



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued



Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté par :

ZENINA NOUR Elhouda

KHALIKA Zohra

ABBASSI Adel

Thème

*Les Nanocomposite à matrice polymère :
préparation , caractérisation et application
Etude bibliographique*

Soutenu le 13/06 /2022

Devant le Jury :

Mr. B. Khaled

Président Université d'El Oued.

Mr. M. Boudiaf

Examineur Université d'El Oued.

Mr. A. Boughezal

Rapporteur Université d'El Oued.

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Dieu soit loué, qui nous a éclairés sur le chemin de la connaissance et de la connaissance et je remercie dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Avant tout, je remercie, Monsieur "BOUGHZELE ABDESALAM", professeur, encadreur de ce mémoire, pour ses conseils et critiques pertinents pour améliorer ce travail.

Je tiens à remercier aussi les membres de jury, qui ont accepté de donner leurs temps et attentions, pour examiner ce mémoire malgré leurs innombrables occupations.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à les
"CHETTOUH CHAIMA" et "ABDELKADER"

"Qui m'ont toujours soutenu nous demandons à dieu pour nous vous succès et paiement et tous ceux qui ont fait face à son erreur envers la science et l'éducation.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants qui ont partagé leurs connaissances, pendant ces cinq années d'études tous les personnels administratifs sans distinction.

J'adresse mes reconnaissances à mes parents pour leurs sacrifices pour que je puisse étudier. Nous consacrons cet humble travail à nos camarades et à tous ceux qui nous ont aidés à ceux qui nous ont ouvert la voie pour apprendre.

Merci beaucoup à tous ...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Aux personnes les plus chères et les plus proches du cœur, ma mère, HASSANI Khadidja, et

à ma père

et ma tante HASSANI Messaouda

A ma chère amie Karima Bey Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

A tous mes amis qui me sont chers Tous mes collègues de la promotion : 2021/2022

A toute ma famille zenina et surtout mon frère Abderrahman et mohamed lamine, ali pour

leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Aux gens de crédit et à mes professeurs qui m'ont comblé d'amour, d'appréciation et de

conseils.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien

infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi

Résumé

Le présent travail est une synthèse bibliographique sur les matériaux nanocomposites à base d'une matrice polymérique, dont l'objectif est de jeter la lumière sur ces matériaux considérés comme nouveaux. Exposés aux enjeux environnementaux et économiques, ces matériaux ont réussi à occuper leur place dans notre vie quotidienne, tant industriel que domestique.

D'après cette étude, le domaine des nanocomposite polymères, malgré le grand nombre des travaux consacrés à la découverte de nouveaux matériaux ou au développement des matériaux déjà existants, reste un champ ouvert aux chercheurs avec des opportunités d'applications industrielles et technologiques importantes.

Mots clés : matériaux nanocomposites, matrice polymère, charge nanométrique, nanoparticule.

ملخص

هذا العمل عبارة عن دراسة ببيولوجرافية لمواد مركبة متناهية الصغر تعتمد على مصفوفة البوليمر، الهدف منها هو إلقاء الضوء على هذه المواد التي تعتبر حديثة النشأة. بالرغم من التحديات البيئية والاقتصادية التي تتعرض له هذه المواد، فقد تمكنت من احتلال مكانتها في حياتنا اليومية، الصناعية والمنزلية على حد سواء.

وفقاً لهذه الدراسة، يظل مجال المركبات النانوبوليمرية، على الرغم من العدد الكبير من الأعمال المخصصة لاكتشاف مواد جديدة أو تطوير مواد موجودة قبلاً، مجالاً مفتوحاً للباحثين مع فرص جد هامة للتطبيقات الصناعية والتكنولوجية.

الكلمات المفتاحية: المواد النانوية المركبة، مصفوفة المبلمر، الجزيئات النانوية، الدعامات

النانومترية.

Liste des abréviations :

ATG : Analyse thermogravimétrique
AFM : Microscope à force atomique
DRX: Diffraction des rayons X
FTIR: Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier
MEB: Microscope électronique à balayage
MET: Microscope électronique à transmission
NR: extrémité non-réductrice
NTC: nanotubes de carbone
PS: Poly styrène
PMMA: Poly méthacrylate de méthyle
SEM : Scanning Electron Microscopy
EPDM: Ethylène Propylène-diène monomère
PP: Poly Propylène
PVC: Poly chlorure vinyl
PE: Poly Ethylène
PEO: Poly Oxyde Ethylène
WAXD: Diffraction de rayons X de grande angles
SAXS: Diffraction de rayons X de faible angles
DMA: Analyse dynamique Mécanique
SM: Styrène Monomère
DBT: Dibenzeothiophène
MSN: Nanocoquille de silice mésoporeuses

Sommaire

Remerciements..... i
Dédicace.....ii
Résumé.....iii
Liste des abréviations :.....iv
Sommaire v
Liste des figuresvii
Liste des tableaux..... ix
Introduction générale 1
Introduction générale 1
Référence : 2

Chapitre I : Nano composites (matrice polymère)

1-Les nano composites :..... 4
2-Constituants des nano composites :..... 4
 2-1 la matrice :4
 2-1-1 Les élastomères : 5
 2-1-2 Les résines thermoplastiques : 6
 2-1-3 Les résines thermodurcissables : 6
 2-1-3-1 Les époxydes (ou époxy) : 6
 2-1-3-2 les résines phénoliques : 6
4-Les nano charges : 6
 4-1 Définition : 6
 4.2. Nano argiles 7
 4.3. Nanotubes de carbone(CNTS) : 8
 4.4. Nanoparticules inorganiques : 9
 4-5 Les nano charges de silices : 9
 4-6 Les silices naturelles : 10
 4-7 Les silices synthétiques : 10
5- Microstructure et modification de surface : 10
 5-1 Microstructure de l'argile : 10
 5-2 Structures formées : 11
 5-3 Modification de surface Nano silices : 11
6- Traitement thermique de surface des nanoparticules de carbone 13
Références : 14

Chapitre II : Méthode de Préparation et caractérisation

1-Méthodes de préparation des nanocomposites :	17
1-1 La polymérisation in-situ:	17
1-2 L'intercalation en solution :	18
1-3 Préparation à l'état fondu :	18
1-4 Optimisation des modes de préparations:	22
2-Caractérisation des nanocomposites :	23
2-1 Techniques expérimentales :	24
3-Caractérisation structurale et morphologique	29
3-1 Diffraction des rayons X (DRX):	30
3-2 Techniques de caractérisation thermiques, mécaniques, rhéologiques et autres :	32
3-3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF ...	34
Références	35

Chapitre III : Mise en oeuvre et application

I-Domains d'application des nanocomposites polymères :	42
I.1 Domaine de la pétrochimie :	42
I.2 Domaine de traitement des eaux :	46
Référence:	50
Conclusion générale	53

Liste des figures

Figure 1.1 : Les différentes matrices des matériaux composites 5

Figure 1.2 : Les trois catégories de nano charges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et [c] trois dimensions. 7

Figure 1.3 : Structure de la montmorillonite. 8

Figure 1.4 : Nanotube du carbone. A) Schématisation de nanotube du carbone multicouche, B) Image par MEB de nanotubes de carbone 9

Figure 1.5 : Enchaînement de tétraèdres SiO₄ 10

Figure 1.6 : Micro composite, nano composite intercale et nano composite exfolie 11

Figure 1.7 : Procède de fabrication de nano silices de Hanse Chimie..... 12

Figure 1.8 : distribution étroite de taille des particules de nano silice sphérique. 12

Figure 1.9: Images MET de particules de nano silices dispersées de façon homogène dans un échantillon de Nanopox® polymérisé contenant 5 % en poids de particules..... 13

Figure 1.10: Schéma de la structure des VGCNF à plusieurs étapes de la Graphitization 13

Figure 2.1 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites Nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. 17

Figure 2.2 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al. 19

Figure 2.3 : Schéma représentant les différentes échelles de dis durant un mélange à l'état fondu. (a) rupture de l'agrégat primaire, (b) rupture des tactoïdes sous cisaillement et (c) exfoliation des lamelles, d'après Fornes et al. 20

Figure 2.4 : Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent de compatibilité d'après Kawasumi et al. 21

Figure 2.5 : Synthèse de nanocomposites « Alloy »..... 22

Figure 2.6: Préparation de Nanocomposites à l'aide de copolymères di bloc 23

Figure 2.7 Schéma montrant le pouvoir de résolution de différentes techniques microscopiques. 27

Figure 2.8 Micrographies optiques polarisantes de PP montrant l'effet de nucléation de la nano charge ; (a) polymère pur et (b) polymère contenant 4 % en poids de silicate en couches..... 27

Figure 2.9 Micrographies optiques polarisantes de composites multicouches PET/PC ayant un nombre variable de couches ; la texture sphérulitique de la phase PET disparaît progressivement avec l'augmentation du nombre de couches. 28

Figure 2.10. (a) Diffractogrammes WAXD et (b) micrographie TEM d'un nanocomposite MMT-PA12 à 2,5 % en poids 30

