

I.1 Les phyllosilicates

I.1.1 Généralités

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [1].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

I.1.2 Structure des argiles:

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [2]. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [2-4]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [4].

Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. Voir *figures I.1.-a et I.1.-b*.

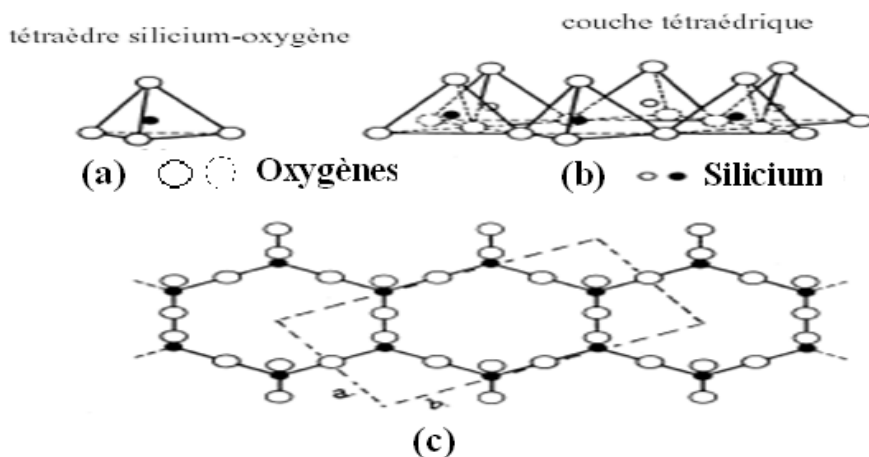


Figure I.1-a : Eléments structuraux (a, b, c): les tétraèdres.

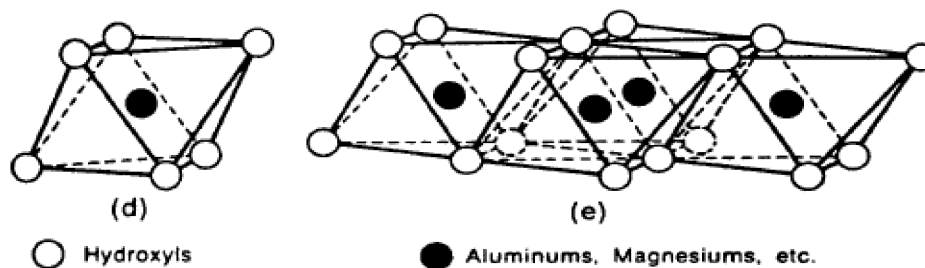


Figure I.1-b: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport **2:1** ou **1:1**. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [5]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.2.

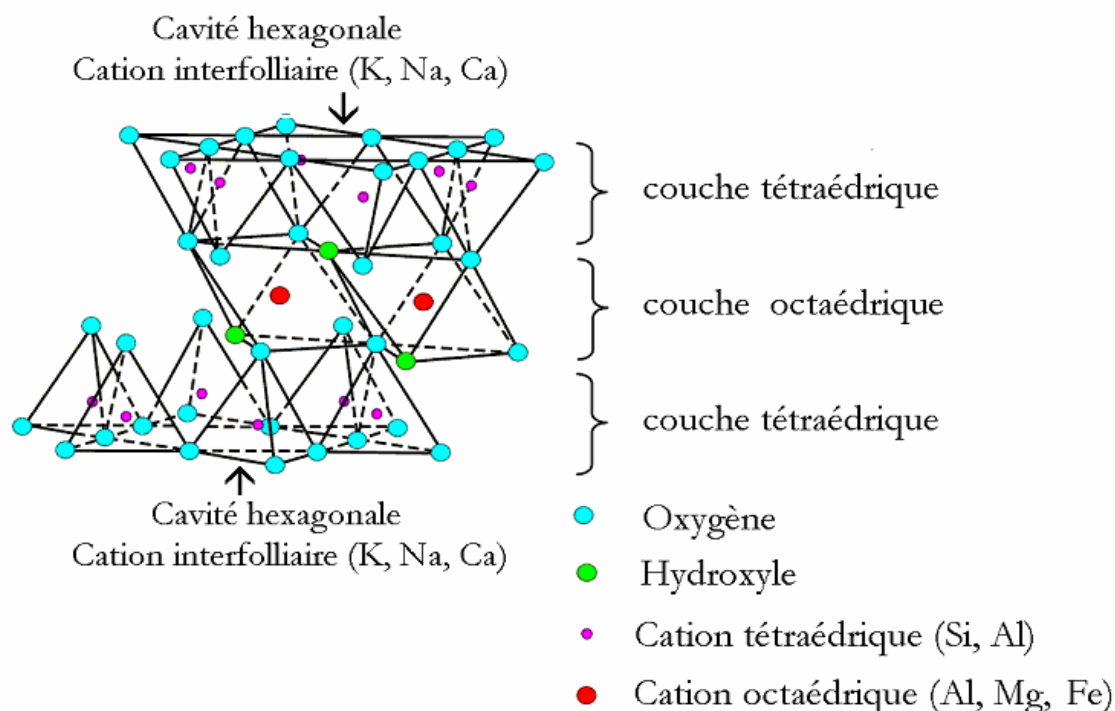


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 [4]

La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .

La couche octaédrique: est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions d' Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

Cet enchaînement est caractérisé par:

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités

octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents (Mg^{2+}), la structure s'appelle trioctaédrique[6] .

I.1.3 Classifications des argiles:

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire d_{001} .

- ❖ **Minéraux à 7 Å :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O** ou de type **1:1**.
- ❖ **Minéraux à 10 Å :** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O:T** ou de type **2:1**.
- ❖ **Minéraux à 14 Å :** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets **T:O:T** et de couches octaédriques interfoliaires.
- ❖ **Minéraux interstratifiés:** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus[6].

