

# **Polycopié pédagogique**

## **Étude des mélanges nanocomposites polymères/Argile Élaboration-Propriétés-Characterisation**

Réalisé par :  
M<sup>er</sup> KOUINI Benalia

## SOMMAIRE

Introduction .....	1
I. Les melanges de polymeres .....	4
I.1. Importance des mélanges de polymères.....	4
I.2. Comment concevoir un mélange de polymères? .....	4
I.3. Types des mélanges de polymères .....	5
I.3.1. Mélange miscible .....	5
I.3.2. Mélange non miscible : .....	6
I.3.3. Mélange compatible : .....	6
I.4. Compatibilisation : .....	6
I.4.1. Méthodes de compatibilisation .....	6
I.4.2. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation.....	6
I.5. Morphologie des mélanges de polymères .....	7
I.6. Miscibilité des mélanges de polymères.....	8
I.6.1. Notion de miscibilité thermodynamique .....	8
I.6.2. Critère pratique de miscibilité.....	10
I.7. Les équipements utilisés pour les mélanges de polymères .....	11
II. Rappel sur les renforts .....	12
II.1. Les nanoparticules isométriques .....	12
II.2. Les nanotubes et nanofibres.....	12
II.3. Les plaques, lamelles et feuillets .....	13
III. Généralités sur les argiles.....	13
III.1. Définition.....	13
III.2. Propriétés et intérêt des argiles .....	14
III.3. La montmorillonite.....	15
III.3.1. Données géométriques.....	15
III.3.2. Niveau d'organisation .....	17
III.3.3. Caractéristiques physiques : .....	17
A. La capacité d'échange cationique : .....	17
B. La surface spécifique : .....	18
C. Le gonflement : .....	18
C.1. Le gonflement cristallin : .....	19
C.2. Le gonflement osmotique : .....	19
IV. Matériau nanocomposite .....	19
IV.1. Définition d'un matériau polymère nanocomposite.....	19
IV.2. Elaboration des composites polymere /argile.....	20
IV.3. Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite .....	20
IV.5. Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites .....	21

IV.5.1. La polymérisation in-situ .....	21
IV.5.2. L'intercalation en solution .....	22
IV.5.3. La préparation en phase fondue .....	23
IV.6. Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites.....	23
IV.6.2. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	24
Cas du microcomposite : .....	25
Nanocomposite intercalé/exfolié : .....	25
Nanocomposite exfolié :.....	25
IV.6.3. RMN à l'état solide.....	25
IV.6.4. La rhéologie .....	26
IV.7. Propriétés des nanocomposites.....	26
IV.7.1. Propriétés thermiques .....	26
a) La stabilité thermique :.....	26
b) Propriétés de retard au feu : .....	26
IV.7.2. Propriétés barrières : .....	27
IV.7.3. Les propriétés mécaniques .....	27
Références: .....	28

## **Introduction**

Les composites à matrice polymère ont connu un engouement scientifique très important au cours des dernières années. La raison principale est que quelques pourcents de particules finement dispersées permettent d'obtenir des propriétés meilleures.

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères. Ces mélanges conduisent à des matériaux dont les propriétés mécaniques et thermiques dépendent de la composition, de la microstructure et des conditions de mise en œuvre. Les propriétés d'un mélange de polymères incompatibles, comme la perméabilité ou les propriétés mécaniques, sont en relation très importante avec le finale des mélanges.

Pour un certain mélange, on peut obtenir une morphologie gouttelettes/matrice en mélangeur interne ou en extrudeuse bis vis alors que pour la même composition, on obtiendra plutôt une morphologie fibrillaire en extrudeuse monovis.

Les mélanges de polymères constituent une nouvelle voie pour la fabrication de matériaux aux propriétés nouvelles. Cependant l'immiscibilité entre les polymères tend à diminuer ces propriétés. Pour les polymères non miscibles, on a souvent une phase dispersée dans une autre. Pour améliorer la dispersion et les propriétés mécaniques, on peut avoir recours à des compatibilisants qui sont généralement des copolymères synthétisés indépendamment du mélange ou constitué au cours du mélange. Les mélanges peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères.

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois biens spécifiques. Les charges que l'on rencontre les plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et

parfois pour augmenter leur densité.

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ, qui sous-tend le développement des nanocomposites, consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final. De plus, certaines propriétés spécifiques ne peuvent être obtenues qu'à l'échelle du nanomètre, comme par exemple la transparence optique, parce que les nanoparticules ont des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible.

Il existe une multitude de nanocharges, telles que les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone, les nanofils ou les silices colloïdales. Parmi elles, les argiles lamellaires sont une des charges les plus attirantes, en raison de l'existence de ressources naturelles importantes et facilement exploitables<sup>1</sup>. En outre, elles possèdent une structure en feuillet dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 nanomètre avec une dimension latérale de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques microns. Cette structure feuilletée augmente le potentiel en terme d'amélioration, en dehors des propriétés mécaniques, des propriétés barrières aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) ainsi que de la résistance au feu. A noter que ces deux dernières propriétés sont propres aux polymères nanocomposites à base d'argile lamellaire.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. La mesure de l'état de dispersion des nanoargiles dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites. Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanoargiles dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites, mais ces dernières montrent seulement une partie infime du matériau.

D'autres méthodes, indirectes, telles que les mesures rhéologiques ou morphologiques permettent, cependant, d'estimer l'état de dispersion dans l'ensemble de la matrice polymère.

La difficulté principale pour réaliser des nanocomposites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein de la matrice. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement

des matériaux hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques, le plus souvent des ammoniums quaternaires porteurs de groupements de type alkyle ou benzyle.

La modification des argiles, ainsi que leur impact sur les propriétés finales, sont l'un des sujets de recherche menés à l'heure actuelle.

Un autre aspect, aussi important que la modification des argiles, concerne les techniques de fabrication. On peut citer trois méthodes principales que l'on rencontre le plus souvent : la polymérisation in situ, l'utilisation de solvants et l'intercalation à l'état fondu.

Parmi les techniques citées ci-dessus, nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation de nanocomposites par mélange à l'état fondu. Cette technique revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mises en forme classiques des thermoplastiques. En outre, elle permet de travailler en l'absence de solvant et éventuellement de réaliser les nanocomposites en continu, ce qui offre un avantage non négligeable en matière de sécurité et de production de masse. En raison de sa flexibilité, de sa modularité ainsi que de sa capacité de mélange élevée, le procédé d'extrusion est l'un des premiers choix pour réaliser ce type d'opération. Au-delà des problèmes de compatibilité entre l'argile et la matrice polymère, la façon de procéder pour réaliser les nanocomposites a également une influence importante sur l'établissement des morphologies et, par conséquent, sur les propriétés finales. Malgré les nombreuses études portant sur les nanocomposites, il existe relativement peu de travaux concernant les influences du procédé d'extrusion sur la dispersion des argiles. Ainsi, le travail de recherche que nous allons réaliser dans le cadre de cette thèse se consacre à la réalisation de nanocomposite par le procédé d'extrusion.