Figure 2.11. Diffractogrammes des RX de PP nanocomposites avec un rapport PP-g-Ma/Mmt	31
Figure 2.12 Image d'un diffractometre de rayons X.....	31
Figure 2.13. a,Viscosités de cisaillement stationnaires en fonction du taux de cisaillement à différentes concentrations de montmorillonite dans PA12 et b,schéma d'un réseau percolé dans un nanocomposit	32
La figure 2.14 représente l'exemple d'un thermogramme obtenu pour la matrice de PVC et celle de PP.	33
Figure 2.15: Image d'Analyseur thermogravimétrique (ATG).....	33
Figure. 2.16. Le spectre électromagnétique.....	34
Figure. 2.17. Image d'un spectrophotometre IR.....	34
Figure 3.1: Dépendances de la concentration du taux d'usure des nanocomposites : 1 est CCG wt. 8% + NTC ; 2 est CCG poids. 8% + BS-120.	43
Figure 3.2 : Schéma prototype du procédé de pervaporation.	43
Figure 3.3: Courbes de contrainte-déformation représentatives des membranes hybrides NR/PMMA-RAFT-SiO ₂	44
Figure 3.4: (a) Influence du dosage du nanocomposite dans la charge diesel sur le % d'élimination du soufre, (b) Influence du temps de réaction sur le % d'élimination du soufre en présence du nanocomposite préparé.	45
Figure 3.5 : Nanoparticules de silice à pores moyens fonctionnalisés amino (NH ₂ -MSN) et nanocomposites de polyamide-6 combinés avec NH ₂ -MSN et montmorillonite organique....	45
Figure 3.6 : flux du perméat de la charge (solution) en fonction du temps pour différentes membranes.....	46
Figure 3.7: Cycles d'adsorption-désorption du colorant MB sur le nanocomposite LDH-polymère.	47
Figure 3.8 : Courbes de percée de l'adsorption de Cu(II), Pb(II) et Cd(II) des eaux usées synthétiques sur HA-HFO-201 à 25 °C.....	48
Figure 3.9 : Schéma illustratif des étapes de préparation des films nanocomposites.....	48
Figure 3.10 : Taux de rétention de Na ₂ SO ₄ (a) et du colorant (b) en fonction de la perméabilité de l'eau).....	49

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : % de l'eau pure dans le perméat pour les différents types de membranes. 44

Tableau 3.2 : Compare la capacité d'adsorption MB des nanocomposites LDH-polymère avec celle d'autres adsorbants rapportés. Les propriétés particulières du nanocomposite LDH-polymère. 47

Introduction générale

Introduction générale

Combinant des matériaux avec des propriétés différentes pour former de nouveaux matériaux composites ont été largement utilisés dans de nombreux domaines. Les matériaux nanostructurés, en particulier avec des renforts de taille nanométrique, sont connus pour être plus efficaces en raison de leur rapport zone de volume / haute surface [1].

L'utilisation du préfixe «nano» à la désignation de certains matériaux (composites) signifie qu'ils ont au moins une dimension dans la plage du nanomètre, qui est inférieure à 100 nm [2]. Les nanocomposites ont été considérés comme des matériaux très prometteurs pour diverses applications technologiques. Ces matériaux sont particulièrement importants en raison de leur rôle d'enchaînement entre le monde des polymères avec toute sa diversification (polymères de synthèse, polymères naturels ou biopolymères, les blends,... etc.) et les charges ou particules de taille nanométrique.

Il existe de nombreux exemples qui décrivent la préparation et les propriétés de ces nanocomposites qui sont en fait des matériaux hybrides dans lesquels les substances organiques (matrice polymère) et des oxydes et des sels inorganiques de différents métaux (CuO, SiO₂, ZnO, ...etc.) sont mélangées.

Grâce aux propriétés intéressantes de ces matériaux nanocomposites, tels que la transparence, la clarté, la bonne résistance mécanique et thermique ainsi que les propriétés de barrières, les domaines d'applications ne cessent de s'élargir d'un jour à l'autre. On peut citer : le domaine de revêtement (coating), le génie civil, l'aéronautique, la pétrochimie, l'emballage,... etc.

Le présent mémoire est subdivisé en trois chapitres dont : le premier est consacré aux généralités et notions sur les matériaux nanocomposites ; le deuxième décrit les modes de préparation ainsi que les techniques de caractérisation ; tandis que le troisième présente quelques domaines d'applications des nanocomposites polymères par exposé de quelques travaux de recherches.

Référence :

[1] Lemiye A Savas and Mehmet Hancer. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial lm. *Applied Clay Science*, 108 :4044, 2015.

[2] AF Baldissera, JF Souza, and CA Ferreira. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic metals*, 183 :6972, 2013.

Chapitre I : Nano composites (matrice polymère)

1-Les nano composites :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme nano composites ; certaines colorations de peintures mayas proviennent d'inclusion de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques, ce qui a eu pour conséquence de multiplier par cinq leur durée de vie. [1] Pour les applications industrielles, la plupart des composites sont constitués d'une matrice et d'un renfort. Le renfort se présente généralement sous forme de particules, tissus ou structures et assure la tenue mécanique, la matrice est généralement un polymère qui lie les points de renfort et participe au transfert des contraintes subit par le matériau final. Ils sont appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires [2] Plus particulièrement, on appelle un nano composite, un système hétéro-phase constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul, dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre. [3]

2-Constituants des nano composites :

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre [4].

2-1 la matrice :

Le rôle de la matrice est de lier les renforts sous forme compacte et de donner la forme finale à la pièce. De plus elle permet de transférer les charges entre les fibres et de les protéger contre l'environnement. Les performances générales du composite sont très liées à la nature de la matrice, notamment pour la tenue à long terme.

Comme décrit sur la figure 1.1, il existe différentes catégories de matrices qui regroupent les matrices organiques, minérales, céramiques et métalliques.

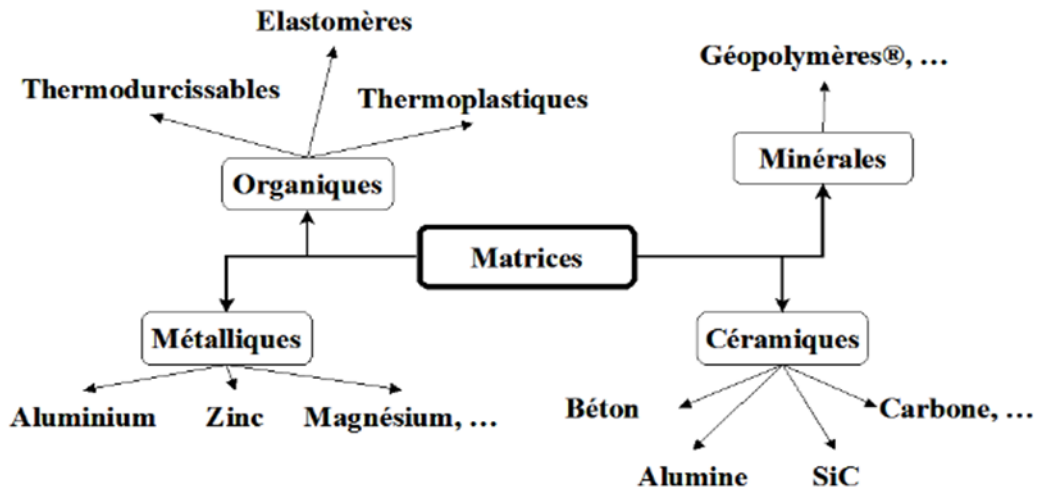


Figure 1.1 : Les différentes matrices des matériaux composites

Le choix d'une matrice pour une application donnée se base sur différentes propriétés :

- Les propriétés d'adhésion et de compatibilité avec les renforts.
- Les propriétés mécaniques et de résistance à la fatigue : si les composites montrent des propriétés en fatigue comparables à celles des métaux, leur résistance dépend des propriétés de ténacité des matrices.

- L'absorption d'eau : selon la nature des composants, une sensibilité à la présence d'eau plus ou moins importante implique un vieillissement prématuré de la matrice.

Les composites à matrice métallique sont moins répandus que les composites à matrice organique mais présentent des applications intéressantes dans des domaines tels que l'aéronautique [5]. Les matrices céramiques sont notamment utilisées pour des applications à haute température alors que les géo polymères [6] sont des polymères à base silice et alumine, plus résistant aux attaques chimiques que les polymères organiques. Dans notre cas nous ne attarderons que sur les matrices organiques qui peuvent être divisées en plusieurs catégories [7, 8].

2-1-1 Les élastomères :

Constitués de longues chaînes repliées sur elles-mêmes au repos, ces chaînes glissent les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Généralement ces chaînes sont vulcanisées, et le silicone, le caoutchouc ou encore l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) font partie des élastomères les plus connus.

2-1-2 Les résines thermoplastiques :

Elles présentent l'avantage de pouvoir être ramollies par chauffage et durcies par refroidissement, ce qui permet de faciliter le moulage par viscoplasticité. La réversibilité de ces actions permet d'envisager leur revalorisation, alors que le développement de matériaux écologiques est en plein essor. On peut citer, parmi ces matrices, le PE, PVC, PP, PS,.....

