and yield stress properties of the suspensions seems to be characteristic of all swelling clay minerals regardless of the presence (or not) of an isotropic to nematic (I/N) transition before the sol-gel transition.

Despite this general statement, differences occur with the nature of the clay. We have shown in part 1 that tetrahedrally charged clays (beidellite, nontronites) are more repulsive than octahedrally charged ones (montmorillonites, laponite) inducing a better orientation of the platelets [45]. In fact, both elasticity and yield stress increase in the order SBId-1 < Milos  $\approx$  SAz-1 < SWy-2, i.e. exactly the order derived from osmotic stress measurements or from analyses of the structure factors (see figure VI-14 of ref.45). This striking feature definitively confirms that such rheological properties are characteristic of systems dominated by repulsive interactions between the platelets.



VI.7.2. Sol-gel transition

In this section, we will try to understand why in all swelling clays studied so far, the increase of the average diameter of the clay platelets retards the sol-gel transition. We have shown from table VI-4 that swelling clay suspensions undergo a sol-gel transition which only depends on the average particle diameter. Furthermore, we also evidenced from SAXS experiments that all clay particles are fully delaminated in suspensions [45]. At low volume fractions, individual particles are randomly oriented in the suspension and can freely rotate due to Brownian motion (figure VI-15A). The spherical volume fraction  $\phi_{sph}$  calculated from equation (VI-6) corresponds to the hydrodynamic volume trapped by the freely rotating particle.



**Figure VI-15.** Schematic view of the sol-gel transition for individual disk-shaped particles.  $\phi_{sph}$  corresponds to the hydrodynamic volume described by eq. (VI-6).

The sol-gel transition occurs when a rotational *and* translational jamming appear due to hydrodynamic trapping of the entire free volume corresponding to a  $\phi_{sph}$  of 1 [64].

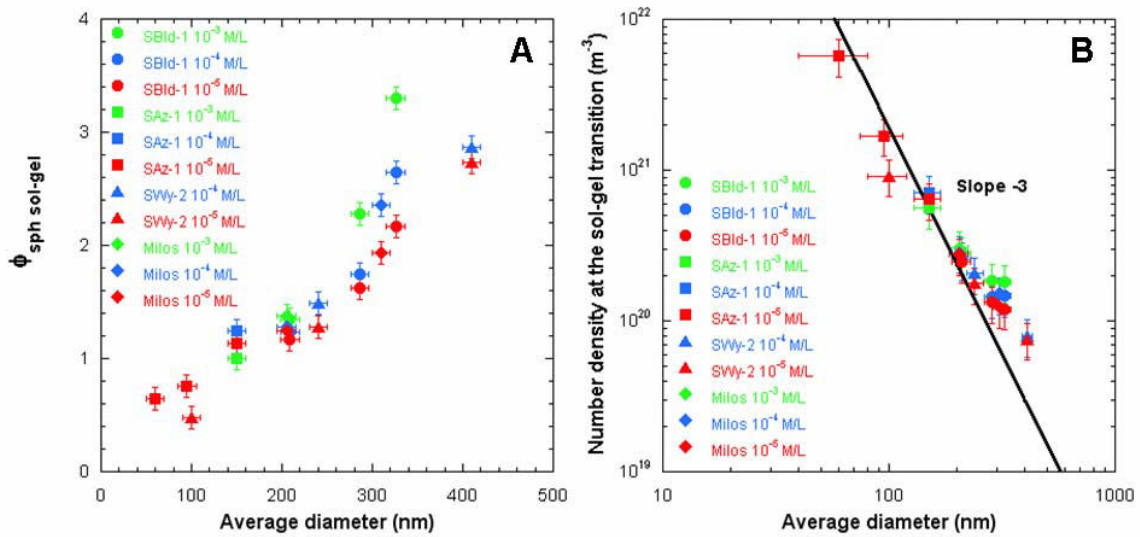
Figure VI-16A presents the evolution of the spherical volume fraction corresponding to the sol/gel transition as a function of the average particle diameter. Independently of the nature of the clay, a clear dependence is observed, higher size fractions leading to retarded sol/gel transitions. To better understand the influence of particle size on the sol-gel transition, the values of the spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition  $\phi_{sph\ sol-gel}$  can be converted in a density number  $N$  that, for disks, can be written as:

$$\phi = \frac{\pi}{4} N \langle D \rangle^2 t \quad (VI-12)$$

With  $\phi$  the volume fraction of particles,  $\langle D \rangle$  and  $t$ , the average diameter and thickness of the particle deduced from TEM and SAXS experiments, respectively. Combining equations (VI-6) and (VI-12),  $N$  can be written as:

$$N = \frac{6 \phi_{sph}}{\pi \langle D \rangle^3} \quad (\text{VI-13})$$

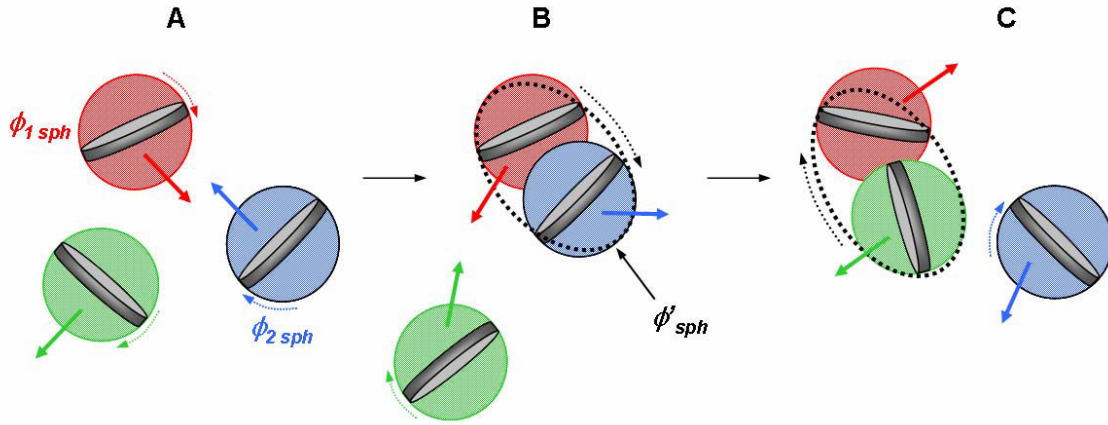
Using the values of tables VI-2 and VI-4, we have represented in figure VI-16B the evolution with average diameter of the number density corresponding to the sol-gel transition of beidellite and montmorillonites suspensions.



**Figure VI-16.** Variation with the average diameter of the spherical volume fraction (A) and the number density (B) corresponding to the sol-gel transition at different ionic strengths for various size fractions of beidellite and montmorillonites suspensions. The solid black line corresponds to eq. (VI-13) with  $\phi_{sph} = 1$ .

The number density at the sol-gel transition does not vary as a -3 power law of the average diameter. This suggests that the sol-gel transition might involve association of particles rather than individual ones. Similar conclusions have been proposed previously in the case of SWy-2 montmorillonites [41] and nontronites [43-44].

The nature of such association of particles and its dependency with size can be understood using a *very simplified* view based on the statistical hydrodynamic trapping of a particle by another one.



**Figure VI-17.** Schematic view of the statistical hydrodynamic trapping and the associated spherical volume fraction  $\phi'_{sph}$  (see text).

For low volume fractions, particles rotate randomly in the suspension (figure VI-17A). Upon translation, a particle might hydrodynamically trap another one in its neighborhood. The pair thus formed can rotate together in a short period of time (figure VI-17B). Then, the two particles dissociate and can again trap other particles (figure VI-17C). According to such a view, the associated spherical volume fraction of the two particles  $\phi'_{sph}$  is smaller than the sum of the spherical volume fraction, as  $\phi'_{sph} < \phi_{1 sph} + \phi_{2 sph}$ . This statistical hydrodynamic trapping mainly depends on the rotational and translational Brownian diffusion times, noted  $t_{B rot}$  and  $t_{B trans}$  respectively. In suspensions of disk-shaped particles, both characteristic times scale as [40,69].

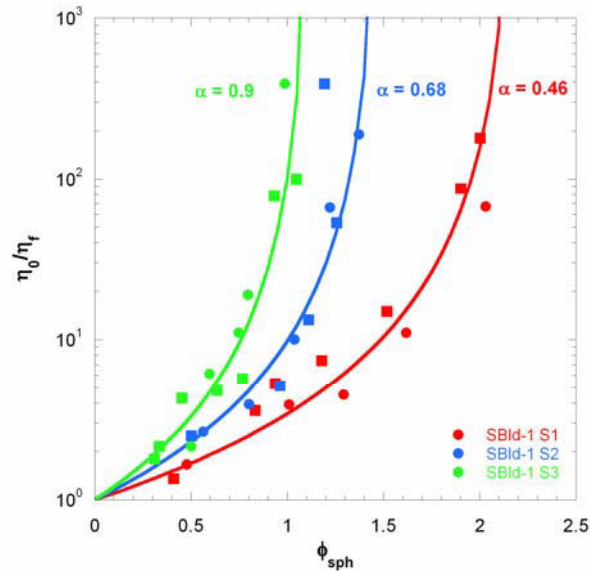
$$t_B \sim \frac{3 k_B T}{16 \eta D} \quad (\text{VI-14})$$

where  $\eta_f$  is the viscosity of the suspending medium,  $k_B$  the Boltzmann constant, and  $T$  the absolute temperature. An effect can then occur if the characteristic time corresponding “trapping”,  $t_{trap}$ , is comparable to the residence time of a particle in the vicinity of another one. Obviously, such a situation is unlikely to happen for small size fractions where all particles move very quickly. In contrast, with increasing average diameter, such association becomes statistically more frequent.

To assess such an assumption, it is necessary to analyze regions where hydrodynamic effects are negligible, i.e. in the low shear limit. Applying Quemada’s model [69-71], the viscosity at low shear stress can be expressed as:

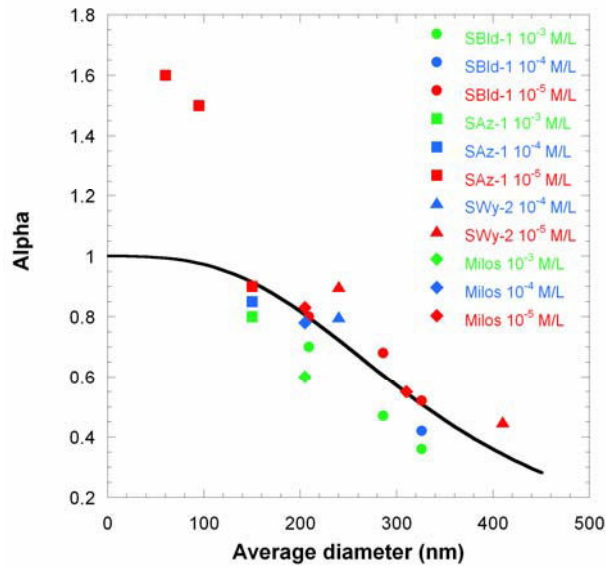
$$\frac{\eta_0}{\eta_f} = \left( 1 - \frac{\phi'_{sph}}{\phi^*_{sph}} \right)^{-2} \quad \text{with} \quad \begin{cases} \phi'_{sph} = \alpha \phi_{sph} \\ \phi^*_{sph} = 1 \end{cases} \quad (\text{VI-15})$$

where  $\alpha$  is a corrective parameter describing statistical hydrodynamic trapping. For freely rotating individual particles,  $\alpha = 1$ . For the high size fractions, where particles can move together (Figure VI-17),  $\alpha < 1$ . Figure VI-18 displays the evolution of  $\eta_0/\eta_f$  for the three size fractions of beidellite at ionic strengths of  $10^{-4}$  and  $10^{-5}$  M/L. The curves shift towards higher spherical volume fractions with increasing size. Their shape can be convincingly modeled using decreasing  $\alpha$  values for increasing sizes, in agreement with the proposed approach.



**Figure VI-18.** Evolution of the zero shear viscosity with the spherical volume fraction  $\phi_{sph}$  for the three size fractions of beidellite suspensions: Red: Size 1; Blue: Size 2; Green: Size 3. Circles: IS =  $10^{-4}$  M/L; Squares: IS =  $10^{-5}$  M/L. The solid lines correspond to eq. (VI-15).

Figure VI-19 presents the evolution with average diameter of  $\alpha$  for all the clay samples investigated in the present study. Points obtained at an ionic strength of  $10^{-3}$  M/L are located slightly below the others. This can be related to the lowering of repulsive interactions, which favors trapping, and consequently decreases  $\alpha$ .

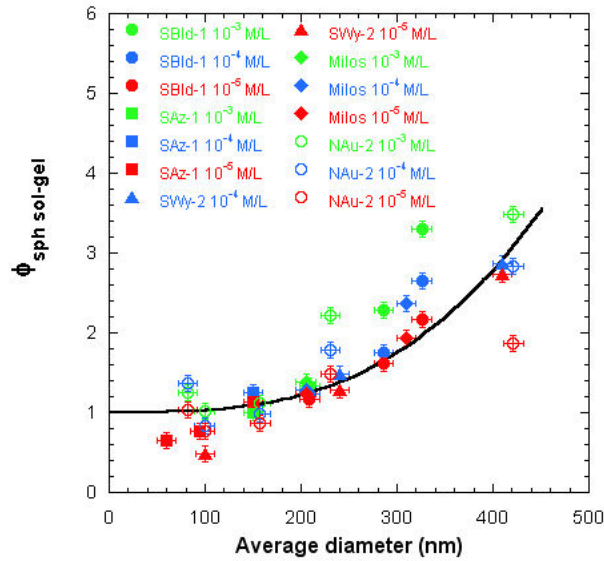


**Figure VI-19.** Variation of the  $\alpha$  parameter with the average diameter. The solid black line corresponds to eq. (VI-16) with  $L = 330$  nm.

Still, a common trend appears for all samples.  $\alpha$  can then in a first approach be expressed as:

$$\alpha \equiv \frac{1}{\left(\frac{\langle D \rangle}{L}\right)^3 + 1} \quad (\text{VI-16})$$

In a crude approximation  $\alpha$  can be considered as inversely proportional to the Brownian diffusion time. This latter quantity depends on the cube of the average diameter (Eq (VI-9)). For very small particles, i.e. when  $D \rightarrow 0$ ,  $\alpha$  must be close to 1, according to its definition. In order to obtain an adimensional number, it is also necessary to introduce a characteristic length  $L$ . The adjustment of  $L$  to data displayed in Figure VI-19 yields  $L = 330$  nm. It must be pointed out that the values obtained for the two smallest sizes of SAz-1 montmorillonite for an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L are higher than 1, which can be assigned to the fact that the average particle diameter is of the same order of magnitude as the Debye length. Figure VI-20 presents the same data as that of Figure VI-16A with adding data previously obtained for Nau2 nontronite [43]. We have also reported in Figure VI-20 the evolution of  $1/\alpha(D)$  derived from equation (VI-16).

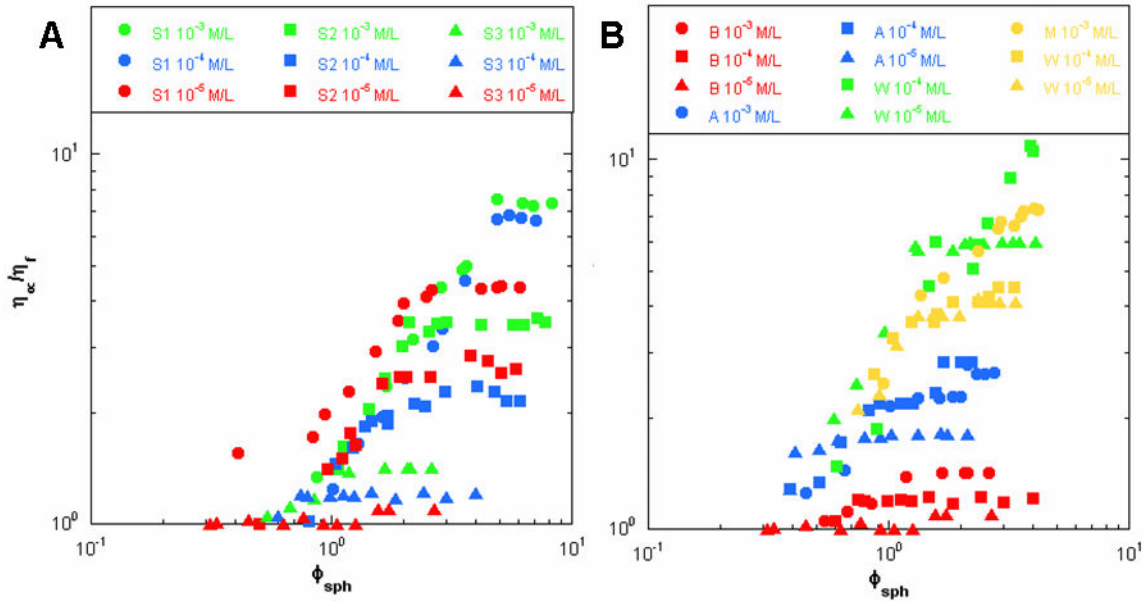


**Figure VI-20.** Variation of the spherical volume fraction corresponding to the sol-gel transition  $\phi_{\text{sph sol-gel}}$  with the average diameter of beidellite, montmorillonites and nontronites [43] particles at various ionic strengths. The solid black line represents  $1/\alpha(D)$  (see text).

It appears that, except for some of the values obtained at an ionic strength of  $10^{-3}$  M/L, a satisfactory agreement is obtained between experimental and modeled values. *very simplified* approach proposed in the present paper and based on the hydrodynamic trapping of particles therefore captures most features of the sol-gel transition in all swelling clay minerals and could then explain why the largest particles form gels at higher volume fractions than the smallest one.

### VI.7.3. High shear flow properties

At infinite shear viscosity  $\eta_{\infty}$ , the hydrodynamic effects dominate Brownian motion, which provides information in terms of particle alignment in the flow as already described [40,43]. Figure VI-21 presents the variation of the infinite shear viscosity obtained from eq.(VI-8) plotted as a function of the spherical volume fraction for the three size fractions of beidellite (figure VI-21A) and for all clays with equivalent average diameter (figure VI-21B).



**Figure VI-21.** Variation of the infinite shear viscosity as a function of spherical volume fraction. (A) SBId-1; (B) smectites suspensions with an average diameter of 200 nm. B: SBId-1 S3; A: SAz-1 S2; W: SWy-2 S2; M: Milos S2.

Depending on clay concentration, two different regimes can systematically be observed. At low spherical volume fraction, all data points fall on the same master curve. At higher spherical volume fraction, all the curves present a pseudo-plateau. The viscosity values at the plateau are always lower than approximately 10 times the viscosity of pure water. This can be related to the shear thinning behavior of clay suspensions that can be assigned to the very strong orientation of platelets in shear flow. Figure VI-21A clearly shows that the viscosity value at the plateau decreases with decreasing size, evidencing a better orientation in the flow of smaller particles as already shown [43,44]. In addition, for a given size, an increase in ionic strength displaces the plateau towards higher viscosity values. It then appears that the higher the electrostatic repulsion between clay platelets, the better they align parallel to each other in the flow.

In that context, the differences observed in Figure VI-21B between the different clay samples are indicative of significant variations in electrostatic repulsions. It is particularly striking that the “repulsion order” thus deduced is exactly the same as that deduced from elasticity (Figure VI-14A) and yield stress (Figure VI-14B) measurements. Such macroscopic properties at rest and under high shear flow are also perfectly correlated to the microscopic organization at rest, as deduced from the evolution with clay nature of the structure factor of clay suspensions [45]. In the limit of large pecllet numbers  $\gg 1$ , hydrodynamics effects dominate Brownian motion. Therefore, the discrepancy between particles is induced only by repulsive electrostatic interactions.

## VI.8. Conclusion and Perspectives

We have investigated in depth the rheological behavior of various size-selected natural clays in aqueous suspensions revealing that, in such system, the viscoelastic properties are closely related to the purely *repulsive* electrostatics interactions between the platelets. Indeed, their renormalization by taking into account morphological parameters only reveals a power 2 dependence of both elasticity and yield stress, which concurs with previous measurements on other repulsive clay suspensions. Such a treatment additionally revealed that macroscopic mechanical properties are highly dependent of charge location in the clay structure. Yield stress and elasticity follow similar trends as those established in the first part of this series of paper [45], and significantly decrease with increasing repulsive electrostatic interactions. This is particularly obvious in the case of tetrahedrally substituted beidellite. Though regularly confirmed, this strong difference between octahedrally and tetrahedrally substituted clays remains unclear and clearly deserves further experimental and theoretical investigation. Notwithstanding, this work also provides new insight on the size dependence of the sol-gel transitions. Using the very simplified approach proposed in this paper, we assigned this dependence to a statistically hydrodynamic trapping of platelets resulting in a transient lowering of the volume fraction. Still it must be pointed out that such an explanation holds only if Brownian motion dominates other interaction forces.

### Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the French ANR for financial support under the ANR-07-BLANC-0194 program.

## VI.9. References

1. **Rice, P.M.** On the origins of pottery. *J. Archaeol. Method Theory*, **1999**, *6*, 1-54
2. **Odom, I.E.** Smectite clay minerals : Properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1984**, *311*, 391-409
3. **Freundlich H.** On Thixotropy. *Kolloid Zeitschrift*, **1928**, *46*, 289-307.
4. **Murray, H.H.** Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *17*, 207
5. **Ross, C.S., Shannon, E.V.** *J. Am. Ceram. Soc.*, **1926**, *9*, 77-96
6. **Broughton, G., Squires, L.** The Gelation of Bentonite Suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, **1936**, *40*, 1041-1053



7. **Hauser, E.A., Reed, C.E.** Studies in thixotropy. II. The thixotropy behavior and structure of bentonite. *J. Phys. Chem.*, **1937**, *41*, 911-934
8. **Langmuir, I.** The Role of Attractive and Repulsive Forces on the Formation of Tactoids, Thixotropic Gels, Protein Crystals and Coacervates. *Journal of Chemical Physics*, **1938** *6*, 873-896.
9. **Van Olphen, H.** Rheological phenomena of clay soils in relation with the charge of the micelles *Discussions Faraday Society*, **1951**, *11*, 82-95.
10. Van Olphen, H. Forces between suspended bentonite particles *Clays Clay Min.*, **1955**, *4*, 204-224
11. **Van Olphen, H.** Internal mutual flocculation in clay suspensions *Journal of Colloid and Interface Science*, **1964**, *19*, 313-322.
12. **Lockhart, N.C.** Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. I. Swelling clays. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1980**, *74*, 509-519
13. **Neumann, B.S.** Behaviour of a synthetic clay in pigment dispersions. *Rheol. Acta*, **1965**, *4*, 250-255
14. **Neumann, B.S., Sansom, K.G.** The rheological properties of dispersions of Laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions. *Clay Miner.*, **1971**, *9*, 231-243
15. **Khandal, R.K., Tadros, Th.F.** Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1988**, *125*, 122-128
16. **Keren, R., Shainberg, I., Klein, E.** Settling and flocculation value of sodium-montmorillonite particles in aqueous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1988**, *52*, 76-80
17. **Keren, R.** Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1988**, *52*, 924-928
18. **Miano, F., Rabaioli, M.R.** Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids Surf. A*, **1994**, *84*, 229-237
19. **Willenbacher, N.** Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of Laponite RD *J Colloid Interf. Sci.*, **1996**, *182*, 501-510
20. **Durán, J.D.G., Ramos-Tejada, M.M., Arroyo, F.J., González-Caballero, F.** Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J Colloid Interf. Sci.*, **2000**, *229*, 107-117

21. **Ramos-Tejada, M.M.; Arroyo, F.J.; Perea, R.; Durán, J.D.G.** Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation. *J Colloid Interf. Sci.*, **2001**, *235*, 251-259
22. **M'Ewen, M.B., Mould, D.L.** Gelation of montmorillonite. *Nature*, **1950**, *166*, 437-438
23. **M'Ewen, M.B., Pratt, M.I.** The gelation of montmorillonite: Part 1. - The formation of a structural framework in sols of Wyoming bentonite. *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 535-547
24. **Rand, B., Pekenc, E., Goodwin, J.W., Smith, R.W.** Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **1980**, *76*, 225-235.
25. **Vali, H., Bachmann, L.** Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1988**, *126*, 278-291.
26. **Heller, H., Keren, R.** Rheology of Na-rich montmorillonite suspension as affected by electrolyte concentration and shear rate. *Clays Clay Min.*, **2001**, *49*, 286-291
27. **Tombácz, E., Szekeres, M.** Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Sci.*, **2004**, *27*, 75-94
28. **Weiss, A., Frank, R. Z.** Uber eine anomale Gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten Gelen. *Naturforsch*, **1961**, *16*, 141-142
29. **Brandenburg, U., Lagaly, G.** Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **1988**, *3*, 263-279
30. **Lagaly, G.** Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **1989**, *4*, 105-123
31. **Norrish, K.** The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.*, **1954**, *18*, 120-134
32. **Hauser, E.A.** Colloid chemistry of clays. *Chem. Rev.*, **1945**, *40*, 287-321
33. **Callaghan, I.C., Ottewill, R.H.** Interparticle forces in montmorillonite gels. *Faraday Discuss.*, **1974**, *57*, 110-118
34. **Lubetkin, S.D., Middleton, S.R., Ottewill, R.H.** Some properties of clay-water dispersions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1984**, *311*, 353-368

35. **Ramsay, J.D.F.** Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. I. Rheology. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109*, 441-447
36. **Mourchid, A., Delville, A., Levitz, P.** Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, **1995**, *101*, 275-285
37. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *111*, 1942-1950
38. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723
39. **Adachi, Y., Nakaishi, K., Tamaki, M.** Viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in a electrostatically stable condition. *J Colloid Interf. Sci.*, **1998**, *198*, 100-105
40. **Baravian, C., Vantelon, D., Thomas, F.** Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, **2003**, *19*, 8109-8114
41. **Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P.** Phase diagrams of wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837
42. **Ten Brinke, A.J.W., Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C.** Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: Pure components. *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1145-1162
43. **Michot, L.J., Baravian, C., Bihannic, I., Maddi, S., Moyne, C., Duval, J.F.L., Levitz, P., Davidson, P.** Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties. *Langmuir*, **2009**, *25*, 127-139
44. **Michot, L.J.; Paineau, E.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Duval, J.F.L.; Baravian, C.; Davidson, P.; Levitz, P.** *Clay Miner.*, accepted
45. **Paineau, E., Bihannic, I., Baravian, C., Philippe, A.M., Davidson, P., Levitz, P., Funari, S.S., Rochas, C., Michot, L.J.** *submitted*

46. **Heath, D., Tadros, Th. F.** Influence of pH, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1983**, *93*, 307-319
47. **Sohm, R., Tadros, Th.F.** Viscoelastic properties of sodium montmorillonite (Gelwhite H) suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1989**, *132*, 62-71
48. **Schmidt, C.U., Lagaly, G.** Surface modification of bentonites: I. Betaine montmorillonites and their rheological and colloidal properties. *Clay Miner.*, **1999**, *34*, 447-458
49. **(a) Permien, T., Lagaly, G.** The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: I. Flow behaviour of sodium- bentonite in water-alcohol. *Clay Miner.*, **1994**, *29*, 751-760. **(B) Permien, T.; Lagaly, G.** *Clay Miner.*, **1994**, *29*, 761-766
50. **Lott, M.P., Williams, D.J.A., Williams, P.R.** The elastic properties of sodium montmorillonite suspensions. *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, *274*, 43-48
51. **Benna, M., Kbir-Arigoib, N., Magnin, A., Bergaya, F.** Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1999**, *218*, 442-455
52. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *16*, 201-227
53. **Pignon, F.; Piau, J.M.; Magnin, A.** Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel. *Phys. Rev Lett.*, **1996**, *76*, 4857-4860
54. **Martin, C., Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A., Lindner, P., Cabane, B.** Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E*, **2002**, *66*, 021401
55. **Benna-Zayani, M., Mgaidi, A., Stambouli, M., Kbir-Arigoib, N., Trabelsi-Ayadi, M., Grossiord, J.L.** Fractal nature of bentonite-water-NaCl gel systems evidenced by viscoelastic properties and model of gels. *Applied Clay Sci.*, **2009**, *46*, 260-264
56. **Cocard, S., Tassin, J.F., Nicolai, T.** Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks. *J. Rheol.*, **2000**, *44*, 585-594
57. **Shalkevich, A., Stradner, A., Bhat, S.K., Muller, F., Schurtenberger, P.** Cluster, glass, and gel formation and viscoelastic phase separation in aqueous clay suspensions. *Langmuir*, **2007**, *23*, 3570-3580

58. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspension. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, *44*, 16101-16104
59. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139
60. **Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impéror-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F., Michot, L.J.** Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 15858-15869
61. **Gruner, J.W.** The structural relationship of nontronites and montmorillonite. *Am. Mineral.*, **1935**, *7*, 475-483
62. **Vantelon, D., Montarges-Pelletier, E., Michot, L.J., Briois, V., Pelletier, M., Thomas, F.** Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals*, **2003**, *30*, 44-53
63. **Baravian, C., Benbelkacem, G., Caton, F.** Unsteady rheometry: Can we characterize weak gels with a controlled stress rheometer? *Rheol. Acta*, **2007**, *46*, 577-581
64. **Baravian, C., Michot, L.J., Paineau, E., Bihannic, I., Davidson, P., Impéror-Clerc, M., Belamie, E., Levitz, P.** An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles. *Europhysics Letters*, **2010**, *90*, 36005
65. **Markgraf, W., Horn, R., Peth, S.** An approach to rheometry in soil mechanics-Structural changes in bentonite, clayey and silty soils. *Soil Till. Res.*, **2006**, *91*, 1-14
66. **Jogun, S., Zukoski, C.F.** Rheology of dense suspensions of platelike particles. *J. Rheol.*, **1996**, *40*, 1211-1232
67. **Jogun, S.M., Zukoski, C.F.** Rheology and microstructure of dense suspensions of plate-shaped colloidal particles. *J. Rheol.*, **1999**, *43*, 847-871
68. **Ramsay, J.D.F., Daish, S.R., Wright, C.J.** Structure and stability of concentrated boehmite sols. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1978**, *65*, 65-75
69. **Berli, C.L.A., Quemada, D.** Rheological modeling of microgel suspensions involving solid-liquid transition. *Langmuir*, **2000**, *16*, 7968-7974

70. **Berli, C.L.A., Quemada, D.** Prediction of the interaction potential of microgel particles from rheometric data. Comparison with different models. *Langmuir*, **2000**, *16*, 10509-10514
71. **Quemada, D., Berli, C.** Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2002**, *98*, 51-85
72. **Buscall, R., Goodwin, J.W., Hawkins, M.W., Ottewill, R.H.** Viscoelastic properties of concentrated latices: Part 1. - Methods of examination. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1982**, *78*, 2873-2887
73. **Chen, L.B., Zukoski, C.F.** Flow of ordered latex suspensions: Yielding and catastrophic shear thinning. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 2629-2639
74. **Fagan, M.E., Zukoski, C.F.** The rheology of charge stabilized silica suspensions. *J. Rheology*, **1997**, *41*, 373-397
75. **Tadros, Th.F.** Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1996**, *68*, 97-200
76. **Trappe, V., Prasad, V., Cipelletti, L., Segre, P.N., Weitz, D.A.** Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, **2001**, *411*, 772-775
77. **Saint-Michel, F., Pignon, F., Magnin, A.** Fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol. *J Colloid Interf. Sci.*, **2003**, *267*, 314-319  
**Rice, P.M.** On the origins of pottery. *J. Archaeol. Method Theory*, **1999**, *6*, 1-54
78. **Russel, W.B.; Saville, D.A.; Schowalter, W.R.** *Colloidal dispersions*. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge UK.



# **PARTIE 3**

**ORIENTATIONS DES SUSPENSIONS DE  
BEIDELLITE SOUS CHAMPS EXTERNES**

**&**

**ELABORATION DE COMPOSITES**

**ORIENTES**





## Partie 3 : Orientations des suspensions de beidellite sous champs externes & élaboration de composites orientés

Au cours de cette thèse, nous avons pu établir les diagrammes de phases de plusieurs smectites et démontré que ces suspensions présentaient des phases cristal liquides nématiques pour des fractions volumiques relativement faibles. De plus, pour les forces ioniques étudiées, les interactions électrostatiques sont exclusivement dominées par des répulsions ioniques entre tous les feuillets d'argiles, complètement exfoliés en suspension. Finalement, nous avons pu conclure que l'orientation de ces particules en suspension était d'autant plus forte que les particules étaient petites et que les interactions répulsives étaient importantes. De ce fait, un des objectifs initiaux de cette thèse était d'identifier une possible transition isotrope-nématique dans des suspensions de beidellite puis de soumettre ces phases cristal-liquides à des champs externes (autre qu'un écoulement). En effet, l'application de champs électrique ou magnétique est utilisée depuis longtemps pour l'étude des cristaux liquides [1-2] et apporte des informations sur les propriétés thermodynamiques d'orientations des particules. Ces caractéristiques sont à la base de leur utilisation dans les écrans à cristaux liquides. Concernant les phases nématiques dans les argiles, quelques tests avaient été réalisés au préalable sur des suspensions de nontronite N<sub>Au-2</sub> [3], mettant en évidence l'alignement des particules dans un champ magnétique modeste (1 Tesla). Pour la beidellite, les premières expériences en champ n'étant pas concluantes, nous avons dû modifier les conditions expérimentales en utilisant un champ magnétique plus élevé (8 Tesla) ou, dans le cas du champ électrique, en l'appliquant directement à travers le capillaire en borosilicate. Cette partie sera divisée en deux chapitres, le premier concernant la biréfringence et l'orientation induite par l'application de champs magnétique ou électrique sur les phases nématique et isotrope de suspensions de beidellite, tandis que le deuxième chapitre sera consacré à l'exploitation de ces effets pour la conception de composites argile/polymère orientés sous champ électrique.