## **I. Les mélanges de polymères**

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases.

### **I.1. Importance des mélanges de polymères**

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Il offre des bénéfices économiques. C'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc. Économiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont :

- 1) Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
- 2) Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.
- 3) Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
- 4) Recyclage des rebuts industriels [11].

### **I.2. Comment concevoir un mélange de polymères?**

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération :

**Étape 1:** Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

**Étape 2:** Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

**Étape 3:** Tabuler les avantages et inconvénients des polymères sélectionnés.

**Étape 4:** De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus de complémentarité des propriétés.

**Étape 5:** Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

**Étape 6:** Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se revenir à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

**Étape 7:** Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

**Étape 8:** Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration des

ingrédients, quantité du compatibilisant.

**Etape 9:** Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique, irradiation, ...etc.

**Etape 10:** Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8 [12].

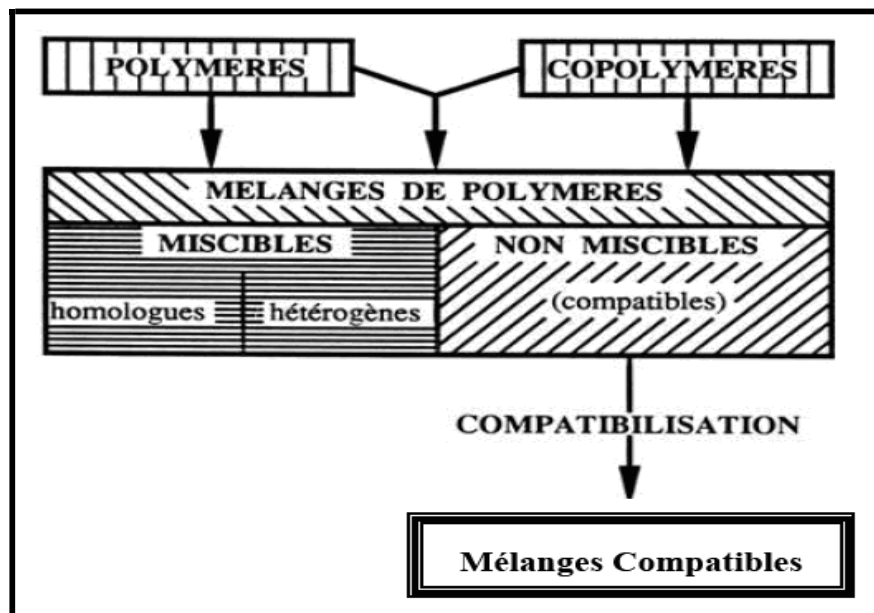
### I.3. Types des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères et/ou copolymères sont, généralement, différents chimiquement.

#### I.3.1. Mélange miscible

C'est un mélange de polymères qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple.

Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente (exemple : polyéthylène éther/polystyrène PPE/PS). La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune.



**Figure 1:** Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [13].



### **I.3.2. Mélange non miscible :**

Il s'agit d'un mélange mécanique de deux polymères non miscible, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés finales.

### **I.3.3. Mélange compatible :**

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie [13].

### **I.4. Compatibilisation :**

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles dans le but de :

1. diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (mouillage) ;
2. stabiliser la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de la mise en œuvre du mélange ;
3. augmenter l'adhésion interfaciale entre phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs cités ci-dessus peut être plus ou moins bien atteint [14].

#### **I.4.1. Méthodes de compatibilisation**

Les deux méthodes de compatibilisation les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscible sont :

1. la formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les
2. espèces réactives des phases au cours de la préparation du mélange ;
3. l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structures adaptées, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

#### **I.4.2. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation**

Les avantages et les inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrés sont résumés dans le tableau 1

**Tableau 1** : Comparaison des deux méthodes de compatibilisation [15].

Méthode	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contrôle du taux ajouté dans le milieu</li> <li>- Maîtrise de la structure du copolymère</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation du copolymère a l'interface</li> <li>- Nombreuses structures possibles</li> <li>- Une seul étapee mise enoeuvre</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Diffusion du copolymère vers l'interface</li> <li>▪ Formation de micelles de Copolymère</li> <li>▪ Préparation du copolymère</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Diffusion des espèces réactives vers l'interface</li> <li>▪ Taux de réaction faible</li> <li>▪ Présence d'un excès de réaction</li> </ul>

### I.5. Morphologie des mélanges de polymères

La morphologie des mélanges de polymères dépend de la répartition des phases, de leurs tailles, ou encore de leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continûment en fonction des proportions du mélange.

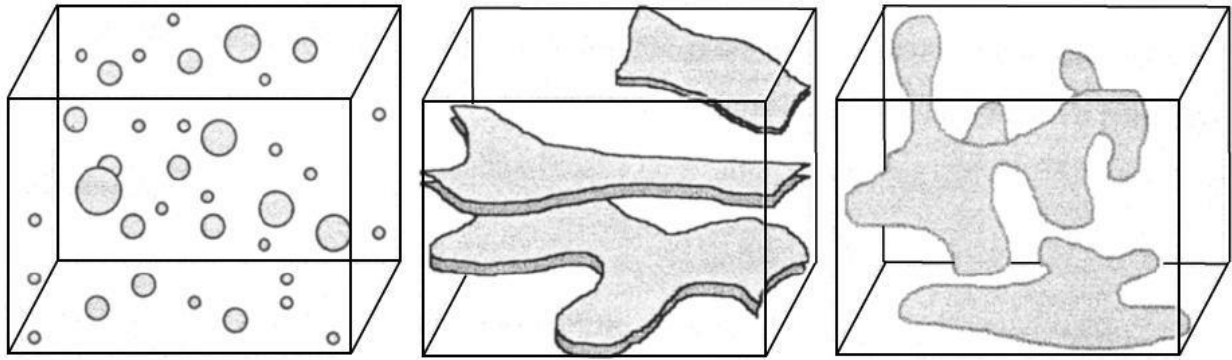
Dans le cas des mélanges immiscibles après mise en oeuvre à l'état fondu, trois types demorphologies peuvent être distinguées

✚ Les morphologies à phases dispersées où les domaines de matériaux sont distribués de manière

quelconque et sous des formes diverses (nodules, fibrilles) (Figure 2 (a)).

✚ Les morphologies à phases stratifiées lamellaires où les deux domaines de matériaux sont organisés de manière continue dans deux dimensions (Figure 2(b)).