2-1-3 Les résines thermodurcissables :

L'utilisation de ces résines reste majoritaire dans le domaine aéronautique même si le développement des thermoplastiques est de plus en plus important. Généralement associées à des fibres longues ou continues, elles nécessitent une polymérisation en température afin de faire durcir la résine qui est initialement très visqueuse.

L'ajout d'un durcisseur et d'un catalyseur, dont la nature est fonction de la composition de la résine, implique une transformation irréversible du matériau. Parmi le grand nombre de résines thermodurcissables, certaines sont couramment utilisées.

2-1-3-1 Les époxydes (ou époxy) :

Elles présentent une bonne compatibilité avec les fibres telles que le carbone et le verre, et d'excellentes propriétés mécaniques. Un bon comportement chimique et en fatigue ainsi qu'une bonne tenue en température en font des résines phares pour des applications hautes performances. Elles nécessitent pourtant des temps de cuisson longs et présentent une sensibilité aux chocs et à l'humidité.

2-1-3-2 les résines phénoliques :

Elles présentent une bonne résistance au feu, et peu d'émissions chimiques lors de la cuisson qui est relativement rapide.[9]

4-Les nano charges :

4-1 Définition :

Les nano charges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (Figure1.2)

- **Nano charges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet)** (Figure.1.2a):

Dans ce cas, une des dimensions est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme

(longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (la ponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison de l'augmentation importante de la viscosité avec le taux de la charge élevé.

- **Nano charges à deux dimensions nanométriques** (nanotubes et nano fibres) (Figure.1.2b).

Les deux dimensions de la nano charge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est largement plus grande (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskies de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nano charges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

- **Nano charges à trois dimensions nanométriques** (nanoparticules sphériques) (Figure. 1.2c). Les trois dimensions de la nano charge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules iso dimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). [10]

Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nano charges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nano charges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice. [11]

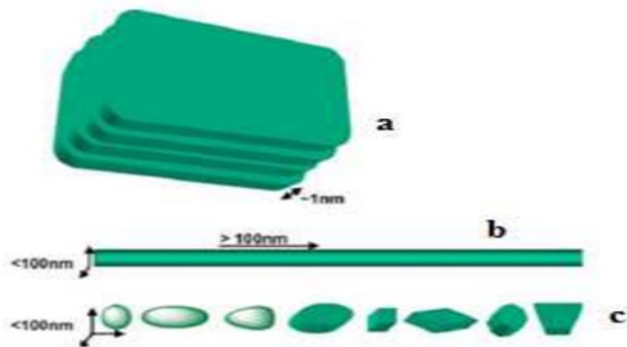


Figure 1.2 : Les trois catégories de nano charges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et [c] trois dimensions. [10]

4.2. Nano argiles

Historiquement, le terme argile a été compris d'être fait de petites particules inorganiques (fraction de sol < 2 millimètres), L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT). [12]

La totalité des études présente dans la littérature utilisent ce type de silicate. De par sa structure et sa composition chimique, c'est celui ayant le plus pouvoir renforçant. Faisant partie de la famille des smectites, ce silicate d'aluminium est composé d'une couche octaédrique d'oxyde d'aluminium inséré entre deux couches tétraédriques de silice (SiO_2). Sa structure réticulaire 2:1 permet au réseau d'être extensible par l'absorption d'eau entre ses cristaux et permet un grand nombre d'échanges de cations, (atomes (+)), avec le milieu qui l'entoure. [13]

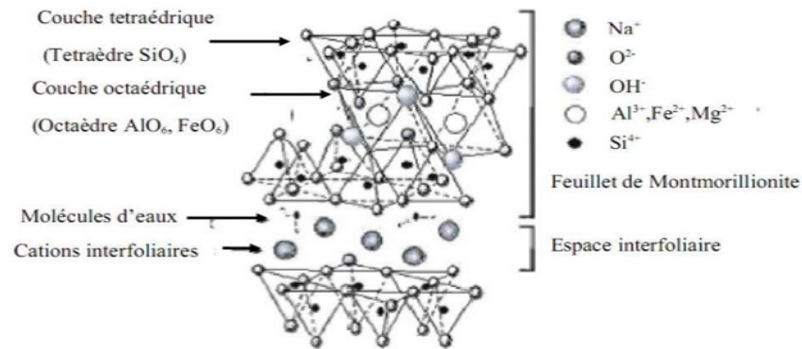


Figure 1.3 : Structure de la montmorillonite. [13]

4.3. Nanotubes de carbone (CNTS) :

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts la première fois en 1960 par Roger Bacon. Et ont été notés la première fois et entièrement caractérisés en 1991 par Sémio Iōjima. [12]

En générale trois types de nanotubes de carbone peuvent être considéré

- **Nanotubes de carbones mono feuillets**, formés par un plan de graphène roulé sur lui-même et fermés à leurs extrémités par deux demi-fullerènes présentent un diamètre entre 1 et 2 nm.

- **Nanotubes de carbones doubles feuillets**, formés par deux plans de graphène concentriques et présentent un diamètre entre 2 et 4 nm.

- **Nanotubes de carbone multi feuillets**, où plusieurs plans de graphène sont enroulés concentriquement, les extrémités des tubes ayant une structure plus complexe et présentent un diamètre entre 4 et 150 nm. [14]

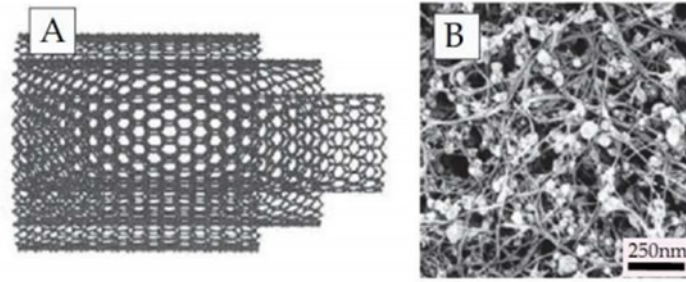


Figure 1.4 : Nanotube du carbone. A) Schématisation de nanotube du carbone multicouche, B) Image par MEB de nanotubes de carbone [14]

4.4. Nanoparticules inorganiques :

Les nanoparticules sont définies comme des particules ayant un diamètre ≤ 100 nm, les particules de taille nanomètre qui ont été faites à partir de différentes particules inorganiques donnent des propriétés améliorées aux matériaux composites.

Différentes particules ont été employées pour préparer les nano composites de type polymère/ particules inorganiques, telles que :

- Les nanoparticules des métaux (Al, Fe, Au, Ag, etc.) ;
- Les nanoparticules des oxydes de métaux (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, etc.) ;
- Les nanoparticules non-métalliques.

Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques, électriques et de l'application désiré des nano composites. [12]

Les nano α -Al₂O₃ sont, par exemple, choisie comme charges pour le polypropylène dus à leurs propriétés chimiques et physiques particulières, telles que, leur excellente résistance à la chaleur et à l'usage, la résistance spécifique élevée et la bonne résistance à l'oxydation. [15]

4-5 Les nano charges de silices :

La silice, ou dioxyde de silicium est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre [16]. C'est un polymère inorganique de formule générale SiO₂ ou (SiO₂, xH₂O), consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique Si(OH)₄ condensées en géométrie tétraédrique. Elle est abondamment présente à l'état naturel dans des minéraux, tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a été également démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline. [17]

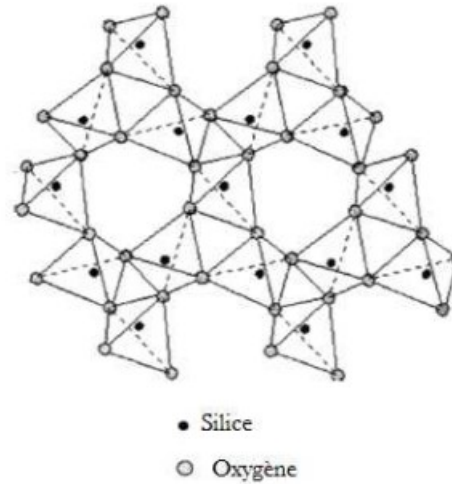


Figure 1.5 : Enchaînement de tétraèdres SiO₄ [18]

Parmi ses types, nous citons :

4-6 Les silices naturelles :

À l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Cette dernière se caractérise par un degré d'organisation élevé et une structure dense. Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice est de l'ordre de quelques m²/g et peut y avoir moins. [17]

4-7 Les silices synthétiques :

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une surface spécifique de l'ordre de (30 jusqu'à 800m²/g) et une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ceci confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou des interactions physico-chimiques. [19]

5- Microstructure et modification de surface :

5-1 Microstructure de l'argile :

Etant donné le manque d'affinité entre les nano silicates, lesquelles sont hydrophiles et les polymères hydrophobes, il y a agglomération du minéral dans la matrice polymère. Une modification de la surface de l'argile est donc requise. Par exemple, pour les nano silicates de type montmorillonite, la modification de la surface se fait à l'aide de composés organiques tels les sels d'alkyl ammonium. Ces composés agissent en tant qu'agent de compatibilité et

permettent de lier les particules à la résine tout en dispersant les différents feuillets des particules par le biais d'un processus appelé exfoliation. Une fois exfoliées, les nanoparticules présentent une structure flexible extrêmement mince, d'environ un nanomètre d'épaisseur.