### Références

1. **Fraden, S., Hurd, A.J., Meyer, R.B.** Electric-field-induced association of colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*, 2373-2376.
2. **Van der Beek, D., Davidson, P., Wensink, H.H., Vroege, G.J., Lekkerkerker, H.N.W.** Influence of a magnetic field on the nematic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev. E*, **2008**, *77*, 31708(8)
3. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 16101-16104.



# **CHAPITRE VII**

## **ORIENTATIONS INDUITES SOUS CHAMPS DANS DES SUSPENSIONS DE BEIDELLITE**



## VII. Orientations induites sous champs dans des suspensions de beidellite

### VII.1. Introduction

Nous abordons dans ce chapitre la possibilité d'aligner les phases nématique et isotrope de beidellite sous champs externes (électrique, magnétique et ancrage homéotrope) et l'analyse de l'orientation par des mesures de biréfringence, de diffusion des rayons X aux petits angles et du calcul du paramètre d'ordre résultant. Les travaux concernant la phase nématique ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Journal of Physical Chemistry B*, sous le titre « Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay » en reprenant, dans un premier temps, les principaux résultats obtenus pour les suspensions de beidellite et décrits dans le chapitre III (transitions de phase, diagramme de phase, lois de gonflements). L'application de champs externes a permis d'orienter la phase nématique. En champ magnétique, les normales des particules s'orientent parallèlement au champ et l'anisotropie de la susceptibilité magnétique est positive. La présence de monodomains nématique parfaitement alignés a été mise en évidence en observant les capillaires au microscope polarisant : ces domaines sont sombres quand le directeur de la phase nématique est parallèle au polariseur ou à l'analyseur tandis qu'à 45° par rapport aux axes, ces domaines deviennent très biréfringents. Les mesures de biréfringence au compensateur de Berek sont toujours négatives avec des valeurs autour de  $-(4.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ . Au contraire, l'application d'un champ électrique induit une orientation des normales perpendiculaire au champ et donc, une anisotropie négative de la susceptibilité électrique. Contrairement aux expériences classiques en champ électrique, nous avons appliqué le champ directement sur le capillaire (cylindrique), en glissant ce dernier entre deux électrodes (cf. paragraphe suivant). Le champ étant parallèle au capillaire (axe y) et les normales des particules s'orientant perpendiculairement au champ (axe x), il est évident qu'une dégénérescence de l'orientation se produit dans le plan xz. La formation de monodomains est donc restreinte mais la biréfringence a pu être mesurée sur des zones relativement homogènes. Les valeurs obtenues sont négatives et du même ordre de grandeur qu'en champ magnétique. Pour connaître la qualité de l'orientation, nous avons couplé les expériences en champ avec la diffusion des rayons X aux petits angles. Le paramètre d'ordre nématique  $S$  a été obtenu à partir de la fonction de distribution orientationnelle via l'analyse de la dépendance angulaire de l'intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal. Les valeurs obtenues sont relativement élevées (autour de 0.75) en accord avec celles mesurées pour d'autres suspensions discoïdales [53,56].

Le cas de la phase isotrope est plus complexe et sera détaillé à la fin de ce chapitre. Pour ces phases, seul le champ électrique a été utilisé mettant en évidence des effets électro-optiques forts. En

effet, pour des tensions basses, la biréfringence est dans le régime de Kerr et évolue au carré de la tension appliquée, mais pour des tensions effectives supérieures à 50V, la biréfringence sature rapidement. Après extinction du champ, les particules se désorientent quasiment instantanément, le temps de relaxation évoluant en fonction de la fraction volumique.

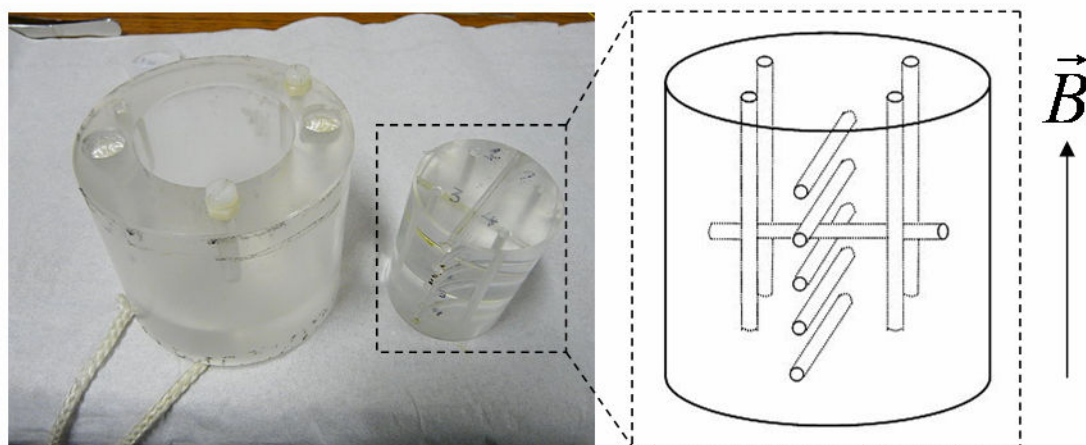
L'ensemble des expériences en champ magnétique ou électrique a été réalisée au Laboratoire de Physique des Solides (LPS, Orsay) en collaboration avec Patrick Davidson, Marianne Impéror, Ivan Dozov et la participation de Krassaminova Antonova de l'Institut of Solid State Physics (Sofia, Bulgarie).

### **VII.2. Méthodes expérimentales**

Avant de développer plus en détail les méthodes d'orientations utilisées au cours de cette thèse, il convient d'expliquer tout d'abord les raisons initiales ayant conduit à ces choix techniques. En effet, comme mentionné dans l'introduction de cette troisième partie, l'application d'un champ magnétique modéré (1 Tesla) n'était pas suffisante pour induire une orientation des plaquettes de beidellite. D'autre part, les premiers essais en champ électrique ont été réalisés en utilisant classiquement une cellule de Kerr. Bien que le long chemin optique des cellules de Kerr assure une sensibilité élevée pour les mesures de biréfringence, le contact direct des électrodes dans la suspension provoque leur polarisation et la dégradation rapide de l'échantillon. De plus, des écoulements convectifs liés aux phénomènes électrocinétiques et à l'effet Joule provoquent une biréfringence due à l'alignement des particules dans l'écoulement, difficile à séparer de la biréfringence induite par le champ.

#### **VII.2.1. Orientation en champ magnétique**

Pour l'orientation des suspensions en champ magnétique, les suspensions ont été introduites dans des capillaires plats (0.2 x 2 mm, VitroCom) ou dans des capillaires cylindriques (diamètre = 1 mm, GLAS) en borosilicate et scellés à la flamme. Les capillaires cylindriques ont été utilisés spécialement pour les mesures en SAXS pour obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Ces capillaires sont ensuite placés dans une cellule en PMMA (figure VII-1), spécialement « désigné » pour une insertion dans le champ magnétique (8 Tesla) d'un solénoïde de RMN. Le champ magnétique est appliqué verticalement.

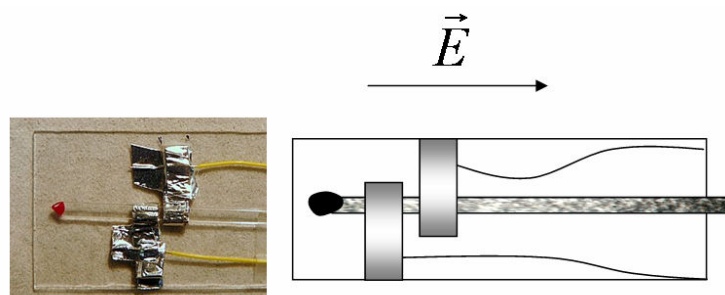


**Figure VII-1.** Porte-capillaires en PMMA pour l'orientation en champ magnétique. 4 positions verticales, 6 positions horizontales. L'application du champ magnétique (8 Tesla) se fait verticalement.

Après une mise sous champ de 8 à 15h, les échantillons sont récupérés et étudiés au microscope polarisant ou en SAXS.

### VII.2.2. Orientation en champ électrique

Afin de s'affranchir des artefacts liés à l'utilisation d'une cellule de Kerr, le champ électrique a été appliqué directement sur le capillaire. Pour ce faire, nous avons développé un montage expérimental spécialement adapté pour empêcher la dégradation des échantillons par électrolyse et pour minimiser les mesures parasites liées à la migration de charge ou à l'évaporation du solvant. Comme pour le champ magnétique, les échantillons ont été insérés dans des capillaires plats, pour les observations optiques, ou cylindriques pour les expériences en SAXS. Le champ électrique est appliqué, parallèlement à l'axe du capillaire, par deux électrodes externes en aluminium formant des boucles et fixés sur une plaque de verre (figure VII-2). L'espacement entre les deux électrodes est d'environ 1 mm.



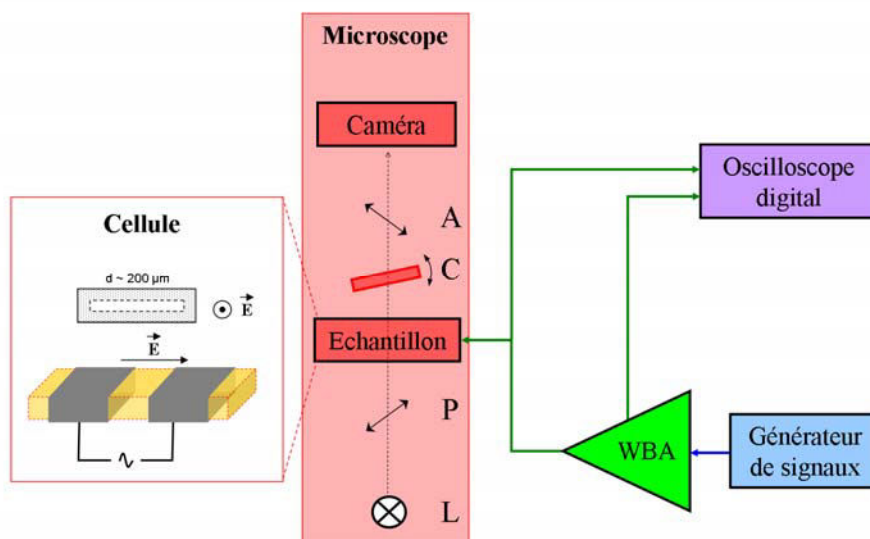
**Figure VII-2.** Cellule électro-optique expérimentale pour l'application du champ électrique. Electrodes en aluminium, espacées de 1 mm.



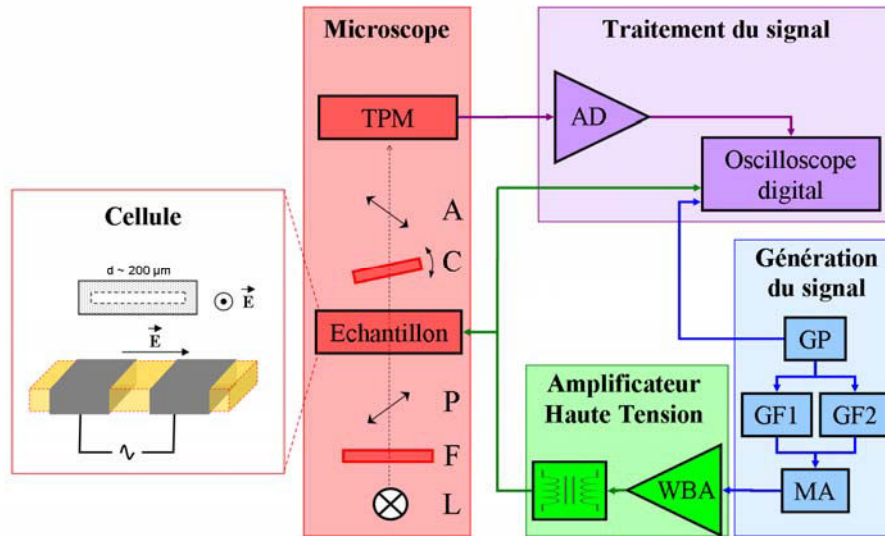
En utilisant ce type de cellule électro-optique, il est donc possible de choisir une zone d'intérêt au sein de l'échantillon (isotrope, biphasique, nématique) en faisant légèrement glisser le capillaire entre les électrodes. De plus, cette géométrie permet une mise en place rapide de l'échantillon et peut être adapté *in situ* sur une ligne de diffusion de rayons X aux petits angles, en remplaçant le support en verre par une plaque en Plexiglas. Dans ce cas, un trou est effectué au niveau des deux électrodes pour permettre le passage des rayons X.

Cette cellule est ensuite placée sur la platine d'un microscope polarisant (Olympus BX-51) entre polariseur P et analyseur A, croisés à  $\pm 45^\circ$  par rapport à la direction du champ et équipé d'une caméra CCD Canon Camedia C-3030 (figure VII-2).

Un courant électrique alternatif sinusoïdal à haute fréquence ( $f = 10 \text{ kHz}$  à  $1 \text{ MHz}$ ) avec une amplitude  $U$  allant jusqu'à  $200 \text{ V}$ , est appliqué sur les électrodes par l'intermédiaire d'un générateur de signaux et d'un amplificateur à bande large WBA (Krohn-Hite 7602M) (Figure VII-3). Le signal obtenu est contrôlé par un oscilloscope digital. Sur ce premier type d'expérience, un compensateur de Berek, placé entre l'échantillon et l'analyseur, permet d'effectuer directement une mesure visuelle de la biréfringence induite. Cette technique est, cependant, insensible aux interactions parasites (dichroïsme, diffusion de lumière). De plus, les mesures ne dépendent pas de l'intensité absolue de la lumière transmise mais de la position minimum de la bande d'interférence d'ordre zéro. Afin de réaliser des mesures plus précises de la biréfringence ainsi que des expériences de relaxation dynamique de la biréfringence induite par le champ, ce montage a été modifié par Ivan Dozov (figure VII-4).



**Figure VII-3.** Schéma du montage expérimental en champ électrique. WBA : Amplificateur à bande large ; L : Lampe ; P : Polariseur ; C : Compensateur de Berek ; A : Analyseur.



**Figure VII-4.** Schéma du montage expérimental en champ électrique, modifié pour des mesures de biréfringence par tube photomultiplicateur (TPM). F : filtre d'interférence ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ); GP : Générateur de pulse; GF1 et GF2 : couple de générateurs synthétisant respectivement le champ sinusoïdale à haute fréquence et l'enveloppe; MA : modulateur d'amplitude; AD : Amplificateur différentiel. Les notations A, C, P, L, WBA sont identiques à la figure VII-3.

Dans ce montage, le générateur de signaux est remplacé par un bloc générant le signal, composé d'un générateur de pulse (GP), synchronisant l'ensemble de l'expérience, d'un couple de générateurs de fonction, synthétisant respectivement le champ sinusoïdal à haute fréquence (GF1) et l'enveloppe  $U_0(t)$ , et d'un modulateur d'amplitude (MA), mixant ces deux signaux. Le signal résultant ( $U_0 < 10 \text{ V}$ ) est envoyé vers un bloc d'amplification du signal, toujours constitué de l'amplificateur à bande large (WBA) couplé à un transformateur à noyau de ferrite, fournissant ainsi une tension jusqu'à  $U_0 = 700 \text{ V}$  sur l'échantillon et sur l'oscilloscope digital. Dans cette nouvelle configuration, la cellule est placée sur la platine d'un microscope polarisant Leitz Ortholux, équipé d'un filtre d'interférence F ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ), d'un compensateur de Berek (C) et d'un tube photomultiplicateur (TPM). Le signal mesuré par le TPM est envoyé vers un amplificateur différentiel permettant le filtrage du bruit à haute fréquence et l'amplification (jusqu'à un facteur 1000) du signal. Le signal est ensuite accumulé sur un oscilloscope digital, éliminant ainsi le bruit à basse fréquence sans ralentir le temps de réponse du système.

Bien que cette cellule électro-optique empêche la dégradation de l'échantillon, les parois en verre du capillaire influencent fortement la pénétration du champ électrique dans l'échantillon. Les calculs numériques réalisés par Ivan Dozov ont démontré que le champ électrique pénétrant dans

l'échantillon était uniforme entre les électrodes avec des valeurs de tension effective données par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} C_d C_s(f) \frac{U}{L} \quad (\text{VII-1})$$

où  $C_d \sim 0.5$  correspond à la correction des pertes diélectriques qui dépendent de la géométrie de l'échantillon et des constantes diélectriques de la suspension ( $\epsilon \sim 80$ ) et des parois en verre du capillaire ( $\epsilon_g \sim 3$ ). Le paramètre  $C_s(f)$  prend en compte la dépendance en fréquence de l'écrantage du champ électrique lié à l'accumulation de charge à l'interface entre la suspension et la paroi du capillaire. Pour des fréquences de champ inférieure à la fréquence de relaxation de charge  $f_c = \sigma / (2\pi\epsilon_0\epsilon)$ , avec  $\sigma$  la conductivité de l'échantillon, la chute du potentiel est principalement localisée dans la fine couche d'ions accumulée sur la paroi en verre. Cette dernière est assimilable, dans cette expérience, à une couche bloquante empêchant l'échange de charge avec les électrodes. Par contre, pour des fréquences très supérieures à  $f_c$ , les charges ne peuvent plus suivre les variations rapides du champ et les pertes liées à l'écrantage deviennent négligeables,  $C_s(f) = 1$ . Toutes les expériences en champ électrique ont été réalisées dans ce domaine, en tenant compte des valeurs expérimentales de  $f_c$  variant de 50 kHz à 300 kHz selon la force ionique de la suspension.

### VII.2.3. Diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons mis en évidence dans les chapitres précédents que la technique SAXS était un outil indispensable pour comprendre l'organisation des particules en suspension. Nous avons donc utilisé cette technique pour compléter les données issues des mesures de biréfringences.

Les expériences SAXS ont été réalisées, dans un premier temps, sur le montage du LPS, constitué d'une anode tournante (Rigaku, RU-200BEH), d'un système optique de focalisation (Osmic) permettant d'avoir un faisceau monochromatique ( $\lambda = 0.154$  nm). Le faisceau de rayons X est ensuite collimaté par un système de trois fentes successives avant de diffuser dans l'échantillon. Le signal est récupéré soit sur un détecteur CCD bidimensionnel, soit sur un écran phosphorescent d'une plaque d'imagerie, avec des temps d'expositions respectifs de 30 min et de 15h. Des mesures complémentaires ont également été réalisées sur la ligne SWING de Soleil dans les conditions décrites au chapitre III.

Pour les expériences en champ magnétique, les échantillons ont été préalablement orientés dans le solénoïde de RMN puis retirés du champ et analysés rapidement. Dans le cas du champ électrique, le montage expérimental a été positionné sur la ligne SAXS en modifiant la cellule électro-optique en verre par une plaque de Plexiglas muni d'un trou au niveau de l'espace inter électrodes

pour permettre le passage des rayons X. Dans ces deux expériences, les informations sur l'orientation des particules dans le champ a été obtenue par l'analyse du paramètre d'ordre orientationnel  $S$  induit par le champ externe  $(\vec{B}, \vec{E})$ , tel que :

$$S(\vec{B}, \vec{E}) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (\text{VII-2})$$

Où  $\theta$  représente l'angle entre la direction du champ et la normale de la particule.

### VII.3. Ordre induit dans la phase nématique

#### VII.3.1. Abstract:

After size-selection and osmotic pressure measurements at fixed ionic strength, the behaviour of aqueous colloidal suspensions of anisotropic disk-like beidellite clay particles has been investigated by combining optical observations under polarized light, rheological and SAXS experiments. The obtained phase diagrams (volume fraction/ionic strength) reveal, for ionic strength below  $10^{-3}$  M/L, a first-order isotropic/nematic phase transition before gel formation at low volume fractions, typically around 0.5 %. This I/N transition line displays a positive slope for increasing ionic strength and shifts towards lower volume fraction with increasing particle size, confirming that the system is controlled by repulsive interactions. The swelling laws, derived from the interparticle distances obtained by SAXS, display a transition from isotropic swelling at low volume fractions to lamellar swelling at higher volume fractions. The liquid-crystal properties have then been investigated in detail. Highly aligned nematic samples can be obtained in three different ways: by applying a magnetic field, an a.c. electric field, and by spontaneous homeotropic anchoring on surfaces. The birefringence of the fluid nematic phase is negative, with typical values around  $5 \cdot 10^{-4}$  at a volume fraction of about 0.6 %. High nematic order parameters have been obtained as expected for well-aligned samples. The nematic director is aligned parallel to the magnetic field and perpendicular to the electric field.

#### VII.3.2. Introduction

Suspensions of anisotropic colloidal particles can exhibit phase transitions due to spontaneous self-assembling processes that lead to various liquid-crystalline phases [1]. Nematic ordering in suspensions of rod-like particles was probably first reported by Zocher for  $V_2O_5$  suspensions [2]. As theoretically rationalized by Onsager, an isotropic (I) to nematic (N) phase transition can occur for rod-like particles as the result of a competition between orientational entropy and the packing entropy governed by excluded-volume interactions [3]. Liquid-crystalline ordering has indeed been observed in numerous colloidal suspensions of rod-like particles and, among these, mineral ones have lately been the focus of a renewed interest [4-7]. Actually, Onsager's ideas also apply to suspensions of

plate-like particles, as was later confirmed by computer simulations [8], and liquid-crystalline order has also been recently reported for suspensions of disk-like crystallites, like gibbsite, a system synthesized and investigated in-depth by scientists of the Van't Hoff Laboratory in Utrecht [9-13] or synthetic monodisperse nickel hydroxide colloids that also leads to columnar phases [14-15].

In this context, the case of colloidal aqueous suspensions of swelling clays is less clear. Swelling clay minerals are composed of an octahedral sheet (Al, Fe, Mg) sandwiched between two opposite tetrahedral sheets (Si, Al, Fe). This 2/1 structure carries a negative charge due to isomorphic substitutions that are compensated by exchangeable cations present in the interlayer space. These materials are highly anisotropic, with typical aspect ratios between 20 and 1000 and thicknesses below a nanometer. When fully exfoliated in water, they may provide suspensions likely to display liquid-crystalline order. Such a phenomenon was indeed reported by Langmuir for suspensions of California hectorite [16]. However, as he mentioned in his original paper, this observation was not reproducible. Later studies performed with either laponite, a synthetic clay [17-20] or natural swelling clays [21] have not allowed the detection of a true thermodynamic liquid-crystalline ordering because of the existence at low volume fractions of a sol/gel transition. Nevertheless, nematic textures have been reported for gel samples [21-23] while scattering techniques [24-30] or X-ray microscopy studies [31] have revealed nematic-like orientational order in the gel phase. Recently, Michot et al studied the phase behaviour of aqueous suspensions of a natural clay mineral, namely nontronite, a Fe-rich beidellite, member of the montmorillonite group [32]. These suspensions were shown to display a “true” Isotropic/Nematic phase transition, the position of which depends on average platelet size [33]. Furthermore, rheological and small angle X-ray scattering measurements of the different phases confirmed the repulsive nature of this system at low ionic strength ( $\leq 10^{-3}$  M/L) [33-34]. Similar features were obtained lately using another type of nontronite clay, with a higher layer charge [35]. However, the plate-like particles of both nontronite systems are actually lath-shaped, which can somehow complicate the interpretation of their behaviour due to the existence of a large in-plane shape anisotropy. In this work, we report the phase behaviour of natural beidellite suspensions (SBId-1) and their spontaneous nematic ordering. In contrast with nontronite, beidellite platelets are subhedral lamellae with a disk-like morphology. After size-selection, a wide concentration range of aqueous beidellite suspensions at various ionic strengths has been analyzed by combining observations in polarised light and rheological experiments in order to determine the phase diagrams and to assess the influence of particle size and ionic strength. Then, small-angle X-ray scattering experiments have been performed throughout the whole phase diagrams in order to study the organisation and orientation of the particles in the different phases. Finally, nematic beidellite suspensions have been completely aligned by confinement in flat glass capillaries and by applying magnetic and/or electric fields. This last point nicely illustrates the opportunities afforded by liquid-crystalline properties in order to improve the processing of such materials.

### VII.3.3. Materials and methods

Beidellite is a natural dioctahedral swelling clay mineral with a charge deficit located in the tetrahedral sheet, resulting from the substitution of Si by Al. This mineral then represents the Al-rich end-member of the montmorillonite-beidellite-nontronite isomorphous series [36]. Natural samples of beidellite SBId-1 were purchased from the Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society at Purdue University. Rock samples were originally extracted from veins and lenses in rhyolite alteration beds close to the surface into the first bench of Glen Silver pit from the DeLamar mine in Southwest Idaho [37]. Clay suspensions were purified following the procedure established previously for nontronites [30,32]. After grinding the raw sample, a 40 g.L<sup>-1</sup> clay suspension was exchanged three times in 1 M NaCl solution during 24h. Excess chloride was then removed by dialyzing the suspension against Milli-Q water until the conductivity was below 5 μS/m. After recovery from the dialysis tubes, the suspension was then transferred into Imhoff cones and was left to sediment during 24 h. The supernatant was then siphoned off as the bottom of the cone contains miscellaneous impurities (mainly sand-size quartz, feldspar and iron and titanium oxyhydroxydes) that were discarded. The structural formula of the purified beidellite was defined by Post et al as (Si<sub>7.27</sub>Al<sub>0.73</sub>)(Al<sub>3.77</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.11</sub>Mg<sub>0.21</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>Na<sub>0.67</sub> [37]. By using the unit-cell parameters, the density of beidellite can be estimated to be around 2.6 g/cm<sup>3</sup>. In order to reduce polydispersity, size fractionation procedures were then applied. The stock suspension was first centrifuged at 7000g during 90 min. The sediment was collected, rediluted in MilliQ water, and will be referred to as “size 1” hereafter. The same procedure was then applied after centrifugations at 17000g and 35000g thus yielding “size 2” and “size 3” fractions. For each size, the mineralogical purity was checked by X-ray diffraction and infrared spectrometry while the cationic exchange capacity (CEC) was determined by exchange with cobalthexamine [38]. Its value is independent of particle size and is equal to around 85meq/100g which corresponds to a nominal charge  $C \approx -0.1$  C/m<sup>2</sup> by taking into account unit cell dimensions.

The size of individual particles was determined by transmission electron microscopy (TEM) using a CM12 Philips microscope operating at 80 keV. One drop of a dilute beidellite suspension ( $\approx 20$  mg/L) was deposited and air-dried on a carbon-coated copper grid before observation. For each size, the mean diameter  $\langle D \rangle$  and its polydispersity  $\sigma_D$ , defined as the relative standard deviation:

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}}{\langle D \rangle} \quad (\text{VII-3})$$

were determined from the analysis of around 150 particles.

In order to scan the whole (volume fraction / ionic strength) phase diagram, homogeneous suspensions were prepared by osmotic stress [39] using dialysis tubes (Visking) with a molecular weight cut-off of 14000 Da. Beforehand, the membranes were rinsed twice with a  $10^{-3}$  M sodium chloride solution to remove impurities, washed twice more in MilliQ water, and then stored at the ionic strength of the experiment during one night. Simultaneously, solutions of different osmotic pressures were prepared by dilution of PEG 20000 (Roth) in sodium chloride solutions. In order to fulfil the conditions of an osmotic stress, in the case of solutions with low osmotic pressures ( $\Pi_{\text{osm}} \leq 1300$  Pa), membranes were filled with  $60 \text{ cm}^3$  of clay suspension and placed in  $250 \text{ cm}^3$  of PEG solutions. For higher pressures, either  $90$  or  $120 \text{ cm}^3$  of clay suspensions were respectively placed into  $500$  or  $1000 \text{ cm}^3$  of PEG solutions. PEG solutions were renewed after two weeks, and the experiment was stopped after one month as it was shown previously for latexes [40], Laponite [18,41] and nontronite [33], that such a time was ensuring osmotic equilibrium. At the end of the experiment, the beidellite suspensions were recovered and their mass concentrations were determined by weight loss upon drying, taking into account the relative humidity according to the water adsorption isotherm of Na-saponite [42].

The birefringence of the samples was assessed by optical observations following two different procedures. For naked-eye observations between crossed polarizers, beidellite samples were transferred in  $2 \text{ cm}^3$  glass vials with a diameter of 5 mm. This method can only be applied in the case of moderately concentrated suspensions because of multiple scattering affecting more concentrated systems. In parallel, samples were introduced into flat capillaries (VitroCom,  $0.2 \times 2$  mm) and stored vertically after flame-sealing. The phase separation was then observed using a Nikon optical microscope equipped with crossed polarisers.

Rheological measurements were performed on an Aspect Rheometer 2000 (TA Instruments) with a small cone and plate geometry ( $2 \text{ cm}$ ,  $0.30^\circ$ ,  $14 \mu\text{m}$  truncation). The elastic  $G'$  and viscous  $G''$  moduli were measured in oscillatory mode using frequencies between 0.02 and 10 Hz. The stress used in the oscillatory measurements was adjusted in order to remain in the linear regime.

Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) experiments have been performed to determine the organisation of beidellite platelets in the suspensions both at synchrotron radiation facilities and with an in-house setup. The samples were held in cylindrical glass capillaries (diameter = 1 mm, GLAS, Schönwalde bei Berlin, Germany) of 1 mm diameter that were flame-sealed. SAXS measurements were carried out on beamlines BW4 at Hasylab (Hamburg, Germany), D2AM and ID10A at ESRF (Grenoble, France) at a fixed wavelength of 0.138, 0.110 and 0.155 nm respectively, and using a sample to detector distance of 13, 1.60 and 2.15 m, respectively. Two-dimensional (2D) scattering patterns were collected either on a CCD camera or on a “Medipix” pixelated 2-D detector. Additional SAXS measurements were also performed at the SWING beamline of SOLEIL (Orsay, France) for

samples previously aligned in a 8 T magnetic field delivered by a superconducting magnet. The wavelength was fixed at 0.112 nm and the 2D scattering patterns were collected on an AVIEX CCD camera.

The in-house SAXS setup was already described [43]. The X-ray beam is produced by a copper rotating anode generator (Rigaku RU-200BEH), monochromatized ( $\lambda = 0.154$  nm) by an Osmic point- focusing optics and then collimated by three successive pairs of slits. This setup was used to investigate samples aligned by applying an electric field *in-situ*.

In all cases, angular integration of the scattering patterns gave the dependence of the scattered intensity versus scattering vector modulus  $q$  ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ , where  $2\theta$  is the scattering angle and  $\lambda$  the wavelength). For anisotropic patterns, the angular integration was reduced around the direction of maximum intensity. The alignment of suspensions that showed anisotropic patterns was assessed by extracting angular profiles of the scattered intensity at constant  $q$ .