✚ Les morphologies à phases co-continues où les deux domaines de matériaux sont distribués de manière continue et s'interpénètrent (Figure 2(c)).



**(a) Nodulaire**

**(b) Lamellaire**

**(c) Co-continue**

**(Nodules dispersés)**

**Figure 2 : Principaux types de morphologie [16].**

La morphologie des systèmes non miscibles dépend de :

- Paramètres d'interaction entre le polymère (A) et le polymère (B) ;
- La technique de mélangeage ;
- La température de mélangeage ;
- Le rapport des viscosités des phases à mélangés  $\eta_A/\eta_B$  ;
- La présence éventuelle d'agents compatibilisant [17].

## **I.6. Miscibilité des mélanges de polymères**

### **I.6.1. Notion de miscibilité thermodynamique**

Pour prévoir la miscibilité, on fait généralement appel à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

- Si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée selon la température et la composition des mélanges. La miscibilité peut être totale, partielle ou nulle et l'on est généralement amené à construire des diagrammes de phases qui sont basés sur l'étude expérimentale des mélanges.
- les propriétés interfaciales (adhésion) : La tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera un rôle sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges et l'adhésion entre les phases [18].

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (I.1)$$

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S_m \quad (I.1)$$

Dans cette équation,  $\Delta G_m$  représente l'énergie libre de mélange,  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange et  $T$  la température absolue.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0 \quad (I.2)$$

L'entropie de mélange,  $\Delta S_m$  est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celle-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées. L'enthalpie de mélange  $\Delta H$ , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange.

La théorie de Flory-Huggins permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté sur un maillage régulier où chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire [16].

Dans le modèle de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange de deux polymères, poly A et poly B, est alors donnée par l'équation :

$$\Delta G_m = kT \left( \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right) \quad (I.3)$$

Avec  $\phi_A$  et  $\phi_B$  les fractions volumiques des motifs constitutifs A et B,

$\chi_{AB}$  le paramètre d'interaction de Flory qui caractérise l'interaction effective entre un motif A et un motif B

$N_A$  et  $N_B$  les degrés de polymérisation de polyA et polyB.

Le paramètre d'interaction de Flory,  $\chi_{AB}$ , peut être exprimé à partir de la variation d'énergie consécutive au remplacement d'une liaison A-A et d'une liaison B-B par deux liaisons A-B [19].

Où  $\epsilon_{AB}$  est l'énergie d'interaction entre A et B

$$kT\chi_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (\text{I.4})$$

$\varepsilon_{AA}$  et  $\varepsilon_{BB}$  sont les énergies d'interaction entre deux motifs A et B.

Comme seules les interactions de type Van der Waals et London sont prises en compte par la théorie, l'équation II.4 peut encore s'écrire :

$$kT\chi_{AB} = -\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_{AA}} - \sqrt{\varepsilon_{BB}})^2 \quad (\text{I.5})$$

### I.6.2. Critère pratique de miscibilité

$$\Delta G = RT \left[ \frac{\phi_A}{V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \ln \phi_B \right] + \Lambda_{AB} \phi_A \phi_B \quad (\text{I.6})$$

Où  $\Lambda_{AB}$  est l'énergie d'interaction entre polymère poly A et poly B,

$V_A$  et  $V_B$  les volumes molaires des motifs A et B.

En fonction de la valeur de  $\Lambda_{AB}$ , on distingue trois cas :

Pour  $\Lambda_{AB} < \Lambda_{\text{crit}}$ , le mélange est thermodynamiquement miscible. La valeur de  $\Lambda_{\text{crit}}$  dépend entre autre de la nature et de la masse molaire du constituant exemple :

- polystyrène / poly (oxyde de phénylène) ;
- Pour  $\Lambda_{AB} \geq \Lambda_{\text{crit}}$ , les composants du mélange sont immiscibles, le système est constitué de deux phases. la tension interfaciale est cependant faible, une bonne dispersion peut donc être obtenue. L'interface entre phases est large, l'adhésion est forte. Le mélange présente de bonnes propriétés et est dit compatible.
- Pour  $\Lambda_{AB} \gg \Lambda_{\text{crit}}$  la tension interfaciale est plus forte, la dispersion est mauvaise (inclusions de grande taille). L'adhésion entre phases est faible et l'interface très fine.

Les propriétés de mélange, dit incompatible, sont faibles.

Exemple : polyamide 6 / terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène.

$\Lambda_{AB}$  est un paramètre d'interaction empirique entre les polymères qui composent le mélange. Il dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité d'Hildebrand par la relation :

$$\Lambda_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (\text{I.7})$$

Avec  $\delta_A$  et  $\delta_B$  les paramètres de solubilités des polymères poly A et poly B et  $V_r$  le volume molaire de référence [20].

### I.7. Les équipements utilisés pour les mélanges de polymères

Un mélangeur idéal de polymères doit satisfaire certaines conditions :

- 1) Uniformité du cisaillement et des contraintes d'élongation.
- 2) Contrôle flexible de l'uniformité de température, de pression et du temps de résidence.
- 3) Homogénéisation efficace avant dégradation.
- 4) Capacité d'homogénéisation des liquides ayant de propriétés rhéologiques différentes.
- 5) Flexibilité de changement de paramètres du mélange.

Les avantages et les inconvénients de quelques mélangeurs sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Avantages et inconvénients des mélangeurs [16].

N°	Machine	Avantages	Inconvénients
01	Extrudeuse double vis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contrainte de cisaillement uniforme</li> <li>- Temps de résidence court</li> <li>- Flexibilité de contrôle..</li> </ul>	Coût élevé.
02	Extrudeuse mono vis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût</li> <li>- Flexibilité de modification de vis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de résidence long.</li> <li>- Manque de contrôle.</li> <li>- Temps de cisaillement bas.</li> </ul>
03	Mélangeur interne	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle</li> <li>- Uniformité de l'histoire de cisaillement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé.</li> <li>- Cycle long.</li> <li>- Variation des propriétés d'un lot à un autre</li> </ul>
04	Système a stages multiples	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle.</li> <li>- Uniformité.</li> <li>- Flexibilité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cout élevé.</li> <li>- Non uniformité de température pour les machines à large diamètre.</li> </ul>

## II. Rappel sur les renforts

### II.1. Les nanoparticules isométriques

Ce sont des renforts ou des charges qui possèdent trois dimensions nanométriques. Elles sont alors isodimensionnelles comme les billes de silice nanométriques (figure 3). Cette catégorie regroupe :

- Les agrégats d'atomes ;
- Les nanoparticules métalliques, amorphes ou cristallines : or, platine, argent, fer, etc.,
- Les fullerènes : variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone,
- Les nanoparticules isométriques dérivées d'oxyde, de sulfure, de séléniure, de carbure etc.