5-2 Structures formées :

La Figure 1.6 présente trois types de composites à base de nano silicates peuvent être obtenus, lesquels dépendent de la nature des constituants utilisés (matrice et nanoparticules) et de la modification opérée sur leur surface. Le micro composite ne présente pas d'intercalation entre les couches de silice. La configuration intercalée est le résultat d'une structure présentant une alternance de couches entre le polymère et les feuillets. La configuration exfoliée présente des couches de silicates de la minées et uniformément réparties dans la matrice polymère. Cette dernière structure permet de maximiser les interactions polymères-argile augmentant de façon considérable la surface de contact et permettant d'obtenir des propriétés mécaniques et thermiques améliorées [20].

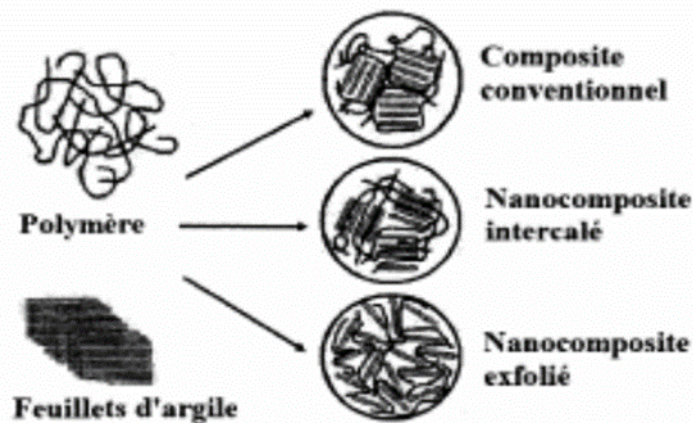


Figure 1.6 : Micro composite, nano composite intercale et nano composite exfolie [16].

5-3 Modification de surface Nano silices :

Le récent développement de Hanse Chimie Technologie [21,22] sur les nano silices sphériques traitées en « macro surface » permet l'introduction de plus de 10% en poids de nano silices de Hanse Chimie avec un accroissement minimal de la viscosité dans le système réactif de résine nano-modifiée, et apporte une « multifonctionnalité » au système de résine polymérise.

La Figure 1.7 présente ce procédé de synthèse de nano composites de nano silices utilisé par Hanse Chimie.

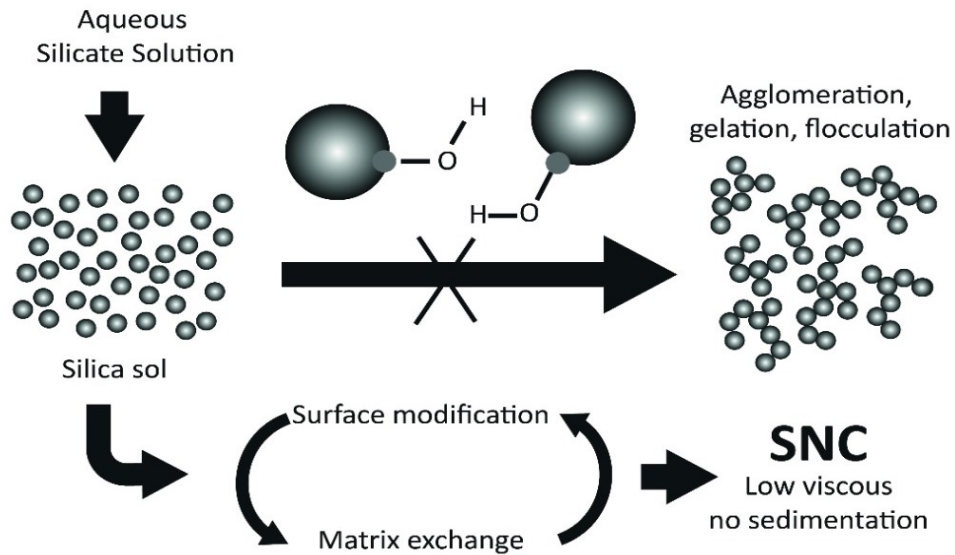


Figure 1.7 : Procède de fabrication de nano silices de Hanse Chimie [23].

Une solution de silicate est transformé en sol de silice en utilisant la méthode sol-gel.

Les silices sont modifiées en surface pour être compatible avec des matrices polymères sélectives pour former des nano composites polymères transparents avec une viscosité très basse et non sujet a la sédimentation. Des dispersions homogènes de dioxine de silicone amorphe sont créées, de même que des monomères organiques chimiquement non modifiés, des prépolymères et des oligomères en utilisant cette technique. La phase de silice est constitué de nano sphères (20 nm) avec une distribution de taille très étroite (Figure 1.8).

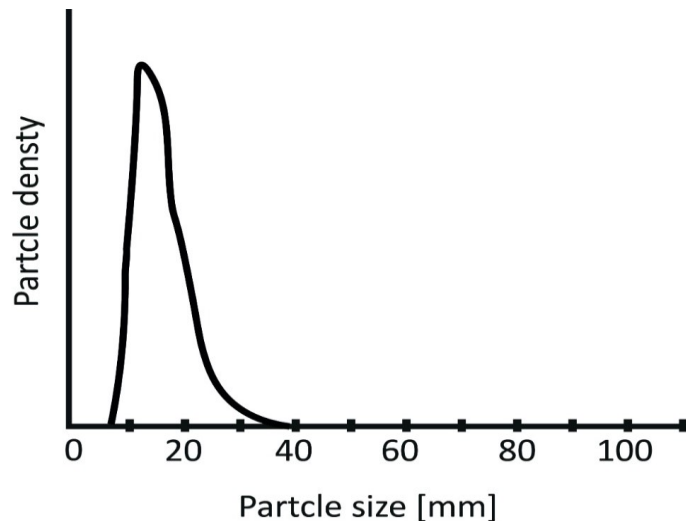


Figure 1.8 : distribution Etroite de taille des particules de nano silice sphérique [23].

Etant donne le traitement de surface des nano sphères aux organines, les dispersions colloïdales de particules de nano silice sont dépourvues d'agglomérats (Figure 1.9). Les nano composites ont donne une très grande transparence, une très faible viscosité et ne présentent pas de sédimentation, même lorsque le nano composite est charge de 60 % en poids. Ces nano

silices ont donné une double fonction d'additif pour augmenter les performances du matériau, et également d'additif de remplissage vu le faible coût d'achat de ces charges.

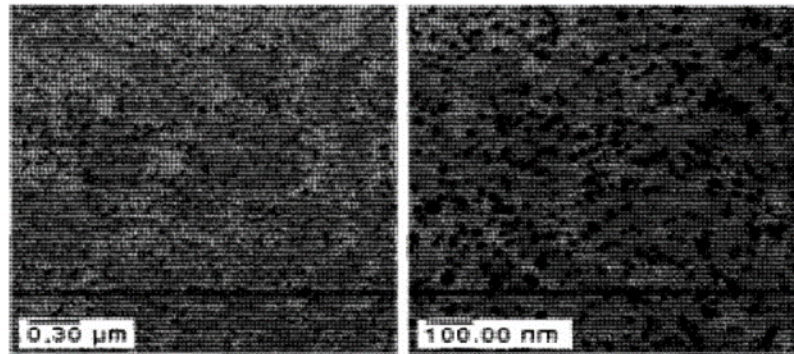


Figure 1.9: Images MET de particules de nano silices dispersées de façon homogène dans un échantillon de Nanopox® polymérisé contenant 5 % en poids de particules [23].

6- Traitement thermique de surface des nanoparticules de carbone

Les traitements de fonctionnalisation par voie chimique sur les nanotubes de carbone peuvent avoir pour effet une dégradation des parois ou une réduction de la longueur effective des nanotubes, due à l'agressivité des produits chimiques tels que les acides forts [24]. Les nano fibres de carbone possédant des propriétés mécaniques inférieures aux nanotubes de carbone, et de surcroît présentant des surfaces avec des bords libres de graphène très réactifs, les traitements chimiques de fonctionnalisation risquent de provoquer des dommages importants au sein de la structure des nano fibres. Afin d'améliorer la qualité de cristallinité des nano fibres de carbone, des traitements de surface par chauffage ont montré une grande efficacité. Ceux-ci précédant les traitements de fonctionnalisation, ils permettent une réorganisation de la surface des nano fibres en cristallites coniques discontinues des feuillets de graphène. Un traitement thermique à 1500°C, appelé graphitisation, est un bon compromis car il permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la conductivité électrique. Un traitement au-delà de 2800°C donne une cristallinité maximale, tel qu'illustrée en Figure 1.31 [25].