Samples of beidellite suspensions in the fluid nematic phase, held in either cylindrical or flat glass capillaries, could be aligned in a few hours in the  $\sim 8$  T magnetic field delivered by a superconducting magnet. They were then removed from the field and studied both by polarised light microscopy and by SAXS. The study of the alignment of beidellite suspensions under electric field used an experimental setup specially adapted to avoid sample degradation by electrolysis and to minimize the measurement artefacts due to charge migration, water evaporation, etc. The samples were filled and sealed in glass capillaries, either cylindrical for the SAXS measurements, or flat (optical path = 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  or 300  $\mu\text{m}$ ) for optical observations. The electric field, parallel to the capillary long axis, is applied using external electrodes, two rings of aluminium foil fixed at the capillary wall and  $L=1$  mm apart. High frequency ( $f = 10\text{kHz} - 1\text{MHz}$ ) sinusoidal a.c. voltage with amplitude  $U$  up to 200 V is applied to the electrodes using a function generator and fast amplifier (Krohn-Hite 7602M). Numerical calculations of the electric field  $E$  penetrating in the sample, to be presented in detail in a forthcoming paper, show that the field is rather uniform in the inter-electrode area (less than 5% variation) with effective rms value given by:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} C_d C_s(f) \frac{U}{L} \quad (\text{VII-4})$$

$C_d \sim 0.5$  is a correction for the dielectric losses, that depends on the sample geometry and the dielectric constants of the suspension ( $\epsilon \sim 80$ ) and of the glass wall ( $\epsilon_g \sim 3$ ), and  $C_s(f)$  takes into account the frequency-dependent screening of the field due to the charge accumulation on the suspension/wall interface. In fact, up to the charge relaxation frequency  $f_c = \sigma/(2\pi\epsilon_0\epsilon)$ ,  $\sigma$  being the sample conductivity, the potential drop is mainly located in the thin layer of ions accumulated at the glass wall



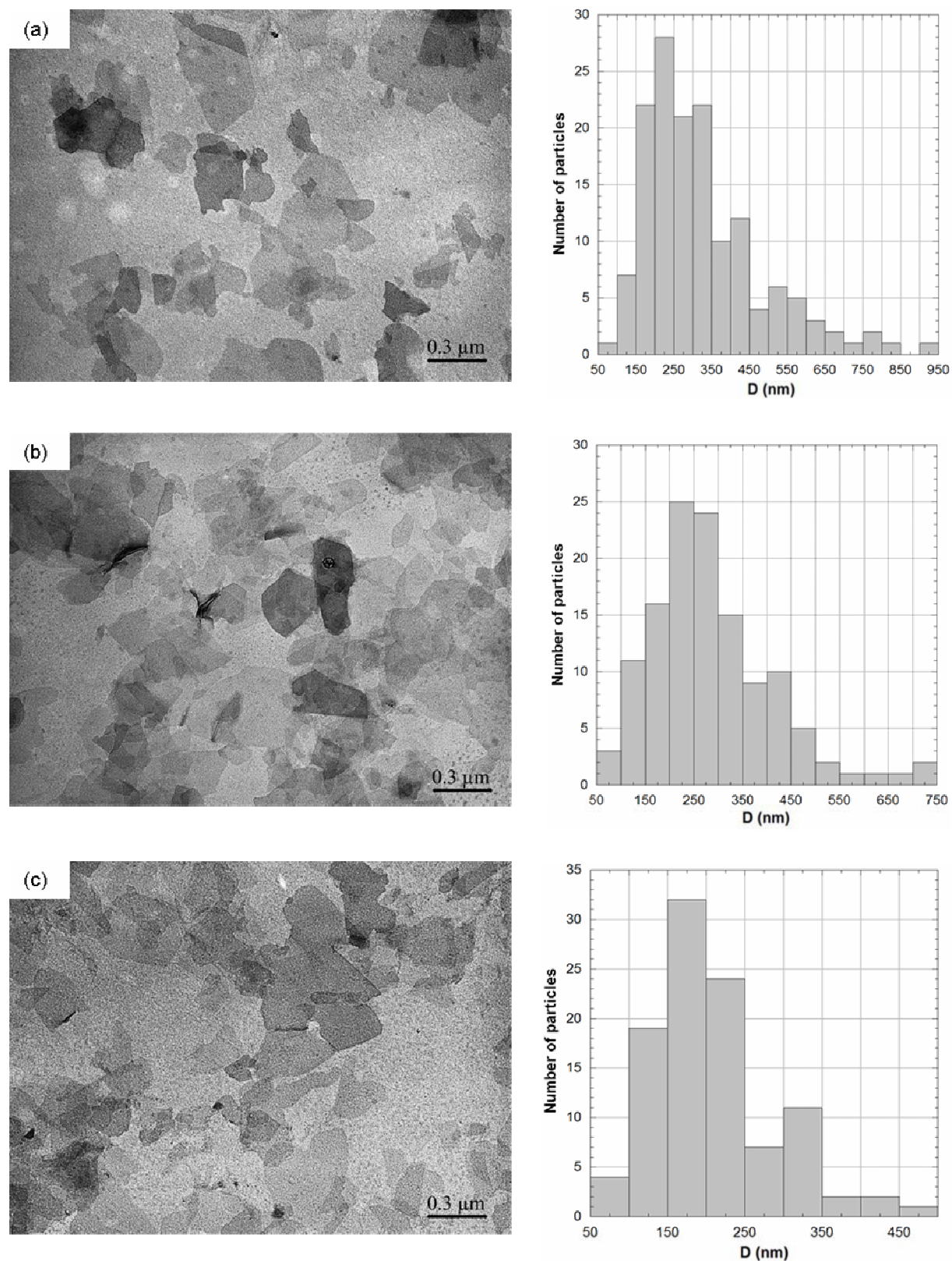
which serves in our experiment as a blocking layer, preventing charge exchange with the electrodes. However, for  $f \gg f_c$  the charges cannot follow the rapidly varying field and the screening losses become negligible,  $C_s(f) \sim 1$ . The electric field experiments reported here are performed in this regime, taking into account the experimentally measured value  $f_c = 50 \text{ kHz} - 300 \text{ kHz}$ , depending on the ionic strength of the suspension. Optical observations of the texture changes under electric field are carried out with a polarizing microscope (Olympus BX-51) equipped with a Canon Camedia C-3030 CCD camera and with a Berek compensator for the birefringence measurements ( $\Delta n = n_e - n_o$ ). The electric-field setup could also be positioned on the in-house SAXS setup for in-situ scattering experiments.

### VII.3.4. Results and discussion

#### VII.3.4.1. *Phase diagrams*

##### ***Particle characterization***

Figure VII-5 presents beidellite samples observed by transmission electron microscopy. The clay platelets exhibit irregular crystalline outlines classified as a subhedral shape [44] similar to what is observed for montmorillonite [21,45]. Because of the irregular shape of the particles, the diameter chosen for each platelet was the longest chord within the particle. The morphological parameters of the three size fractions deduced from the analysis of around 100-150 particles are shown in Table VII-1 and their size distributions are plotted as histograms in Figure VII-4. Small amounts of kaolinite are still present in sizes 1 and 2, even after purification. The average diameters are 325, 285, and 210 nm for sizes 1-3, respectively. The histograms illustrate the polydispersity of clay systems with sizes ranging from 50 to 950 nm. The polydispersity still remains relatively high after size selection; this parameter slightly decreases from size 1 to size 3, with values of 47%, 45% and 38%.



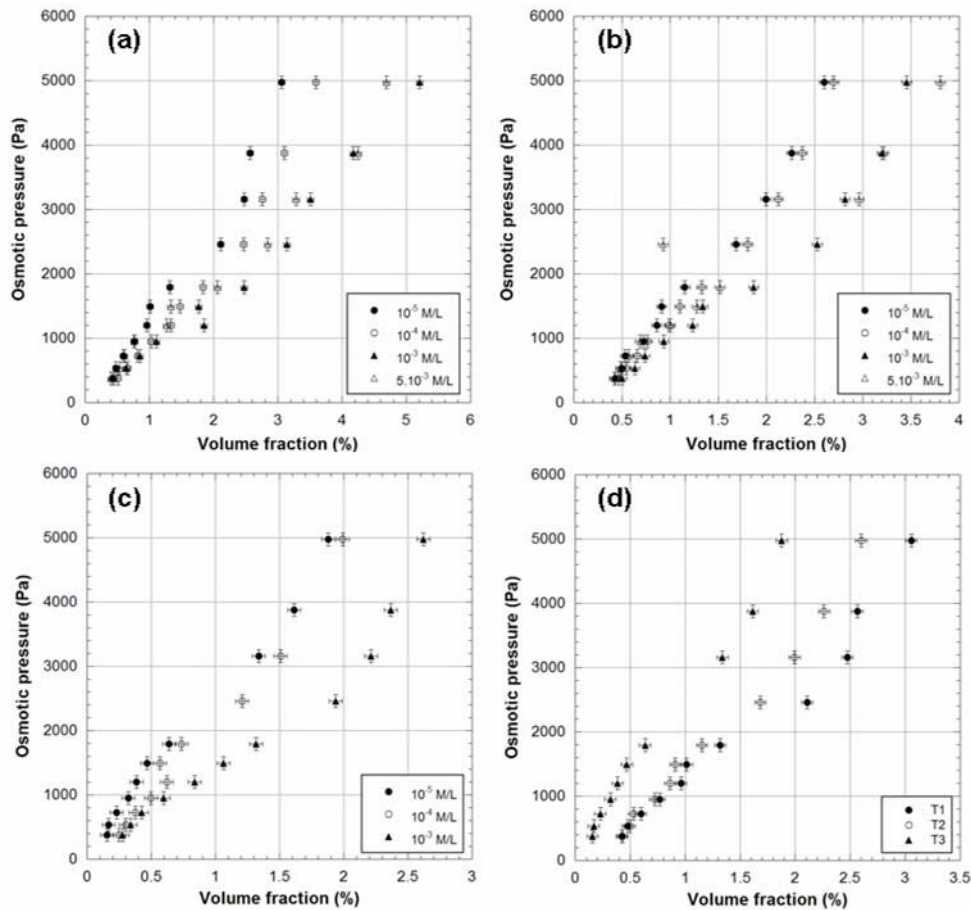
**Figure VII-5.** TEM micrographs and diameter distribution histograms of Na-SBId-1 subhedral platelets: (a) size 1; (b) size 2; (c) size 3.

**Table VII-1:** Morphological parameters of the three beidellite size fractions obtained from the analyses of TEM micrographs.

Size	minimal diameter (nm)	maximal diameter (nm)	average diameter (nm)	$\square_d$ (%)
1	94	900	326	47
2	77	729	286	45
3	69	480	209	38

*Osmotic pressure measurements*

The osmotic pressure curves obtained for the three size fractions and at different ionic strengths are displayed in Figure VII-6.



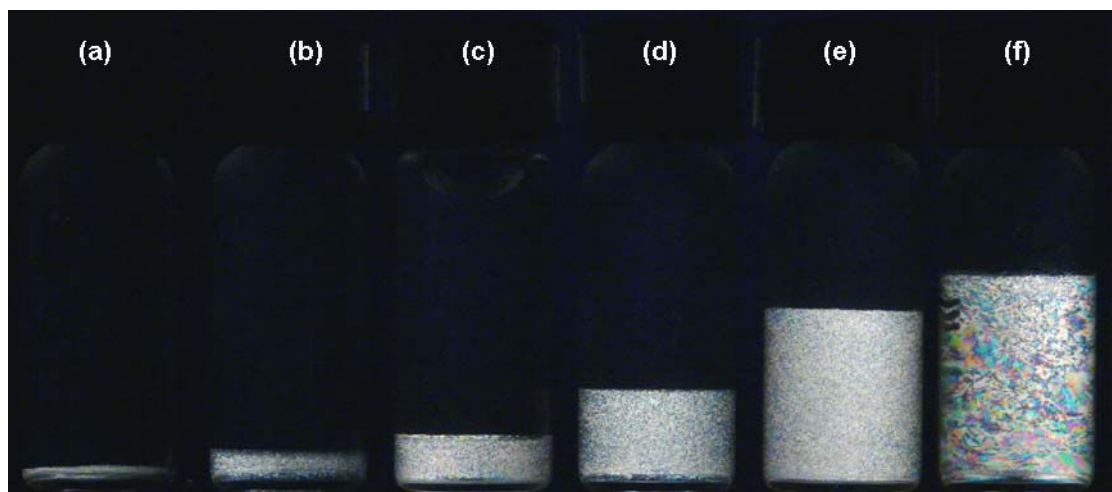
**Figure VII-6.** Osmotic pressure curves for the three size fractions of Na-SBId-1. (a) size 1; (b) size 2; (c) size 3; (d) comparison of the three sizes at  $10^{-5}$  M/L

Whatever the size or the ionic strength, all curves look similar. At low volume fraction, the osmotic pressure increases rapidly up to 1000 Pa followed by a more moderate increase. However, the so-called “pseudoplateau” observed for Laponite [19] and Wyoming montmorillonite [21] is not really observed in the case of beidellite at ionic strengths lower than  $10^{-3}$  M/L. Above 2500 Pa, the osmotic

pressure increases quickly again. The influence of ionic strength is particularly visible at high concentration, where an increase in ionic strength reduces the osmotic pressure, in agreement with a decrease of the Debye length. For a given ionic strength, a decrease in particle size shifts the osmotic pressure towards higher values (Figure VII-6D) in agreement with an increase in the number of particles for identical volume fractions.

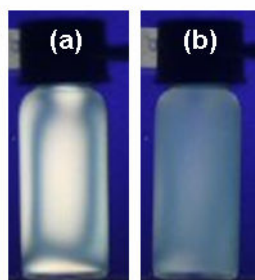
### *Optical observations*

Vials filled with aqueous beidellite suspensions at various volume fractions were examined at regular time intervals after preparation. Just after sample homogenisation, gentle flow of the samples induces a transient birefringence, which decays slowly with time (flow birefringence). After three months, depending on volume fraction, a clear change of the optical properties of the samples is observed for both size 2 and size 3 (Figure VII-7) samples. In size 1 samples, platelet sedimentation takes place, which hampers the observations.



**Figure VII-7.** Aqueous suspensions of size 3 beidellite at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L observed between crossed polariser and analyser. (a)  $\phi = 0.40\%$ ; (b)  $\phi = 0.42\%$ ; (c)  $\phi = 0.44\%$ ; (d)  $\phi = 0.46\%$ ; (e)  $\phi = 0.48\%$ ; (f)  $\phi = 0.50\%$ .

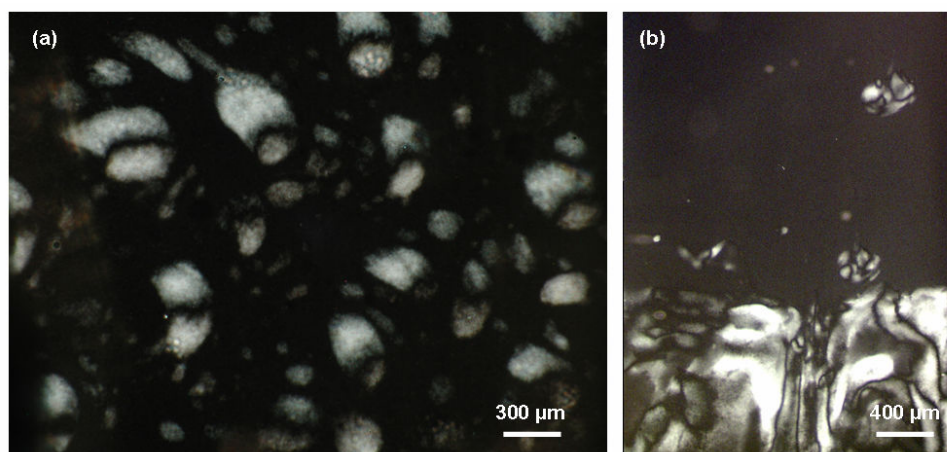
At low volume fractions, the samples are isotropic liquids (Figure VII-7A). Still, they exhibit flow birefringence (Figure VII-8) with relaxation times that increase with the volume fraction and can reach up to a few seconds. Such pre-transitional effects, strongly suggest liquid-crystalline behaviour at higher volume fractions.



**Figure VII-8.** Aqueous suspension of size 2 beidellite (ionic strength:  $10^{-3}$  M/L,  $\phi = 0.43$  %) showing (a) flow birefringence (photograph taken right after flow) and (b) relaxation after the flow.

Beyond a given volume fraction (Figure VII-7B), the samples are biphasic, with a birefringent nematic (N) bottom phase and an isotropic (I) upper one. These two fluid phases, of almost equivalent volume fractions, are separated by a sharp interface. The relative proportion of the nematic phase increases with total clay volume fraction. These features thus reveal a first order isotropic/nematic transition and prove that the suspensions reach thermodynamic equilibrium. In contrast, at even higher volume fractions, no phase separation occurs and the suspensions form strongly birefringent gels. As mentioned above, for the largest size fraction, sedimentation occurs and the I/N phase transition is not as clearly observed.

The I/N transition can also be followed by polarised light microscopy. A few days after sample preparation, in the biphasic region of the phase diagram, birefringent nematic droplets (also called “tactoids”) appear and grow in the isotropic phase, then sediment and coalesce to form a nematic phase at the bottom of the capillaries (Figure VII-9). The nematic phase displays the usual “threaded texture” of nematic phases.



**Figure VII-9.** Formation of nematic droplets (tactoids) in aqueous suspensions of beidellite at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L, observed by polarised light microscopy. (a) size 2,  $\phi = 0.68\%$  (0.1 x 1mm flat capillary); (b) size 3,  $\phi = 0.50\%$  (0.2 x 2mm flat capillary)

As already mentioned, at higher volume fractions, the suspensions are brightly birefringent gels that display flow-alignment and threaded or Schlieren textures.

### ***Rheological measurements***

The variation of the elastic modulus  $G'$  with oscillatory frequency, for different volume fractions at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L, is presented in Figure VII-10. All size fraction of beidellite present similar evolutions. For suspensions of low volume fractions, the elastic  $G'$  and viscous  $G''$  (not shown) moduli are of the same order of magnitude and exhibit a frequency dependence, corresponding to the behaviour of a slightly viscous liquid. For the higher volume fractions,  $G'$  is significantly larger than  $G''$  and both moduli only exhibit a small frequency dependence, a feature typical of a gel. Furthermore,  $G'$  values exhibit some kinks in the high frequency region, which shift toward higher frequencies with increasing  $G'$ . Such variations can be attributed to inertial effects of the rheometer as demonstrated earlier [46]. Oscillatory measurements then provide a relatively quick way to determine the volume fraction of the sol/gel transition, even if modelling the flow curves was recently shown to be better suited for this purpose because of the slight elasticity of the liquid nematic phase that occurs before the gel state [34-35]. Still, in the present paper, we use the results of oscillatory measurements to determine the phase diagrams and a more detailed rheological analysis will be presented in a forthcoming paper. The viscoelastic behaviour of the suspensions and the volume fraction of the sol/gel transition are strongly affected by particle size. A decrease of the average clay platelet diameter leads to gelation at lower volume fractions, a feature already observed for montmorillonite and nontronite clays [21,33-35].

### ***Phase diagrams***

Using optical observations and rheological measurements, the (volume fraction / ionic strength) phase diagrams were established for the three size fractions of beidellite (Figure VII-11). Whatever the size, the phase diagrams present similar features. At high ionic strength, i.e. above  $10^{-3}$  M/L, the sol/gel transition line displays a negative slope, a behaviour already observed in other natural clays (Montmorillonite [21,23,47] Nontronites [32,35]) or synthetic compounds such as Laponite [17,20] or takovites [48]. As the transition line appears to join the flocculation line at low volume fractions and high ionic strength, this negative slope may be assigned to the presence of microfloculation processes. At lower ionic strength, the sol-gel transition line displays a positive slope, which hints at the repulsive nature of the interactions between platelets in such conditions.

The two smallest size fractions exhibit a N/I biphasic domain whereas the turbidity of the size 1 suspensions, due to the presence small amounts of kaolinite as well as to sedimentation, hinders the observation of the phase transition. In our study, unfortunately, the average size has only a limited influence on the position of the transitions because of the small size difference between size 2 and 3

beidellite samples (Table VII-1). Moreover, the exfoliation of size 2 beidellite is actually not quite complete and an appreciable proportion of particles composed of two clay sheets still remain (see end of section VII-3.4.2). This reduces the effective particle volume fraction, thus shifting the phase transition of size 2 beidellite suspensions towards larger concentrations. Besides, the positions of the isotropic and nematic binodals of the biphasic domain move only slightly towards lower volume fractions with decreasing ionic strength, even though it was varied over two decades. Moreover, the sol-gel transition line moves closer to the nematic domain and even crosses it at very low ionic strength ( $\sim 10^{-5}$  M/L), leading to “freezing” of the suspension organization by the gelation process. A similar situation may also be present at higher ionic strength ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  M/L).

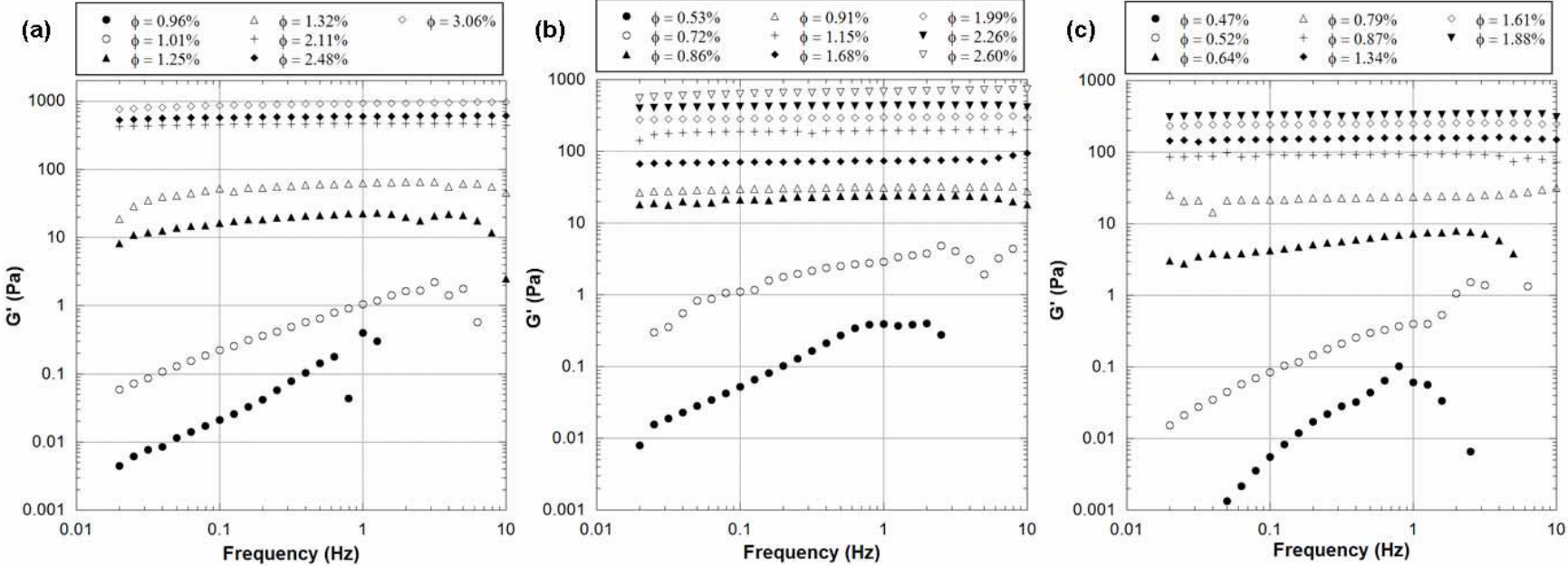
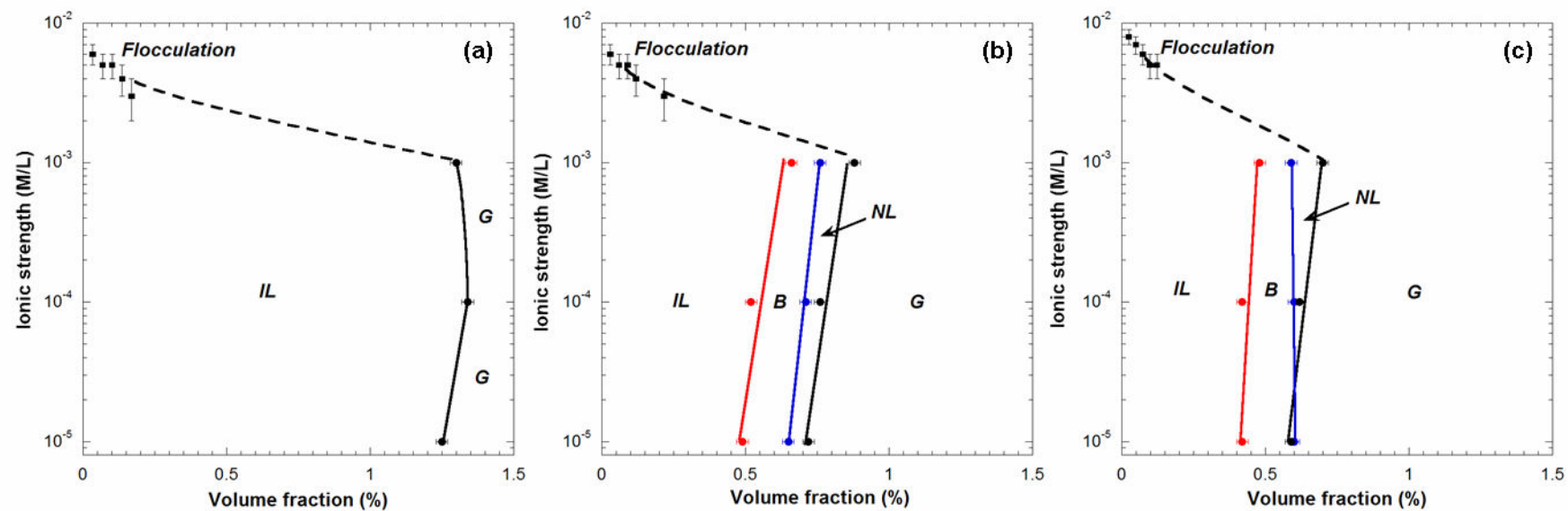


Figure VII-10. Variation of the elastic modulus  $G'$  with oscillatory frequency at an ionic strength of  $10^{-5}$  M/L and different volume fractions. (a) size 1; (b) size 2; (c) size 3





**Figure VII-11.** Phase diagrams obtained for the size-selected aqueous beidellite suspensions. (a) size 1; (b) size 2; (c) size 3. IL = Isotropic liquid, B = Biphasic liquid, NL = Nematic Liquid, G = Gel

According to the phase diagrams, the positions of the isotropic and nematic binodals mainly depend on the size of the platelets since the influence of ionic strength remains rather limited. At this stage, the values of the I/N transition number densities obtained for the two smallest size fractions can be compared with theoretical ones. Computer simulations [11,49] have established the dimensionless densities and pressure of the coexisting phases for the I/N transition of infinitely thin platelets, which are:

$$n_I \langle D^3 \rangle \approx 3.7 \quad n_N \langle D^3 \rangle \approx 4 \quad (\text{VII-5})$$

where  $n_I$  and  $n_N$  represent the number densities in the isotropic and nematic phases, respectively and  $\langle D \rangle$  the particle diameter. Assuming circular disk-shape morphology, the volume of size-selected beidellite particles is calculated as:

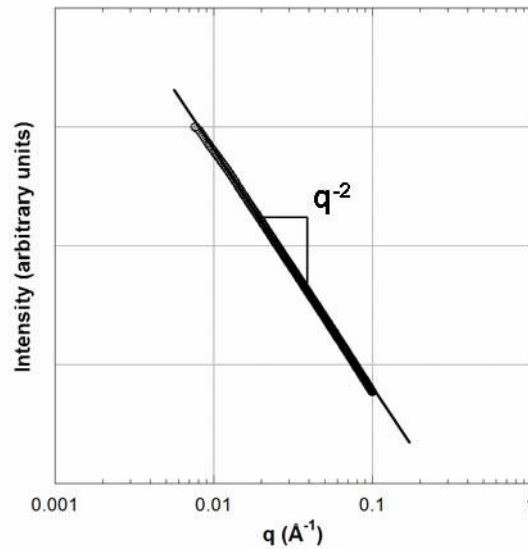
$$V_{disk} = \frac{\pi}{4} \langle D^2 t \rangle \quad (\text{VII-4})$$

where  $t$  is the particle thickness. Thus, combining equations (VII-5) and (VII-6), the dimensionless densities can be converted to theoretical isotropic and nematic volume fractions. By using information from Table VII-1 and the disk thickness (obtained for the two smallest sizes by X-ray scattering, see below), the I/N transition is predicted to occur at  $\phi_I = 0.54$  and  $\phi_N = 0.58$  % for size 2 and at  $\phi_I = 0.57$  and  $\phi_N = 0.62$  % for size 3. The agreement between calculated and experimental values is rather satisfactory considering that these theoretical simulations do not take into account the observed ionic strength dependence or the polydispersity in size.

As discussed in previous studies [33,35], upon increasing volume fraction, two other natural clays, namely nontronites N Au1 and N Au2, present a true isotropic to nematic phase transition before gelation occurs, in sharp contrast with montmorillonite and laponite. As the morphologies of nontronite and beidellite are different (lath-shaped for the former and disc-shaped for the latter), the existence of an I/N transition cannot be assigned to a particular shape of the particles. Interestingly, the three clay suspensions that were so far reported to exhibit an I/N transition happen to be those for which the structural charge arises from the tetrahedral layer, i.e. close to the particle surface, whereas the clay suspensions that only present a sol/gel transition are those for which the charge is located within the octahedral layer, i.e. “buried” in the structure. The location of structural charge could then somehow control the occurrence of an I/N transition. This may be related to subtle electrostatic effects such as changes in the ionic condensation at the disc surface. More simulation and experimental work is clearly needed before this issue can be fully solved.

VII.3.4.2. *Structural characterization*

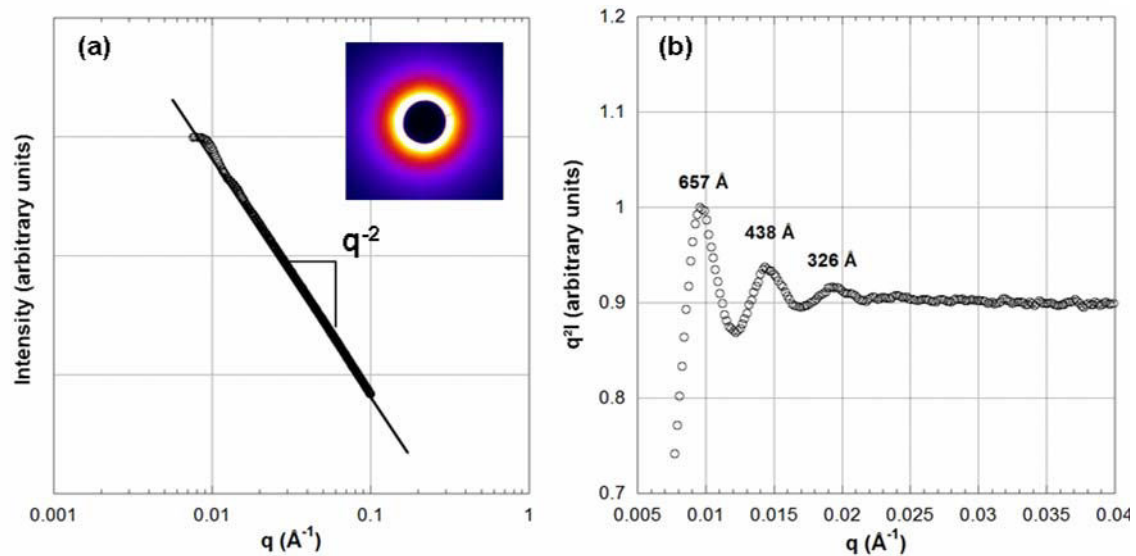
To assess the structure of the suspensions, SAXS measurements have been performed throughout the whole phase diagrams of size 2 and size 3 beidellite aqueous suspensions. In the isotropic state, very dilute suspensions (Figure VII-12) present a monotonous decay of the scattered intensity  $I$  with scattering vector modulus  $q$ , that scales as  $I(q) \sim q^{-2}$ . Actually, this feature is the particle form factor that describes the scattering by an isotropic distribution of non-interacting 2-D objects, in the so-called “intermediate regime” where  $2\pi/D < q < 2\pi/t$ .



**Figure VII-12.** Variation of the scattered intensity as a function of  $q$  for a size 3 beidellite suspension in the dilute regime ( $\phi = 0.43\%$ , ionic strength =  $10^{-3}$  M/L).

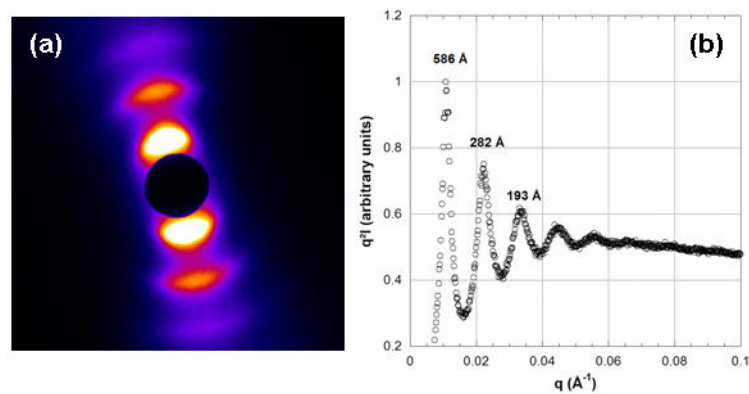
At higher volume fractions, just below the I/N transition line, the SAXS patterns are still isotropic (inset of Figure VII-13a) but display a periodic modulation of the scattered intensity due to short-range positional (i.e. “liquid-like”) order of the platelets (Figure VII-13b). The average inter-particle distance,  $\bar{D}$ , can be roughly estimated from the positions of the maxima of these oscillations  $q_{max}, 2$

$$q_{max}, 3 q_{max}, \dots \text{ as } \bar{D} \approx \frac{2\pi}{q_{max}}.$$



**Figure VII-13.** Variation of (a) the scattered intensity and (b) the structure factor  $q^2 I(q)$  as a function of  $q$  of a size 3 beidellite suspension in the isotropic phase ( $\phi = 0.39\%$ , ionic strength =  $10^{-5}$  M/L). The inset in (a) shows the 2D-SAXS pattern of the suspension. The first order in (b) that would correspond to a distance of about 1300 Å cannot be detected on this pattern.