Le but de l'incorporation de ce type de nanoparticules n'est pas le renforcement mécanique mais l'amélioration des propriétés particulières telles que l'optique, la conductivité, les propriétés magnétiques, etc.

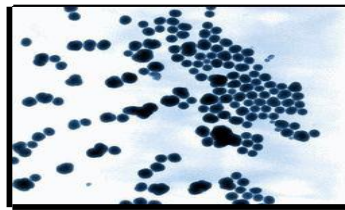


Figure 3 : Nanoparticule de silice [21].

### II.2. Les nanotubes et nanofibres

Ce sont des charges qui possèdent un diamètre inférieur à 100 nm et leur facteur de forme d'au moins 100 (longueur/diamètre). Ces charges sont alors :

- Creuses comme les nanotubes : nanotubes de carbone à simple ou multi paroi, nanotubes de nitrure de bore, nanotubes naturels sous formes d'aluminosilicates tubulaire (imogolite) ;
- Pleins comme les nanofibres ou les nanowhiskers : nanofibres de sépiolite (argile), nanowhiskers de cellulose extraites des carapaces de certains crustacés, nanowhiskers de phlogopite (aluminosilicates plein tubulaire). De tels renforts confèrent aux matériaux résultant des propriétés exceptionnelles en termes de rigidité.

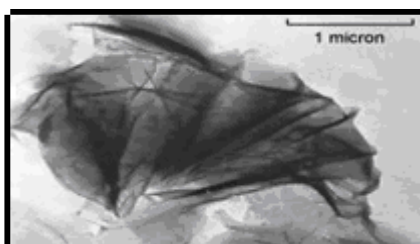


**Figure 4 :** Nanotube de carbone et nanofibres de sépiolite [21].

### **II.3. Les plaques, lamelles et feuillets**

Ce sont des nanoparticules qui présentent des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, les autres dimensions varient de dix à cent nanomètres. Leur géométrie s'apparente à un feuillet. Parmi ce type de matériau on peut, trouver, par exemple les nanofeuillets issue :

- Des oxydes de carbone ou du graphite,
- Des oxydes métalliques,
- Des smectites et silicates à feuillets : argiles naturelles comme la montmorillonite,
- D'argile synthétiques : comme la laponite.



**Figure 5:** Nanofeuillet de montmorillonite [21].

Les propriétés obtenues par l'incorporation de ces nanoparticules dépendent du type d'argile, du prétraitement de celle-ci, du polymère qui la reçoit et de la méthode utilisée pour incorporer les nanofeuillets d'argile dans le polymère.

## **III. Généralités sur les argiles**

### **III.1. Définition**

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microns des roches et des sols [22].

Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose



pour éviter les confusions d'utiliser le terme de « physil » [23]. Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur.

La définition des argiles dépend de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites, etc...).

Généralement, l'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage, la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage [24]. Les particules d'argile sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates [25]. Une matière première argileuse naturelle renferme aussi des minéraux non argileux, dits accessoires, et/ou de la matière organique [26,27].

Une classification des argiles communes est présentée dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Classification des argiles communes [28]

Principales familles	Composants dominants				
	Si, Al	Si, Al, Mg, Fe	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
Minéraux à 2 couches	Kaolinite Halloysite	Berthiérine	Amésite	Serpentine Chrysotile	Greenalite Cronstedtite
Minéraux à 3 couches	Illites et vermiculites	Illites et vermiculites	vermiculites	-	Glauconite
	Smectites	Montmorillonite	Beidellite	Saponite	Stévensite Hectorite Nontronite
	Chlorites	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite
	Pyrophyllite et talc	Pyrophyllite	Minnésotaite	Talc	-
Minéraux en lattes	-	-	Attapulgite	Sépiolite	-

### III.2. Propriétés et intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules). Enumérons quelques utilisations :

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques).
- Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants.
- D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgitites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crème dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Notons, cependant, que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont, sans doute, celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles » [28].

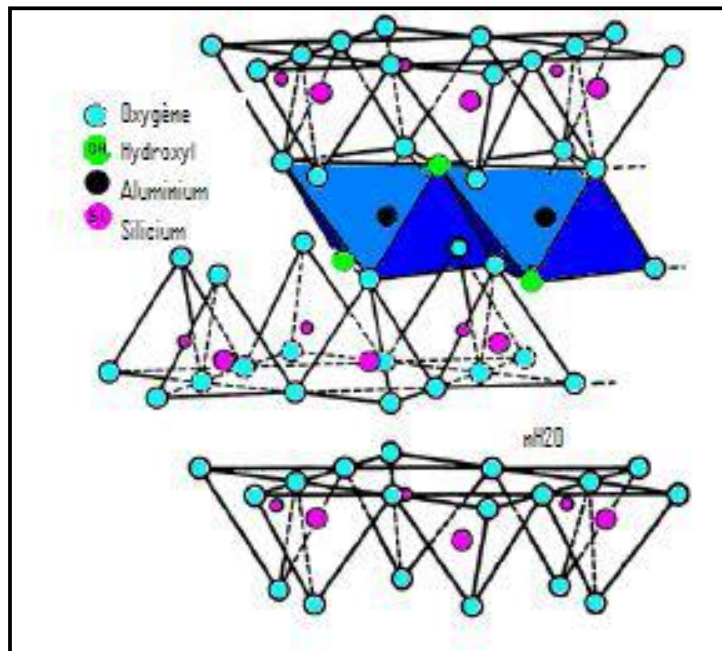
### **III.3. La montmorillonite**

Cette variété d'argile a été choisie pour réaliser l'étude expérimentale qui suivra. Nous allons, au travers de ce chapitre, montrer l'intérêt de ce phyllosilicate en décrivant ses caractéristiques et ses propriétés spécifiques.

C'est par l'étude de ces propriétés que nous pourrons par la suite expliquer le rôle des montmorillonites dans les composites et ainsi comprendre l'accroissement des propriétés observées par rapport à des renforts classiques [22].

#### **III.3.1. Données géométriques**

La figure 6 représente la structure cristalline de la montmorillonite.



**Figure 6** : Structure cristalline de la montmorillonite [22]

Les cations coordonnés sont essentiellement des cations  $\text{Si}^{+4}$  dans les sites tétraédriques  $\text{Al}^{+3}$  et dans les sites octaédriques. Dans une couche octaédrique, ils existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Si}^{+4}$  peuvent être remplacé par  $\text{Al}^{+3}$ ), cela a pour conséquence de rompre l'électro-neutralité du feuillet. La présence des cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électro-neutralité de la particule.

Le Tableau 4, donne la formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles.