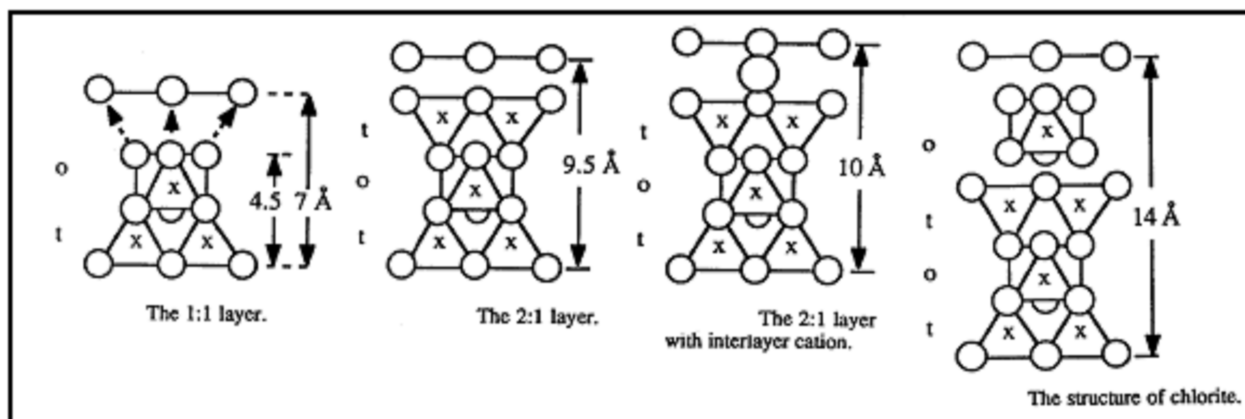


Figure 1.3: Les familles argileuses

I.1.4 Applications des matières argileuses:

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile: des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle-même; c'est le phénomène d'échange des cations[7].

Les argiles servent aussi à diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage. Le pesticide, doit atteindre sa cible sans être décomposé par l'argile pendant les étapes suivantes : production, transport, stockage et application.

Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite et la palygorskite sont utilisées dans l'industrie pour leur propriété d'absorption et d'adsorption:

- absorption des huiles et graisses (sols des garages, d'usines, ...), dégraissage;
- décoloration des huiles et usage comme liant pour les aliments du bétail;
- usages pharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,...);
- boues de forage en milieu salin, engrais en suspensions.

I.2 Montmorillonite

La montmorillonite présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre AlO_6 (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres SiO_4 (les couches tétraédriques).

Les particules de la montmorillonite possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0,1 μm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïde.

Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d_{001} , régie par les forces de Van der Waals.

Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante (700 m^2/g).

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} Al^{3+} , Fe^{3+}) et/ou octaédrique (Al^{3+} Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) logés dans l'espace interfoliaire [4,8,9]. Ces substitutions permettent d'obtenir différentes argiles smectites, parmi lesquelles la montmorillonite[10].

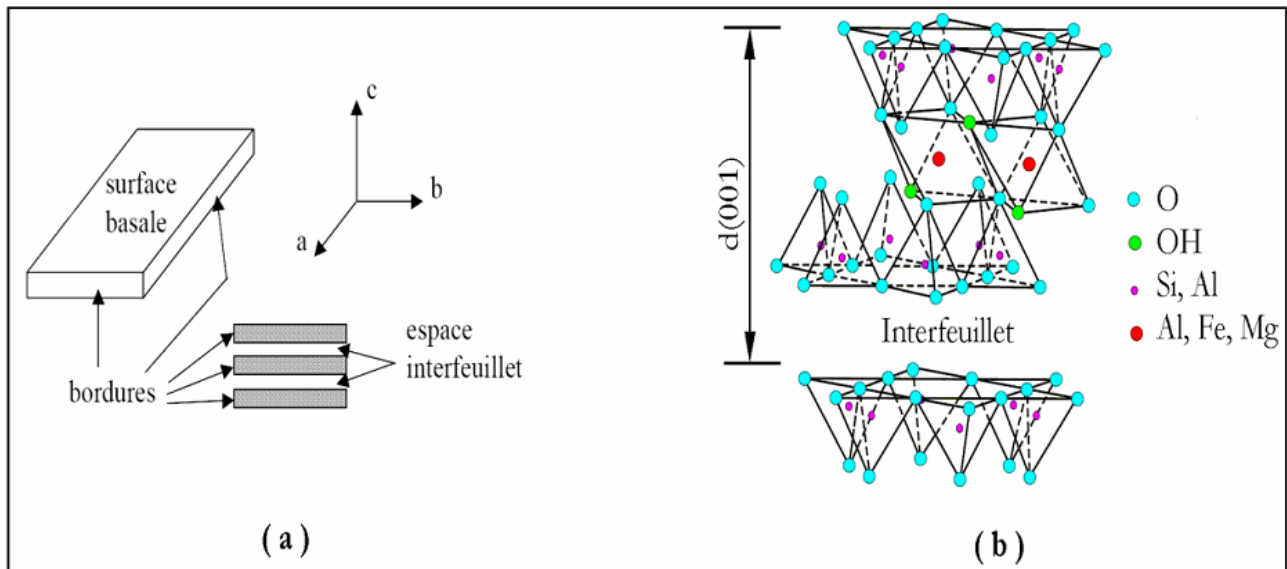
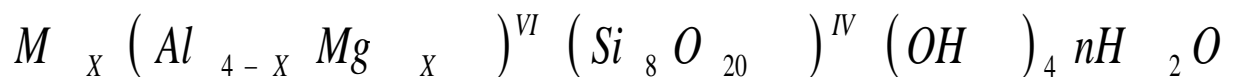


Figure I.4: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

I.2.1 Structure et microstructure de la Montmorillonite :

a) Structure de la Montmorillonite[11]:

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est:



M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique,

IV : désigne la couche tétraédrique,

x : désigne la charge du feuillet,

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$a=5,17 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b=8,94 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c= \text{variable}; \quad \beta = 99^\circ 54' \pm 30'$$

L'étude de la structure de la Montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [12], Hendricks [13] et Marshel [9].

b) Microstructure de la Montmorillonite:

Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation: le feuillet, la particule primaire et l'agrégat qui sont présentés dans la figure I.5.