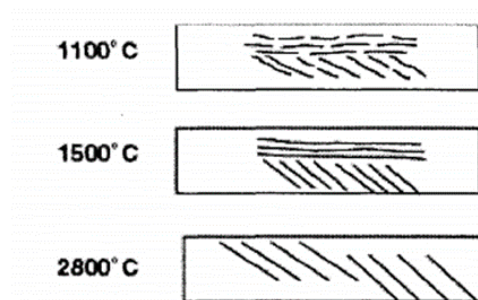


Figure 1.10: Schéma de la structure des VGCF à plusieurs étapes de la Graphitization [25].

Référence :

- [1] Jean-Marc LEFEBVRE and Jean-Michel GLOAGUEN. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [2] Naum Andres Perez. Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [3] Stéphane Bizet. Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylate. PhD thesis, Lyon, INSA, 2004.
- [4] Lertchai Charerntanyarak. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology, 39(10-11) :135138, 1999.
- [5] Salim Dermakar. Matériaux composites à matrice métallique. 1990.
- [6] Wikipédia. Géopolymères, <http://fr.wikipedia.org/wiki/g>.
- [7] Michel Châtain. Matériaux composites : présentation générale. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, (AM5000) :AM50001, 2001.
- [8] R. Boukhili. Cours MEC6306 matériaux composites, Ecole Polytechnique de Montréal. Hiver 2008.
- [9] Christophe Paris. Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice therm durcissable. PhD thesis, 2011.
- [10] Hurang Hu, Landon Onyebueke, Ayo Abatan, et al. Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. Journal of minerals and materials characterization and engineering, 9(04) :275, 2010.
- [11]] Blandine Friederich. Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de ammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. PhD thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2011.
- [12] RV Kurahatti, AO Surendranathan, SA Kori, Nirbhay Singh, AV Ramesh Kumar, and Saurabh Srivastava. Defence applications of polymer nanocomposites. 2010.
- [13] Vikas Mittal. Polymer layered silicate nanocomposites: a review. Materials, 2(3) :9921057, 2009.
- [14] Damien M Marquis, E Guillaume, and Carine Chivas-Joly. Properties of nanollers in polymer. Nanocomposites and polymers with analytical methods, 2011.
- [15] F Mirjalili. Eect of ller on exural properties and scanning electron microscopic analysis of fractured surfaces of nanocomposites. In International Conference on Innovations in Chemical Engineering and Medical Sciences (ICICEMS'2012), pages 2627, 2012.

- [16] Amine Bennani. Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [17] Stéphanie Goubert-Renaudin. Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame. PhD thesis, Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2007.
- [18] Louis-Philippe De Serre. Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur des silices colloïdales. PhD thesis, Université du Québec à Trois-Rivières, 2007.
- [19] Etienne F Vansant, Pascal Van Der Voort, and Karl C Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. Elsevier, 1995.
- [20] Suprakas Sinha Ray and Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11):15391641, 2003.
- [21] S. Sprenger and M. Pyrlík, "Nanocomparticules in Composites and Adhesives: Synergy with Elastomers " in Proc. 11th International Conference on Composites/Nano Engineering, Hilton Head Island, SC, 2004.
- [22] J. Cinquin, S. Bechtel, K. Schmidtke, and T. Meer, "Polymer Nano-Composites of Conference Aeronautic Applications: From Dream to Reality?," in Proc 11th International Conference on Composites/Nano Engineering, , Hilton Head Island, SC, 2004.
- [23] Hanse Chemie Technology, vol. 20040147029, 2004.
- [24] MT Martnez, MA Callejas, AM Benito, M Cochet, T Seeger, A Anson, J Schreiber, C Gordon, C Marhic, O Chauvet, et al. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing : structural modification, intercalation and functionalisation. *Carbon*, 41(12):22472256, 2003.
- [25] Jane Y Howe, Gary G Tibbetts, C Kwag, and Max L Lake. Heat treating carbon nanobers for optimal composite performance. *Journal of materials research*, 21(10):26462652, 2006.

Chapitre II : Méthode de Préparation et caractérisation

1-Méthodes de préparation des nanocomposites :

1-1 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 [1, 2], par la polymérisation du 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 [3, 4].

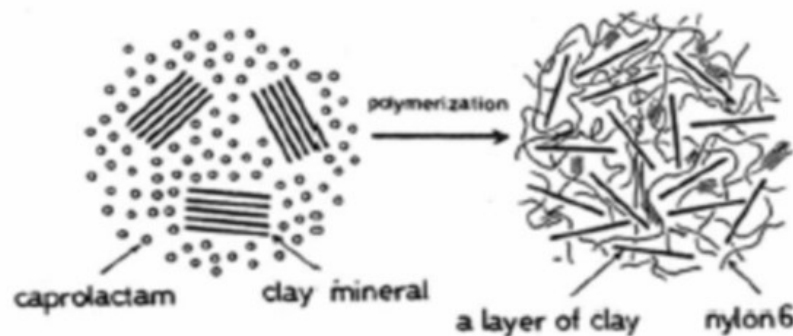


Figure 2.1 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites Nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. [1].

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 (cf. figure 2.1). 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 caprolactame.

Généralement, des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment sont utilisées pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [5,6,7]. Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée. La polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée elle-même, semble être une force conduisant à l'exfoliation [8].

Des nanocomposites à base de polyoléfines ont pu être aussi fabriqués à partir de la polymérisation in-situ [5]. Alexandre et al. [9] ont développés une méthode appelée «filling polymerization» pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif et dont ils

fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au méthylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une pression d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

1-2 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 [10], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène (PEO) [11, 12,13] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principale inconvénient 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.

1-3 Préparation à l'état fondu :

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et de développer. L'intercalation à l'état fondu de Vaia et al. [14, 15] est sans aucun doute à l'origine de nombreux travaux existants. Ils ont démontrés (cf. figure 2.2) 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.

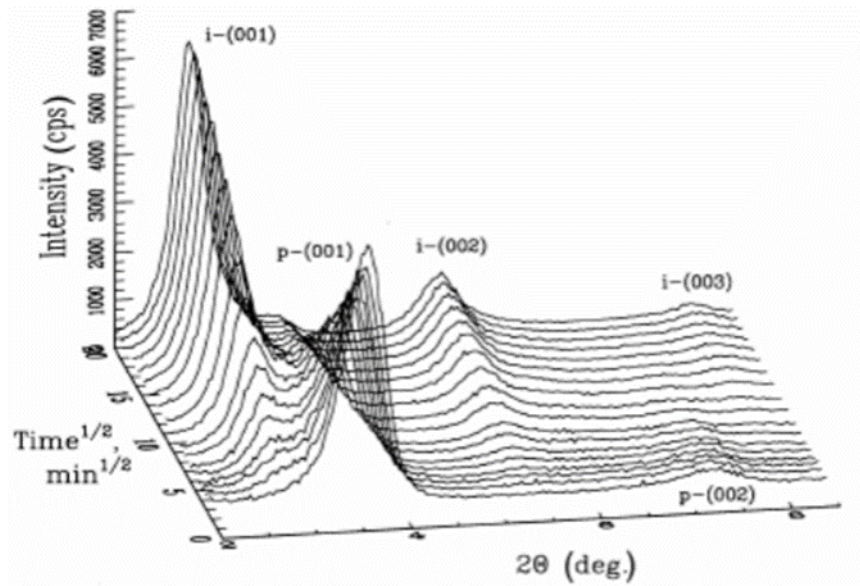


Figure 2.2 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al. [15].

D'un point de vue théorique, c'est principalement la thermodynamique qui semble gouverner l'intercalation du polymère. Vaia et al. [16, 17] utilisent la théorie du champ moyen prenant en compte la balance entre les pertes d'entropie dues au confinement et le gain lors de l'écartement des feuillettes, mais aussi en considérant l'importance de l'aspect enthalpique du mélange. Dans le même principe, Balazs et al. [18,19] ont pu arriver aux résultats suivants :

- La nécessité d'avoir des tensioactifs dont la longueur de la chaîne alkyle soit proche de celle du polymère pour obtenir une interphase de séparation des lamelles améliorée. Le polymère a ainsi un plus grand degré de liberté conformationnelle.

- Des structures intercalées ou exfoliées peuvent être obtenues même en présence de faibles interactions.

- Un taux de greffage élevé peut être néfaste à l'intercalation.

- La possibilité d'obtenir des phases isotropes ou nématiques, mais aussi smectiques A, [20]. Ces structures dépendent principalement de la miscibilité (qui diminue quand les chaînes du polymère sont longues), du facteur de forme des particules et de la force des interactions inter-particules.

Fornes et al. [21, 22] ont suivi l'influence de la longueur des chaînes d'un Nylon sur la dispersion des particules de Montmorillonite. Les mélanges ont été préparés avec un mélangeur bi-vis corotatives. Les effets responsables de la dispersion au cours d'un mélange en phase fondu sont schématisés par la figure 2.3. Cette proposition est en accord avec celle proposée aussi par Huang et al. [23].