**Tableau 4** : Formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles [27].

Minéral	Formule générale d'une demi-maille
Montmorillonite	$[\text{Al}_{1.67} \text{Mg}_{0.33} (\text{Na}_{0.33})] \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Hectorite	$[\text{Mg}_{2.67} \text{Li}_{0.33} (\text{Na}_{0.33})] \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{HOOF})_2$
Saponite	$\text{Mg}_3 [\text{Al}_{0.33} (\text{Na}_{0.33} \text{Si}_{3.67})] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

### III.3.2. Niveau d'organisation

Les renforts du type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont actuellement l'un des systèmes les plus étudiés, nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. L'organisation de la montmorillonite à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelle (figure 7).

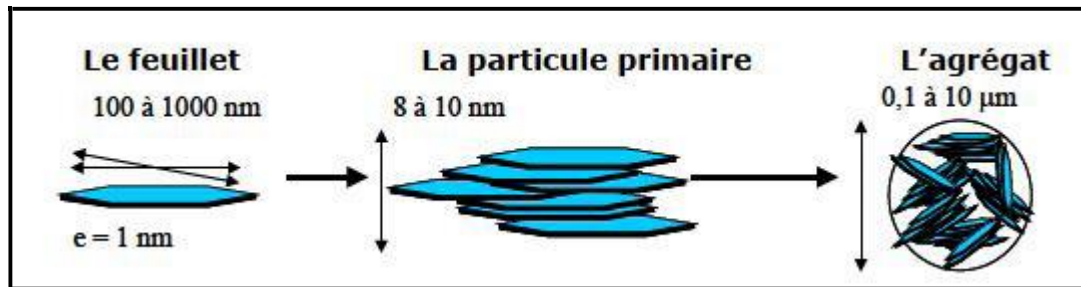


Figure 7 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation.

**a- Le feuillet :** C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [29].

**b- La particule primaire :** Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur.

La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [29].

**c- L'agrégat :** C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement.

L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [29].

### III.3.3. Caractéristiques physiques :

#### A. La capacité d'échange cationique :

Une propriété remarquable des argiles qui est définie par leur capacité à interagir avec les

espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile (milliéquivalent/100 g).

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

**Tableau 5:** Capacités d'échange des cations de quelques argiles [27]  $\text{Ca}^{+2}$

Argiles	CEC meq /100g
Montmorillonite $\text{Ca}^{+2}$	80
Montmorillonite $\text{Na}^{+2}$	150
Illite	30-40
Kaolinite	3-15

### B. La surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires.

**Tableau 6 :** Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [27].

Argiles	Surface spécifiques totale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Eléments non argileux	1-3

### C. Le gonflement :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre  $100\text{\AA}$  pour certaines

montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires.

Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

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

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$ . Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable. Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases :

### **C.1. Le gonflement cristallin :**

Il est également appelé gonflement en présence de vapeur d'eau. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets [30].

### **C.2. Le gonflement osmotique :**

Il est également appelé gonflement « macroscopique » ou gonflement « libre ». Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [30].

## **IV. Matériau nanocomposite**

### **IV.1. Définition d'un matériau polymère nanocomposite**

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles [31]. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et

d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) [31]. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres (courtes, longues ou continues). Les matériaux composites peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique [32]. Le terme nanocomposite fait référence au matériau composé au moins de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique [32]. Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant en général, des quantités faibles (1-5%) de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère [33,34].

Parmi les nanoparticules inorganiques, les renforts les plus utilisés sont les phyllosilicates (ou silicates lamellaires) à cause de leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles (facteur de forme, surface spécifique etc.) La particule élémentaire est le feuillet dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de micromètres de longueur et de largeur. Cette structure leur confère une surface spécifique élevée (entre 100 et 1000 m<sup>2</sup>/g), et un facteur de forme très élevé (longueur/épaisseur>100). Ces caractéristiques ont une influence capitale sur les propriétés des nanocomposites.

#### **IV.2. Elaboration des composites polymère /argile**

L'obtention d'un composite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se retrouve dispersée dans la matrice. Dans ces conditions, on parle d'exfoliation. L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple, la préparation nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels (on parle alors d'intercalation), puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation).

Les propriétés des composites à matrice polymère dépendent de trois facteurs :

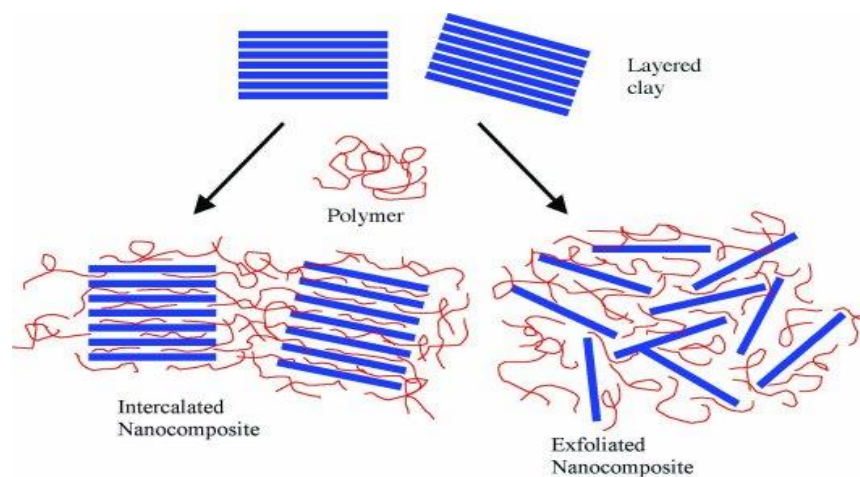
- De la nature et des propriétés des matériaux constituants ;
- De la géométrie et de la distribution du renfort ;
- Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort [35].

#### **IV.3. Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite**

Selon le type de polymère, d'argile et de méthode de mélange, trois types de composites peuvent être obtenus (Figure 8).

Le premier est un microcomposite classique. Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymère, sans aucune insertion de chaînes polymères dans l'espace inter-feuillets. Les

propriétés de ce type de composite ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine. Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets d'argile, et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on parle alors de nanocomposite intercalé. Enfin, on parle de nanocomposite exfolié si les feuillets sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau. Mais il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite. Les deux structures peuvent en effet très bien coexister au sein d'une même matrice [36].