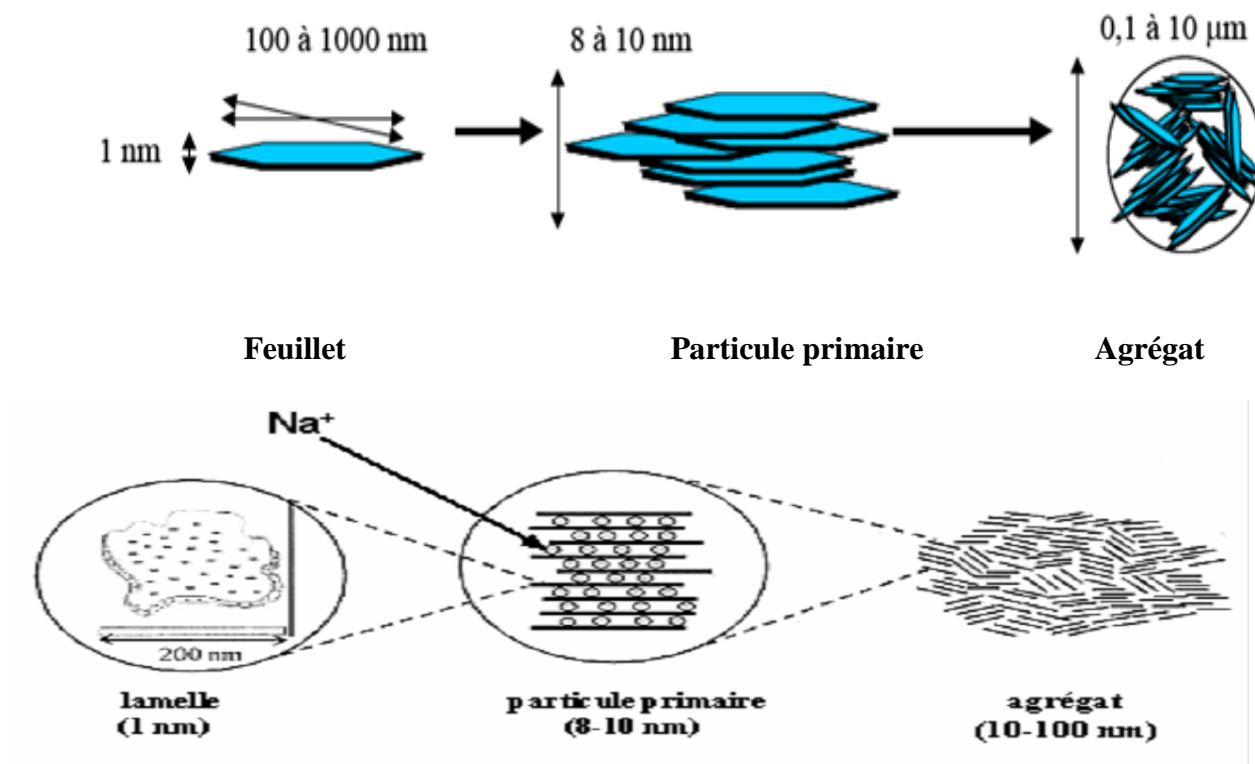


Figure I.5: Structure multi-échelle de la montmorillonite [10].

a) Le feuillet 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 environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

b) La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés et maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait 8 à 19 nm d'épaisseur. L'arrangement global des feuillets au sein d'une particule primaire est turbostatique, car ils présentent un désordre dans le plan (x,y) tout en restant perpendiculaires à la direction z.

c) L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il a une taille qui varie de 0,1 à 1 μm [6].

En plus de leur propriété de gonflement par absorption d'eau, les montmorillonites développent une surface spécifique élevée ($800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile [10], la compatibilité entre le polymère et l'argile étant un facteur crucial pour obtenir des nanocomposites bien dispersés [14].

I.2.2 Caractéristiques physiques des montmorillonites

I.2.2.1 Capacité d'échange cationique (CEC) :

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC). On appelle capacité d'échange d'une argile, la quantité de cations que peut retenir sur son complexe absorbant à un pH donné. Ces cations sont les suivants : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , H^+ . Il existe également une capacité d'échange anionique.

Cette capacité est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile Séche(calcinée) (méq/100g ou encore, autrefois méq/100 g) ou en centi-moles.

I.2.2.2 Surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [15].

I.2.2.3 Gonflement : Interactions montmorillonite- eau

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue.

Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å.

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite [16].

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement interfoliaire,
- Le gonflement interparticulaire.

I.3 Polymères

I.3.1 Définition

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à : leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ; leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ; leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques[17].

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne.

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères[17].

I.3.2 Fonctionnalité de polymères

La fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire son nombre de sites réactifs, est une caractéristique très importante. Une molécule de monomère contient au moins un groupe fonctionnel. Chaque groupe contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomères possède une fonctionnalité moyenne inférieure à deux, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des polymères formés d'un nombre relativement peu élevé de molécules composantes (oligomères). Une fonctionnalité égale à deux permet la synthèse de polymères linéaires. Ils sont appelés polymères thermoplastiques, car ils ont la particularité de fondre et de se solubiliser dans les solvants organiques.