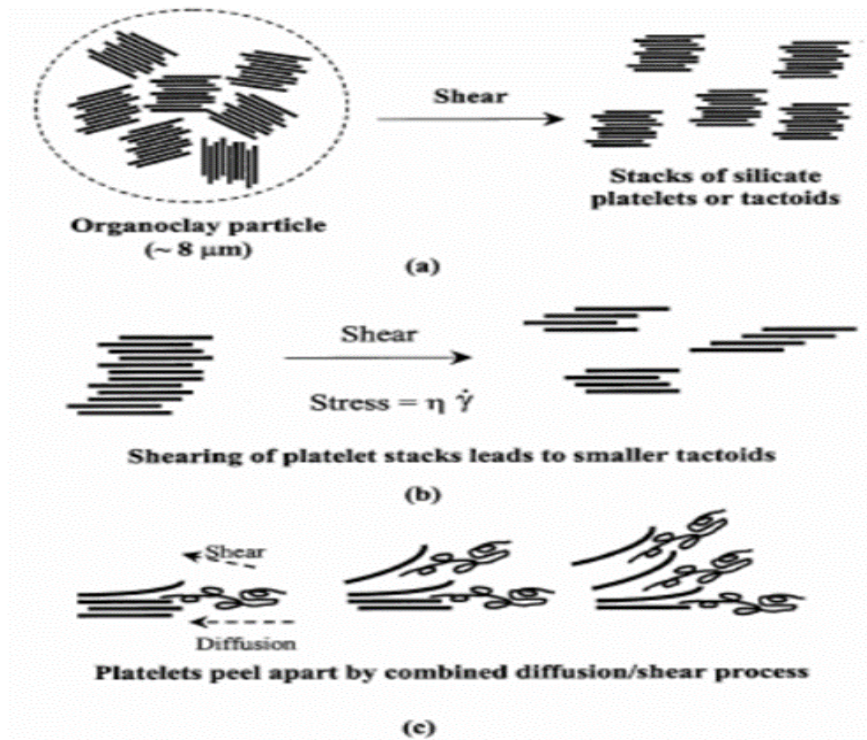


Figure 2.3 : Schéma représentant les différentes échelles de dis during un mélange à l'état fondu. (a) rupture de l'agrégat primaire, (b) rupture des tactoïdes sous cisaillement et (c) exfoliation des lamelles, d'après Fornes et al. [21].

En confirmant par des mesures de DRX et de MET, ils expliquent que le transfert de la contrainte durant le mélange est prépondérant pour casser les agrégats primaires et que l'exfoliation est favorisée par une viscosité élevée. A partir de ces résultats, Shah et al. [24] ont développé un procédé de préparation en deux étapes. Dans un premier temps, ils préparent un mélange maître avec un polymère de masse molaire élevée pour obtenir une bonne exfoliation. Dans une deuxième étape, ils incorporent ce mélange dans un polymère de viscosité plus faible afin de diminuer la viscosité de l'ensemble. En diminuant la température de préparation et augmentant ainsi la viscosité, Di et al. [25] ont obtenu une meilleure dispersion de leurs charges confirmant l'utilité d'un fort cisaillement pour casser l'amas primaire. On peut aussi remarquer que le fait de baisser la viscosité permet d'augmenter la vitesse de diffusion des chaînes. Mais Incarnato et al. [26] montrent que ses deux effets peuvent se compenser pour obtenir le même degré d'exfoliation. D'autres auteurs comme Kim et al. [27] ont montré que la diffusion de chaînes courtes dans les galeries des phyllosilicates pouvaient être prépondérante pour l'obtention d'une structure exfoliée (dans le cas d'interactions favorables entre la matrice et les chaînes modifiant les phyllosilicates), tout en confirmant l'utilité du cisaillement pour casser les amas primaires.

L'utilisation des polyoléfinés telles que les polypropylènes (PP) ou les polyéthylènes

(PE) serait considérablement avantageuse pour l'industrie. Cependant, la structure apolaire des chaînes ne permet pas d'obtenir facilement des nanocomposites exfoliés. C'est pour cela qu'un grand nombre de publications mettent en jeu la présence d'agents compatibilisants lors de la préparation en phase fondue [28-29]. Kawasumi et al. [30] présentent un schéma modélisant le phénomène de dispersion de nanoparticules dans un polypropylène PP en présence d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-MA (cf. figure 2.4). Ils proposent un mécanisme en deux étapes :

- Dans un premier temps, les chaînes de PP-g-MA s'introduisent entre les feuillets d'une argile organomodifiée. Ce mécanisme est favorisé par les interactions entre les groupements anhydrides maléiques (ou acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse) et les atomes d'oxygène des silicates. On observe une augmentation de l'espace interfoliaire favorisant l'exfoliation.

- Dans un deuxième temps les chaînes de polymère de la matrice s'intercalent, d'autant plus facilement que le compatibilisant aura écarté les feuillets.

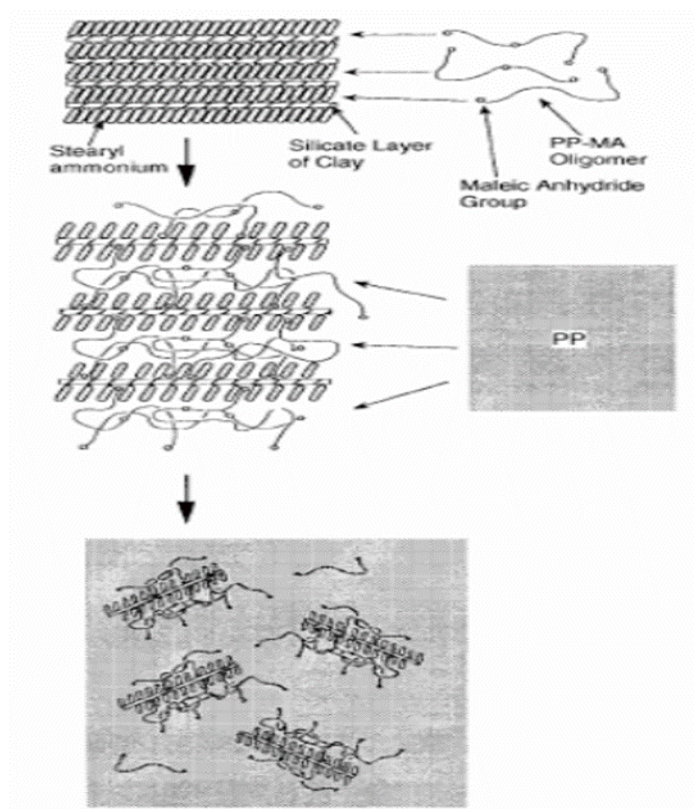


Figure 2.4 : Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent de compatibilité d'après Kawasumi et al. [30] .

Le principal problème rencontré par les chercheurs est l'immiscibilité entre la matrice polymère et l'oligomère servant d'agent compatibilisant. Sachant que les interactions polymères/particules peuvent être à l'origine d'une amélioration de la dispersion, dans le matériaux. Les travaux de Chrissopolou et al. [31] vont dans ce sens en préparant un nanocomposite à base de polyéthylène (PE) et d'additifs. Ils ont pu conclure que l'obtention de structures intercalées ou exfoliées dépend du type d'additifs utilisé ainsi que le rapport additifs/inorganique .

1-4 Optimisation des modes de préparations:

A partir des modes de préparations classiques présentés précédemment germent de nombreuses variantes qui permettent d'améliorer la dispersion et/ou d'éliminer certains problèmes rencontrés.

Manias et al. [32] ont observé des phénomènes de collapse des particules quand l'échantillon n'est pas thermodynamiquement stable, Alexandre et al. [9] ont aussi observé ce phénomène en présence d'une matrice PE suffisamment fluide. Afin de prévenir la réagglomération dommageable pour les propriétés, Toyota a breveté un procédé dit « Alloy ». Dans leur synthèse, le caprolactame est lié chimiquement à la charge avant et après la polymérisation (cf. figure 2.5). Aujourd'hui PolyOne commercialise des Nanocomposites issus de cette préparation.

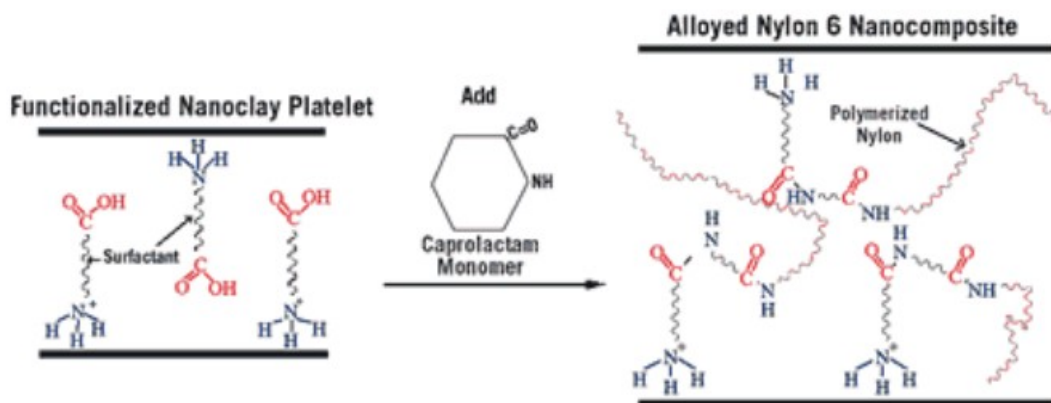


Figure 2.5 : Synthèse de nanocomposites « Alloy ».