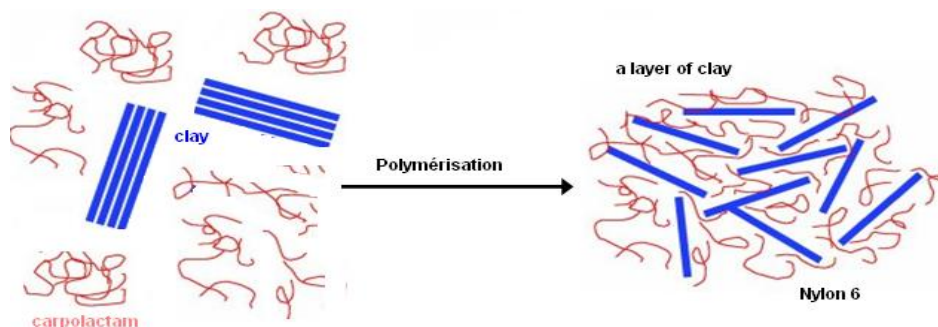


**Figure 8** : Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Montmorillonite

#### IV.5. Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

##### IV.5.1. La polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota [37,38], par la polymérisation d' $\epsilon$ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein [39, 40].



**Figure 9** : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. [37].



Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (figure I.18). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un amino acide ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$ ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de  $n$  les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du  $\alpha$ -caprolactame.

Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [4143].

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation [44]. Lan et al. [45] montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée. Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ [41]. Alexandre et al. [46] ont développé une méthode appelée « polymerization-filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une suppression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

#### **IV.5.2. L'intercalation en solution**

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [39], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène [47-50] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

### **IV.5.3. La préparation en phase fondue**

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de Vaia et al. [51,52] est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

### **IV.6. Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites**

Diverses techniques permettent d'étudier la morphologie d'un nanocomposite. Les deux principales, et les plus largement utilisées, sont la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). D'autres techniques permettent également de caractériser les nanocomposites : la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) et la rhéologie.

#### **IV.6.1. La diffraction des rayons X (DRX) [53,54]**

Une méthode permettant de vérifier que les macromolécules d'un polymère se sont bien intercalées entre les feuillets est de calculer la distance inter-feuillets de l'argile pure, puis cette même distance quand l'argile est incorporée au polymère. Cela est possible grâce à la diffraction des rayons X, qui permet d'examiner la morphologie du nanocomposite. Prenons le cas d'un mélange polyuréthane/Montmorillonite.

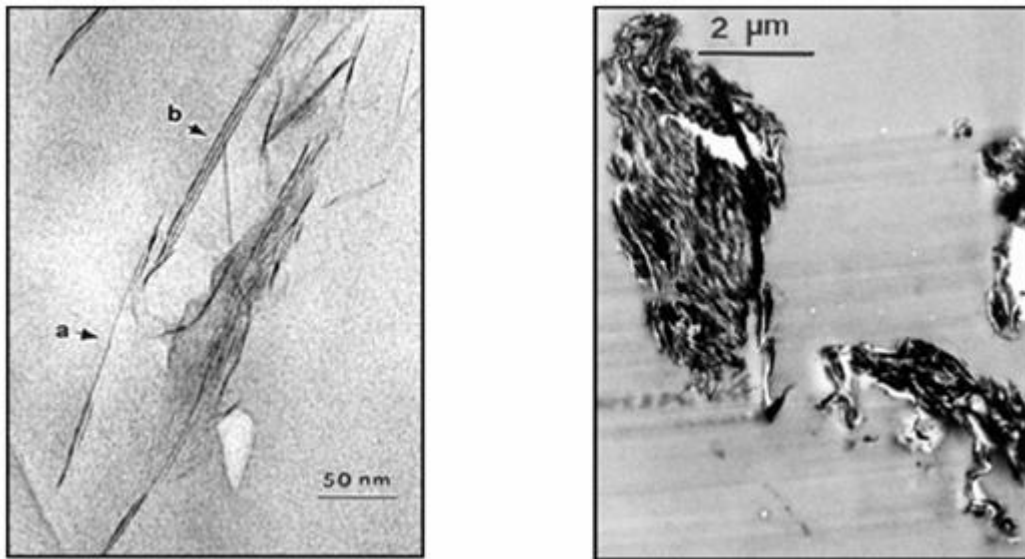
La Montmorillonite (MMT) utilisée dans cette étude a un pic de diffraction caractéristique à  $2\theta = 4,58^\circ$ . Selon l'équation de Bragg :  $X = 2d \sin\theta$

où X est la longueur d'onde du rayon X utilisée lors des mesures de valeur de  $\theta$ , la distance inter-feuillets d de cette Montmorillonite est de 1,9 nm. Cependant, le pic caractéristique de la Montmorillonite dans le nanocomposite polyuréthane/MMT descend à un angle de  $2\theta = 1,95^\circ$ , ce qui implique que les couches sont désormais espacées de 4,5 nm. Ces résultats montrent bien que les molécules de polyuréthane s'intercalent entre les couches constituant la Montmorillonite. Lorsque le pic caractéristique de la charge disparaît du spectre du nanocomposite, cela est

généralement interprété comme une exfoliation de la charge dans la matrice polymère, mais la disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X.

#### IV.6.2. Microscopie électronique à transmission (MET) [53,54]

Cette technique permet de vérifier la bonne dispersion des charges. Le polymère chargé est découpé en section ultra fine. Ces échantillons découpés sont ensuite analysés à l'aide d'un microscope électronique à transmission. La Figure 10 montre la coexistence de feuillets exfoliés et intercalés, alors que la Figure 11 montre une agglomération de feuillets.



**Figure 10:** Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite intercalé/exfolié d'un PS : (a) feuillet exfolié (b) feuillets intercalés **Figure 11 :** Image MET à faible grossissement d'un microcomposite

Tous les travaux récents portant sur la synthèse de nanocomposites utilisent la DRX et le MET afin de caractériser ceux-ci. Le MET est une excellente méthode qualitative et de caractérisation des nanocomposites dont beaucoup ont une morphologie mixte (intercalée et exfoliée). La DRX est utile pour mesurer la distance  $d$  entre les feuillets dans les composites conventionnels ou intercalés, mais cette technique n'est pas suffisante dans le cas de matériaux exfoliés : aucun pic n'est observé. Cette absence de pic peut être mal interprétée. De nombreux facteurs influencent les résultats de la DRX comme la concentration ou l'orientation de l'argile. Un échantillon où l'argile est fortement désordonnée ne produit pas de pic lors de l'analyse en DRX. On pourrait donc conclure à une structure exfoliée alors que l'absence de pic vient de la désorganisation de l'argile. Si la DRX ne présente aucun pic, cela ne prouve pas ou ne contredit pas l'existence d'une

quelconque exfoliation. Il est donc nécessaire d'utiliser la DRX en complément du MET pour caractériser un nanocomposite

### **Cas du microcomposite :**

Dans ce type de composite, soit la distance inter-feuillets  $d$  de l'argile reste la même au sein du polymère (on retrouve le pic caractéristique de l'argile lors des mesures DRX du polymère chargé) et donc aucune chaîne de polymère ne s'est intercalée entre les feuillets, soit aucun pic n'est observé si l'argile est désordonnée. On pourrait donc conclure à l'exfoliation de l'argile. C'est le MET qui démontrera l'agrégation de l'argile : l'échantillon analysé n'est donc pas un nanocomposite mais un microcomposite.