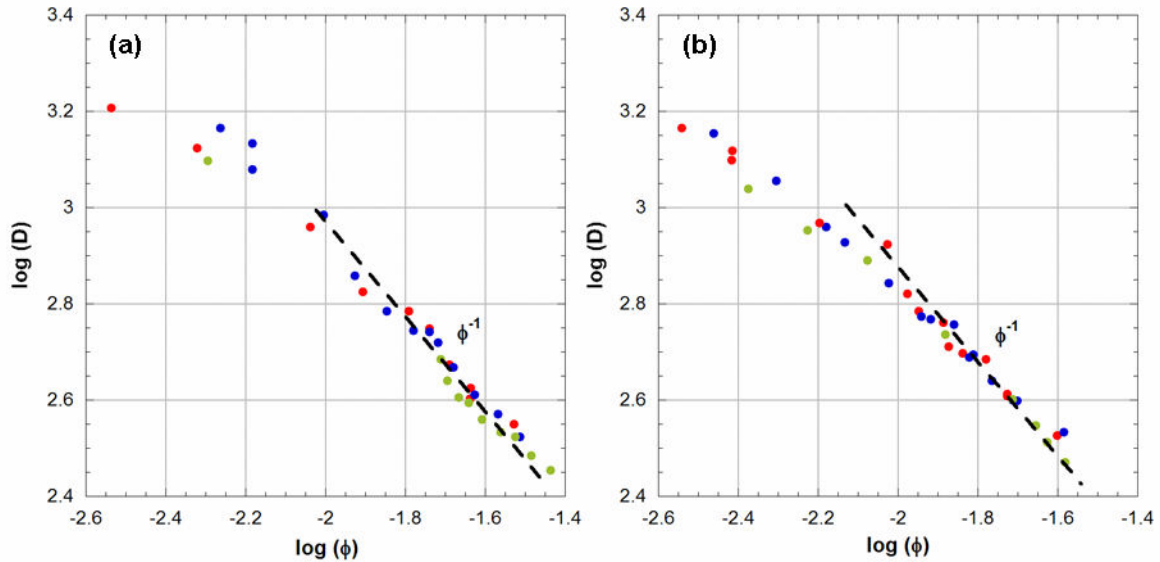
In the biphasic domain, the two-dimensional patterns of the nematic phases are anisotropic because the samples are more or less aligned by the shear flow that takes place when the capillaries are filled with samples [33].



**Figure VII-14.** (a) 2D-SAXS pattern of the gel phase and (b) associated curves  $q^2 I(q)$  of size 3 beidellite suspensions at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L and  $\phi = 1.21\%$ .

Finally, above the sol-gel transition, the patterns of gel samples exhibit a strong anisotropy because of the alignment due to capillary filling and display marked diffuse peaks located at higher  $q$  values, and thus corresponding to shorter inter-particle distances (Figure VII-14).

As discussed before [33,35], the swelling laws, i.e. the evolution of the average inter-particle distance as a function of volume fraction provides information on the local structure of the suspensions. The swelling laws of size 2 and size 3 beidellite suspensions are presented in Figure VII-15.



**Figure VII-15.** Variation of the average inter-particle distance with volume fraction for different ionic strengths. (a) size 2; (b) size 3. Ionic strength: red circles =  $10^{-5}$  M/L, blue circles =  $10^{-4}$  M/L, green circles =  $10^{-3}$  M/L

Similar swelling laws are observed for size 2 and size 3 beidellite suspensions. At high volume fractions, in the gel phase, the interparticle distance scales as  $\phi^l$ , indicating a local lamellar order of the beidellite platelets. Such behaviour has already been observed for other clays such as montmorillonite [50-51] or nontronites [32,35]. At lower volume fractions, this 1-D swelling regime disappears and a cross-over takes place probably towards a  $\phi^{1/3}$  regime due to the 3-D swelling of non-interacting objects. This latter regime is better observed in the case of nontronite clays. Figure VII-15 shows that the ionic strength, although varied over two decades, has only a marginal influence on the swelling laws. In contrast, increasing size clearly shifts the swelling curves to higher volume fractions.

The 1-D swelling regime, observed at high volume fractions, is actually that expected for the dilution of a lamellar phase. Even though the liquid-crystalline phase of these beidellite suspensions is nematic rather than lamellar (the structure factor in Figure VII-14B is closer to that of a 1-D liquid and the phase diagram with a nematic bimodal is different from that of a lamellar phase [52], we can use this regime to derive the thickness,  $t$ , of the individual objects, from the slope of the swelling law:

$$\bar{D} = \frac{\langle t \rangle}{\phi} \quad (\text{VII-7})$$

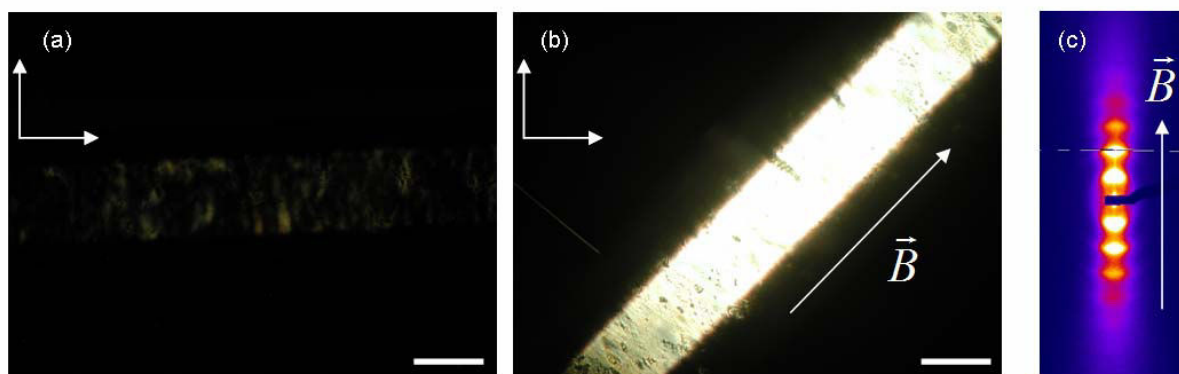
The average values obtained from size 2 and size 3 are 0.91 and 0.6 nm, respectively. The latter value is close to that of a single clay sheet (0.625 nm), proving the perfect exfoliation of the layers in size 3 suspensions whereas the thickness obtained for size 2 suggests that the delamination is actually not quite perfect. Two different particle populations, in about equal amounts, would coexist in size 2 beidellite suspensions, one of perfectly delaminated sheets and another of two-layer sheets.

#### VII.3.4.3. *Orientation of the fluid nematic phase by external fields*

##### ***Magnetic-field alignment***

In contrast with the case of nontronite [32], beidellite suspensions could not be aligned in weak magnetic fields (1 Tesla), whatever the platelet size, the volume fraction or the ionic strength, which is probably related to the very low amount of structural iron in these samples. Still, the fluid nematic phase of beidellite suspensions could be aligned using higher magnetic fields ( $\sim 8$  Tesla) in about 15 hours. Indeed, optical microscopy observations (Figure VII-16) reveal that the threaded texture is replaced by a homogeneous planar texture arising from the fact that the clay platelets align their normal parallel to the magnetic field direction.

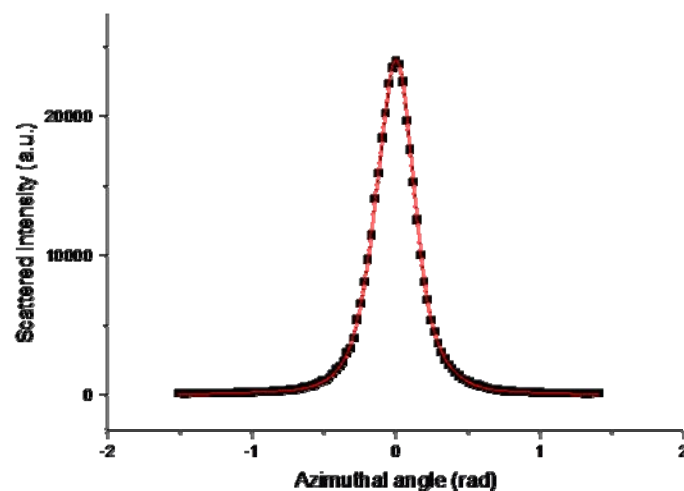
Using these single-domain nematic samples, the birefringence  $\Delta n$  of the suspensions could be determined.  $\Delta n$  is negative (i.e.  $n_o > n_e$ ), as can be expected from the shape of the particles. For example, the birefringence of a size 3,  $\phi = 0.62\%$  (ionic strength  $10^{-4}$  M/L), beidellite nematic suspension was measured:  $\Delta n = -(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ . Naturally, the precise value of  $\Delta n$  depends on the volume fraction and also on the ionic strength, to a lesser extent.



**Figure VII-16.** Optical textures in polarised light microscopy and SAXS pattern of a fluid nematic phase of size 3 beidellite suspension at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L and  $\phi = 0.62\%$  held in a 1mm cylindrical glass capillary and submitted to a 8 T magnetic field during 15 hours. Photographs were taken at (a)  $0^\circ$ , extinction and (b)  $45^\circ$ , maximum of transmission. The crossed polariser and analyser

are indicated by the white arrows whereas the scale bar represents 1 mm (c) SAXS pattern of size 3 beidellite suspension at an ionic strength of  $10^{-4}$  M/L and  $\phi = 0.52\%$  previously submitted to a vertical 8 T magnetic field.

Figure VII-16C displays the SAXS pattern of the fluid nematic phase of a size 3 beidellite suspension aligned in a magnetic field. As expected, this pattern is very anisotropic, confirming the strong alignment of the particles with their normal parallel to the field. The anisotropy of magnetic susceptibility defined as  $\Delta\chi_m = \chi_{//} - \chi_{\perp}$  is then positive. In the limit of strong liquid-like order of the clay platelets (as suggested from the relative sharpness and number of diffuse peaks), and neglecting the effect of their finite diameter, a clay platelet in a given orientation in direct space gives rise to a scattering in exactly the same direction in reciprocal space. Therefore, the angular dependence of the scattered intensity, versus azimuthal angle, along a circle going through the diffuse scattering maximum, directly reflects the nematic orientational distribution function (Figure VII-17). The second moment of this distribution is the well-known nematic order parameter,  $P_2$ , also referred to as  $S$  [1], a very important parameter of the nematic phase. The value obtained  $S = 0.76 \pm 0.03$  is quite high, as expected for the strongly first-order I/N transition of these suspensions of disk-like particles. Moreover, the higher even moments  $P_4$  and  $P_6$  can also be calculated (Table VII-2).



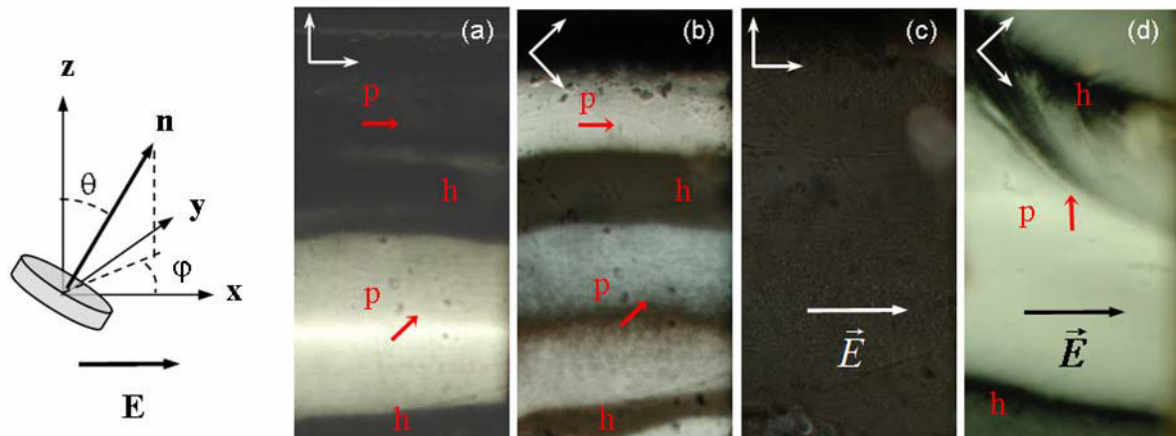
**Figure VII-17.** Orientational distribution function derived from the SAXS pattern (Figure VII-16C) of a beidellite suspension aligned in a magnetic field. The solid line is a fit used to calculate the moments of the distribution listed in Table VII-2.

**Table VII-2.** Values of the nematic order parameter  $S = P_2$ , and the higher moments,  $P_4$  and  $P_6$ , of the orientational distribution function, obtained from the SAXS patterns of the samples aligned by a magnetic field, an electric field, and by homeotropic anchoring. Error bars are estimated to  $\pm 0.03$  on  $P_2$ ,  $\pm 0.05$  on  $P_4$ , and  $\pm 0.1$  on  $P_6$ .

	$P_2 = S$	$P_4$	$P_6$
Magnetic field	0.76	0.53	0.40
Electric field	0.80	0.50	0.30
Homeotropic	0.71	0.41	0.20

### Electric-field alignment

Our electric-field setup, in contrast with the magnetic-field experiments, allows us to perform *in-situ* optical and SAXS experiments. Under moderate electric fields, the initially disoriented nematic texture in the capillary is progressively aligned (on the time scale of a few minutes up to a few hours, depending on the particles concentration) to give large and optically uniaxial domains.



**Figure VII-18.** Optical analysis of the nematic texture of a beidellite suspension (size 3, ionic strength  $10^{-4}$  M/L,  $\phi = 0.62\%$ ) between crossed polarizers (shown as white arrows on the pictures) before (a,b) and after (c,d) the application of an electric field  $E = 7 \times 10^4$  V/m. In the initial texture, both the zenithal ( $\theta$ ) and azimuthal ( $\varphi$ ) orientations of the director  $\mathbf{n}$  vary across the sample. The regions  $h$ , remaining black upon arbitrary rotation of the polarizers are homeotropic, with  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{z}$ . The regions  $p$  are almost planar, with  $\theta \cong \pi/2$ , and the red arrows show the projection of the director onto the  $\mathbf{xy}$ -plane. The uniform black field in (c) reveals the director reorientation under the influence of the electric field with  $\varphi = \pi/2$  everywhere. However, the photograph (d) shows that the director tilt  $\theta$  varies smoothly in the sample, from  $\theta = 0$  in the black homeotropic region  $h$  up to  $\theta \cong \pi/2$  in the brightest planar region  $p$ .



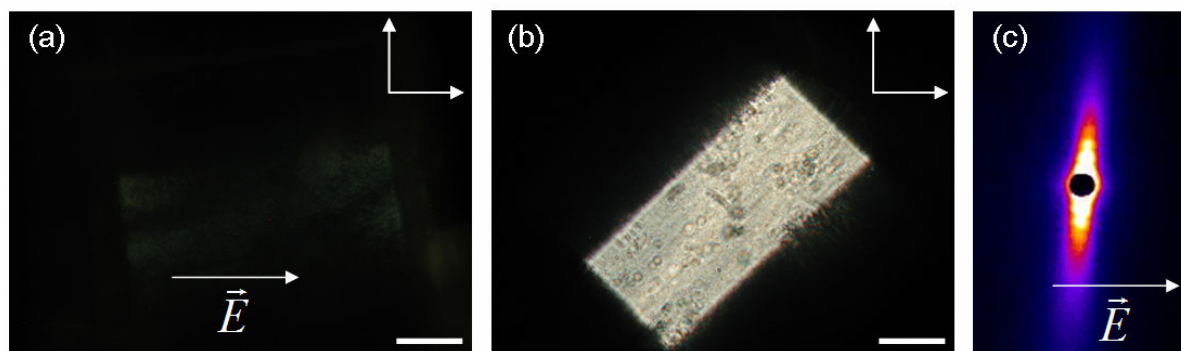
Figure VII-18 displays typical microscopic observations of the nematic texture of a beidellite suspension (size 3, ionic strength  $10^{-4}$  M/L,  $\phi = 0.62\%$ ) before (a,b) and after (c,d) the application of an electric field. The sample is contained in a flat optical capillary (0.2 x 2 mm cross section) and a 500 kHz a.c. field is applied for 10 minutes along the  $\mathbf{x}$ -axis, parallel to the long axis of the capillary. Taking into account the corrections for the field penetration in the sample, we estimate the effective field to be  $E = 7 \times 10^4$  V/m. The sample is observed along the  $\mathbf{z}$ -direction between crossed polarizers, rotated together at  $0^\circ$  or  $45^\circ$  with respect to the  $\mathbf{x}$ -axis. The initial texture is that of a typical randomly aligned and optically uniaxial nematic sample. Both the zenithal ( $\theta$ ) and azimuthal ( $\varphi$ ) orientations of the optical axis, parallel to the local nematic director  $\mathbf{n}$  (i.e. to the average direction of the normal of the clay disks), vary smoothly across the sample. Rotating the crossed polarizers, we identify homeotropic ( $\mathbf{n}$  parallel to  $\mathbf{z}$ ) regions  $h$ , remaining black upon arbitrary rotation of the polarizers. The transmitted intensity in the tilted ( $\theta \neq 0$ ) and planar ( $\theta \cong \pi/2$ ) regions varies upon polarizers rotation, vanishing only when the projection of the director onto the  $\mathbf{xy}$ -plane (shown on the figure by red arrows in the planar regions  $p$ ) is parallel to one of the polarizers.

After applying the electric field, the uniform black field of view in (c) reveals the director reorientation corresponding to  $\varphi = \pi/2$  everywhere in the sample. However, the photograph (d) shows that the sample is actually not a single domain ; the director tilt varies smoothly from  $\theta = 0$  in the black homeotropic region  $h$  up to  $\theta \cong \pi/2$  in the brightest planar region  $p$ . The nematic director is then perpendicular to  $\mathbf{E}$ , but its orientation is degenerated in the  $\mathbf{xz}$ -plane. At longer times, the texture relaxes slowly to approximately uniform alignment, minimizing the distortion energy related to the director spatial variation.

The perpendicular orientation of the nematic director  $\mathbf{n}$  under electric field reveals that the dielectric anisotropy  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$  of the beidellite suspension is negative. In other words, the platelets align their normal perpendicular to the field. The electric-field contribution to the free energy  $-\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(E.n)^2$  aligns the director  $\mathbf{n}$  in the plane perpendicular to  $\mathbf{E}$ , without imposing any particular direction of  $\mathbf{n}$  in this plane. The resulting degeneracy of the texture, as evidenced by Figure VII-18d, makes the accurate measurement of the birefringence more difficult, due to the unknown local tilt of the director in the studied area. The best estimate  $\Delta n = -(4.7 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ , obtained from the maximal value of the measured local phase shift in the size 3, (ionic strength  $10^{-4}$  M/L)  $\phi = 0.62\%$  beidellite suspension, is in reasonable agreement with the value  $\Delta n = -(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  measured in a magnetic-field aligned domain in the same sample (see previous subsection).

The alignment of the nematic phase under electric field is confirmed by SAXS measurements (Figure VII-19c). For this purpose, the sample was prepared in a 1 mm cylindrical capillary and the electric

field was applied *in-situ* during the experiment. The quality of the field-induced alignment was controlled by polarised-light microscopy (Figure VII-19a,b) in a preliminary experiment. The SAXS pattern confirms the approximately uniform alignment of the sample, with  $\mathbf{n}$  perpendicular to the field, and the large value of the nematic order parameter (Table VII-2), in good agreement with the measurements with samples oriented in a magnetic field.

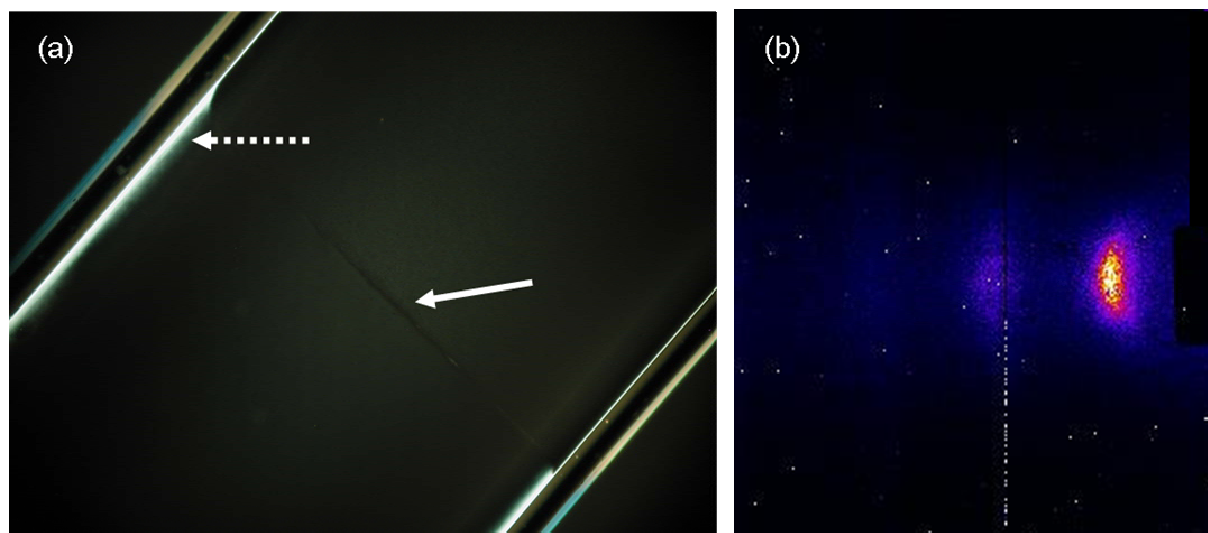


**Figure VII-19.** Optical textures in polarized light microscopy and SAXS pattern of fluid nematic samples of beidellite suspensions (A) size 2 (ionic strength =  $10^{-5}$  M/L and  $\phi = 0.61\%$ ) beidellite sample, in a 1mm cylindrical glass capillary, aligned in a  $4 \times 10^4$  V/m, 500 kHz electric field at: (A)  $0^\circ$ , extinction; and (B)  $45^\circ$ , maximum of transmission. The crossed polarizer and analyzer are indicated by the white arrows whereas the scale bar amount to 500  $\mu\text{m}$ . (C) SAXS pattern of size 3 beidellite suspension (ionic strength =  $10^{-4}$  M/L;  $\phi = 0.52\%$ ) in a 1mm cylindrical glass capillary aligned in a  $4 \times 10^4$  V/m, 700 kHz horizontal electric field.

### *Homeotropic alignment*

When a sample of the fluid nematic phase of beidellite suspension is introduced in a flat capillary, it actually consists of many domains of different orientations separated by topological defects such as wall defects and disclination lines [1]. Indeed, examined by polarised light microscopy, samples freshly prepared in flat capillaries display the usual threaded texture of nematics, with sometimes some global anisotropy of the texture, detected by SAXS, due to the flow that takes place when the capillary is filled. However, this threaded texture slowly evolves over a few weeks and becomes quite dark between crossed polarisers (Figure VII-20a). The clay platelets tend to align parallel to the flat walls of the glass capillary and this orientation, called “homeotropic anchoring”, propagates throughout the whole volume of the sample. At the end of this process, all topological defects have vanished and the sample is a nematic single domain with the director aligned perpendicular to the capillary flat walls. It should be noted that the nematic phase of gibbsite platelet suspensions (another “mineral liquid crystal”) also displays spontaneous homeotropic anchoring in flat glass capillaries [53].

In this geometry, the nematic director (the average orientation of the normals of the clay disks) is parallel to the microscope light beam and the sample does not appear birefringent because of the uniaxial symmetry of the nematic phase. Nevertheless, a SAXS experiment on the same sample, performed by shining X-rays in a direction perpendicular to the director reveals the strong anisotropy of the phase (Figure VII-20b).



**Figure VII-20.** (a) Polarised light microscopy image of a biphasic sample of a beidellite suspension (size 3, ionic strength  $10^{-4}$  M/L,  $\phi = 0.57\%$ ) in a flat glass capillary (2 mm wide). The white arrow points to the (barely visible) meniscus between the isotropic phase in the upper right part and the nematic phase in the bottom left part. The nematic phase is in the homeotropic orientation due to wall-anchoring and therefore also appears as dark as the isotropic phase (nematic symmetry axis parallel to the light beam). The broken white arrow points to a bright area at the edge of the nematic phase where the anchoring is planar due to the influence of the side walls of the capillary. (b) SAXS pattern of a homeotropic nematic sample of size 3 beidellite suspension (Ionic strength =  $10^{-4}$  M/L;  $\phi = 0.62\%$ ).

### VII.3.5. Conclusion and perspectives

Aqueous suspensions of size-selected natural beidellite clay display all the typical features of lyotropic nematic liquid crystals. In particular, the spontaneous homeotropic alignment of the samples fully proves the thermodynamic nature of the nematic ordering of these suspensions. Furthermore, the use of electric fields or magnetic fields and the spontaneous alignment provides several ways of obtaining nematic single domains of well-defined texture and anchoring. Such features are a prerequisite for performing more sophisticated experiments and to fully analyse the liquid crystal behaviour of these suspensions. In addition, this could provide new ways for developing “smart” clay-based materials [54-55] by taking full advantage of the orientation properties. For example, one may envision the synthesis of fully oriented clay-polymer nano-composites with improved properties.

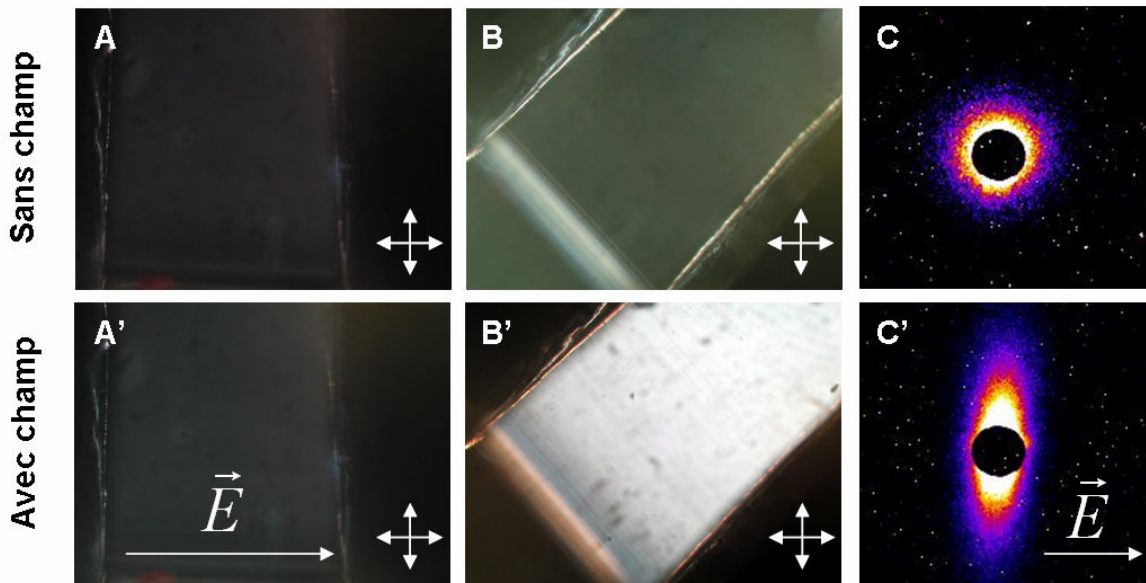
Moreover, some crucial points still remain unclear, in particular the influence of the charge location in the clay structure. As demonstrated, tetrahedrally-substituted clays like nontronites and now, beidellite, show a true isotropic to nematic phase transition whereas all investigations carried on montmorillonite or laponite with an octahedral charge deficit lead to a recurrent sol/gel transition. Since the influence of particle shape seems to be limited in this respect, the electrostatic interactions mediated by ionic condensation at surfaces might play a crucial but subtle role. For instance, charge location might alter the network of water hydrogen bonds close to the clay surface, which may affect the surface hydrophilicity. This assumption is presently being investigated in our laboratory.

### *Acknowledgements:*

Authors gratefully acknowledge the SOLEIL synchrotron for awarding beamtime as well as financial support from the ANR (Agence Nationale de la Recherche, “programme blanc” ANISO). We would like to thank Sabine Manet for her help during SAXS experiments on beamline D2AM and Sandrine Mariot for help with the electro-optical measurements. We would also like to thank Jaafar Ghanbaja for his help in obtaining TEM micrographs.

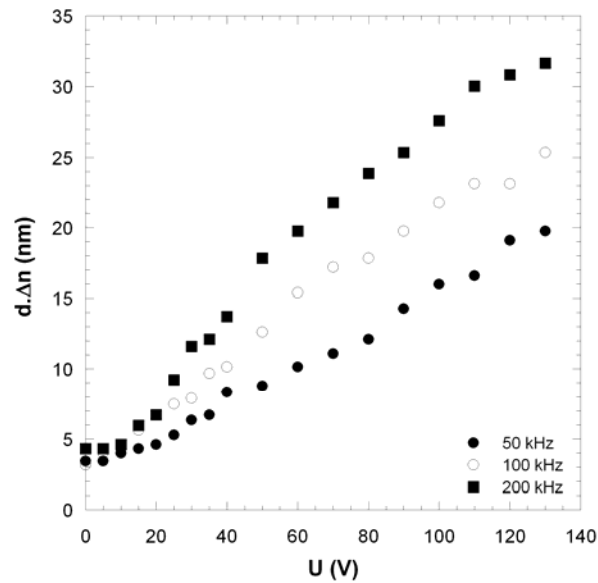
### **VII.4. Effets électro-optiques dans la phase isotrope**

Nous avons pu mettre en évidence, dans la première partie de ce chapitre, que les phases nématiques de suspensions de beidellite s’alignaient sous champs magnétique et électrique mais qu’en est-il pour la phase isotrope. Plusieurs études, réalisées sur des suspensions de particules anisotropes, ont mis en évidence la possibilité d’orienter la phase isotrope sous l’effet d’un champ magnétique [56-57] ou électrique [58]. Dans notre cas, les expériences en champ magnétique sur des échantillons biphasiques n’ont pas pu mettre en évidence une quelconque orientation induite dans la phase isotrope car la relaxation de l’orientation dans cette phase, semble instantanée. De ce fait, nous nous sommes intéressés exclusivement aux effets induits par le champ électrique. La figure VII-21 présente les textures optiques obtenues pour une suspension isotrope de beidellite (taille 2 ; force ionique :  $10^{-4}$  M/L<sup>-1</sup> ;  $\phi = 0.46\%$ ) sous l’application d’un champ électrique ( $E = 4 \times 10^4$  V/m, 500 kHz) ainsi que les figures de diffusion des rayons X aux petits angles associées.



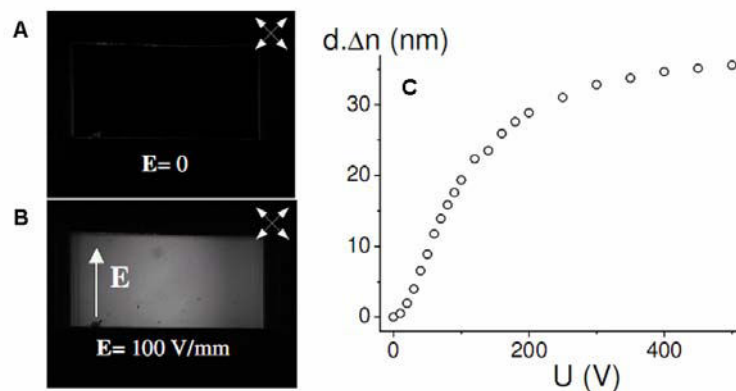
**Figure VII-21.** Analyse optique de la texture d'une phase isotrope de beidellite (taille 2 ; force ionique :  $10^{-4}$  M/L $^{-1}$  ;  $\phi = 0.46\%$ ) entre polariseur et analyseur croisés avant (A, B) et pendant (A', B') l'application d'un champ électrique ( $E = 4 \times 10^4$  V/m, 500 kHz). Espace interélectrode de 1 mm. Capillaire plat en borosilicate de 0.2 x 2 mm. (C-C') Figures SAXS correspondantes. Le capillaire est placé horizontalement, le champ électrique ( $E = 4 \times 10^4$  V/m, 700 kHz) étant appliqué dans l'axe du capillaire. Capillaire cylindrique en verre de 1 mm.

Sans champ, l'échantillon est complètement noir entre polariseur et analyseur croisés (figures VII-21 A, B) tandis que la figure de diffusion ne présente aucune orientation particulière (figure VII-21 C). Sous l'application du champ, la transmission est maximum lorsque le capillaire est positionné à  $45^\circ$  due à l'ordre orientationnel induit par le champ (figure VII-21 B'). En diffusion, la figure SAXS indique une orientation des normales des particules, perpendiculaire à la direction du champ (figure VII-21 C') comme pour la phase nématique (figure VII-19). La susceptibilité électrique de la phase isotrope est donc négative. La dépendance de la biréfringence de cette suspension, en fonction de la tension appliquée, est représentée sur la figure VII-22, pour différentes fréquences.