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à deux, entraîne la formation de réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère thermoplastique. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à deux, génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles. Les élastomères et les résines thermodurcissables appartiennent à cette famille de polymères réticulés[18].

I.3.3 Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants

organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

La structure des réseaux de polymères réels n'est jamais parfaite. Une des principales raisons est que la réticulation des chaînes peut introduire et/ou de fixer des imperfections structurales (extrémité de chaînes pendantes, boucles ou enchevêtrements) dans la structure du réseau. Le type et le degré d'imperfection dépendent notamment de la façon dont le réseau a été formé.

La formation d'un réseau peut en effet être réalisée de plusieurs manières :

❖ Polymérisation réticulante [19-22] (copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère monofonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique.

❖ Réticulation de chaînes de polymères linéaires [23-25].

Cette seconde technique peut consister à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide d'un agent de réticulation (par exemple le soufre pour la vulcanisation) ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédant des extrémités réactives.

I.3.4 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment

- ❖ Selon leurs usages technologiques :
 - Les élastomères.
 - Les polymères thermoplastiques.
 - Les polymères thermodurcissables.
- ❖ Selon la structure :
 - Polymères linéaires.
 - Polymères ramifiés.
 - Polymères réticulés.
- ❖ Selon le plan chimique :
 - Produits de polyaddition. Produits de polycondensation.
- ❖ Selon leur origine :
 - Polymères naturels.
 - Polymères synthétiques.

I.3.5 Applications des polymères

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications.

Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture. A des fins industrielles, certains polymères sont modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs[26].

Les plastiques allégés et les mousses, qui peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux. Par ailleurs, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt, notamment dans le secteur de l'électronique.

La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescent, de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonction et les diodes Shottky[26].

I.4 Nanocomposites

I.4.1 Introduction

Les premiers nanocomposites ont été étudiés au milieu du siècle dernier. Cependant, ce n'est que depuis une dizaine d'années et des recherches réalisées par la société Toyota sur des matériaux associant une matrice polymère à des charges d'argile ou de silice de dimensions nano métriques, que ces matériaux suscitent un grand intérêt chez les industriels.

A l'engouement lié à une structure particulière, associant une matrice et une charge à la même échelle submicronique, a succédé l'intérêt pour les caractéristiques physiques surprenantes qui en découlent : propriétés thermomécaniques (rigidité, résistance et température de fléchissement sous charge aussi élevées que celles des composites traditionnels) mais aussi propriétés de transparence, de « retardateur de feu » et de « barrière » au gaz.

Des films d'emballage transparents à la câblerie ou encore aux pièces techniques pour automobiles, les domaines d'application de ces nouveaux matériaux pourraient ainsi être très variés et la maîtrise de leur élaboration constituer, selon beaucoup de spécialistes, le prochain développement important dans le domaine des matières plastiques [27].

I.4.2 Définition

Le terme nanocomposite décrit un matériau présentant une phase comportant des charges de taille nanométrique dispersées dans une matrice qui peut être métallique, céramique ou polymère

Le facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre de la charge) est utilisé comme paramètre pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Ces différents nanocomposites, composés de matrices organiques thermoplastiques ou thermodurcissables, peuvent être répartis suivant la nature des nanocharges utilisées.

Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à charges lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques [6]...

Les principales caractéristiques (avantages et inconvénients) attribuables aux nanocomposites à matrice polymère sont présentées dans le (*tableau I*).

Inconvénients	Avantages
<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de la viscosité limitant sa mise en œuvre. - Difficultés de dispersion. - Problèmes optiques. - Sédimentation. - Impact(s) potentiel(s) sur la santé. - Coloration. 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité, ténacité). - Barrière aux gaz. - Additif retardateur de flammes synergique. - Stabilité dimensionnelle. - Expansion thermique. - Conductivité thermique. - Résistance thermique. - Renforcement.

Tableau I : Table des caractéristiques des nanoparticules sur les polymères[28].

L'effet des nanoparticules sur la santé est encore pour l'instant en cours d'investigation, comme en témoigne le nombre croissant d'articles dédiés à ce sujet [29].

I.4.3 Constituants des nanocomposites:

a) Matrices

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères:

- ❖ Les thermoplastiques (Polypropylène , Polychlorure de vinyle Poly(méthacrylate de méthyle).
- ❖ Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...).
- ❖ Les élastomères.

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large[30].

b) Renforts

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement:

- ❖ La silice.
- ❖ Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile).
- ❖ Les microfibrilles et whiskers de cellulose.
- ❖ Les nanoparticules de carbone (fibres , tubes, lamelles...)[30].

I.4.4 Mise en œuvre des nanocomposites

I.4.4.1 Modes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile:

Les propriétés des nanocomposites dépendront du procédé de mise en œuvre utilisé. Plusieurs stratégies d'élaboration de ces matériaux peuvent être utilisées, les trois modes de mise en œuvre les plus communes sont : la polymérisation in situ, la voie solvant et la voie mélange miscible.

a) Par voie polymérisation in situ

Le processus de polymérisation in situ (figure I.6) a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de nanocomposites à matrice polyamide6 [31,32]. Cette voie est employée dans la synthèse des nanocomposites thermoplastique ou thermodurcissable puisque elle ne nécessite pas de solvant.

Pour une matrice polystyrène, Plusieurs chercheurs ont travaillé sur la polymérisation in situ du nanocomposite polystyrène/ montmorillonite après fonctionnalisation de cette dernière ou polystyrène/ kaolin [33]. La polymérisation est amorcée par voie radicalaire. Durant la réaction, la haute énergie de surface des argiles attire les molécules du monomère, qui diffusent entre les feuillets de l'argile. A l'approche d'un équilibre, la diffusion s'arrête et l'argile est alors gonflée. Quand l'initiateur est ajouté, la polymérisation commence, l'équilibre thermodynamique est rompu et ainsi de plus en plus de macromolécules sont attirées entre les feuillets et éventuellement peuvent séparer les feuillets d'argile.