### **Nanocomposite intercalé/exfolié :**

La majorité des nanocomposites étudiés ont une structure hybride intercalée/exfoliée. Les mesures de DRX permettraient uniquement de conclure que l'échantillon est un nanocomposite intercalé car on observerait une augmentation de l'espace inter-feuillets  $d$ . C'est le MET qui montrera la présence de feuillets intercalés mais aussi de couches exfoliées.

### **Nanocomposite exfolié :**

Le MET permet de voir que beaucoup de couches d'argiles sont isolées à travers le polymère. Le polymère pénètre dans l'espace inter-feuillets et les sépare de telle sorte qu'aucun signal ne peut être observé en DRX.

### **IV.6.3. RMN à l'état solide [55,56]**

La RMN à l'état solide va permettre d'obtenir une information quantitative de la dispersion de l'argile, contrairement au MET qui ne donne qu'une information qualitative. La DRX donne une information sur la distance inter-feuillets. La méthode RMN permet d'obtenir des informations quantitatives concernant le degré de dispersion des feuillets de silicate au sein de la matrice polymère. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation longitudinale du proton,  $T_{1H}$ . Deux effets vont influencer ce temps de relaxation : le caractère paramagnétique de la Montmorillonite (dû à la présence de fer III dans les couches d'aluminosilicate) qui réduit  $T_{1H}$  du proton le plus proche, et la diffusion de spin qui assure une propagation de cette augmentation locale de relaxation à d'autres protons plus distants. Cette méthode a été utilisée, entre autres, pour caractériser la dispersion des mélanges polystyrène/MMT [57].

#### **IV.6.4. La rhéologie**

Les propriétés rhéologiques de divers nanocomposites ont été étudiées en mode statique ou dynamique [58-60]. Ces méthodes permettent d'étudier la relaxation des chaînes de polymère lors de la formation du nanocomposite, ce qui permet de déduire de manière indirecte la morphologie du nanocomposite.

#### **IV.7. Propriétés des nanocomposites**

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

##### **IV.7.1. Propriétés thermiques**

###### **a) La stabilité thermique :**

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [61,62].

###### **b) Propriétés de retard au feu :**

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment [62]. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [63].

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (HC), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu [64].

#### **IV.7.2. Propriétés barrières :**

Le facteur de forme élevé de la montmorillonite finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si les particules de charge plaquettaire sont exfoliées dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée. Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence [61].

#### **IV.7.3. Les propriétés mécaniques**

L'ajout de l'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur important permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillelet/polymère beaucoup plus faible que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide [65-67] va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions particules d'argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide.

## Références:

- [1] M. N Bureau, E. DiFrancesco, J. Denault, and J. I. Dickson, «Mechanical behavior of injection molded PS/PE blends : fracture toughness vs. Fatigue crack propagation». Polymer engineering science, Vol. 39, n°6, 1999, P. 1119-1129
- [2] Elbaz Mikhaël. Master nanotechnologie, « Les nanocomposites à matrice organique ». France,2005, P3
- [3] Julien Ville, Jacques Huitric, Pascal Médéric, Michel Moan, Thierry Aubry, « Relationships between structural, morphological and rheological properties of Polyethylene/Polyamide/clay ternary blends : effect of organoclay fraction »,5 annual Nanofun-Poly Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Paris, 15-17 avril 2009
- [4] Ajji et Utracki, « Introduction to polymer blends, chapter 2 », Polymer blends handbook .Vol. 1, 2002, P. 12
- [5] Sandrine Hoppe, Guo Hua Hu, Christian Fonteix, Fernand Pla, « Elaboration de matériaux polyamides à inclusions élastomériques ». Centre National de la Recherche Scientifique, France, 2007
- [6] Frédéric Prochazka, Delphine Barbier, Mickaël Castro, « Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles ». Author manuscript, published in Rhéologie et procédés de transformation, 2005, P.1-24
- [7] Christophe Serra, Guy Schlatter, Michel Bouquey, René et Jean Terrisse, « Suivi en ligne du développement de la morphologie de mélanges réactifs de polymères au sein d'une extrudeuse par diffusion de la lumière ». Chimie polymères et matériaux, 2002
- [8] L. a. Utracki. S. Bruce Brown, «Reactive compatibilization of polymer blends, chapter 5». Polymer blends handbook, Vol. 1, 2002, P. 339-405
- [9] M. Carrega, « Les polymères de la molécule à l'objet ». EDP Sciences, France, 1999, P. 233.
- [10] Frédéric Fraïsse, « Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment ». Déchets- revue francophone d'écologie industrielle. Cahier du numéro 44, 2006, P. 6-9
- [11] Kwang Ung Kim, « polystyrene/polyethylene blends containing block copolymers. III. Morphology. Polymer society of Korea. Vol. 13, n°3, 1989, P. 229-237
- [12] Tasmin Kossentini Kallel, « étude de mélange PE/PS contribution au recyclage ». Thèse INSA de Lyon. 2003, 2003, P.14-28

- [13] S. Datta and D. J. Lohse, «Polymeric Compatibilizers ». Uses and Benefits in Polymer Blends. New York, 1996, P. 531-586
- [14] Xanthos M. et Dagli S, « compatibilization of polymer blends by reactive processing ». polymer engineering and science. Vol. 31, n°13, 1991, P. 929-935
- [15] Saleem M. et Baker W, « In situ réactive compatibilization in polymer blends : Effects of fonctionnal group concentration » . Journal Applied Polymer Science, Vol. 39, 1990, P. 655-678
- [16] Nadège Thallinger,« matériaux a base de nanoparticules et leurs applications dans le domaine de l'emballage industriel et domestique », Fiche technique emballage CNRT, 2004. P.14
- [17] Boumerdassi K. Serier A. Timhadjelt L., « Biodegradables composites: preparation and characterization », journal of nanostructured polymers and nanocomposites (JNPN), Vol. 5, issu 2, 2009, P. 30-36.
- [18] L. A. Utracki., « Thermodynamics of polymer blends». Chapter 2, Polymer Blends Handbook, Vol. 1, 2002, P. 123-194
- [19] Coleman M., Graf J. F., and Painter P. et al., « Specific interactions and the miscibility of polymer blends». Technomic, 1991, P. 20.
- [20] Michel Fontanille, Yves Gnanou, « Structure moléculaire et morphologie des polymères ». Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites. A3 042, 1994, P. 1-27.
- [21] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent, « La Mise en forme des matières plastiques », 3ème édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1996.
- [22] Eslinger E., Peaver D., « Clay minerals for petroleum geologist and engineers», SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, 1988
- [23] Weaver C. E., « Clay muds and shales, Developments in sedimentology » N°44, 1989
- [24] N. Thallinger, « Matériaux à base de nanoparticules et leurs applications dans le domaine de l'emballage industriel et domestique », Fiche Technique Emballage, Centre National de Recherche Technologique, Emballage et Conditionnement, 2004
- [25] Bergaya Faïza., Theng B.K.G., Lagaly G., « Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science», Chapter 1, 2006, P. 5-38
- [26] Karfa Taraor, Phillipe Branchart, Jean-Paul Jernot, Moussa Gomina, «Caractérisation physicochimiques et mécaniques de matériaux céramique obtenus à partir d'une argile Kaolinitrique du Burkina Faso ». Compte rendu chimie, Vol. 10, 2007, P. 511-517