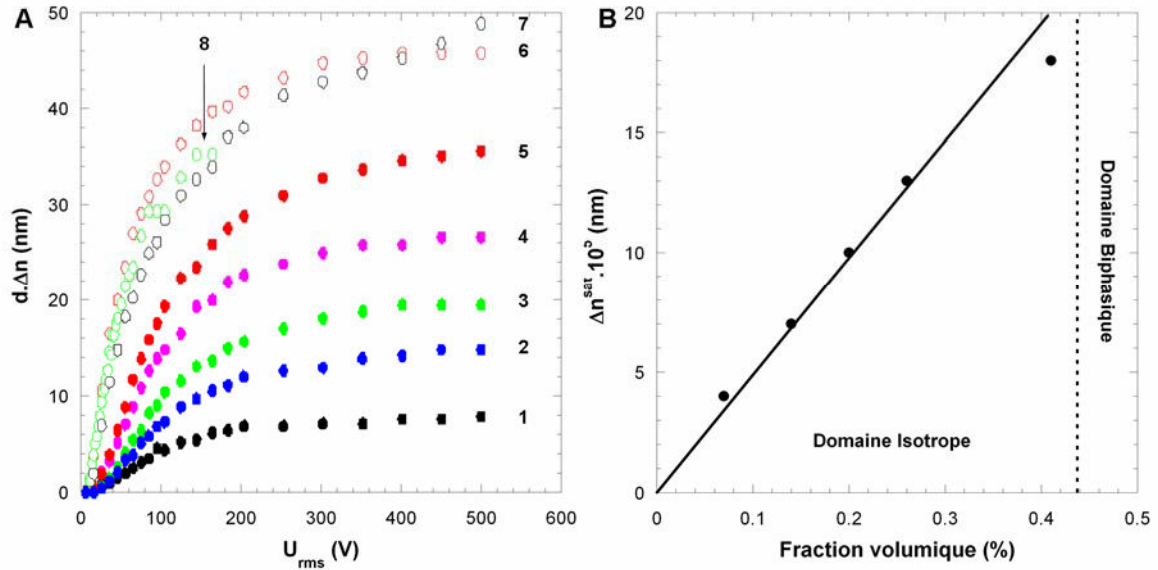


**Figure VII-22.** Mesures de la biréfringence induite en fonction de la tension pour différentes fréquences du champ électrique, appliqué à une suspension de beidellite (taille 2 ; force ionique :  $10^{-4}$  M/L $^{-1}$  ;  $\phi = 0.46\%$ ).

Pour de faibles tensions, l'évolution de la biréfringence correspond typiquement au régime de Kerr ( $\Delta n \sim U^2$ ). Cependant, pour des tensions  $U > 40$  V, la courbe de biréfringence dévie de ce régime et atteint rapidement un plateau correspondant à la saturation de la biréfringence, notée  $\Delta n^{sat}$ . Ce comportement a également été observé pour la plus petite fraction en taille de beidellite (figure VII-23).



**Figure VII-23.** Biréfringence induite dans la phase isotrope d'une suspension de beidellite (taille 3 ; force ionique :  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$  ;  $\phi = 0.41\%$ ). Microphotographies de l'échantillon entre polariseur et analyseur croisés (placés à  $45^\circ$  par rapport à la direction du champ) sans (A) et pendant (B) l'application d'un champ électrique ( $U = 140$  V,  $E = 0.1$  V/m, 700 kHz). (C) Biréfringence induite dans la suspension en fonction de la tension appliquée. Mesures effectuées au TPM.



**Figure VII-24.** A. Biréfringence induite en fonction de la tension effective appliquée sur la cellule pour différentes fractions volumiques de suspension de beidellite (taille 3 ; force ionique :  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$ ). 1.  $\phi = 0.07\%$  ; 2.  $\phi = 0.14\%$  ; 3.  $\phi = 0.2\%$  ; 4.  $\phi = 0.26\%$  ; 5.  $\phi = 0.41\%$  ; 6.  $\phi = 0.47\%$  ; 7.  $\phi = 0.59\%$  ; 8.  $\phi = 0.61\%$ . B. Valeurs de la biréfringence à saturation  $\Delta n^{sat}(\phi)$  en fonction de la fraction volumique. Cercles pleins : suspensions isotropes ; Cercles vides : suspensions biphasiques.

Pour chaque concentration, l'évolution de la biréfringence induite en fonction de la tension est identique avec un régime de Kerr, limité aux faibles tensions. Au-delà, la biréfringence sature progressivement pour atteindre le plateau de saturation, dont la position dépend de la fraction volumique. Classiquement, pour des suspensions très diluées, la biréfringence induite par le champ électrique  $d \cdot \Delta n$  s'écrit sous la forme :

$$d \cdot \Delta n = \Delta n^P \phi S(\vec{E}) \quad (\text{VII-8})$$

où  $\Delta n^P$  représente l'anisotropie optique spécifique de la particule, i.e. la biréfringence extrapolée pour  $\phi = 1$  dans le cas d'une suspension parfaitement alignée ( $S = 1$ ). A partir des courbes de  $d \cdot \Delta n$  (figure VII-24A), il est possible d'extrapoler la biréfringence à saturation  $\Delta n^{sat}$  quand  $U^2 \rightarrow \infty$ . Les valeurs obtenues évoluent linéairement avec l'augmentation de la fraction volumique dans la phase isotrope (figure VII-24). L'équation (VII-8) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\Delta n^{sat} = \Delta n^P \phi S^{sat} \quad (\text{VII-9})$$

Or, nous avons vu qu'il était possible d'aligner parfaitement la phase nématique sous champ magnétique. A partir des mesures de biréfringence ( $-4.1 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ ) et de paramètre d'ordre (0.8), la

valeur de l'anisotropie optique spécifique équivaut environ à  $\Delta n^P \approx -0.1$ . En utilisant cette valeur, il est donc possible de calculer le paramètre d'ordre à saturation :

$$S^{sat} = \frac{\Delta n^{sat}(\phi)}{\Delta n^P \phi} \quad (\text{VII-10})$$

Le tableau VII-3 regroupe les données calculées par l'équation [10].

**Tableau VII-3.** Paramètres d'ordre à saturation  $S^{sat}$  calculées à partir de l'équation (VII-10) pour des suspensions isotrope de beidellite (taille 2, force ionique :  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>).  $\Delta n^P = 1$ .

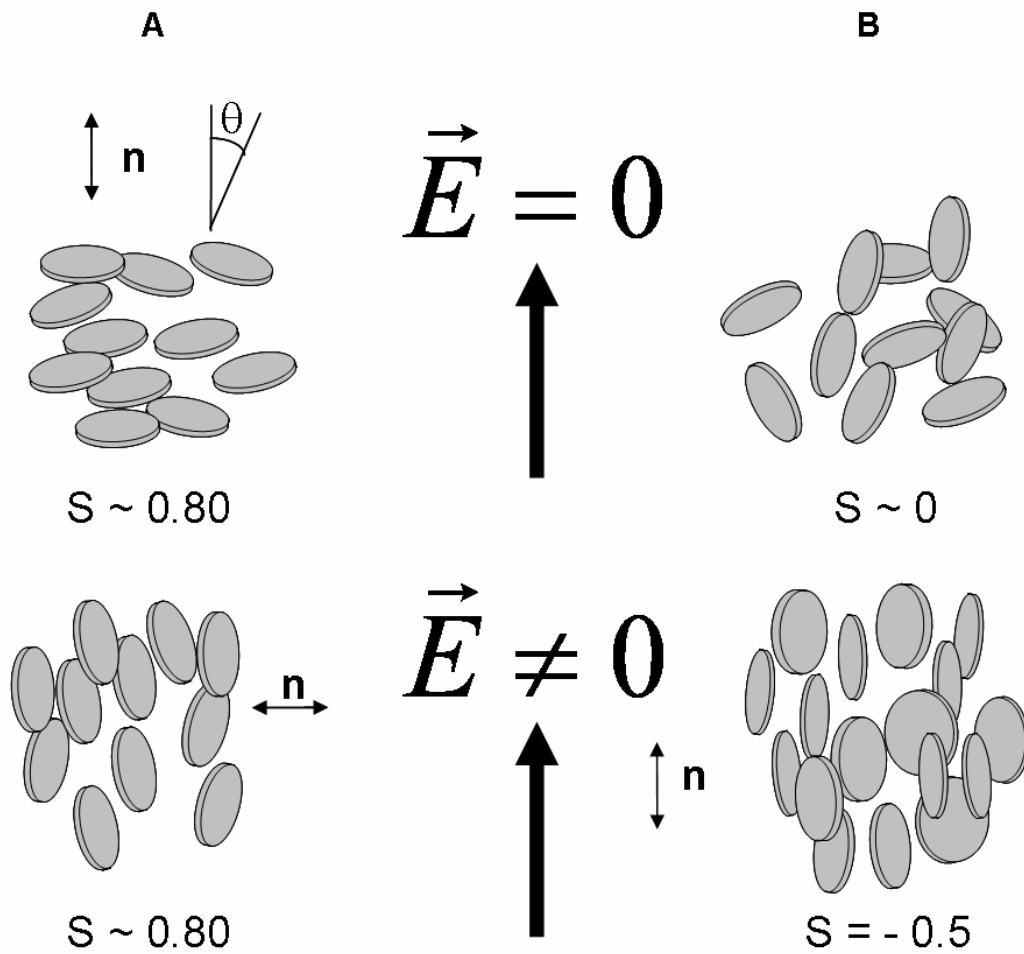
$\phi$ (%)	$\Delta n^{sat} \cdot 10^5$ (nm)	$S^{sat}$
0.07	4	-0.51
0.14	7	-0.50
0.2	10	-0.50
0.26	13	-0.50
0.41	18	-0.44
0.47	23	-0.49
0.59	23	-0.39
0.61	19	-0.31

Le paramètre d'ordre est toujours négatif et évolue de -0.5 dans le domaine isotrope à -0.3 pour les échantillons à coexistence. Un tel ordre est qualifié d'antinématique [56,59] et correspond à l'alignement des particules dans un plan perpendiculaire au directeur. Étonnamment, les valeurs obtenues sont en parfait accord avec la limite théorique du paramètre d'ordre antinématique

$\left(S_2 = -\frac{1}{2}\right)$  dans le cas d'une phase ordonnée de particules oblates (ce qui est le cas ici). A notre

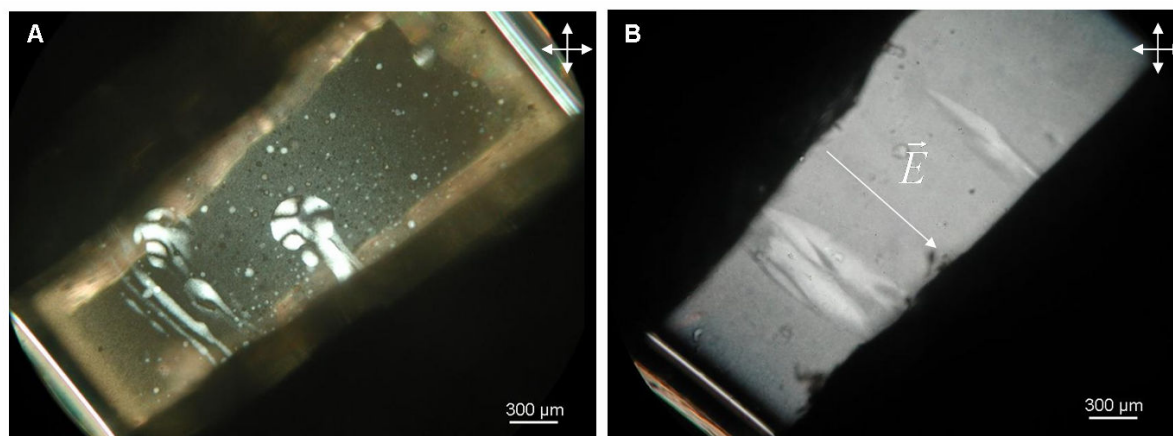
connaissance, ces expériences sont les premières à démontrer la possibilité d'induire un ordre antinématique sous l'action d'un champ électrique. La figure VII-25 résume les deux types d'orientations induites par le champ électrique selon la phase étudiée (nématique ou isotrope).





**Figure VII-25.** Schématisation de l'orientation induite par un champ électrique dans (A) la phase nématique et (B) la phase isotrope.

Pour conclure avec les effets électro-optiques dans ces suspensions, nous proposons un exemple d'application de cette cellule électro-optique pour étudier la déformation des tactoïdes sous champ électrique (figure VII-26) dans des suspensions biphasiques.



**Figure VII-26.** Déformations de tactoïdes nématiques sous l'application d'un champ électrique ( $E = 4 \times 10^4$  V/m, 500 kHz) dans une suspension de beidellite (taille 3 ; force ionique :  $10^{-5}$  M.L $^{-1}$  ;  $\phi = 0.47\%$ ). A. texture initiale ; B. texture sous champ. Capillaire plat de 0.2 x 2 mm.

Initialement de forme circulaire (figure VII-26A), les tactoïdes sont progressivement étirés avec leur grand axe parallèle à la direction du champ électrique. Des observations similaires ont été réalisées récemment sur des tactoïdes de gibbsite déformés par un champ magnétique [60]. Lorsque la déformation du tactoïde est totale, les deux phases en coexistence s'orientent tendant à fusionner en un seul domaine orienté. Lorsque le champ est coupé et après un temps de relaxation relativement long, l'échantillon est complètement isotrope puis démixe à nouveau au bout de quelques jours.

## VII.5. Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre les propriétés d'orientations induites dans des suspensions de beidellite par l'application de champs externes, électriques ou magnétiques. Les suspensions de phase nématique montrent une anisotropie positive de la susceptibilité magnétique car les particules s'orientent parallèlement au champ magnétique. En champ électrique, la situation est inversée et l'anisotropie de la susceptibilité électrique est alors négative. Dans les deux cas, les mesures de biréfringence sont toujours négatives avec des valeurs aux alentours de  $-4.5 \cdot 10^{-4}$  tandis que les paramètres d'ordre nématique atteignent des valeurs élevés, aux alentours de 0.7-0.8. Par ailleurs, nous avons pu orienter les phases isotropes sous champ électrique, mettant en évidence des effets électro-optiques forts et une saturation rapide de la biréfringence. Bien que les particules s'orientent perpendiculairement au champ, nous avons pu démontrer pour la première fois une orientation antinématique parfaite induite par le champ. Au vue de ces résultats, il est envisageable d'élaborer des composites polymère/argile et de les orienter en utilisant le montage expérimental décrit dans ce chapitre. En contrôlant la polymérisation par réaction photochimique, il serait plus envisageable de synthétiser des hydrogels parfaitement orientés.

## VII.6. Bibliographie

1. **De Gennes, P. G.** *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1979
2. **Zocher, H.** Über freiwillige Strukturbildung in Solen. *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *147*, 91-110
3. **Onsager, L.** *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1949**, *51*, 627-659
4. **Davidson, P., Batail, P., Gabriel, J. C. P., Livage, J., Sanchez, C., Bourgaux, C.** Mineral liquid crystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 913-936
5. **Sonin, S. A.** Inorganic lyotropic liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2557-2574
6. **Gabriel, J. C. P., Davidson, P.** New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties. *Adv. Mat.*, **2000**, *12*, 9-20
7. **Davidson, P., Gabriel, J. C. P.** Mineral liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2005**, *9*, 377-383
8. **Veerman, J. A. C.; Frenkel, D.** Phase behavior of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A*, **1992**, *45*, 5632-5648
9. **Van der Kooij, F. M., Lekkerkerker, H.N.W.** Formation of nematic liquid crystals in suspensions of hard colloidal platelets. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 7829-7832
10. **Van der Kooij, F. M., Kassapidou, K., Lekkerkerker, H. N. W.** Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles. *Nature*, **2000**, *406*, 868-871
11. **Van der Kooij, F. M., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H. N. W.** Isotropic-nematic phase separation in suspensions of polydisperse colloidal platelets. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 1696-1700
12. **Van der Beek, D., Lekkerkerker, H. N. W.** Nematic ordering vs. gelation in suspensions of charged platelets. *Europhys. Lett.*, **2003**, *61*, 702-707
13. **Wijnhoven, J. E. G. J., Van't Zand, D. D., Van der Beek, D., Lekkerkerker, H. N. W.** Sedimentation and phase transitions of colloidal gibbsite platelets. *Langmuir*, **2005**, *21*, 10422-10427
14. **Brown, A. B. D., Clarke, S. M., Rennie, A. R.** Ordered phase of platelike particles in concentrated dispersions. *Langmuir*, **1998**, *14*, 3129-3132

15. **Brown, A. B. D., Ferrero, C., Narayanan, T., Rennie, A. R.** Phase separation and structure in a concentrated colloidal dispersion of uniform plates. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *11*, 481-489
16. **Langmuir, I.** The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, 873-896
17. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950
18. **Mourchid, A., Delville, A., Levitz, P.** Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, **1995**, *101*, 275-285
19. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723
20. **Mongondry, P., Tassin, J. F., Nicolai, T.** Revised state diagram of Laponite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *283*, 397-405
21. **Michot, L. J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P.** Phase diagrams of wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837
22. **Emerson, W. W.** Liquid crystals of montmorillonite. *Nature*, **1956**, *178*, 1248-1249
23. **Gabriel, J. C. P., Sanchez, C., Davidson, P.** Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous gels of smectite clays. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11139-11143
24. **Levitz, P., Lécolier, E., Mourchid, A., Delville, A., Lyonnard, S.** Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhys. Lett.*, **2000**, *49*, 672-677
25. **Lemaire, B. J., Panine, P., Gabriel, J. C. P., Davidson, P.** The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels. *Europhys. Lett.*, **2002**, *59*, 55-61
26. **Bhatia, S., Barker, J., Mourchid, A.** Scattering of disklike particle suspensions: Evidence for repulsive interactions and large length scale structure from static light scattering and ultra-small-angle neutron scattering. *Langmuir*, **2003**, *19*, 532-535

27. **Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Meireles, M., Lelièvre, V., Lindner, P., Cabane, B.** Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions. *Langmuir*, **2006**, *22*, 4065-4075
28. **DiMasi, E., Fossum, J.O.; Gog, T., Venkataraman, C.** Orientational order in gravity dispersed clay colloids: A synchrotron x-ray scattering study of Na fluorohectorite suspensions. *Phys. Rev. E*, **2001**, *64*, 061704
29. **Fonseca, D.M., Meheust, Y., Fossum, J.O., Knudsen, K.D., Parmar, K. P. S.** Phase diagram of polydisperse Na-fluorohectorite-water suspensions: A synchrotron small-angle x-ray scattering study. *Phys. Rev. E*, **2009**, *79*, 021402
30. **Pisey, C., Klein, S., Leach, E., Van Duijneveldt, J.S., Richardson, R. M.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, *16*, 2479-2495
31. **Bihannic, I., Michot, L.J., Lartiges, B.S., Vantelon, D., Labille, J., Thomas, F., Susini, J., Salomé, M., Fayard, B.** First direct visualization of oriented mesostructures in clay gels by synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy. *Langmuir*, **2001**, *17*, 4144-4147
32. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S.S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Liquid-crystalline aqueous clay suspension. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*, **2006**, *44*, 16101-16104
33. **Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S.; Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.** Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139
34. **Michot, L.J., Baravian, C., Bihannic, I., Maddi, S., Moyne, C., Duval, J.F.L., Levitz, P., Davidson, P.** Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties. *Langmuir*, **2009**, *25*, 127-139
35. **Michot, L.J., Paineau, E., Bihannic, I., Maddi, S., Duval, J.F.L., Baravian, C., Davidson, P., Levitz, P.** *Clay Miner.*, submitted
36. **Gruner, J.W.** The structural relationship of nontronites and montmorillonite. *Am. Mineral.*, **1935**, *7*, 475-483

37. **Post, J.L., Cupp, B.L., Madsen, F. T.** Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida Mountain Area, Idaho. *Clays Clay Miner.*, **1997**, *45*, 240-250; J. L. Post and L. Borer, *Applied Clay Sci.*, **2002**, *22*, 77-91
38. **Orsini, L., Remy, J.C., Henon, P.** Utilisation du chlorure de cobalthiexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Sci. Sol.*, **1976**, *4*, 269-275
39. **Parsegian, V. A., Rand, R. P., Fuller, N. L., Rau, D. C.** Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods Enzymol.*, **1986**, *127*, 400-416
40. **Bonnet-Gonnet, C.** Ph.D. Thesis, University of Paris VI, 1993
41. **Lécolier, E.** Ph.D. Thesis, University of Orléans, 1998
42. **Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.L.** Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *Am. Mineral.*, **2005**, *90*, 166-172
43. **Impéror –Clerc, M., Davidson, P.** An X-ray scattering study of flow-aligned samples of a lyotropic liquid-crystalline hexagonal phase. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *9*, 93-104
44. **Güven, N.** in *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, ed. S. W. Bailey, Mineralogical Society of America, Washington, 1988, vol. 19, ch. 13, pp. 497-559
45. **Cadene, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J.** Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *285*, 719-730
46. **Baravian, C., Benbelkacem, G., Caton,** Unsteady rheometry: Can we characterize weak gels with a controlled stress rheometer? *F. Rheol. Acta*, **2007**, *46*, 577-581
47. **Abend, S., Lagaly, G.** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, **2000**, *16*, 201-227
48. **Michot, L.J., Ghanbaja, J., Tirtaatmadja, V., Scales, P.J.** Sol-gel transitions in aqueous suspensions of synthetic takovites. The role of hydration properties and anisotropy. *Langmuir*, **2001**, *17*, 2100-2105
49. **Bates M.A., Frenkel, D.** *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6553-6559
50. **Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., Bunce, J.** Swelling and dispersion of smectite clay colloids: Determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 3919-3926

51. **Ramsay, J.D.F., Lindner, P.** Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 4207-4214
52. **Gabriel, J.C.P., Camerel, F., Lemaire, B.J., Desvaux, H., Davidson, P., Batail, P.** Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, **2001**, *413*, 504-508
53. **Van der Beek, D., Davidson, P., Wensink, H.H., Vroege, G.J., Lekkerkerker, H. N. W.** Influence of a magnetic field on the nematic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev E*, **2008**, *77*, 031708
54. **Miyamoto, N., Nakato, T.** Liquid crystalline colloidal system obtained by mixing niobate and aluminosilicate nanosheets: A spectroscopic study using a probe dye. *Langmuir*, **2003**, *19*, 8057-8064
55. **Nakato, T., Yamada, Y., Miyamoto, N.** Photoinduced charge separation in a colloidal system of exfoliated layered semiconductor controlled by coexisting aluminosilicate clay. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 1323-1333
56. **Lemaire, B.J. Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J.P., Peterman, D., Panine, P., Dozov, I., Jolivet, J.P.** Physical properties of aqueous suspensions of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) nanorods. *Eur. Phys. J. E*, **2004**, *13*, 291-308.
57. **Van der Beek, D., Petukhov, A.V., Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J.P., Wensink, H.H., Vroege, G.J., Bras, W., Lekkerkerker, H.N.W.** Magnetic-field-induced orientational order in the isotropic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev. E*, **2006**, *73*, 041402.
58. **Lamarque-Forget, S., Pelletier, O., Dozv, I., Davidson, P., Martinot-Lagarde, P., Livage, J.** Electrooptic Effects in the Nematic and Isotropic Phases of Aqueous  $V_2O_5$  Suspensions. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1267-1270.
59. **Wensink, H.H., Vroege, G.J.** Nematic order of model goethite nanorods in a magnetic field. *Phys. Rev. E*, **2005**, *72*, 031708.
60. **Verhoeff, A.A., Otten, R.H.J., Van Der Schoot, P., Lekkerkerker, H.N.W.** Shape and director field deformation of tactoids of plate-like colloids in a magnetic field. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 3704-3708.

# **CHAPITRE VIII**

## **ELABORATION DE COMPOSITES**

### **ORIENTES**





## VIII.Elaboration de composites orientés

### VIII.1. Introduction

Depuis les années 50, l'incorporation de phyllosilicates, notamment la montmorillonite et l'hectorite, dans des matrices de polymères, a suscité un intérêt considérable pour la conception de nouveaux matériaux [1-3]. Un des exemples les plus marquants parmi les nombreuses applications industrielles de ces produits [4] a été l'élaboration de nanocomposites thermoplastiques nylon-6-argile par polymérisation *in-situ* du  $\epsilon$ -caprolactame dans des suspensions de montmorillonites par les ingénieurs de Toyota au début des années 90 [5]. De façon générale, l'un des défis majeurs lors de l'élaboration de ces matériaux hybrides, est de pouvoir contrôler à la fois l'exfoliation et l'orientation des feuillettes d'argiles afin de réaliser des nanomatériaux structurés.

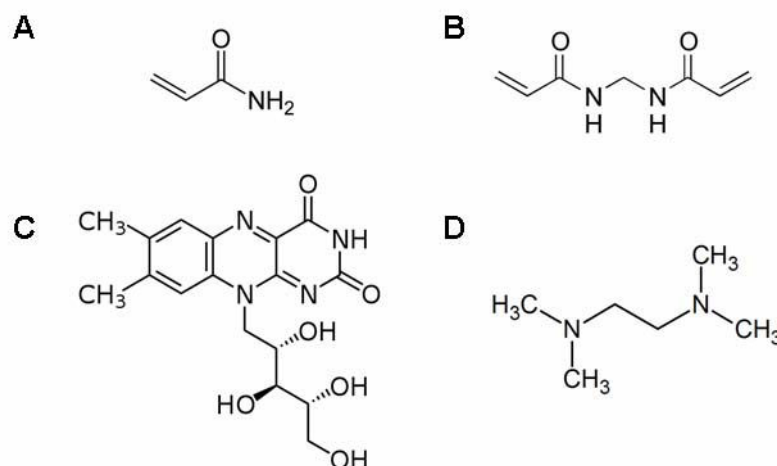
Nous avons démontré au cours des chapitres précédents qu'il était possible de préparer des suspensions de smectites parfaitement délaminiées et de contrôler l'orientation des particules par application de champs externes. Au vu de ces résultats, nous nous intéressons dans ce dernier chapitre à la possibilité de figer les orientations induites par champ électrique en polymérisant *in-situ* des suspensions de beidellite ce qui permet ainsi d'obtenir des composites orientés ou structurés. D'autre part, nous étudierons l'impact de l'initiateur utilisé lors de la polymérisation sur les transitions de phases de la beidellite.

### VIII.2. Préparation des composites beidellite/polymère

Bien qu'il existe différentes méthodes de préparation des composites hybrides argiles/polymère (exfoliation-adsorption, mélange à l'état fondu, synthèse des argiles dans une solution de polymères), il est indispensable, dans notre cas, de pouvoir contrôler *in-situ* et à tout moment la polymérisation. Pour ce faire, nous avons réalisé les composites à partir d'une solution de monomères d'acrylamide et de bisacrylamide, et initié la polymérisation par réaction photochimique [6-8]. Ce procédé a d'ailleurs été récemment appliqué sur des suspensions de chitine afin de maintenir l'alignement induit par un champ magnétique [9] ou par cisaillement [10]. Réalisée à température ambiante, la technique de photopolymérisation offre, entre autres la possibilité d'effectuer la réaction de façon ultrarapide en utilisant des initiateurs et des catalyseurs, et de permettre un contrôle spatial et temporel de la polymérisation [11-12].

## VIII.2.1. Principe

Les gels de polyacrylamide, utilisés principalement pour l'électrophorèse [13], sont formés par copolymérisation d'acrylamide (figure VIII-1A) et de *N-N'*-méthylène-bis-acrylamide (figure VIII-1B), facilement solubles dans l'eau.



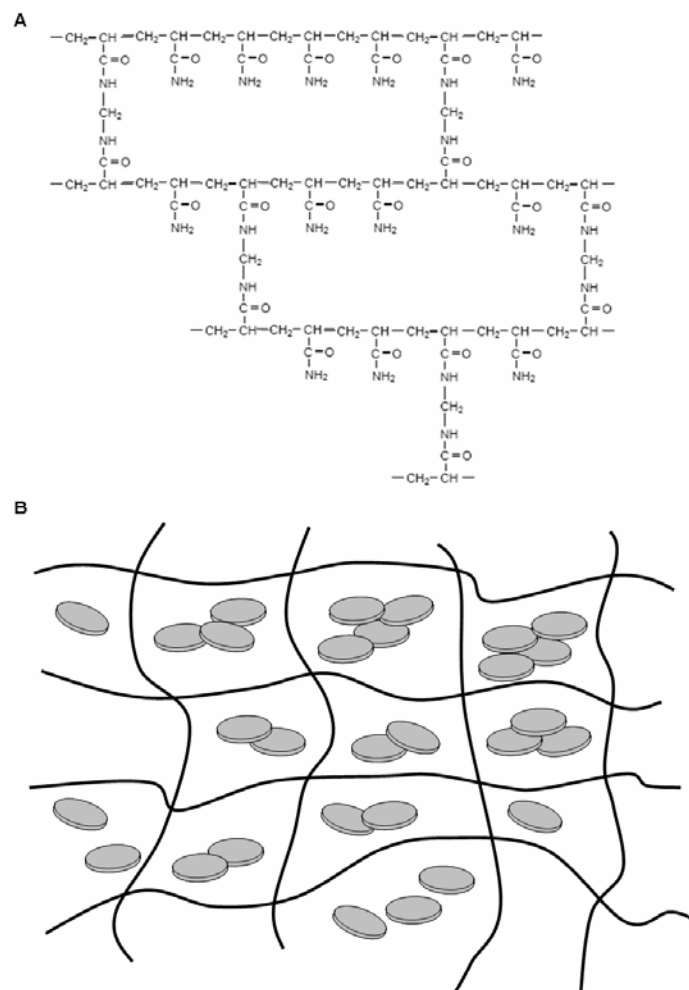
**Figure VIII-1.** Présentations des réactifs utilisés pour la préparation des composites. A. Acrylamide ; B. *N-N'*-méthylène-bis-acrylamide ; C. Riboflavine ; D. *N-N'-N'-N'*-tétraméthyléthylènediamine.

La réaction de polyaddition vinylique est initiée par la formation de radicaux libres permettant la polymérisation. La riboflavine (vitamine B2, figure VIII-1C) est utilisée comme source de radicaux libres. En effet, sous l'application d'un rayonnement UV, la riboflavine se décompose en leucoflavine qui, en présence d'oxygène, se réoxyde en générant des radicaux libres. Cette réaction est accélérée en ajoutant en ajoutant du *N-N'-N'-N'*-tétraméthyléthylènediamine (TEMED, figure VIII-1D). L'avantage de la riboflavine est d'être très réactive à de très faibles concentrations ( $\sim 5 - 10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ). Les radicaux ainsi formés interagissent avec les monomères d'acrylamide en convertissant la double liaison C=C en radicaux libres (figure VIII-2) qui réagissent à leur tour avec les monomères non-activés pour continuer la réaction de polymérisation en chaîne [14].



**Figure VIII-2.** Réaction de polyaddition vinylique de l'acrylamide en polyacrylamide.

En outre, le bis-acrylamide permet de réticuler aléatoirement le polymère [15] formant ainsi une structure tridimensionnelle rigide (figure VIII-3A), qui, à terme, doit piéger l'orientation des plaquettes de beidellite induite par le champ électrique (figure VIII-3B).



**Figure VIII-3.** A. Réticulation du polyacrylamide par l'ajout de bis-acrylamide. B. Schématisation de la structure tridimensionnelle résultante (lignes noires) figeant l'orientation des particules de beidellite.

.La porosité de la structure finale dépend bien évidemment de la concentration initiale en monomères d'acrylamide et de bis-acrylamide ainsi que de la température de la solution [16-17]. La température optimale est de 25°C permettant d'obtenir des gels transparents et peu poreux. Finalement, après le déclenchement de la réaction photochimique, la formation du gel de polymères est visible au bout de 60 min tandis que la polymérisation complète de la suspension nécessite environ 8 heures [18], la cinétique dépendant également de la quantité disponible en riboflavine et en TEMED

VIII.2.2. Conditions expérimentales

L'élaboration des composites a été effectuée en deux temps. Tout d'abord, la solution pour la polymérisation a été préparée sous agitation dans un Erlenmayer à partir d'une solution d'acrylamide et de bis-acrylamide (ratio 29 :1, Roth) à laquelle sont ajoutés la riboflavine (Sigma) et le TEMED (Sigma). La riboflavine a été préalablement diluée à 0.1% w/v tandis que le TEMED est utilisé non dilué. Pour une solution de 10 mL en monomères, les concentrations finales en riboflavine et en TEMED sont, respectivement, de  $5.10^{-4}$  et  $1.5.10^{-3}$  %w/v (tableau VIII-1). Par la suite, ce mélange sera appelé solution AA.

**Tableau VIII-1.** Volumes et concentrations en riboflavine et en TEMED pour 10 mL d'une solution d'acrylamide et de bis-acrylamide (ratio 29 :1).