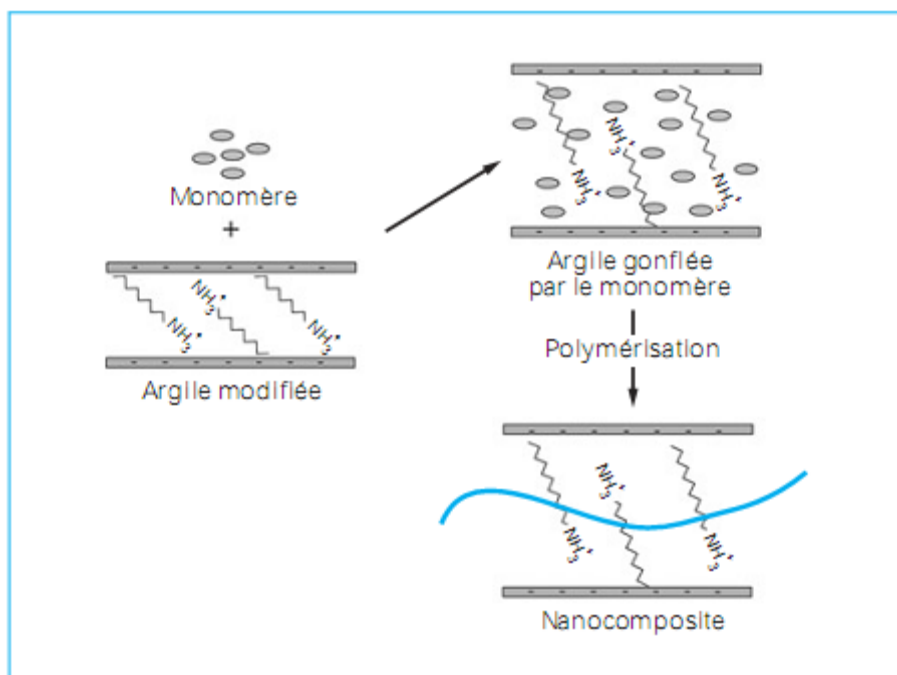


Figure I.6: Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [34]

b) Par voie solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption [35]. Elle consiste à mettre en solution l'argile et le polymère dans un solvant organique commun susceptible de solubiliser le polymère. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Le nanocomposite est obtenu par évaporation du solvant. La plus importante étape de cette technique est celle du choix du solvant qui doit être à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère, et ce pour une meilleure compatibilité entre les trois composants (polymère, solvant, nanocharges). Or, cette condition n'est pas toujours satisfaite. Un autre inconvénient de cette voie consiste à la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant dont les quantités peuvent aussi être très importantes[36].

Différents polymères nanocomposites ont été obtenus par la voie solvant(*figure I.7*) tels que, ceux à base de résine époxy, de polyimide, de polyéthylène et de poly(méthacrylate de méthyle) [36].

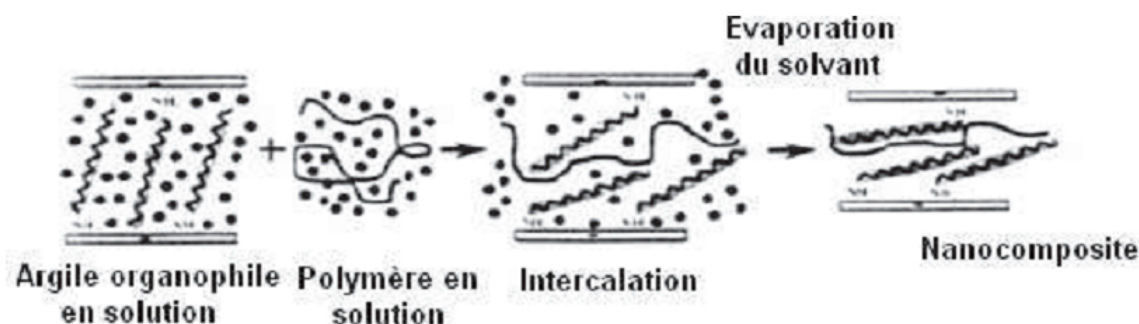


Figure I.7: Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant. [36]

c) Intercalation en fondu

Ce type de mise en œuvre revêt un intérêt particulier au niveau industriel. En pratique, l'intercalation à l'état fondu(*figure I.8*) a été mise en œuvre pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polystyrène[37] ou le polyéthylène[38].

En effet, il permet de ne pas modifier les procédés de synthèse des polymères. Les charges sont mélangées mécaniquement au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. Cette technique ne nécessite pas de solvants. La dispersion est assurée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats, et par la diffusion des macromolécules à l'état fondu. Toutefois, le recours à cette méthode nécessite une bonne affinité polymère/charge ou un traitement préalable de la surface de la nanoparticule.