- [27] R.K. Gupta and S.N. Bhattacharya, «Polymer-clay Nanocomposites: Current Status and Challenges». Indian chemical engineer copyright. Vol. 50, No. 3, 2008, P. 242-267
- [28] Francois Biggore, Daniel Tessia, George Pédro, « Significance of CEC and surface area of soils. How clay and organic matter contribute to water retention properties », compte rendus de l'académie des sciences, Vol. 330, 2000, P. 245-250
- [29] Sabine Petit , Alain Decarreau, Dominique Righi, « The use of glass slide clay-deposit for IR spectroscopy», Comptes Rendus Geoscience, Vol. 335, Issue 9, 2003, P. 737-741
- [30] Muzahim Al-Mukhtar , Jean-Claude Touray, Faïza Bergaya, « Synthetic clay for the study of swelling behaviour of clayey soils: Na-laponite», Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, Vol. 329, Issue 4, 1999, P. 239-242
- [31] Sheldon R. P., Composite Polymeric Materials, Applied Science Publisher, London, 1982.
- [32] Alexandre M., DUBOIS P., Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new clas of materials, Mater. Sci. Eng; 2000; Vol. 28, pp. 1-63.
- [33] Ray S. S., Okamoto M., Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci; 2003; Vol. 28, pp. 1517-1538.
- [34] Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q., Paul D. R., Clay – Based polymer Nanocomposites: research and commercial development, J. Nanosci. Nanotech, 5: 1574-1592 (2005)
- [35] M. Ragouilliaux Alexandre, « Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile . Applications aux boues de forage pétrolier » Thèse de doctorat, paris, 2008, P. 35
- [36] Lertwimolnun, W., B. Vergnes., Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, Polymer Engineering & Science, 46, 314-323, (2006)
- [37] Usuki, A., M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. J. Mater. Res., 1993, 8 (5): p. 1179-1184.
- [38] Kawasumi, M., The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42: p. 8 19-824.
- [39] Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965, 3 (7): p. 2665- 2672.
- [40] Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965, 3 (7): p. 2653-2664.

- [41] Sinha Ray, S. et M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28 (11): p. 1539-1641.
- [42] Okamoto, M., S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, et H. Tateyama, Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, 2000, 41 (10): p. 3887-3890.
- [43] Weimer, M.C., H. Chen, E.P. Giannelis, et D.Y. Sogah, Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator. *Journal of American Chemical Society*, 1999, 121 (7): p. 1615-1616.
- [44] Kornmann, X., H. Lindberg, et L.A. Berglund, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 2001, 42 (4): p. 1303-1310.
- [45] Lan, T., P.D. Kaviratna, et T.J. Pinnavaia, Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1995, 7 (11): p. 2144-2150.
- [46] Alexandre, M., P. Dubois, T. Sun, J.M. Garces, et R. Jerome, Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 2002, 43 (8): p. 2123-2132.
- [47] Aranda, P. et E. Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide) -Silicate Intercalation Materials. *Chemistry of Materials*, 1992, 4 (6): p. 1395-1403.
- [48] Wu, J. et M.M. Lerner, Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Chemistry of Materials*, 1993, 5 (6): p. 835.
- [49] Hyun, Y.H., S.T. Lim, H.J. Choi, et M.S. Jhon, Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules*, 2001, 34 (23): p. 8084-8093.
- [50] Choi, H.J., S.G. Kim, Y.H. Hyun, et M.S. Jhon, Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposites. *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22 (5): p. 320-325.
- [51] Vaia, R.A., H. Ishii, et E.P. Giannelis, Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1993, 5 (12): p.1694-1696.
- [52] Vaia, R.A., K.D. Jandt, E.J. Kramer, et E.P. Giannelis, Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*, 1995, 28 (24): p. 8080-8085.
- [53] Slark A.T., *Polymer*, 38, 2407-2414, 1997.
- [54] Slark A.T., Fox J.E., *Polymer*, 38, 2989-2995, 1997.

- [55] Slark A.T., Polymer, 40, 1935-1941, 1999.
- [56] Slark A.T., Hadgett, P.M., Polymer, 40, 4001-4011, 1999.
- [57] Van Krevelen, D.W., Hoftyzer, P. J., Properties of Polymers, Elsevier Sci. Publishing. Company, New York, 129, 1976.
- [58] Fedors R. F., Polymer Engineering Science, 14, 147-154, 1974.
- [59] Y., Huda S., Journal of Applied Polymer Science, 90, 3285-3290, 2003.
- [60] Lunt J., Bone J., AATCC Review, 1, 20-23, 2001.
- [61] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, «Nanocomposite Science and Technology», Copyright, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim. 2003, P.1-69
- [62] F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Nazare, R. Hull, A. Castrovinci, G. Camino, M. Hagen, M. Delichatsios, « Développement et caractérisation de nanocomposite PA6/argile en vue de l'amélioration des propriétés feu du PA6 ». 34<sup>ème</sup> Journées d'Études des Polymères, France, 2006
- [63] M. Diagne, M. Guèye, L. Vidal, A. Tdjani, « Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene - graft - maleic anhydride/clay». Polymer degradation and stability 89, 2005, P. 418-426
- [64] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, « Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy». Progress in Polymer Science 35, 2010, P. 902–958
- [65] Hao Zou, Qin Zhang, Hong Tan, Ke Wang, Rongni Du, Qiang Fu, «Clay locked phase morphology in the PPS/PA66/clay blends during compounding in an internal mixer». Polymer journal,47,2006, P 6–11
- [66] Kusmono, Z.A. Mohd Ishak , W.S. Chow , T. Takeichi, Rochmadi, «Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites». Polymer Journal 44, 2008, P. 1023–1039
- [67] F. Rault, C. Campagne, M. Rochery, E. Devaux, « Mise en œuvre et propriétés de nanocomposites Polypropylène/Polyamide6/Argile modifiée pour l'obtention de fils et surfaces textiles à hautes performances ». 34<sup>ème</sup> Journées d'Études des Polymères, France, 24 – 29 Septembre 2006.