	Volume pour 10 mL d'acrylamide ( $\mu\text{L}$ )	Concentration finale (% w/v)
Riboflavine (0.1% w/v)	50 $\mu\text{L}$	$5.10^{-4}$
TEMED (non dilué)	15 $\mu\text{L}$	$1.5.10^{-3}$

Cette solution AA est mixée à des aliquotes de beidellite : ceux-ci sont agités pendant 5 minutes pour homogénéiser les suspensions. Le ratio argile/monomère ( $R_{AM}$ ) varie entre 1/0.2 à 1/1 selon les expériences. Les suspensions de beidellite initiales sont soit des solutions triées en taille mais non contrôlées en force ionique soit des suspensions obtenues après stress osmotique à une force ionique de  $10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>. A ce point, il est nécessaire de faire une remarque sur le choix initial des suspensions pour l'élaboration de ces composites. En effet nous nous sommes intéressés exclusivement aux suspensions homoionisées au sodium pour réaliser les différentes expériences présentés dans les chapitres précédents (SAXS, rhéologie, observations optiques, orientations sous champ) mais également pour des projets annexes à cette thèse, notamment en RhéoSAXS [19-20]. De ce fait, les premiers tests présentés dans ce chapitre, ont été réalisés sur des suspensions de taille 3 de beidellite, homoionisées au lithium. Nous verrons par ailleurs, que cette stratégie a des conséquences sur la cinétique des transitions de phases de ces suspensions. A titre de comparaison, un échantillon au sodium a également été préparé (tableau VIII-2).

**Tableau VIII-2.** Composition des mélanges argile/monomère utilisés pour l'élaboration des composites. NB : utilisation des suspensions de taille 3 de beidellite.

Cation	FI (M.L <sup>-1</sup> )	$\phi$ (%)	R <sub>A/M</sub>
			1/0.2
			1/0.4
Li <sup>+</sup>	-	0.2	1/0.6
			1/0.8
			1/1.0
			1/0.9
Li <sup>+</sup>	10-5	0.9	1/0.4
Na <sup>+</sup>	10-5	0.55	1/0.4

Comme mentionné précédemment, la polymérisation se fait par voie photochimique à l'aide d'une lampe UV portative ( $\lambda = 365$  nm, 2 x 4 W, Roth). Les échantillons sont placés environ à 10 cm de la lampe pendant au moins 8 h pour que la polymérisation soit complète.

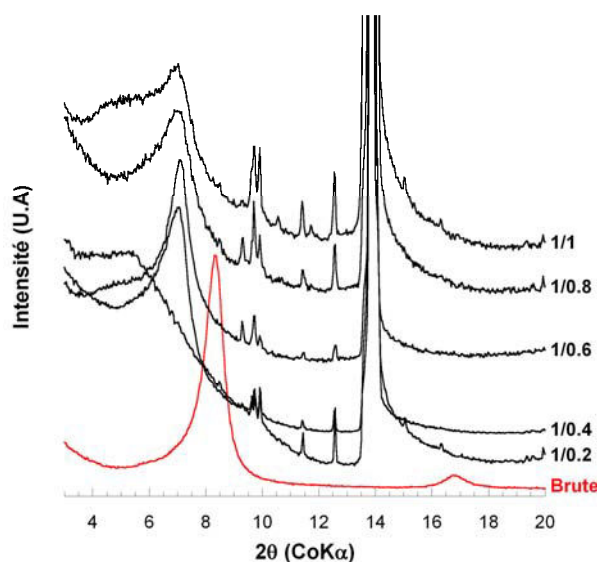
### VIII.2.3. Méthodes d'analyses

Les suspensions argile/monomère ont été analysées par diffraction des rayons X sur lames orientées tandis que le suivi de la polymérisation a été effectué au moyen d'un spectrophotomètre UV. Dans ce cas, les suspensions ont été introduites dans des cuves adaptées de 1.5 mL. Ces mélanges ont également été observés macro- et microscopiquement entre polariseur et analyseur croisés. Pour cela, les suspensions ont été transférées respectivement dans des capillaires plats (0.2 x 2 mm, Vitrocom) en borosilicate ou dans des flacons de 2 mL. Par ailleurs, certaines suspensions ont également été introduites dans des microtubes Eppendorf afin de récupérer le composite beidellite/polymère après photopolymérisation. L'orientation des nanocomposites sous champ électrique a été réalisée grâce au montage décrit au chapitre précédent (figure VII-4).

### VIII.2.4. Résultats et discussion

#### VIII.2.4.1. *Intercalation des monomères*

Nous avons tout d'abord examiné les effets d'intercalation des monomères en comparant les diffractogrammes de DRX, obtenus pour des suspensions de beidellite Li<sup>+</sup> sans force ionique et pour différents R<sub>A/M</sub> (figure VIII-4).

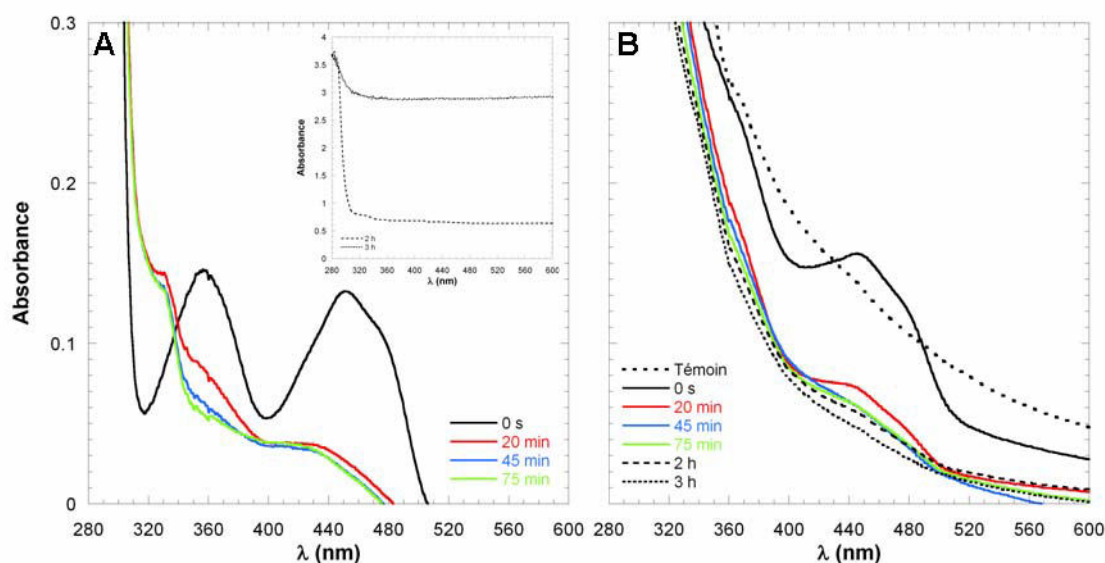


**Figure VIII-4.** Diffractogrammes de lames orientées de suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$  ( $\phi = 0.2\%$ ) sans (courbe rouge) et pour différents  $R_{A/M}$  (courbes noires).

Comparé à l'échantillon sans monomère (courbe rouge), l'ajout d'acrylamide induit systématiquement un déplacement du pic correspondant à la distance basale  $d_{001}$  de la beidellite vers les petits angles. Ainsi, la distance interlamellaire évolue de 12.5 Å pour la beidellite pure à 14.5 Å pour celle ayant un ratio  $R_{A/M} = 1/1$ , en accord avec les mesures effectuées pour d'autres composites argile/polymère [2,8,12,21], mettant en évidence l'intercalation des monomères organiques entre les feuillets de beidellite. De plus, ce pic présente progressivement un épaulement variant entre 20-25 Å, quand le ratio  $R_{A/M}$  augmente, excepté pour la suspension à 1/0.2. Des analyses complémentaires sont toutefois nécessaires afin de clarifier l'évolution de la distance basale en fonction du ratio argile/polymère.

#### VIII.2.4.2. Cinétique de photopolymérisation

La cinétique de photopolymérisation a été contrôlée par des mesures régulières au spectrophotomètre UV pour deux suspensions, une contenant seulement la solution AA (figure VIII-5A) et l'autre un mélange argile/monomère ( $\phi = 0.2\%$ ,  $R_{A/M} = 1/1$ ) (figure VIII-B). A titre de comparaison, l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la suspension de beidellite a également été réalisée.



**Figure VIII-5.** Suivi de la photopolymérisation par spectrophotoscopie U.V. A. Suspension de monomère seule ; B. Mélange argile/monomère ( $\phi = 0.2\%$  ;  $R_{A/M} = 1/1$ ).

Comme on pouvait s'y attendre, le spectre UV de la suspension de monomère présente deux massifs localisés respectivement à 360 et 450 nm et correspondant au signal de la riboflavine [22]. Bien évidemment, ces deux pics diminuent avec l'augmentation du temps de polymérisation jusqu'à disparaître totalement au bout de 2 h. A ce stade, l'absorbance relative de la suspension augmente considérablement en relation avec l'apparition de domaines blanchâtres dans la suspension. Ce phénomène a été observé uniquement pour les solutions AA sans beidellite et s'explique par une concentration élevée en bis-acrylamide. Pour la suspension argile/monomère, le pic de la riboflavine est moins marqué mais diminue également. Au bout de 3 h, le spectre UV est quasiment similaire à celui du témoin, si ce n'est la légère différence d'absorbance, due à la dilution de la concentration par un facteur 2 lors de la préparation (tableau VIII-2).

### VIII.2.4.3. Polymérisation de la transition isotrope-nématique

Une des questions sous-jacentes lors de l'élaboration de ces nanocomposites était de savoir s'il était possible de reproduire les transitions de phases observées au chapitre III dans les composites préparés. La difficulté d'une telle opération est de pouvoir réaliser la séparation de phase avant que la réaction de polymérisation se déclenche d'elle-même. Afin d'obtenir ce résultat, les mélanges argile/monomère ont été accomplis à partir d'une solution de beidellite  $\text{Li}^+$  concentrée ( $\phi = 1.5\%$ ). Après plusieurs essais, il s'avère qu'il est possible d'obtenir une transition de phase isotrope-nématique dans ces composites beidellite/polyacrylamide, seulement quelques heures après la mise en place de la suspension. La figure VIII-6 expose un exemple de transition I/N photopolymérisée dans un nanocomposite argile/polymère ( $R_{A/M} = 1/0.9$ ).



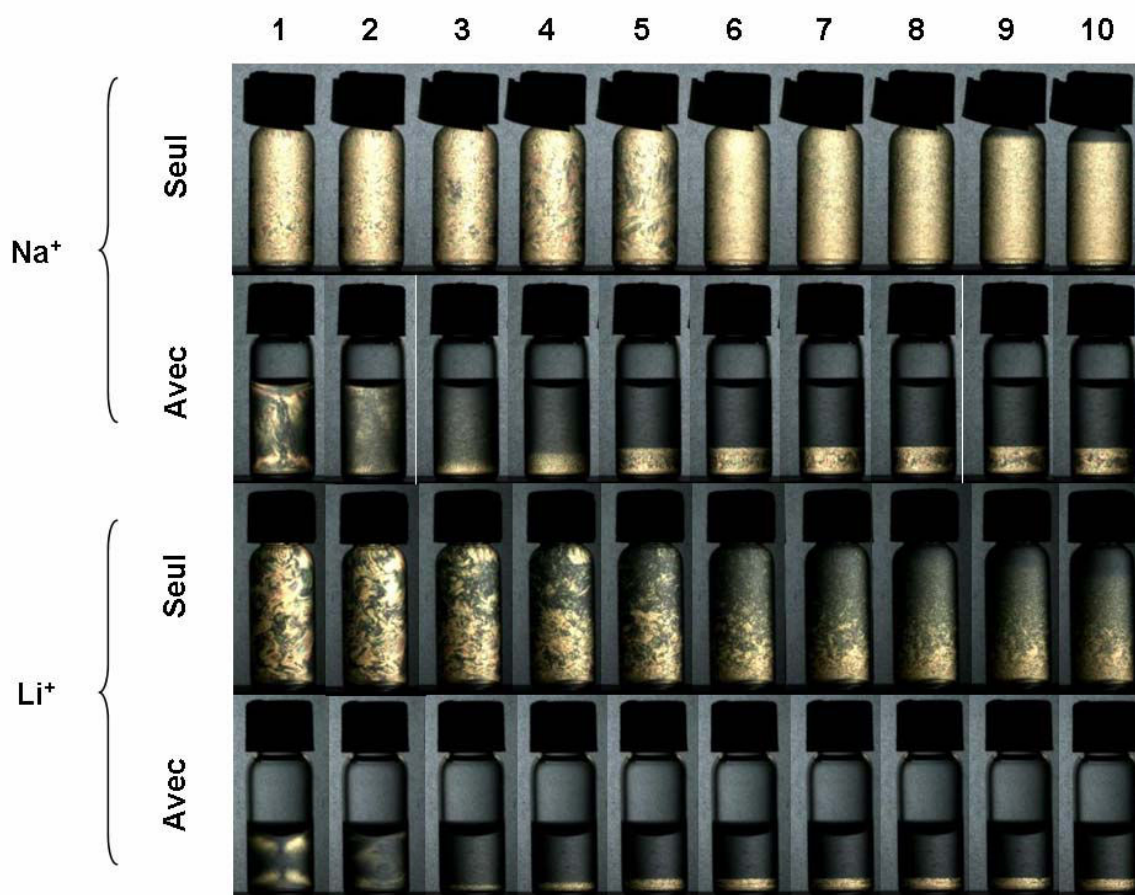


**Figure VIII-6.** Observation macroscopique entre polariseur et analyseur croisés d'une transition isotrope / nématique photopolymérisée dans un nanocomposite argile/polymère ( $\phi = 1.5\%$  ;  $R_{A/M} = 1/0.9$ ).

En étudiant des suspensions colloïdales d'hectorite stabilisés stériquement, Mourad [23] a également observé une transition I/N pour des gammes de temps similaires. De plus, en effectuant des coupes ultra-minces par sonde ionique focalisée (FIB), il a pu observer directement l'orientation des plaquettes au microscope électronique à transmission (MET). Dans notre cas, l'obtention récente de ces données ne nous a pas permis d'effectuer des expériences complémentaires pour étudier plus en détail l'organisation des particules en les observant au MET ou par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) en contraste de phase [24-25]. Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir tester les performances mécaniques et thermiques de ce type de matériaux [7,26-27]

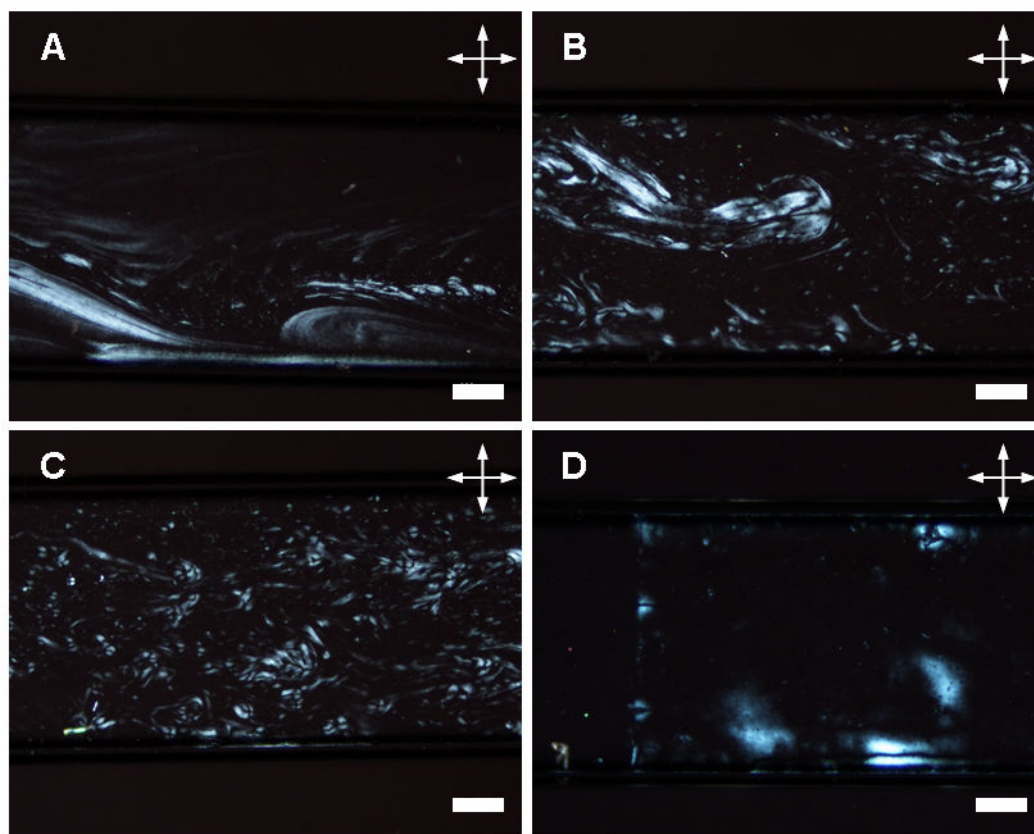
#### VIII.2.4.4. *Observations optiques*

Ayant mis en évidence la modification de la cinétique des transitions de phases, nous avons analysés l'effet de la solution AA sur deux suspensions de beidellite ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) dont les effets de spécificité ionique avaient été étudiés précédemment (chapitre III). La figure VIII-7 compare les données obtenues sans et avec l'ajout de monomères pour  $R_{A/P} = 1/0.4$ .



**Figure VIII-7.** Séparation de phase filmée entre polariseur et analyseur croisés. Suspensions de beidellite à une force ionique de  $10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$  sans et avec ajout de monomères ( $R_{AM} = 1/0.4$ ). Concentrations initiales :  $\text{Na}^+$ ,  $\phi = 0.55\%$  ;  $\text{Li}^+$ ,  $\phi = 0.9\%$ . Temps après homogénéisation : (1) 0 s ; (2) 1 h ; (3) 6 h ; (4) 12 h ; (5) 24 h ; (6) 48 h ; (7) 3 j ; (8) 4 j ; (9) 5 j ; (10) 6 j.

Comme pour les effets  $\text{Na}^+$ - $\text{Li}^+$ , l'ajout de la solution AA induit à la fois une accélération drastique de la transition de phase ainsi que la diminution du volume total de phase nématique. Quel que soit le cation utilisé, la séparation de phase isotrope-nématique est immédiate et atteint l'équilibre thermodynamique après seulement 24 h contrairement à la dizaine de jours nécessaire dans le cas des suspensions de beidellite seule. Microscopiquement, la biréfringence induite initialement (figure VIII-8A) relaxe rapidement. Après 30 min, la nucléation et la coalescence des tactoïdes est déjà effective (figure VIII-8B-C) formant rapidement une séparation de phase marquée par une limite nette. Finalement, trois jours après la préparation des suspensions hybrides, la texture de la phase nématique est caractérisée par des ancrages homéotropes accompagnés localement de défauts résiduels (figure VIII-8D).

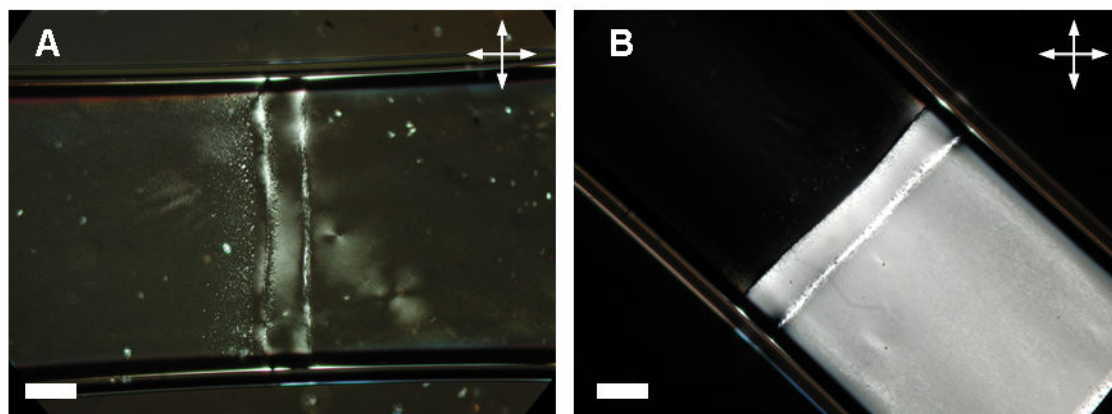


**Figure VIII-8.** Séparation de phase observée au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés pour un mélange argile/monomère ( $\text{Li}^+$  :  $\phi = 0.9\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$ ) avant la photopolymérisation. Temps après homogénéisation : A. 0 s ; B. 35 min ; C. 75 min ; D. 2.5 j. La barre d'échelle correspond à  $400 \mu\text{m}$ .

Malgré ces différences de cinétique, les phases obtenues sont scrupuleusement identiques à celles observées sans adjonction de la solution AA (cf. chapitre III), laissant supposer des interactions interparticulaires similaires.

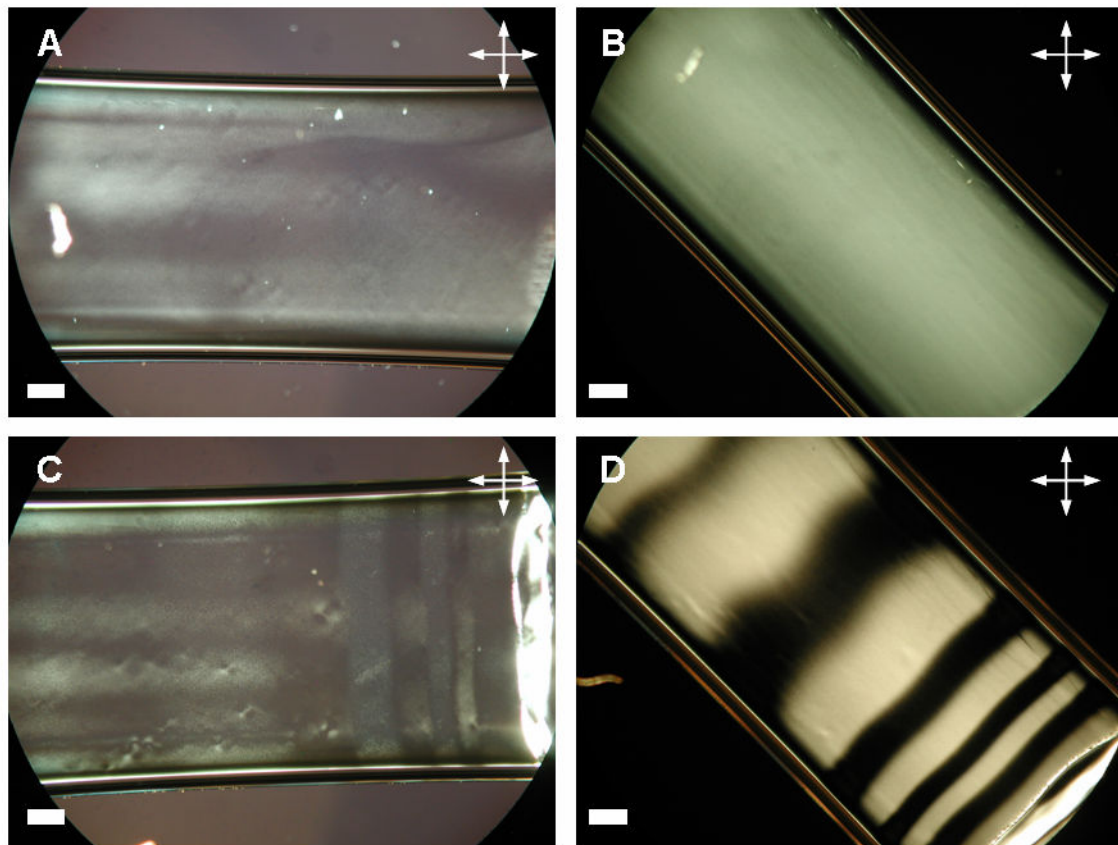
#### VIII.2.4.5. *Orientation en champ électrique*

Finalement, ces deux suspensions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) ont été soumises à un champ électrique externe, appliqué parallèlement au capillaire. De façon similaire aux résultats obtenus dans le chapitre précédent, un ordre orientationnel des plaquettes de beidellite est induit dans la phase isotrope (figure VIII-9) lorsque ces suspensions sont soumises à un champ électrique modéré ( $U = 250 \text{ V}$ ,  $\nu = 700 \text{ kHz}$ ). En déclenchant la photopolymérisation, l'alignement des plaquettes créé par le champ est conservé et persiste pendant des mois. Toutefois, il est à noter que la photopolymérisation est plus efficace en utilisant la lumière du microscope plutôt que la lampe UV portative.

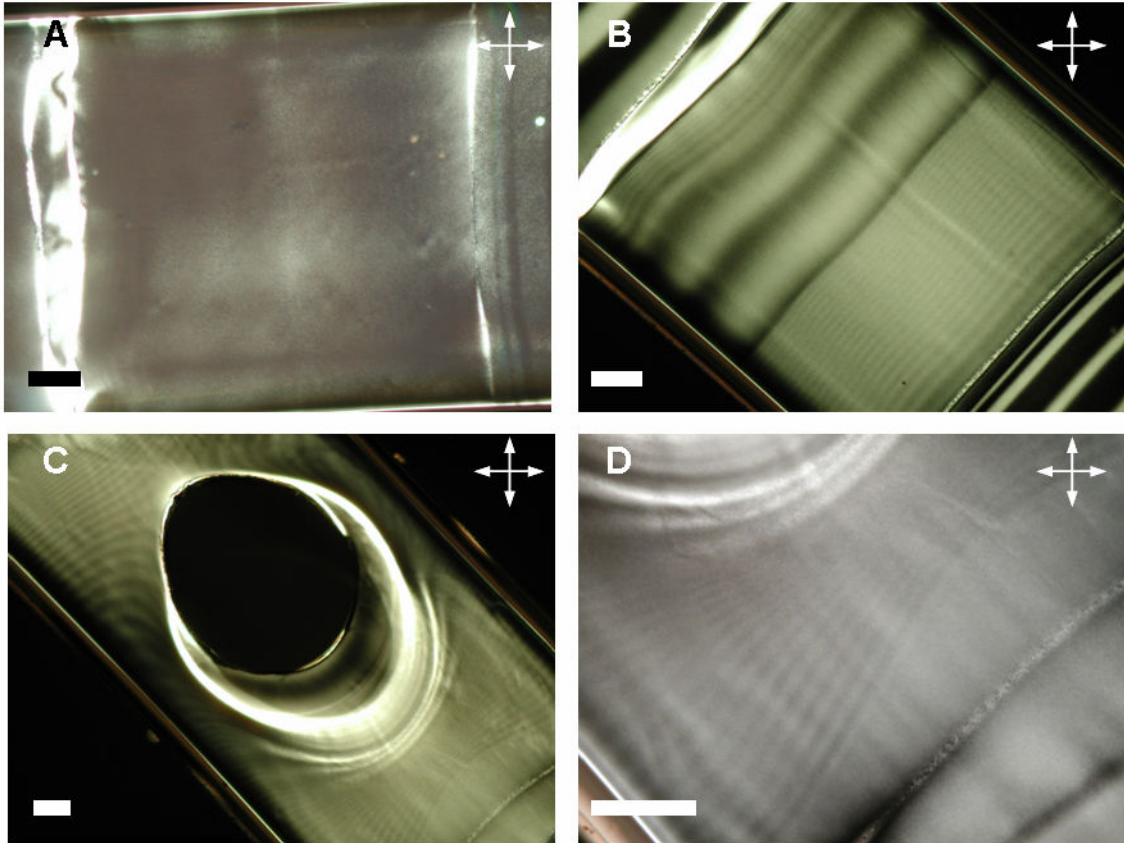


**Figure VIII-9.** Alignement et photopolymérisation sous champ électrique ( $U = 250 \text{ V}$ ,  $\nu = 700 \text{ kHz}$ ) de la phase isotrope d'un mélange argile/monomère ( $\text{Li}^+$ :  $\phi = 0.9\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$ ) observés au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés. A. Extinction maximum ; B. Transmission maximum à  $45^\circ$ . La barre d'échelle correspond à  $400 \mu\text{m}$ .

Par ailleurs, nous pouvons facilement remarquer que la polymérisation a eu lieu exclusivement entre les deux électrodes, localisable par un front biréfringent net (figure VIII-9A). De plus, la bande biréfringente située à proximité de la limite du domaine orienté, semble liée à la propagation d'un front de polymérisation. Ce phénomène a été surtout mis en évidence dans la phase isotrope de la suspension beidellite  $\text{Na}^+$  / monomère (figure VIII-10). Comme précédemment, l'alignement induit par le champ électrique dans la phase isotrope est figé lors de la polymérisation (figures VIII-10A-B). Cependant, la polyaddition vinylique n'étant pas instantanée, un front de polymérisation se propage lentement dans le capillaire. En combinant cet effet avec un champ générant des pulses réguliers, il est possible d'obtenir un composite structuré alternant zones orientées (sous champ) et désorientées (sans champ) formant une texture zébrée (figure VIII-10C-D) dont la période entre deux bandes est en lien direct avec la vitesse de propagation du front (figures VIII-11A-B).



**Figure VIII-10.** Observations au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés de (A-B) la phase isotrope d'un mélange argile/monomère ( $\text{Na}^+$ :  $\phi = 0.55\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$ ) alignée et photopolymérisé sous champ électrique ( $U = 250$  V,  $\nu = 700$  kHz) ; (C-D) la même suspension mais polymérisée pendant une séquence où le champ est alternativement allumé ou coupé (pulses). La barre d'échelle correspond à  $200 \mu\text{m}$ .



**Figure VIII-11.** Alignement et photopolymérisation de la phase isotrope d'un mélange argile/monomère ( $\text{Na}^+$  :  $\phi = 0.55\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$ ) sous l'application d'un champ électrique ( $U = 250 \text{ V}$ ,  $\nu = 700 \text{ kHz}$ ) pendant une séquences de pulses. Observations au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés de la propagation du front de polymérisation sans (A-B) et au contact d'une bulle d'air (C-D). La barre d'échelle correspond à  $400 \mu\text{m}$ .

Plus complexe, la figure VIII-11C-D illustre la propagation du front de polymérisation au voisinage d'une bulle d'air. Malgré cette présence, le front conserve son allure après le passage de la bulle puis les lignes s'inversent. Une fois polymérisées, ces textures zébrées sont stables sur de longues périodes (plusieurs mois minimum).

Finalement les mesures de biréfringence  $d\Delta n$  faites au compensateur de Berek attestent de l'orientation induite par le champ et sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le chapitre VII. Par contre, sous champ électrique et même après polymérisation, la biréfringence induite diminue dans les échantillons, surtout pour la suspension  $\text{Li}^+$  (tableau VIII-3). Au contraire, pour certaines zones de la suspension sodique, la biréfringence est renforcée de + 40%.

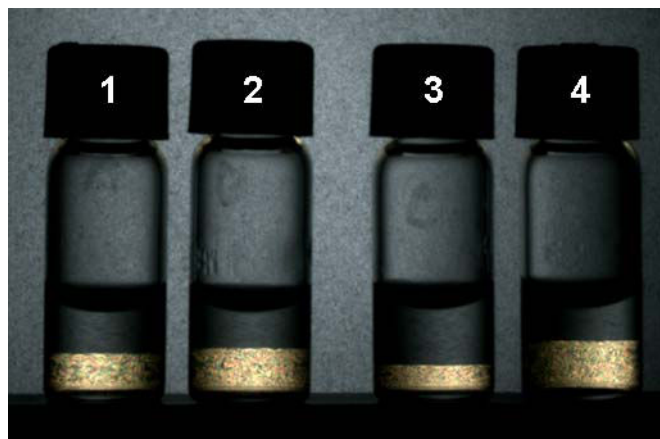
**Tableau VIII-3.** Mesures de biréfringence  $d. \Delta n$  (nm) effectuées avant, pendant et après application du champ électrique ( $U = 250$  V,  $\nu = 700$  kHz) pour différentes régions de la phase isotrope des mélanges beidellite/monomère ( $\text{Li}^+$  :  $\phi = 0.9\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$  ;  $\text{Na}^+$  :  $\phi = 0.55\%$ ,  $R_{A/M} = 1/0.4$ ).

Cation	Avant	Pendant application du champ	Après	Différence (%)
$\text{Li}^+$	3.9	33.1	24	72.5
	4	23.6	17.6	74.6
	4	24	18.8	78.3
	5	33.5	22.5	67.2
	5.6	36.1	20.8	57.6
$\text{Na}^+$	5.3	25.5	25.5	100.0
	-	25.5	23.3	91.4
	-	16.7	24	143.7
	-	16.7	21.2	126.9

A noter que la biréfringence initiale n'est pas nulle et correspond à la biréfringence rémanente du capillaire lors de sa fabrication. Ces valeurs sont proches des valeurs de biréfringence à la saturation  $\Delta n^{sat}$  et donc par extension, le paramètre d'ordre à la saturation  $S^{sat}$  est négatif, donnant lieu à des nanocomposites orientés avec un ordre antinématique.