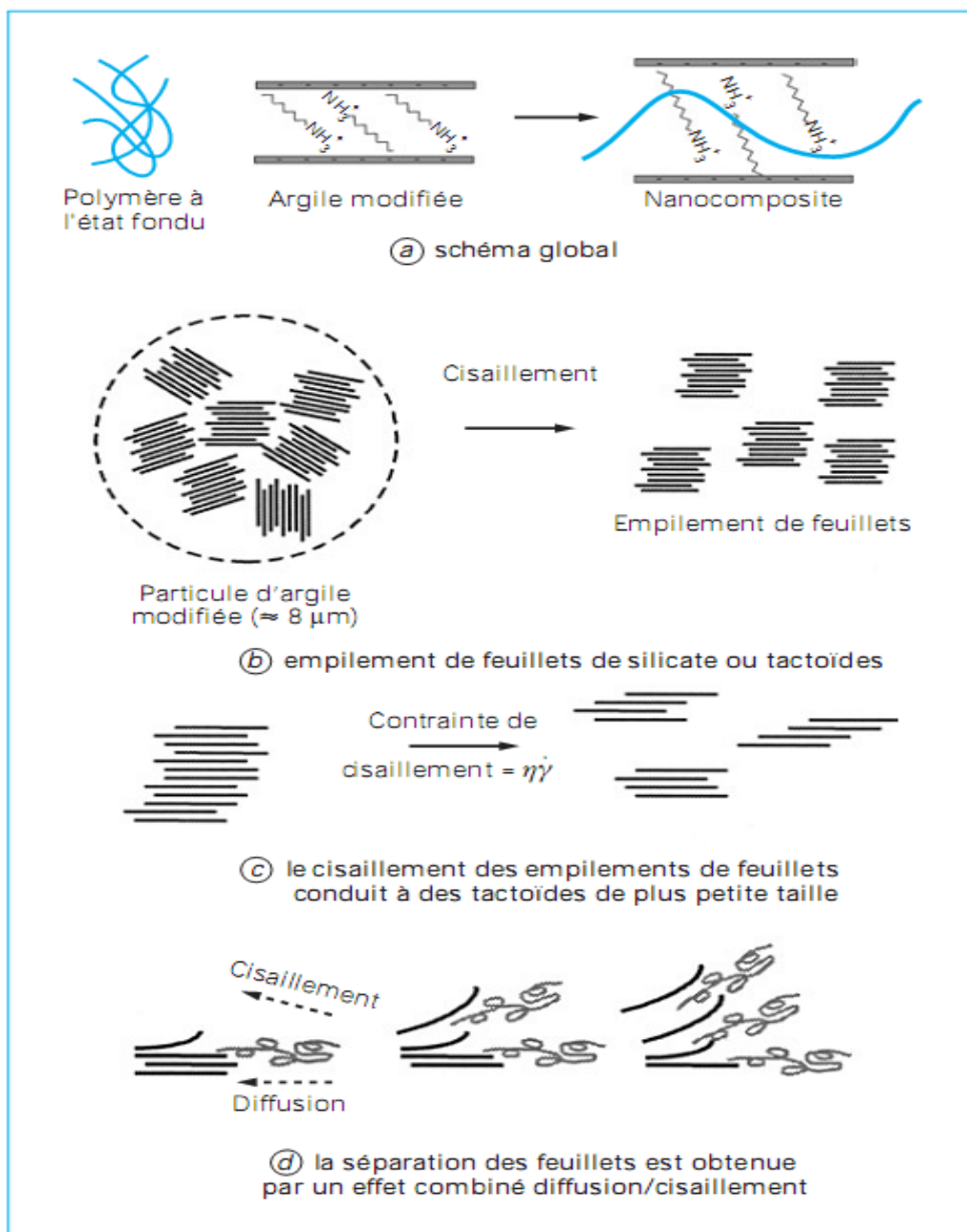


Figure 1.8: Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu[34].

I.4.4.2 Morphologies des nanocomposites polymères à renfort argileux

L'introduction de charge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologies [39]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration du nanocomposite [40] et à la nature des interactions physico-chimiques (nature de la matrice et de la charge, du traitement de fonctionnalisation ou de modification organique) [41]. En fonction de tous ces paramètres, trois types d'organisation peuvent être rencontrés dans la littérature :

a) **Microcomposite traditionnel**: la morphologie correspond à une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (*figure 1.9.a*), le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets.

b) **Nanocomposite intercalé**: dans ce système la matrice polymère pénètre à l'intérieure des galeries (*figure 1.9.b*). L'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets.

c) **Nanocomposite exfolié**: lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (*figure 1.9.c*). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère; la quasi-totalité de l'interface est concernée.

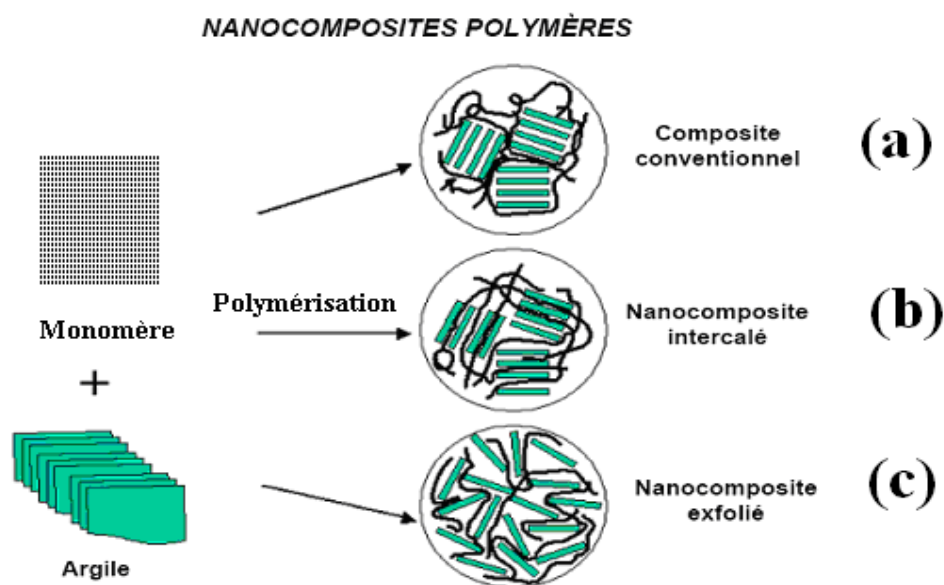


Figure 1.9: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile obtenus par polymérisation *in situ* [42].