L'utilisation de copolymères statistiques ou diblocs a permis de préparer avec succès, en solution ou à l'état fondu, des nanocomposites exfoliés [33,34].

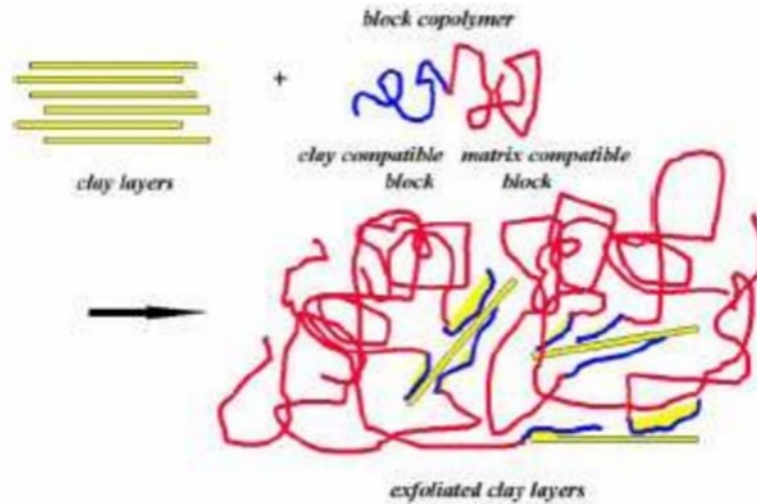


Figure 2.6: Préparation de Nanocomposites à l'aide de copolymères di bloc [33].

Fischer [35] propose la préparation de Nanocomposites en utilisant un copolymère di bloc dont un bloc aurait des interactions favorables avec les charges. Ils prennent l'exemple d'un poly(oxyde d'éthylène) (POE) servant de bloc miscible avec les particules d'argile (l'autre bloc étant compatible avec la matrice polymère), en relevant ainsi, qu'il est indispensable d'ajuster la taille des blocs pour l'optimisation du résultat. Manias et al. [32, 36] ont aussi utilisé un bloc POE pour préparer des Nanocomposites à base de PS et de PP. Le principal intérêt de cette approche est la possibilité de travailler à des températures plus élevées qu'avec des chaînes alkyles ammoniums.

2- Caractérisation des nanocomposites :

Les polymères sont caractérisés par une riche variété de diversités structurales et fonctionnelles. Les propriétés d'utilisation finale de ces matériaux sont principalement déterminées par leur morphologie à différentes échelles, cette dernière étant contrôlée par la structure moléculaire et l'architecture de la chaîne ainsi que par l'historique de traitement. Par conséquent, il est primordial de comprendre et de modifier délibérément la structure des homopolymères, des mélanges et des composites aux niveaux macroscopique, microscopique et moléculaire afin de pouvoir concevoir des matériaux ayant un profil de propriétés sur mesure.

Il existe un intérêt croissant pour le domaine des matériaux polymères nano structurés en raison de leurs propriétés mécaniques et fonctionnelles prometteuses, et ces matériaux ont stimulé ces dernières années de nombreuses interactions entre physiciens, chimistes, biologistes et ingénieurs.

Les propriétés mécaniques des polymères sont déterminées principalement par les paramètres moléculaires ainsi que les détails structurels (morphologie) et leur réponse à la charge appliquée. Par conséquent, pour concevoir des matériaux polymères possédant un profil de propriétés souhaité, il est essentiel de développer une morphologie appropriée visant des processus micromécaniques de déformation spécifiques [37,38]. Dans ce contexte, ces dernières années, il y a eu une tendance croissante à l'incorporation de charges inorganiques dans la matrice polymère pour améliorer une ou plusieurs propriétés physiques. En particulier, des charges à rapport d'aspect élevé avec une épaisseur de plaquettes de l'ordre de quelques nanomètres (appelées nano charges) telles que des silicates en couches qui sont utilisées pour augmenter la rigidité et la résistance des polymères amorphes et semi-cristallins sans compromettre les propriétés de ténacité [38]. Les autres nano charges comprennent les composés de métaux alcalino-terreux, l'alumine, la silice, les oligomères polyédriques, les nanotubes de carbone (NTC) et même les fullerènes [39,40].

Divers aspects de la technologie des nano composites polymères (PNC), y compris l'utilisation de techniques microscopiques pour leur caractérisation structurale, ont fait l'objet de nombreuses études récentes [41,42]. L'objectif principal de l'application de nano charges a été de "réaliser de grands effets à l'aide de petites particules".

2-1 Techniques expérimentales :

La qualité des résultats délivrés par microscopie dépend beaucoup de la préparation de l'échantillon. Sans soins appropriés lors de l'étape de préparation des échantillons, aucune conclusion exempte d'erreurs et d'artefacts ne peut être tirée. Cette section met en lumière certains des conseils importants concernant la préparation des échantillons pour les différentes techniques microscopiques utilisées.

2-1-1 La préparation des échantillons :

2-1-1-1 Préparation des films :

Les échantillons pour la microscopie des polymères peuvent être préparés de différentes manières [43,44]. Les films minces de polymères pour OM, SFM, ainsi que EM peuvent être préparés de différentes manières :

(a) Dépôt de la solution de polymère diluée sur un substrat suivi d'un séchage et d'un recuit ultérieurs si nécessaire. L'épaisseur du film peut être généralement contrôlée par la concentration de polymère. L'épaisseur n'est cependant pas uniforme sur toute la surface du film.

(b) Soumettre une goutte de la solution de polymère prélevée sur un substrat à une rotation à grande vitesse (également appelée revêtement par centrifugation). Le séchage et le recuit des films à température élevée peuvent être nécessaires. L'épaisseur du film, qui est plus uniforme que dans la technique de goutte, peut être ajustée en modifiant la concentration de la solution et la vitesse de rotation du substrat.

(c) Dessiner lentement un substrat (tel qu'une plaque rectangulaire de verre lisse, de mica ou de plaquette de silicium) trempé dans une solution de polymère (également appelée revêtement par immersion). L'épaisseur du film peut être contrôlée en faisant varier la concentration de la solution et la vitesse d'étirage du film.

(d) Sectionnement d'un échantillon global au moyen d'un microtome ou d'un ultra microtome. Si l'on s'intéresse à la morphologie de l'échantillon, les trois méthodes ci-dessus ne peuvent pas être choisies car la morphologie d'intérêt est perdue lors de la dissolution de l'échantillon dans un solvant. L'épaisseur des films requis pour l'OM se situe dans la plage de quelques microns à environ 20 μm , alors que pour les investigations TEM, elle devrait être comprise entre 50 et 70 nm. Les films de n'importe quelle épaisseur peuvent être étudiés par microscopie électronique à balayage (SEM) et SFM

2-1-1-2 Coloration :

Du fait du grand contraste de masse (matières comprenant des éléments de masses atomiques très différentes) entre le polymère et la charge, les nanocomposites peuvent être facilement imagés par microscopie électronique à transmission (MET). Par conséquent, contrairement à la TEM conventionnelle des polymères hétérophases, aucune coloration n'est requise. Cependant, les détails sur la morphologie de la matrice polymère, qui est éventuellement modifiée par la présence de charge, ne peuvent être évalués sans rendre visibles les détails morphologiques du polymère. Ainsi, la coloration d'une ou plusieurs des phases à l'aide de composés de métaux lourds (tels que le tétra oxyde d'osmium, le tétra oxyde de ruthénium et l'acétate d'uranyle) peut être nécessaire [45,46]

2-1-1-3 Gravure :

Les surfaces libres des échantillons peuvent être gravées par des ions réactifs (appelée gravure ionique réactive [47,48]) ou en utilisant des produits chimiques comme dans la gravure permanganique [49,50]. La gravure permanganique est la technique la plus fréquemment utilisée pour la préparation de surface pour les analyses par SEM de polymères semi-cristallins et de leurs composites. Au cours du processus de gravure, l'agent de gravure attaque de manière destructive les polymères et les élimine progressivement la peau extérieure

du polymère, la phase amorphe faiblement tassée étant préférentiellement extraite de l'échantillon. Par conséquent, cette technique est utile pour exposer les détails structurels internes des polymères semi-cristallins. Dans le cas des nano composites, cette technique n'est utile que si l'expérimentateur s'intéresse, outre l'adhésion et la distribution de la charge, à la transformation induite par la charge de la morphologie de la matrice. Il convient toutefois de garder à l'esprit que la gravure de la surface de l'échantillon n'est pas obligatoire pour les analyses par SEM et/ou SFM. Des matériaux nanocomposites.

2-1-1-4 Caractérisation morphologique par microscopie:

Différentes techniques microscopiques allant de la microscopie optique (OM) à la microscopie électronique (EM) et à la microscopie à sonde à balayage (SPM) jouent un rôle essentiel dans la caractérisation de la morphologie des PNC et des différentes échelles de longueur.