### VIII.3. Influence du *N-N-N'-N'*-tetramethylethylenediamine

Lors de l'élaboration des composites, nous nous sommes aperçus que la cinétique de la transition sol-gel était altéré par l'ajout de la solution d'acrylamide + bis-acrylamide, riboflavine et TEMED. Afin de savoir quel(s) constituant(s) est responsable de ce phénomène, nous avons tout d'abord préparé une solution de 10 mL pour chaque produit, en diluant leur concentration initiale (tableau VIII-1) avec le volume d'eau MilliQ équivalent. Ces trois préparations ont ensuite été mélangées dans des proportions identiques avec des aliquotes d'une suspension de beidellite  $\text{Li}^+$  (taille 3,  $\text{FI} = 10^{-5}$  M.L<sup>-1</sup>,  $\phi = 0.9\%$ ) pour un rapport argile/solution de 1/0.3. De plus, un témoin à l'eau MilliQ à également été préparé. Après avoir été introduits dans des flacons de 2 mL, ces suspensions ont été inspectées macroscopiquement entre polariseur et analyseur croisés (figure VIII-12).



**Figure VIII-12.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$  (taille 3,  $\text{FI} = 10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ ,  $\phi = 0.9\%$ ) mélangé dans un rapport de 1/0.3 à une solution (1) d'acrylamide et de bis-acrylamide ; (2) de riboflavine ( $5 \cdot 10^{-4} \%$  w/v) ; (3) de TEMED ( $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M.L}^{-1}$ ) ; (4) eau MilliQ.

Ces quatre mélanges présentent une transition isotrope-nématique mais cependant, le volume de nématique formé est beaucoup moins important dans le cas du TEMED que pour les trois autres suspensions, de l'ordre d'un facteur 2. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée pour comprendre l'impact du TEMED sur les propriétés physico-chimiques des suspensions de smectites.

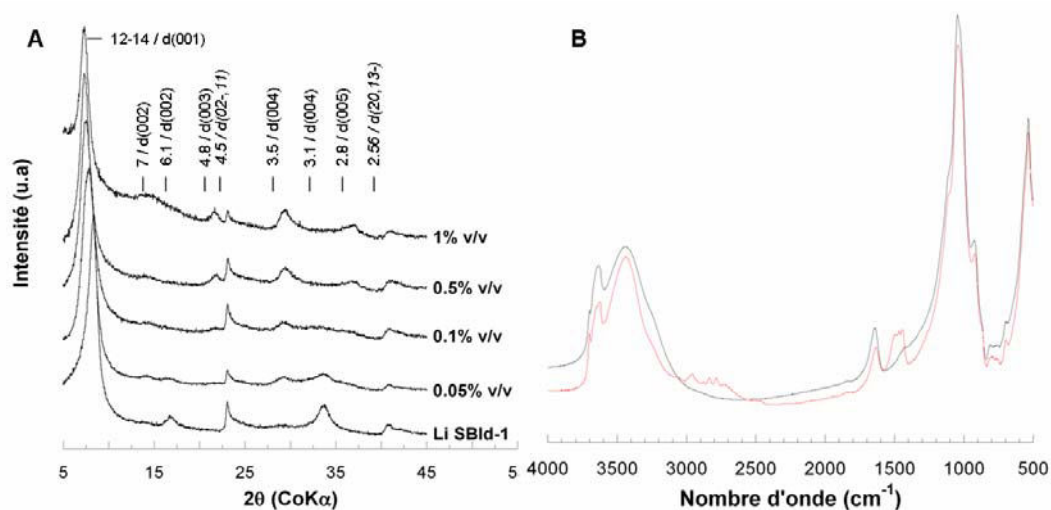
### VIII.3.1. Méthodes d'analyses

L'influence du TEMED a été étudiée sur deux séries de beidellite  $\text{Li}^+$  ( $10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ ) variant en taille et en concentration. Préalablement, l'influence du TEMED a été caractérisée par DRX et spectroscopie infrarouge sur une suspension de taille 2 de beidellite et pour différents rapports argiles/TEMED (0 à 1 %w/v). Des aliquotes de suspensions ont été préparés à partir des solutions obtenues par stress osmotique puis transférés dans des flacons de 2 mL ou des capillaires plats pour les observations optiques. Enfin les propriétés mécaniques et structurales ont été déterminées respectivement par des mesures rhéologiques et des expériences en SAXS.

### VIII.3.2. Caractérisation du TEMED par DRX et IR

L'influence du TEMED a été au préalable analysée par diffraction des rayons X (figure VIII-13A) et spectroscopie infrarouge (figure VIII-13B) sur une suspension de beidellite (taille 2, aucune force ionique).



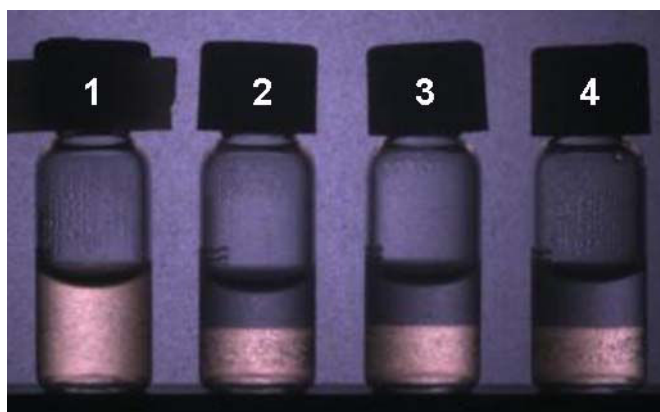


**Figure VIII-13.** Caractérisation par (A) DRX de l'interaction du TEMED à différentes concentrations avec une suspension de beidellite (taille 2, force ionique nulle). (B) spectroscopie IR (courbe noire : sans ; courbe rouge : avec)

L'ajout de TEMED conduit à un déplacement des pics de diffraction correspondant aux distances basales, typiquement de 12 à 14 Å pour la d001 quand le rapport argile/TEMED diminue. En spectroscopie infrarouge, la situation est un peu plus complexe. En effet, ce composé organique est une amine tertiaire, ayant de nombreuses bandes d'élongation et de déformation (figure VIII-13B). D'autre part, plusieurs études réalisées sur les synthèses d'organolithiums [28-29] ont montré la forte affinité du TEMED à se lier par chélation aux ions lithium et sodium. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant entre autres, d'effectuer des mesures plus précises en infrarouge ainsi qu'en RMN du lithium.

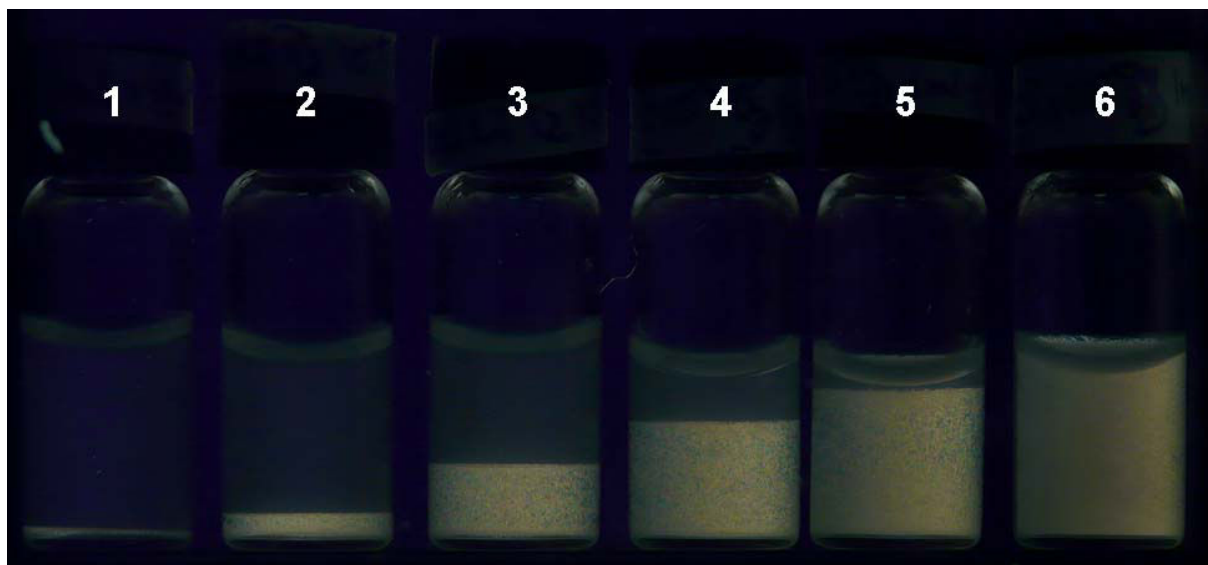
### VIII.3.3. Transition de phase isotrope-nématique

En premier lieu, nous avons vérifié si la concentration initiale en TEMED avait une influence sur le volume final de phase nématique (figure VIII-13).



**Figure VIII-14.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$  (taille 3,  $\text{FI} = 10^{-5} \text{ M.L}^{-1}$ ,  $\phi = 0.9\%$ ). Volume de TEMED ajouté (en  $\mu\text{L}$ ) : 1. 0 ; 2. 10 ; 3. 15 ; 4. 20.

Dans la gamme étudiée, la variation de la concentration en TEMED n'influence pas le volume de phase nématique résultant. C'est pour cela que, par la suite, nous allons nous intéresser aux interactions du TEMED à une concentration arbitraire de 10  $\mu\text{L}$ . Les figures VIII-15 et 16 représentent les observations macroscopiques effectuées entre polariseur et analyseur croisés pour des suspensions de beidellite taille 2 et taille 3 après ajout du TEMED.



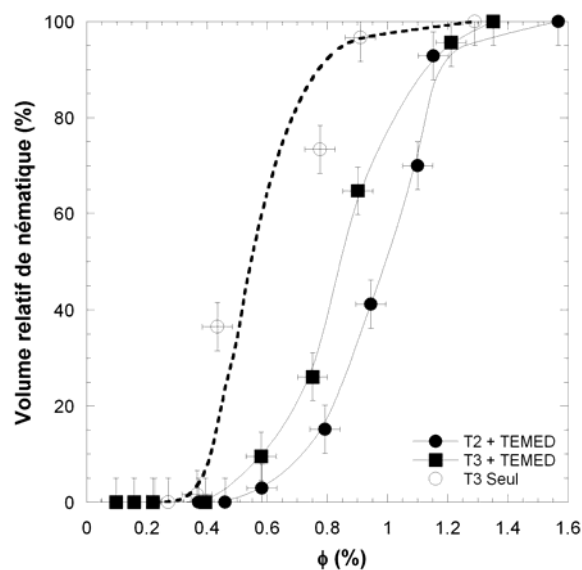
**Figure VIII-15.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$ +TEMED (taille 2) à différentes fractions volumiques. A.  $\phi = 0.58\%$  ; B.  $\phi = 0.79\%$  ; C.  $\phi = 0.94\%$  ; D.  $\phi = 1.1\%$  ; E.  $\phi = 1.15\%$  ; F.  $\phi = 1.56\%$ .



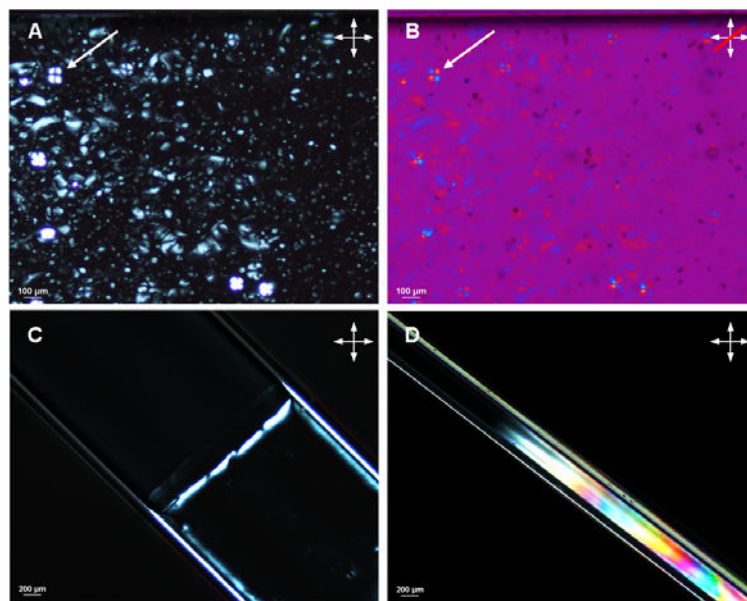
**Figure VIII-16.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$ +TEMED (taille 3) à différentes fractions volumiques. A.  $\phi = 0.58\%$  ; B.  $\phi = 0.75\%$  ; C.  $\phi = 0.9\%$  ; D.  $\phi = 1.29\%$  ; E.  $\phi = 1.54\%$ .

Comme pour les suspensions sans TEMED (cf. spécificité ionique, chapitre III), une véritable transition isotrope-nématique séparant deux phase fluides se met en place à partir d'une concentration critique, caractéristique d'un comportement lyotrope. Mais, contrairement aux données obtenues pour le sodium et le lithium, la présence d'une faible quantité de TEMED permet de faire transiter environ trois fois plus vite les suspensions (typiquement 1 à 2 jours pour la taille 3, deux semaines pour la taille 2). De plus, le TEMED provoque un déplacement important de la position binodale du domaine biphasique vers les concentrations plus élevées (figure VIII-17), typiquement autour de 0.6%.

Les observations microscopiques (figure VIII-18) corroborent ces résultats. Ces images mettent également en évidence la formation de tactoïdes parfaitement sphériques (indiqués par une flèche). L'introduction d'une lame 540 nm à  $45^\circ$  par rapport aux polariseur et analyseur révèle l'orientation radiale du directeur nématique au sein de ces tactoïdes.



**Figure VIII-17.** Evolution du volume relatif de phase nématique estimé à partir des observations optiques en fonction de la fraction volumique totale pour des suspensions de beidellite  $\text{Li}^+$  tailles 2 & 3 après ajout de  $10 \mu\text{L}$  de TEMED. Les données obtenues auparavant pour la taille 3 servent de témoins.

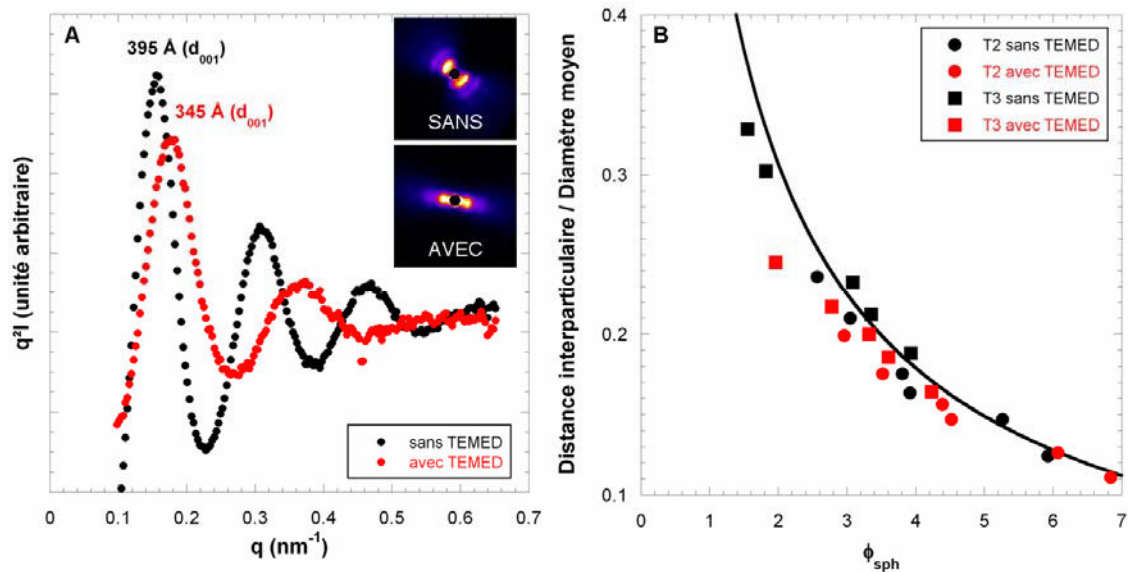


**Figure VIII-18.** Observations au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés d'une suspension de beidellite  $\text{Li}^+$ +TEMED (taille 3,  $\phi = 0.9\%$ ). Temps après homogénéisation : A-B. 1 h ; C-D. 2j. B. Introduction d'une lame 540 nm à  $45^\circ$  par rapport à l'analyseur. D. Observation du capillaire sur la tranche.

Finalement, l'ancrage homéotrope (figure VIII-18C) est visible au bout de deux jours seulement. Cependant, la manipulation du capillaire désoriente la phase homéotrope : c'est pourquoi l'interface I/N est devenue biréfringente. En d'autres termes, le TEMED agit comme un fluidifiant sur les suspensions de beidellite, réduisant la viscosité et modifiant, de ce fait, la position de la transition sol-gel. Une telle influence peut-elle modifier également les distances interparticulaires. Pour cela, nous avons analysé conjointement ces suspensions par des mesures de SAXS et des expériences de rhéologie.

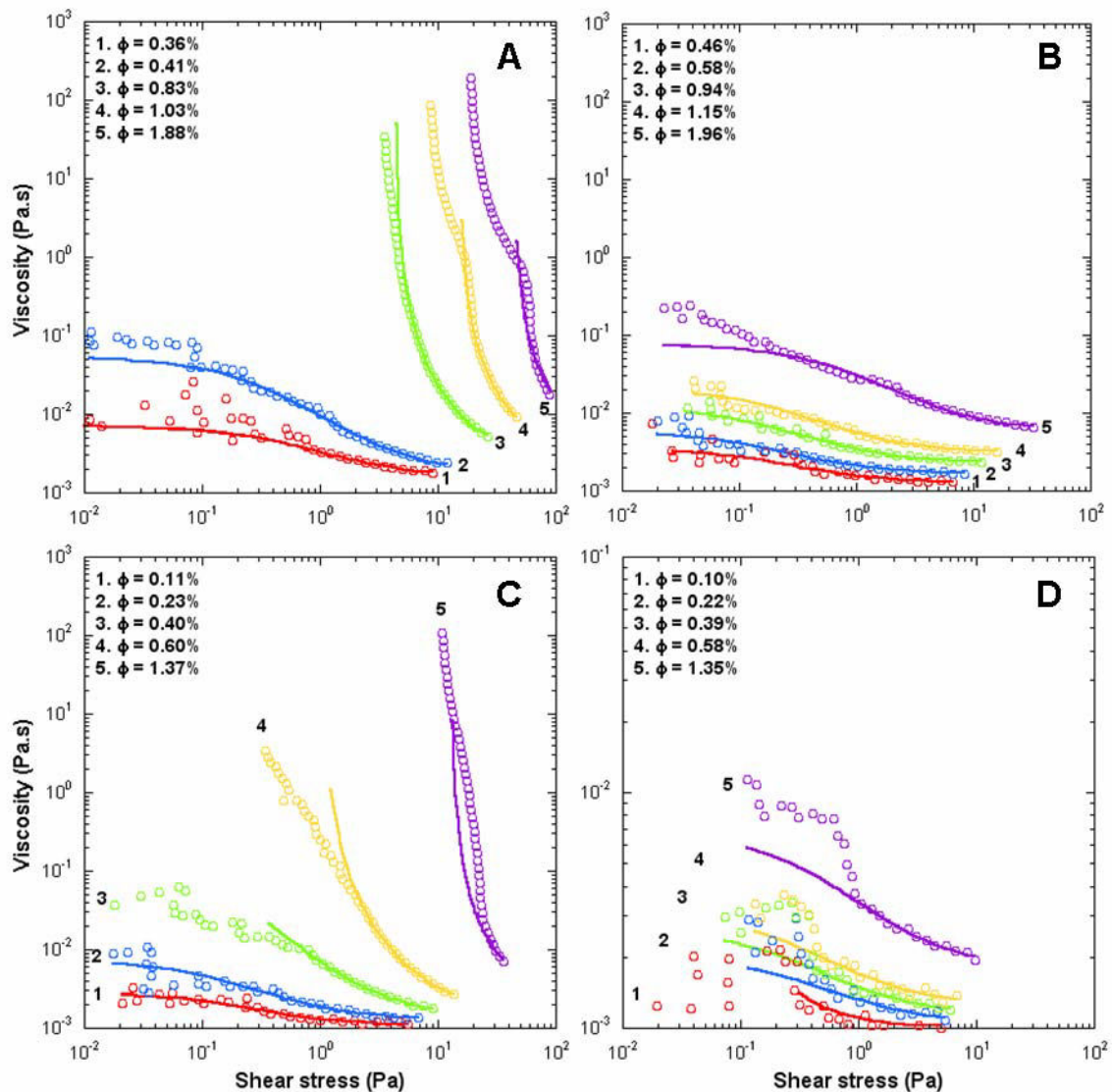
#### VIII.3.4. Influence structurale et rhéologique

Chaque suspension a été analysée en diffusion SAXS sur un montage de laboratoire au LPS (Orsay). Cette configuration ne permettant pas d'atteindre de grandes distances interparticulaires (70 nm maximum), seules les concentrations supérieures à  $\phi > 0.7\%$  ont pu être étudiées. La figure VIII-19 illustre la comparaison entre deux suspensions de beidellite T3  $\text{Li}^+$  avec ( $\phi = 1.94\%$ ) et sans ( $\phi = 2\%$ ) TEMED.



**Figure VIII-19.** A. Evolution du facteur de structure de deux suspensions de taille 3 de beidellite  $\text{Li}^+$  avec ( $\phi = 1.94\%$ ) et sans ( $\phi = 2\%$ ) TEMED. B. Evolution des distances interparticulaire en fonction de la fraction volumique en sphère  $\phi_{sph}$ .

Bien que les fractions volumiques soient proches, la position des pics de corrélations se décale vers les plus petites distances dans le cas de la suspension modifiée au TEMED. Plus généralement, en représentant les lois de gonflements en fonction du modèle géométrique utilisé au chapitre VI, nous remarquons que cette tendance est générale dans toute la gamme de fraction volumique étudiée quelle que soit la taille moyenne des particules. Les valeurs des suspensions modifiées au TEMED sont toujours inférieures à celles obtenues sans cet initiateur. D'autre part, l'effet est beaucoup plus marquant sur les propriétés mécaniques : la figure VIII-20 illustre ce comportement en représentant l'évolution des courbes de viscosité en fonction de la contrainte d'écoulement. Les courbes ont été modélisées à l'aide du modèle de Quémada étendu aux objets anisotropes (cf. chapitre VI).



**Figure VIII-20.** Rhéogrammes des suspensions de beidellite Li<sup>+</sup> et modélisation des courbes par le modèle de Quémada étendu. A-B : taille 2 sans et avec TEMED ; C-D : taille 3 sans et avec TEMED.

Avant introduction du TEMED dans les suspensions, les courbes de viscosité évoluent classiquement. Pour les fractions volumiques faibles, les suspensions présentent un plateau de viscosité pour les gradients de cisaillement faibles, qui diminuent (shear-thinning) pour atteindre un plateau de viscosité à gradient de cisaillement élevé. Lorsque la concentration augmente, les fluides développent une contrainte d'écoulement avant laquelle ils se comportent comme des solides. Lorsque le TEMED est ajouté à ces suspensions, nous pouvons observer une diminution drastique de la viscosité. Certaines suspensions, qui forment des gels pour des fractions volumiques supérieures au pourcent sont devenues liquides avec une faible viscosité à gradient de cisaillement faible. Cela explique pourquoi les phases homéotropes s'écoulent si facilement lorsque le capillaire est transporté.

Les suspensions conservent leur propriétés cristal-liquides même si les interactions électrostatiques répulsives semblent légèrement différentes avec ou sans TEMED.

#### VIII.4. Conclusion

Nous avons démontré la possibilité d'élaborer facilement des nanocomposites argile/polyacrylamide par photopolymérisation. Le comportement de phase observé est similaire à celui obtenu pour des suspensions sans ajout de solution AA bien que la cinétique de la transition isotrope-nématique soit fortement affectée par cet ajout. De ce fait, en utilisant cette propriété, il est possible de produire des nanocomposites hybrides biphasiques. Finalement, nous avons pu conserver l'ordre induit par le champ électrique en polymérisant *in-situ* l'échantillon produisant ainsi des nanomatériaux parfaitement orientés ou ayant une structure périodique. Par ailleurs, nous avons remarqué que le TEMED utilisé comme initiateur de la polymérisation induisait des modifications importantes des propriétés physico-chimiques de ces suspensions (fluidité). Ces caractéristiques sont utiles pour démixer rapidement une suspension afin de réaliser la polymérisation. Cependant l'impact de cet initiateur, très fortement utilisé dans les réactions chimiques, doit être sérieusement pris en compte, notamment pour l'interprétation des données rhéologiques pouvant être effectuées sur des suspensions argile/acrylamide.

#### VIII.5. Bibliographie

1. **Lebaron, P.C. Wang, Z., Pinnavaia, T.J.** Polymer-layered silicate nanocomposites : an overview. *Applied Clay Sci.*, **1999**, *15*, 11-29.
2. **Alexandre, M., Dubois, P.** Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Engineering*, **2000**, *28*, 1-63.
3. **Okamoto, M.** Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites : an overview from science to technoly. *Mater. Sci. Techno.*, **2006**, *22*, 756-778.
4. **Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E.** Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application : an overview. *J. Composite Mater.*, **2006**, *40*, 1511-1575.
5. **Kojima, Yoshitsugu, Usuki, Arimitsu, Kawasumi, Masaya, Okada, Akane, Kurauchi, Toshio, Kamigaito, OsamiKojima,** Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam. *J. Polym. Sci. Part A*, **1993**, *31*, 983-986.

6. **Churochkina, N.A., Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R.** Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Na-montmorillonite. *Polym. Gels Net.*, **1998**, *6*, 205-215.
7. **Gao, D., Heimann, R.B., Williams, M.C., Wardhaugh, L.T., Muhammad, M.** Rheological properties of poly(acrylamide)-bentonite composite hydrogels. *J. Mater. Sci.*, **1999**, *34*, 1543-1552.
8. **Yeh, J.M., Liou, S.J., Chang, Y.W.** Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent. *J. Applied Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 3489-2496.
9. **Nge, T.T., Hori, N., Takemura, A., Ono, H., Kimura, T.** Synthesis and orientation study of magnetically aligned liquid-crystalline chitin/poly(acrylic acid) composite. *J. Polym. Sci. Part B*, **2003**, *41*, 711-714.
10. **Belamie, E.; Davidson, P.; Giraud-Guille, M.M.** Structure and chirality of the nematic phase in alpha-chitin suspensions. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14991-15000
11. **Decker, C.** Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 593-650.
12. **Keller, L., Decker, C., Zahouily, K., Benfarhi, S., Le Meins, J.M., Miehé-Brendle, J.** Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay-acrylic resins. *Polymer*, **2004**, *45*, 7437-7447.
13. **Chambrach, A.** The practice of quantitative gel electrophoresis. *Part of the Advanced Methods in the Biological Sciences Series edited by V. Neuhoff and A. Maelicke, VCH, Deerfield Beach*, **1985**, 265p.
14. **Shi, Q., Jackowski, G.** One-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis, in *Hames BD (ed) Gel electrophoresis of proteins: A practical approach*, 3<sup>rd</sup> edition, *Oxford University press*, Oxford, **1998**, 1-52.
15. **Gelfi, C., Righetti, P.G.** Polymerization kinetics of polyacrylamide gels. I. Effect of different cross-linkers. *Electrophoresis*, **1981**, *2*, 213-219.
16. **Chen, B., Chrambach, A.** Estimation of polymerization efficiency in the formation of polyacrylamide gel, using continuous optical scanning during polymerization. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **1979**, *1*, 105-116.



17. **Gelfi, C., Righetti, P.G.** Polymerization kinetics of polyacrylamide gels. II. Effect of temperature. *Electrophoresis*, **1981**, *2*, 220-228.
18. **Righetti, P.G., Gelfi, C., Bianchi Biosio, A.** Polymerization kinetics of polyacrylamide gels. III. Effect of catalysts. *Electrophoresis*, **1981**, *2*, 291-295.
19. **de Silva, J.P., Petermann, D., Kasmi, B., Impéror-Clerc, M., Davidson, P., Pansu, B., Meneau, F., Perez, J., Paineau, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Baravian, C.** RheoSAXS studies of anisotropic complex fluids under shear. *J. Phys. Conf. Series.*, **2010**, *247*, 012052.
20. **Bihannic, I., Baravian, C., Duval, J.F.L., Paineau, E., Meneau, F., Levitz, P. de Silva, J.P. Davidson, P., Michot, L.J.** Orientational order of colloidal disk-shaped particles under shear-flow conditions: a rheological-small-angle X-ray scattering study. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 16347-16355.
21. **Haraguchi, K., Li, H.J.** Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content. *Macromol.*, **2006**, *39*, 1898-1905.
22. **Mortland, M.M., Lawless, J.G.** Smectite interactions with riboflavin. *Clays Clay Min.*, **1983**, *6*, 435-439.
23. **Mourad, M.C.D.** Liquid Crystal Phases of Colloidal Platelets and their Use as Nanocomposite Templates. Ph.D thesis, Utrecht univeristy, **2009**, 127p.
24. **Schmidt, G., Nakatani, A.I., Butler, P.D., Han, C.C.** Small angle neutron scattering from viscoelastic polymer-clay solutions. *Macromol.*, **2002**, *35*, 4725-4732.
25. **Shibayama, M., Karino, T., Miazacki, S., Okabe, S., Takehisa, T., Haraguchi, K.** SANS study on uniaxially stretched poly(N-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels. *Macromol.*, **2005**, *38*, 10772-10781.
26. **Hoffmann, B., Kressler, J., Stöppelmann, G., Friedrich, C., Kim, G.M.** Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12. *Colloid Polym. Sci.*, **2000**, *278*, 629-636.
27. **Haraguchi, K., Takehisa, T.,** Nanocomposite hydrogels : a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1120-1124.
28. **Morse, P.M., Girolami, G.S.** Are  $d^0$   $ML_6$  Complexes Always Octahedral? The X-ray Structure of Trigonal-Prismatic  $[Li(tmed)_{12}[ZrMe_6]$ . *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4114-4116.

29. **Bernstein, M.P., Floyd E. Romesberg, F.E., Fuller, D.J., Harrison, A.T., Collum, D.B., Liu, Q.Y., Williard, P.G.** Structure and Reactivity of Lithium Diisopropylamide in the Presence of N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5100-5110.



# **CONCLUSION GENERALE**



## Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer la présence d'une transition isotrope-nématique dans des suspensions de smectite dioctaédrique à substitutions tétraédriques et de relier les différences de structure et de propriétés mécaniques des suspensions à la nature minéralogique, et donc à la localisation de la charge structurale. Pour réaliser cette étude, une beidellite, une nontronite et trois montmorillonites ont été sélectionnées afin de couvrir une large gamme de morphologie et de charges structurales.

En réalisant cette étude, nous avons pu observer la formation d'une véritable transition isotrope-nématique du premier ordre dans des suspensions de beidellite et de nontronite N<sub>Au</sub>-1, identiques à celle observée pour la nontronite N<sub>Au</sub>-2. Le point commun entre ces trois smectites dioctaédriques est la localisation du déficit de charge dans le tétraèdre. Cependant, toutes les études réalisées à ce jour, avaient été réalisées pour des suspensions à déficit octaédriques (montmorillonites). Afin de mieux comprendre pourquoi aucune transition isotrope-nématique n'a été observée dans les suspensions de montmorillonite, nous avons comparé ces deux types de smectite pour une même morphologie (disques de beidellite et de montmorillonites).

Ce faisant, nous avons tout d'abord analysé l'organisation des particules du liquide jusqu'au gel en déterminant les distances interparticulaires. Quel que soit le phyllosilicate utilisé, nous avons démontré qu'en première approche, l'évolution de ces distances interparticulaires ne dépendait que de la morphologie des particules. Connaissant ainsi à la fois les distances et la pression osmotique associée, nous avons observé la prédominance des interactions répulsives, validant ainsi le modèle proposé par Norrish, 60 ans plus tôt (cf. chapitre I). Par contre, et bien que ce paramètre ne doive pas dépendre de la localisation de la charge, le potentiel électrostatique répulsif est plus important dans le cas de smectites à déficit de charge tétraédrique, i.e. la beidellite. La diminution des forces de répulsions induirait donc une impossibilité d'observer la transition isotrope-nématique dans ces systèmes. En analysant les paramètres de structure, nous avons démontré qu'en parallèle, la beidellite s'orientait mieux que les montmorillonites. Par contre, au sein de ces dernières, la montmorillonite du Wyoming et celle de Milos ont des organisations colloïdales complètement différentes bien que leur composition chimique soit strictement identique.