Cependant il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite, ces morphologies peuvent coexister au sein d'une même matrice [43].

I.4.5 Propriétés des nanocomposites polymères à renfort argileux

I.4.5.1 Propriétés thermiques

Dans la majorité des cas, la mise en oeuvre des matériaux polymères nécessite d'utiliser des températures supérieures à 180°C, les principales améliorations recherchées par l'incorporation des argiles à des polymères sont donc la stabilité thermique et la tenue au feu.

a) **Stabilité thermique** : l'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein en 1965 (système PMMA / Montmorillonite) [44], il a été montré que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. Burnside et Giannelis [45] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé. L'analyse thermogravimétrique (figure I.10) a montré, une température de décomposition de 140°C plus élevée pour le nanocomposite que pour le PDMS pur, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

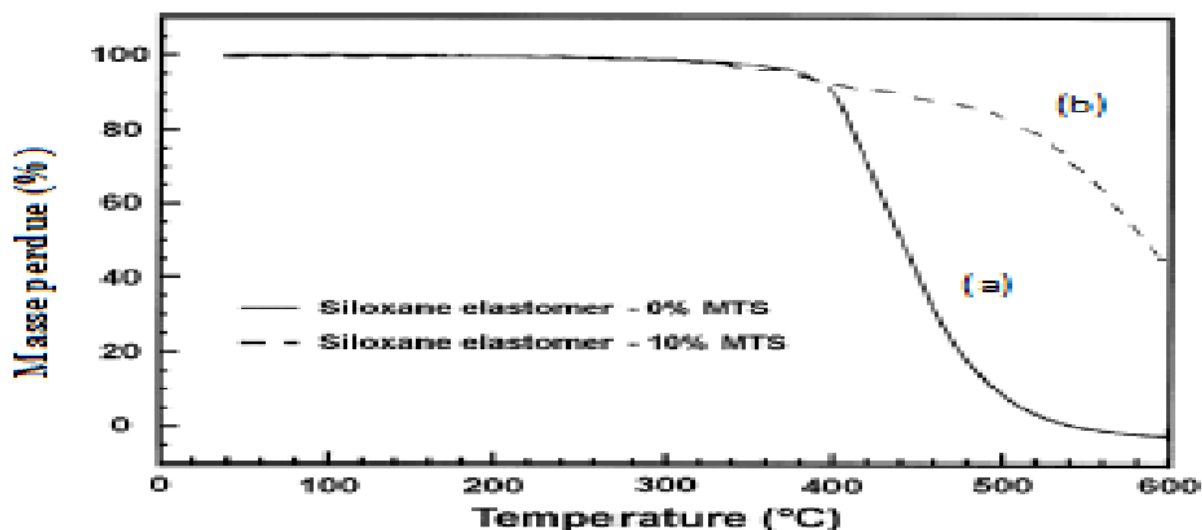


Figure I.10: Analyse thermogravimétrique du (a) PDMS et (b) PDMS nanocomposite [45]

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 et dans le transport [46.47]. Il a été prouvé que les matrices polymères à renfort argileux présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu par rapport aux autres renforts.

I.4.5.2 Propriétés barrières Depuis les travaux du groupe de recherche de Toyota, la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz a été mise en oeuvre[48]. Le facteur de forme élevé des argiles est responsable de cette réduction d'un- perméabilité, en relation avec la tortuosité du chemin de diffusion (*figure I.11*). La perméabilité au dioxyde de carbone a été mesurée dans le cas de polyimides partiellement exfoliés préparés par Lan et al. [49] , le rapport de la perméabilité du nanocomposite à la perméabilité de la matrice pure diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs faibles (< à 2 % en masse), les résultats montrent que meilleure est la dispersion, meilleure sera l'imperméabilité.

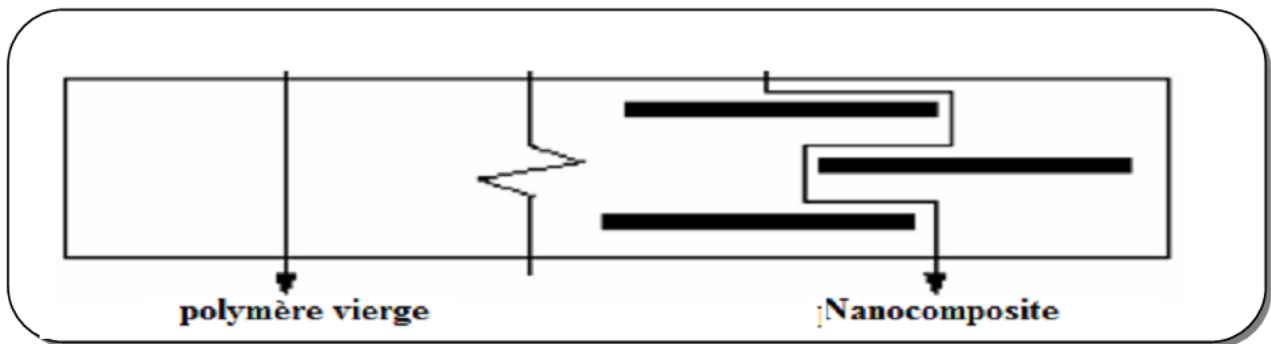


Figure I.11: Schéma de la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses[49].