Ces résultats se corrélaient parfaitement aux propriétés viscoélastiques, indiquant une diminution de l'élasticité, de la contrainte d'écoulement et de la viscosité à gradient de cisaillement élevé avec l'augmentation du potentiel répulsif. En parallèle, nous avons également identifié un comportement commun à toutes ces suspensions. En effet, l'élasticité de ces suspensions colloïdales est directement reliée à la contrainte d'écoulement par un paramètre constant correspondant à une

déformation critique de 0.1. Cette caractéristique semble généralisable à d'autres systèmes colloïdaux anisotropes de morphologies variées (lattes, baguettes). Par ailleurs, nous avons pu élucider la dépendance en taille de la fraction volumique correspondant à la transition sol-gel, montrant qu'une statistique, même négligeable, de particules piégeant hydrodynamiquement leur voisines pendant un bref laps de temps, était suffisante pour induire cette dépendance.

Enfin, la possibilité de former des phases cristal-liquides a été exploitée pour une étude sous champs externes (électrique ou magnétique). Un ordre induit parallèle au champ magnétique mais perpendiculaire au champ électrique a pu être observé permettant d'obtenir de larges monodomains très bien alignés, ce qui a été confirmé par les expériences en diffusion aux petits angles. Toutefois, l'application d'un champ électrique sur la phase isotrope a révélé une forte biréfringence induite qui relaxe instantanément lorsque le champ est coupé. En analysant les mesures de biréfringence à saturation, nous avons pu mettre en évidence que le paramètre d'ordre induit était antinématique. Bien que cet ordre, induit par un champ, ait été observé dans d'autres systèmes colloïdaux, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'un ordre antinématique parfait ( $S = -1/2$ ) est obtenu. Pour compléter ce travail, il serait intéressant de comparer ces résultats en appliquant les théories déjà existantes, tenant en compte le moment dipolaire induit de la polarisation du nuage électronique... Par ailleurs, le montage électro-optique offre la possibilité de suivre la dynamique de relaxation de l'ordre induit, permettant ainsi de comparer le désalignement des particules de smectites en fonction de la taille, de la force ionique, de la concentration mais également de la nature de l'argile et donc de la localisation de la charge. D'autre part, l'adaptation de cette expérience sur un dispositif de diffusion des rayons X aux petits angles, permettrait de suivre la dynamique d'orientation des particules en complément des mesures de biréfringences.

Au vue de ces résultats prometteurs, nous avons décidé d'effectuer des tests préliminaires pour élaborer des nanocomposites argile/polymère parfaitement orientés. Lors de l'élaboration de ces composites, nous avons mis en évidence que l'ajout d'une solution de monomères permettait à la fois de conserver la transition isotrope-nématique mais également l'orientation homéotrope de cette mésophase, pour des temps de démixtion plus courts. En photo-polymérisant la transition dans ces suspensions, nous avons obtenu des composites à la fois isotrope et nématique selon la position au sein du matériau. Il serait intéressant par la suite, de pouvoir visualiser la répartition des particules d'argile au sein de la matrice de polymères en incluant ces composites dans une résine époxy afin d'effectuer des coupes ultrafines pour des observations au MET. Par ailleurs, l'étude de ces composites pourrait être complétée par des mesures mécaniques et des expériences de gonflement et de retrait directement sur les matériaux polymérisés. Par ailleurs, en effectuant la polymérisation sous champ électrique, nous avons pu aligner les plaquettes de smectite et conserver cette orientation. D'autre part, en utilisant l'effet de propagation du front de polymérisation, des composites présentant une texture

« zébrée » ont été synthétisés, alternant domaines orientés et désorientés. L'intérêt de nanocomposites parfaitement alignés est très important, notamment dans le domaine de la catalyse et laisse entrevoir de nombreuses applications.

Finalement, il paraît intéressant d'étudier, à terme, les relations entre la localisation de la charge et potentiel répulsif de façon théorique, en combinant calculs et simulations numériques. D'autre part, la dynamique et la structure du gel ne sont toujours pas parfaitement élucidées. Possédant un système bien défini, contrôlé en taille et en force ionique, il serait envisageable d'utiliser plusieurs techniques donnant accès à la dynamique des phases colloïdales (diffusion dynamique de la lumière, spectroscopie de corrélation de photons X, diélectricité) et d'analyser en détail l'influence de la taille, de la force ionique, de la morphologie des particules ainsi que de la localisation de la charge sur les mouvements individuels et/ou collectifs des plaquettes. Cette approche dynamique permettrait de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation des gels, puisqu'à l'heure actuelle, l'analyse structurale réalisée dans cette étude ne nous a pas permis d'élucider de façon précise le blocage des particules dans le gel. Finalement, le développement récent de techniques d'imagerie (tomographie, microscopie X) dans des gammes d'énergie permettant d'analyser des suspensions en phase aqueuse pourrait être utilisé pour analyser la structure tridimensionnelle des gels de smectite.





# **ANNEXE**

## **INFLUENCE DU LITHIUM DANS LES SUSPENSIONS DE NAU-2**



## **Annexe : Influence du lithium dans les suspensions de nontronite N<sub>Au-2</sub>**

### **A.1. Introduction**

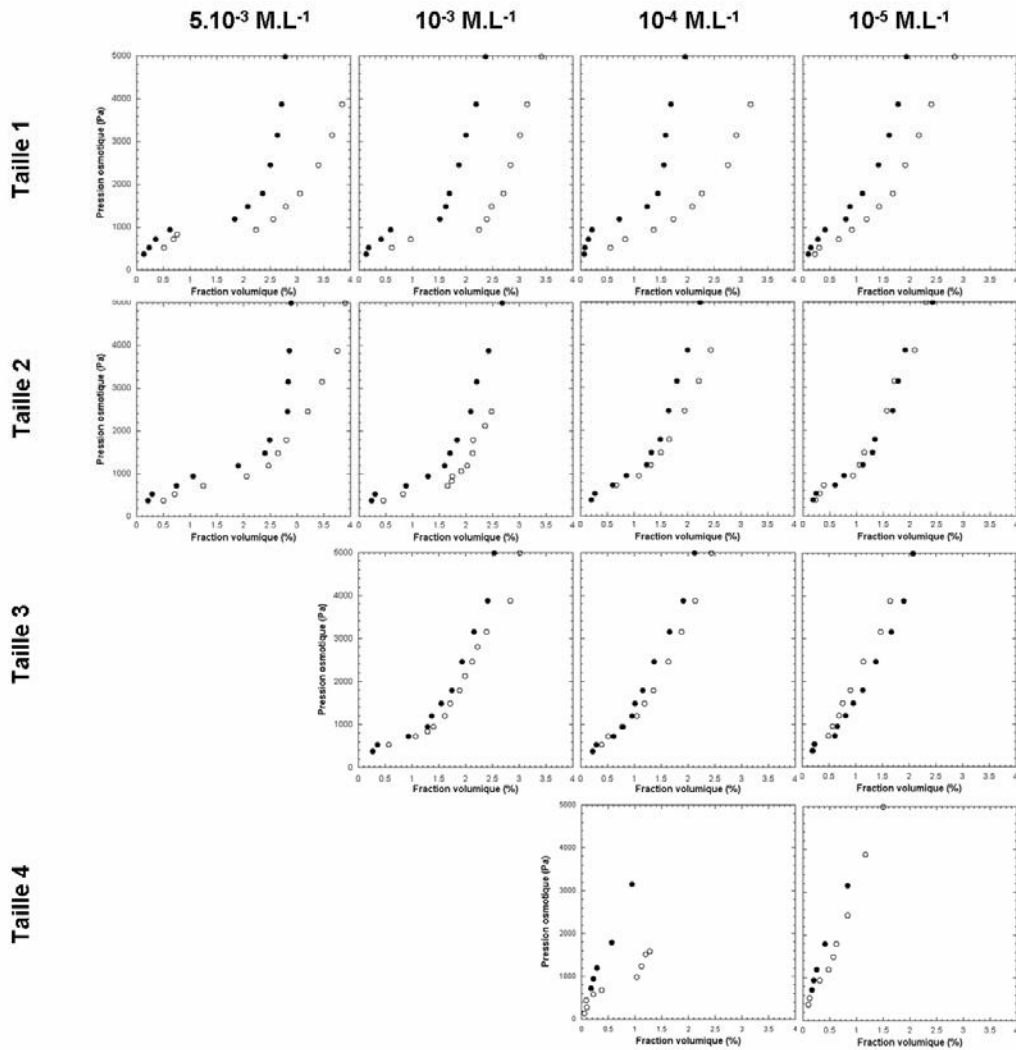
L'étude de la spécificité ionique sur les suspensions de beidellite (cf. chapitre III) a mis en évidence que le remplacement du sodium par le lithium affectait peu les distances interparticulaires, mais cependant modifiaient la cinétique et les valeurs limites des transitions de phase. Cette annexe présente les résultats obtenus sur les suspensions de nontronite N<sub>Au-2</sub> homoionisés au lithium, comparés aux données obtenues pour le sodium [1-2]. Les techniques d'analyses sont identiques à celles utilisées au cours des chapitres précédents.

### **A.2. Stress osmotique**

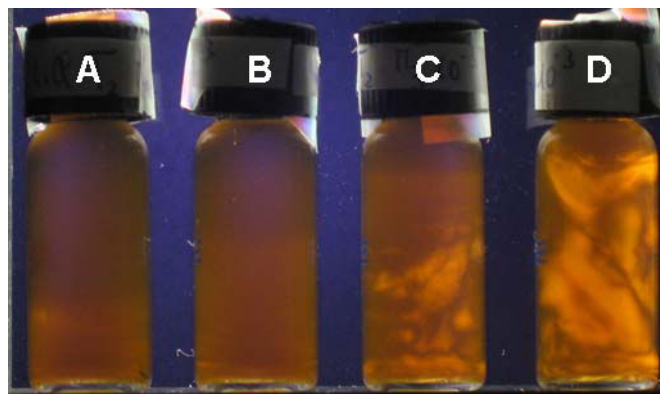
La figure A-1 compare les courbes de pression osmotique obtenues pour les deux cations. Contrairement à la beidellite, les courbes obtenues pour le lithium sont globalement supérieures à celles du sodium. Cette divergence augmente avec la force ionique et la taille moyenne des particules. D'autre part, toutes les courbes présentent une inflexion à partir d'une pression osmotique d'environ 500 Pa correspondant à un pseudo-plateau, également observé dans des suspensions de montmorillonite [3-6]. Toutefois, pour le lithium, la fin de ce domaine se fait pour des fractions volumiques plus faibles que pour le sodium.

### **A.3. Observations macroscopiques**

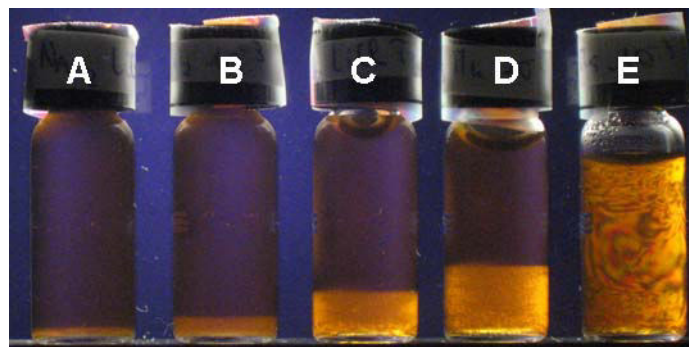
Les suspensions ont été observés entre polariseur et analyseur croisés afin d'observer la transition de phase isotrope-nématique. Les figures A-2, A-3 et A-4 illustrent ces observations pour différentes tailles de nontronite. Comme pour la majorité des smectites étudiées dans cette thèse, la fraction contenant les particules les plus grandes contient toujours des impuretés, notamment de la kaolinite, rendant le milieu très turbide et empêchant l'observation des transitions.



**Figure A-1.** Courbes de pressions osmotiques de suspensions de nontronite NAu-2 pour différentes tailles et forces ioniques. Cercles pleins : lithium ; Cercles vides : sodium.



**Figure A-2.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  (taille 2, force ionique :  $10^{-3} \text{ M.L}^{-1}$ ) A.  $\phi = 0.43\%$  ; B.  $\phi = 0.49\%$  ; C.  $\phi = 0.55\%$  ; D.  $\phi = 0.61\%$ .



**Figure A-3.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  (taille 3, force ionique :  $10^{-3} \text{ M.L}^{-1}$ ) A.  $\phi = 0.39\%$  ; B.  $\phi = 0.45\%$  ; C.  $\phi = 0.52\%$  ; D.  $\phi = 0.58\%$  ; E.  $\phi = 0.65\%$ .



**Figure A-3.** Observations entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  (taille 4, force ionique :  $10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ ) A.  $\phi = 0.63\%$  ; B.  $\phi = 0.67\%$  ; C.  $\phi = 0.70\%$  ; D.  $\phi = 0.73\%$  ; E.  $\phi = 0.83\%$  ; F.  $\phi = 0.93\%$ .

La transition isotrope-nématique est observée pour les trois plus petites tailles. Qualitativement, les temps de transitions sont réduits d'environ un facteur 2 en présence du lithium mais aucune étude n'a été menée en ce sens pour suivre la formation des phases en fonction de la taille, de la force ionique et du cation compensateur. Comme pour toutes les transitions observées dans cette étude, les séparations de phases isotrope-nématique observées pour les suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  sont du premier ordre.

#### A.4. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques dynamiques et statiques des suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  à différentes forces ioniques et fractions en tailles sont regroupées sur la figure A-5. De façon générale, les courbes obtenues sont identiques dans la forme à celles réalisées pour le sodium. Pour les fractions volumiques faibles, l'élasticité des suspensions dépend de la fréquence de sollicitation tandis que la viscosité reste relativement faible. En augmentant la concentration, l'élasticité des suspensions augmente et un seuil d'écoulement apparaît dans les suspensions. De plus, le rapport entre l'élasticité

et la contrainte d'écoulement est toujours constant et équivaut à une déformation critique de 0.1 (figure A-6), en accord avec les résultats obtenues au chapitre VI. Par contre, les fractions volumiques correspondant à cette transition semblent plus basses que celle mesurées précédemment [2].

### **A.5. Diagrammes de phases**

Combinant les mesures rhéologiques et les observations optiques, nous avons pu tracer les diagrammes de phases fraction volumique / force ionique de ces suspensions au lithium (figure A-7). Ceux obtenus pour les suspensions sodiques ont également été représentés sur la figure A-7. Cette représentation met directement en évidence l'influence de la spécificité ionique sur les transitions de phase des suspensions de nontronite. En effet, dans le cas du lithium, les positions des limites des différents domaines (liquide isotrope, biphasique, nématique, gel) sont décalées vers les fractions volumiques plus faibles par rapport au sodium, et cela quelle que soit la taille ou la force ionique des suspensions. Par ailleurs, ce décalage est plus important pour les plus grandes tailles et que pour les plus petites, sans doute à cause de la polydispersité plus importante pour les premières fractions en taille. Il est à noter également que la transition isotrope-nématique a été observée dans les suspensions de taille 2 de nontronite Na<sup>+</sup>. Cependant, due faite de la turbidité dans cette fraction en taille, les limites n'ont pas pu être identifiées clairement.

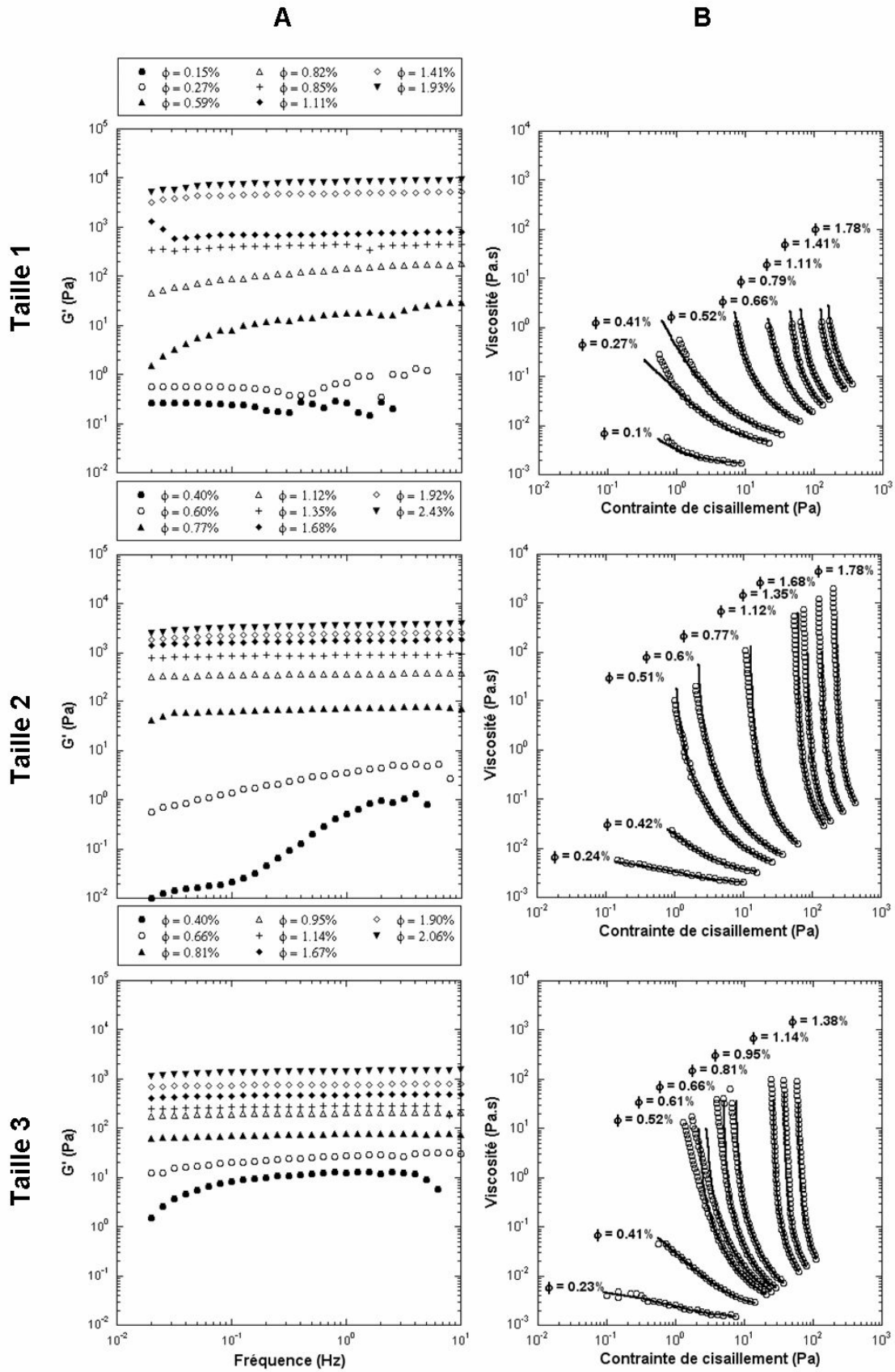
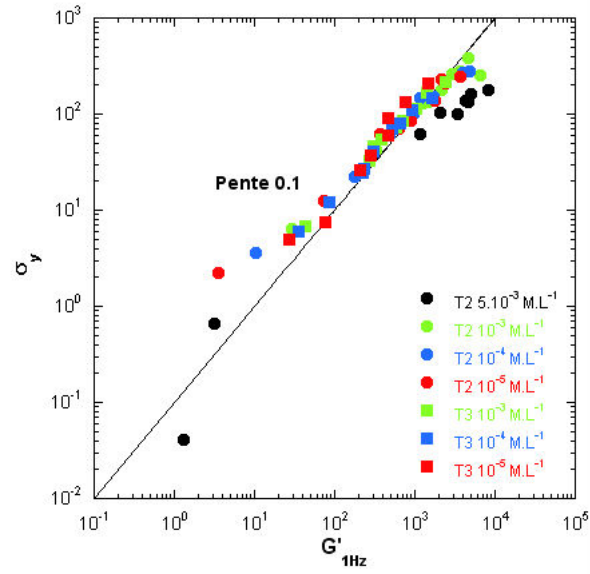


Figure A-5. Evolution de (A)  $G'$  avec la fréquence ; (B) la viscosité avec la contrainte de cisaillement pour des suspensions de nontronite  $\text{Li}^+$  à différentes tailles et forces ioniques.





**Figure A-6.** Evolution de l'élasticité  $G'_{1\text{Hz}}$  en fonction de la contrainte d'écoulement  $\sigma_y$  pour des suspensions de nontronite NAu-2 Li $^+$  à différentes forces ioniques et pour deux tailles.

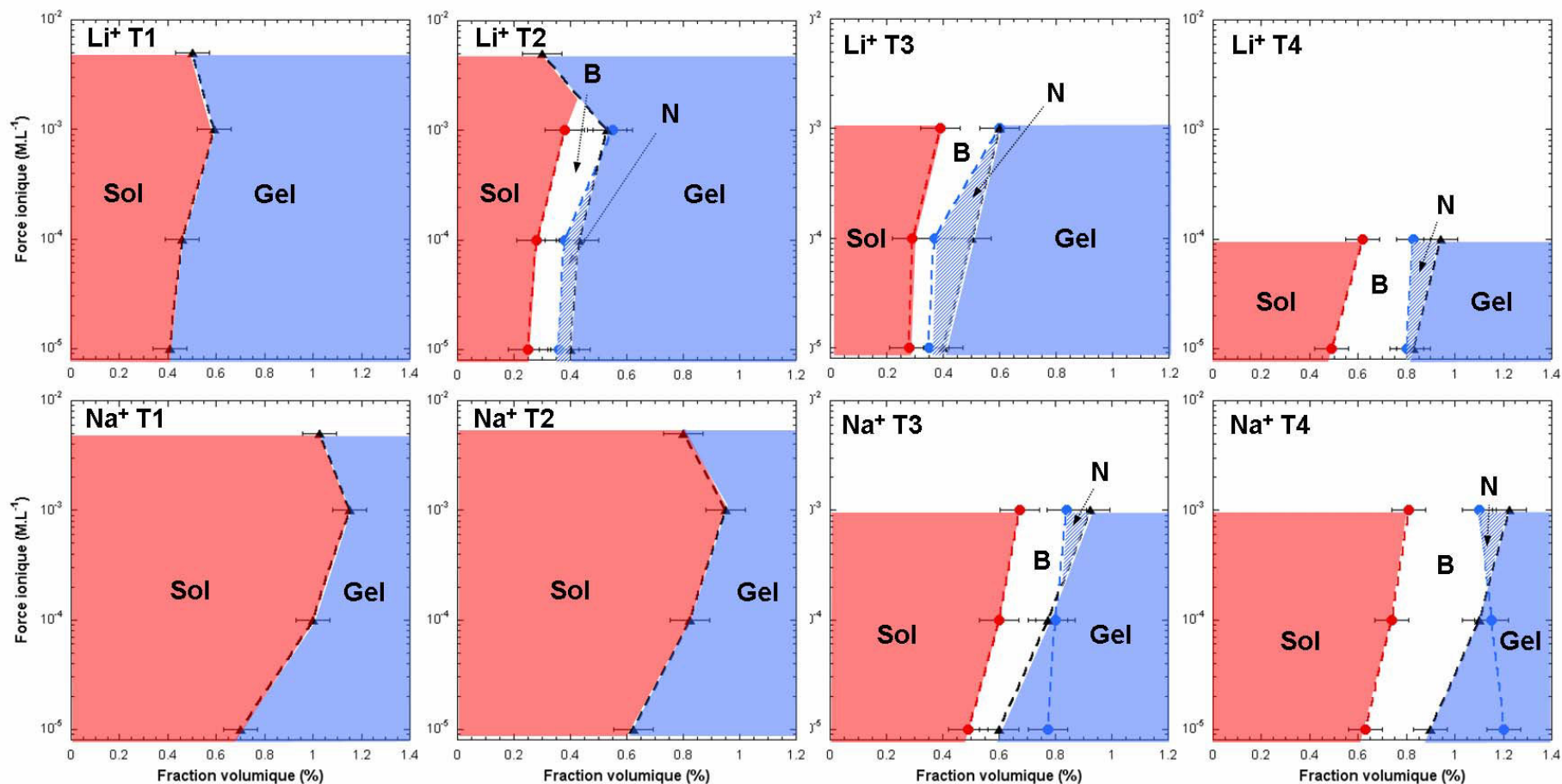
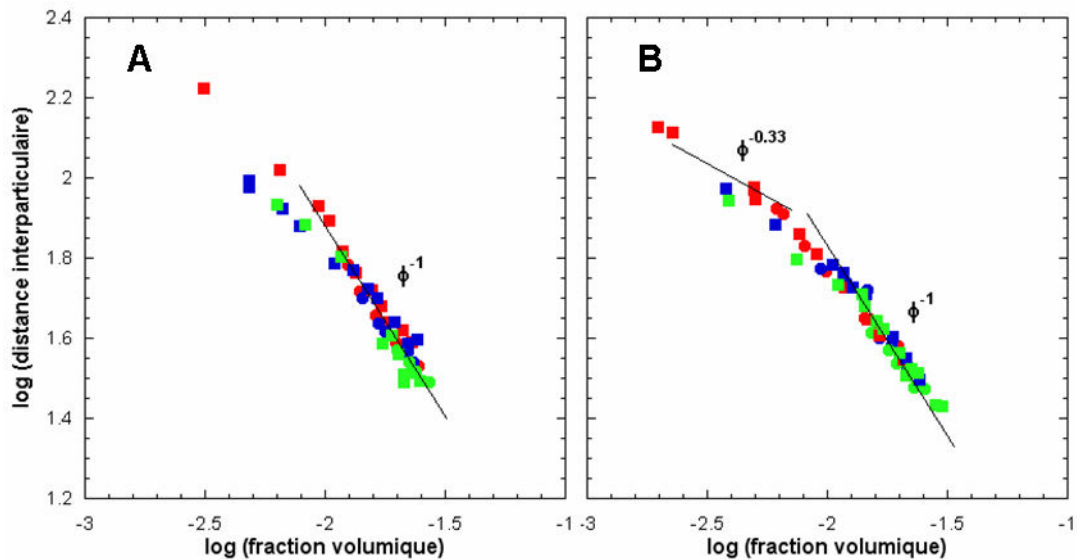


Figure A-7. Diagrammes de phases des suspensions de nontronite NAu-2 au lithium et au sodium pour différentes tailles. B. Biphasique ; N : Nématique

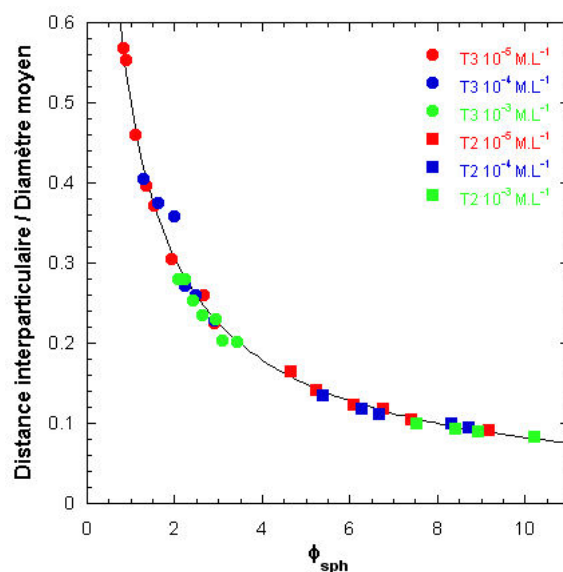
## A.6. Structure des suspensions

Comme pour la beidellite, nous pouvons nous poser la question d'une modification éventuelle de la structure de ces suspensions. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles. Les lois de gonflements obtenues par l'analyse des images de diffusion sont présentées en figure A-8 avec celles obtenues précédemment au sodium.



**Figure A-8.** Lois de gonflement des suspensions de nontronites  $\text{Li}^+$  (cercles) et  $\text{Na}^+$  (carrés) pour différentes forces ioniques. A. Taille 2 ; B. Taille 3.

L'évolution des distances interparticulaires en fonction de la fraction volumique ne dépend pas du cation compensateur. Contrairement à la beidellite, l'effet de la force ionique est légèrement visible dans le régime dilué en  $\phi^{1/3}$ . L'épaisseur moyenne pour chaque fraction en taille (taille 2 : 0.65 ; taille 3 : 0.55), extrapolée à partir de la pente du domaine laminaire ( $\phi^{-1}$ ), sont légèrement plus basses que celles du sodium. Schramm et Kwak [7] ont également observé la bonne exfoliation des feuillets de smectite en présence du lithium. En utilisant les paramètres morphologiques déduits des analyses MET (cf. chapitre II), nous avons représentés l'évolution des distances interparticulaires en fonction de la fraction volumique sphérique  $\phi_{\text{sph}}$  décrivant le volume hydrodynamique de la particule (figure A-9).



**Figure A-9.** Approche géométrique effective pour des suspensions de nontronite NAu-2 au lithium à différentes forces ioniques et pour deux tailles. La ligne continue correspond au modèle géométrique présenté au chapitre V.

Les données obtenues sont parfaitement décrites par l'approche géométrique effective en n'utilisant aucun autre paramètre ajustable.

## A.7. Discussion et conclusion

L'organisation colloïdale des particules en suspension ne dépend donc pas au premier ordre de la nature du cation interfoliaire mais simplement de la morphologie des plaquettes. Au vu de ces résultats, l'impact du cation compensateur ne se fait pas sur la structuration globale des particules entre elles mais sur les propriétés viscoélastiques de ces suspensions. En l'état actuel, il est impossible d'identifier clairement l'origine des modifications induites par le remplacement du sodium par le lithium. Pour cela, il faudrait aller étudier les interactions à l'échelle du feuillet.

## A.8. Bibliographie

1. Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S.; Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P. Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, **2008**, *24*, 3127-3139
2. Michot, L.J., Baravian, C., Bihannic, I., Maddi, S., Moyne, C., Duval, J.F.L., Levitz, P., Davidson, P. Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties. *Langmuir*, **2009**, *25*, 127-139

3. **Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E., Levitz, P.** Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1942-1950
4. **Mourchid, A., Delville, A., Levitz, P.** Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, **1995**, *101*, 275-285
5. **Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P.** On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4718-4723
6. **Michot, L. J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougel, J., Levitz, P.** Phase diagrams of wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10829-10837
7. **Schramm, L.L., Kwak, J.C.T.** Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays Clay Min.* **1982**, *30*, 40-48.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Henk N.W. LEKKERKERKER, Professeur, Utrecht University, The Netherlands**

**Monsieur Emmanuel TRIZAC, Professeur, LPTMS, Université de Paris-Sud, Orsay**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur PAINEAU Erwan-Nicolas**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Transitions de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie.  
Comportement sous écoulement et sous champs"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 25 janvier 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX





## **Transitions de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs.**

L'objectif de ce travail est d'étudier les transitions de phases sol-gel et isotrope-nématique dans des suspensions de smectites dioctaédriques en fonction de la morphologie et de la nature minéralogique des argiles. Bien que tous les systèmes étudiés présentent une transition sol-gel à de faibles fraction volumique, la transition cristal-liquide isotrope-nématique n'a pu être identifiée que dans le cas de suspensions de smectites ayant un déficit de charge tétraédrique. L'effet de la localisation de la charge sur le comportement colloïdal a été déterminée à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par des mesures rhéologiques. La nature des interactions électrostatiques dans ces suspensions est purement répulsive et rejette l'idée d'une structure tridimensionnelle de type « château de carte ». Cependant, les smectites ayant un déficit de charge tétraédrique sont plus répulsives et ont des propriétés viscoélastiques plus faibles que celles ayant un déficit octaédrique. Il a également été montré que la dépendance en taille de particules de la position de la transition sol-gel était liée à une statistique de piégeage hydrodynamique des plaquettes d'argile. Finalement, l'application de champs externes (électrique et magnétique) a permis d'obtenir l'alignement de la phase nématique tandis que dans la phase isotrope, le champ électrique induit un ordre antinématique parfait. Afin de préserver l'ordre induit, ces suspensions ont été polymérisées sous champ permettant l'obtention de nanocomposites orientées et structurés.

**Mots-clés** : argile, nématique, gel, SAXS, rhéologie, champs électrique et magnétique

## **Phases transitions in clay minerals. Impact of mineralogy and morphology. Behaviour under flow and external fields.**

The aim of this work is to study sol-gel and isotropic-nematic phases transitions in suspensions of dioctahedral smectites depending on the morphology and mineralogical nature of clays. Although all the systems studied exhibit a sol-gel at low volume fraction, the liquid-crystalline isotropic-nematic transition could be identified only in the case of smectites with tetrahedral charge deficit. The effect of charge location on the colloidal behavior was determined using small-angle X-ray scattering (SAXS) and rheological measurements. The nature of electrostatic interactions in these suspensions is purely repulsive and rejects the idea of the so-called "house of card" network. However, smectites with a charge deficit located in the tetrahedron are more repulsive and their viscoelastic properties are lower than octahedrally substituted clays. It was also shown that the particle size dependence of the volume fraction corresponding to the sol-gel transition  $c$  was related to a simple statistical hydrodynamic trapping of clay platelets. Finally, the application of external fields (electric and magnetic) has resulted in the alignment of the nematic phase while in the isotropic phase, the electric field induces a perfect antinematic order. To preserve the induced alignment, these suspensions were polymerized under the field to obtain perfectly aligned and patterned nanocomposites.

**Keywords** : clay, nematic, gel, SAXS, rheology, electric and magnetic fields