I.5 Références Bibliographiques

- [1] S.W. Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clays and Clay Miner, 1980, vol. 28.
- [2] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1^{ère} édition, Masson, Paris, 1963.
- [3] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, "Chemical Analysis by X-ray Diffraction," Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 10, 1938, 457-512.
- [4] R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950, 1945, 101.
- [5] L. LE Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [6] F. Blandine, Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Luxembourg, 2011.
- [7] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles, tome II, 2^{ème} édition, Masson, Paris, 1982.
- [8] M.B. Coltelli, S. Coiai, S. Bronco et E. Passaglia, Nanocomposites Based on Phyllosilicates: From Petrochemicals to Renewable Thermoplastic Matrices, in Advanced
- [9] C.E. Marshall, Layer lattices and base-exchange clays. Zeitschrift für Kristallographie, 1935, vol. 91: pp. 433-449.
- [10] K. Chrissafis et D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, Thermochemica Acta, 2011. Vol. 523, p. 1-14.
- [11] F. Mokhtari-Belkhadem, Insertion des piliers mixtes Al-M(M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique : Alkylation du toluène par le chlorure de Benzyle, thèse doctorat, Université d'Oran, 2006.
- [12] H. Hoffman, K. Endel, D. Wiln, Z. Krist., 86 (1933) 340.
- [13] S.B. Hendricks., J. Geol, 50 (1942) 276.
- [14] S. Su et C.A. Wilkie, Exfoliated poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer, Journal of Polymer Science, 2003.
- [15] F. Azzouz., Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2006, p12-14.

- [16] P. Bordes, Nano-biocomposites :étude de systèmes structurés à base de polyhydroxycanoates et montmorillonites, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg, 2007, P 71-72.
- [17] F. Lakhdari, Synthèses De Polymères Photoorésistants. Mémoire de Magister . universite des sciences et de la technologie d'oran Mohamed Bodiaf, 2008.
- [18] B. Dali Youcef. Caracterisation de differents reseaux de polymeres en presence de solvants isotropes et anisotropes thèse de doctorat, Université Abou Belkaid Tlemcen, 2009.
- [19] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci. 1995,56, 12, 1547-1555.
- [20] U. Maschke et al., Macromol. Chem. Phys.202, 2001, 1100-1104.
- [21] P. S. Drzaic, Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore, 1995.
- [22] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, Polymerization-induced phase separation. 2. Morphology of polymer-dispersed liquid crystal thin films,Macromolecules 29, 1996,7690-7698.
- [23] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, Structural, elastic, and dynamic properties of swollen polymer networks, Adv. Polymer Sci. 44, 1982, 27-71.
- [24] M. Zrinyi, F. Horkay, Comparative Study on the Mean-Field and Scaling Theories of Temperature-Concentration Dependence of Slightly Cross-Linked Gel Systems, Macromolecules, 22, 1989, 394-400.
- [25] M. A. Lorente and J. E. Mark, J. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. IV. Elastomeric properties of the tetrafunctional networks prepared at different degrees of dilution ,Chem. Phys.71, 1979, 682-689.
- [26] M. Naum Andres Perez, Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites Silicones, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [27] V. Favier, H. Chanzy, J.Y. «Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers»,Cavaillé, Macromolecules, Vol 28 ,p 6365-67, (1995)
- [28] Nanoparticles.[cité le 1 septembre 2011], Disponible sur: www.pharmainfo.net/nanoparticles
- [29] H.I. Zeliger, In Human toxicity of chemical mixtures, 2nd Edition, Elsevier, 2011.
- [30] F. Blake, Les nanocomposites à matrice polymère, agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux, 2001, pp 8-11.
- [31] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Clay Mineral, 23, 1988,27-34.
- [32] A. Usuki,Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1993, 1179-1183.

- [33] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, 1997, vol. 35, pp 2289-2294.
- [34] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, Technique de l'ingénieur, N2615, (2007)
- [35] B. K. G. THENG, «Clay polymer interactions summary and perspectives», Journal of Polymer, Vol. 30,p 55, (1982).
- [36] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang et W. LI, « Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites », Journal of Materials Science, Vol. 39, p 1919-1925, (2004).
- [37] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of 2-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. Chem. Mater, 1993, vol. 5(12), pp1694-1696.
- [38] R.A. Vaia, S. Vasudevan, W. Scalon, L.G. Giannelis, New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates. Adv. Mater., 1995, vol. 7, pp154-160.
- [39] S.S. Ray, M. Okamoto, Progress in polymer science, 2003, vol. 28(11), pp 1539–1641 .
- [40] A. Okada, A. Usuki, Macromol. Mater. Eng, 2006, vol. 291, pp 1449-14760.
- [41] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H.Keskkula, D.R.Paul, Polymer, 2001, vol. 43, pp .9929-9940.
- [42] W. Zheng, S.C. Wong, H.J. Sue, Transport behaviour of PMMA/expanded graphite nanocomposites, 2002, vol. 73, pp. 6767-6773.
- [43] A.B. Morgan, J.W. Gilman, Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study”J. App. Polym. Sci, 2003 ,87, p.1329–1338 .
- [44] A.Blumstein, J.Polym.Sci, 3, p. 2665-2673 (1965).
- [45] S.D.B.urnside, E.P.Giannelis, Giannelis, J.Chem.Mater, 7, p .1597-1600 (1995).
- [46] C.Vovelle, J.L. Delfau, Combustion des plastiques, Techniques de l'ingénieur, Plastiques et Composites, 3, p.170, (1997).
- [47] S.Bourbigot, R. Delobel, S.Duquesne, Comportement au feu des composites, techniques de l'ingénieur, Plastiques et Composites, 5, p.330 (2006).
- [48] A. Okada, Polym .Prep, 28, p .447 (1987).
- [49] A.Okada ,M. Kawasumi ,A. Usuki , Y.Kojima , T.Kurauchi , O.Kamigaito , Mater. Res. Soc. Pro, 171 ,p. 45-50 (1990)