La grande variation des propriétés des matériaux polymères découle de leur organisation interne inhérente. L'organisation interne, souvent appelée morphologie du polymère, est fonction de divers paramètres, notamment la structure moléculaire et l'architecture du polymère ainsi que l'historique de traitement. La morphologie des polymères, cruciale pour les propriétés des matériaux polymères, est principalement étudiée par microscopie. En utilisant différentes techniques microscopiques, les détails structurels des matériaux polymères allant de quelques angströms jusqu'à plus de 100 nm peuvent être évalués. Complétée par d'autres méthodes intégrales telles que les méthodes de diffusion, seule la microscopie peut fournir une image directe de la structure des matériaux polymères.

La microscopie électronique (EM) a joué un rôle essentiel dans l'élucidation de la morphologie et des corrélations structure-propriété des polymères, y compris les homopolymères, les copolymères, les mélanges et les composites. Lorsqu'il est utilisé attentivement par un microscopiste expérimenté avec un soin approprié lors de la préparation de l'échantillon, l'EM caractérise de la manière la plus fiable chaque détail concerné par la morphologie des polymères sur différentes échelles de longueur. L'EM identifie la structure et les propriétés d'emplacements spécifiques de polymères et l'information n'est pas limitée à la valeur moyenne.

Les pouvoirs de résolution des différentes techniques microscopiques sont illustrés schématiquement sur la figure 2.7. On peut facilement comprendre que le SPM et l'EM occupent la position centrale parmi les techniques modernes de caractérisation à l'échelle nanométrique. En raison de la dimension nanométrique de la charge, qui se situe à quelques ordres de grandeur en dessous de la longueur d'onde de la lumière.

Size	1 mm	100 μm	10 μm	1 μm	100 nm	10 nm	1 nm	0.1 nm
Microscopic Techniques								
Magnification	1 \times	10 \times	100 \times	1,000 \times	100,000 \times		10,000,000 \times	

Figure 2.7 Schéma montrant le pouvoir de résolution de différentes techniques microscopiques.

L'OM ne peut pas être la méthode de choix pour la caractérisation de la morphologie détaillée des PNC. Cependant, l'OM est la seule technique pour analyser de manière fiable l'effet de la nano charge sur la structure des polymères à des échelles de longueur plus importantes. Les figures 2.8 et 2.9 illustrent l'importance et la limite de l'OM dans l'étude des PNC.

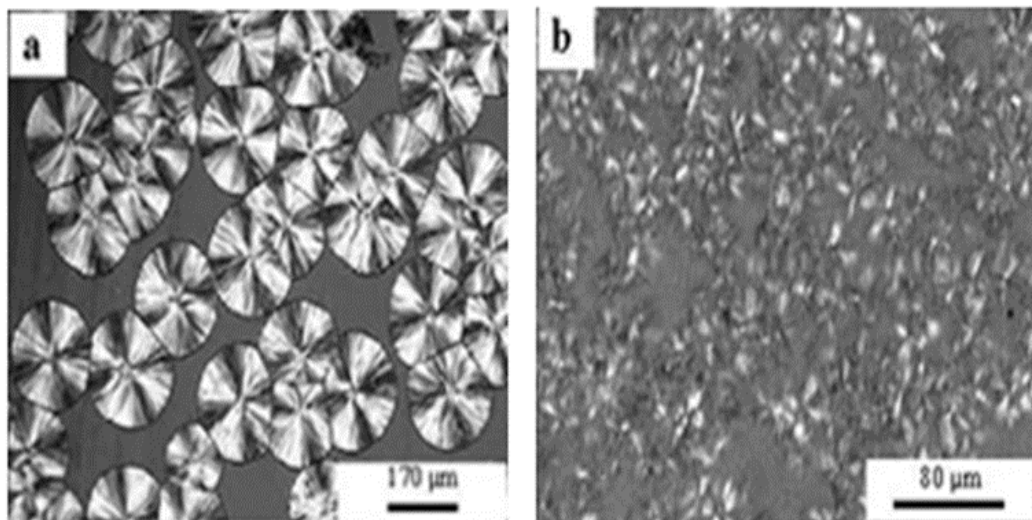


Figure 2.8 Micrographies optiques polarisantes de PP montrant l'effet de nucléation de la nano charge ; (a) polymère pur et (b) polymère contenant 4 % en poids de silicate en couches [50].

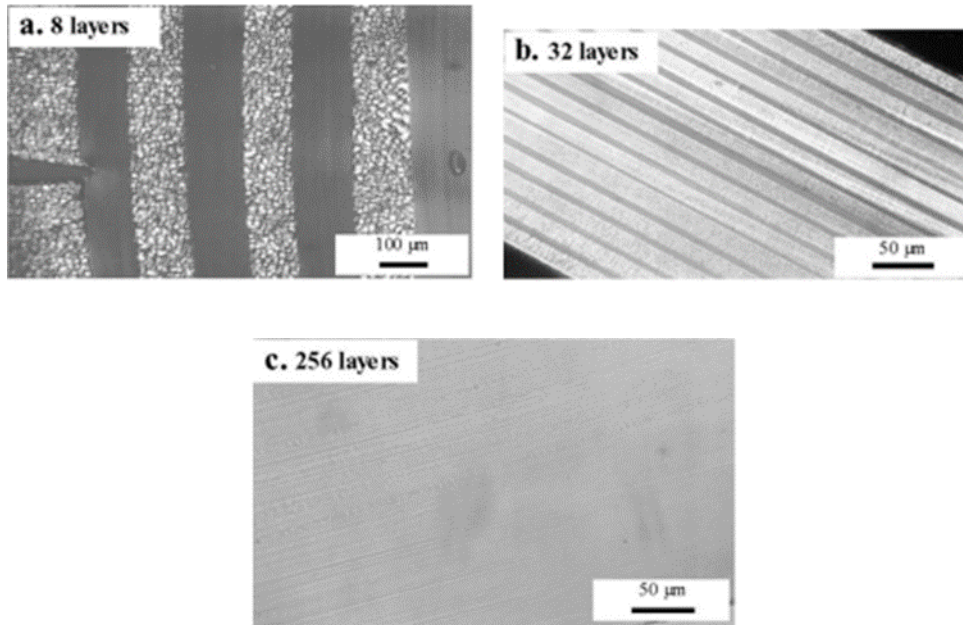


Figure 2.9 Micrographies optiques polarisantes de composites multicouches PET/PC ayant un nombre variable de couches ; la texture sphérolitique de la phase PET disparaît progressivement avec l'augmentation du nombre de couches.

La figure 2.8 montre des micrographies optiques polarisantes du polypropylène isotactique (iPP) pur et du polymère contenant 4 % en poids d'argile de silicate en couches. Il a été trouvé que le diamètre moyen des sphérolites a considérablement diminué d'environ 200 à environ 15 μm . Comme le montre la figure 2.8, les polymères semi-cristallins ne sont pas des solides uniformes mais révèlent plutôt des textures polycristallines au microscope polarisant. Ces textures, communément appelées sphérolites (voir Figure 2.8(a)), sont infinies dans leurs variétés, aucune espèce n'étant identique [49,50]. Le nombre de noyaux primaires (qui se développeront plus tard sous forme de sphérolites) a été augmenté en raison de la présence de nanocharge. Plus il y a de noyaux, plus le nombre de sphérolites formées est grand. En conséquence, les objets formés étaient beaucoup plus petits (voir Figure 2.8(b)).

La morphologie sphérolitique des polymères évaluée par l'OM peut être corrélée avec leurs propriétés mécaniques ultimes. Dans les nanocomposites iPP/CaCO₃, alors que la cristallinité de la matrice est restée inchangée, la ténacité de l'échantillon a été considérablement augmentée en raison de la formation d'une modification β de la matrice polymère. De toute évidence, la présence de nanocharge était responsable de la modification du mécanisme de déformation du polymère. En résumé, l'OM est utile pour déterminer les changements morphologiques se produisant dans les polymères semi-cristallins à l'échelle

sphérulitique. En outre, les agglomérats de grande taille des charges peuvent être facilement identifiés et savoir ainsi, si la modification de surface de la charge était satisfaisante.

La figure 2.9 montre des micrographies optiques polarisantes de composites multicouches constitué de couches alternées de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polycarbonate (PC). La cristallisation du PET est considérablement supprimée en raison du confinement physique imposé par les couches de PC adjacentes (Figure 2.9). Pour une épaisseur de couche importante (figure 2.9 (a)), la morphologie semi-cristalline des couches de PET constituées d'une texture sphérulitique ressemble à celle du PET en vrac. Le développement de la texture sphérulitique devient plus faible avec l'augmentation du nombre de couches (ou la diminution de l'épaisseur de la couche). Enfin, aucune morphologie sphérulitique n'apparaît (voir Figure 2.9 (c)). La figure 2.9 (c) représente la limite d'utilisation de la technique d'analyse par l'OM.

Il est évident que la morphologie détaillée des nanocomposites ne peut pas être évaluée au moyen de la MO. Afin de pouvoir étudier les changements morphologiques qui se produisent à des échelles de longueur beaucoup plus petites, les techniques nanoanalytiques sont essentielles.

3- Caractérisation structurale et morphologique

Les techniques couramment utilisées sont la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique à transmission (TEM) [58]. Le SEM fournit des images des caractéristiques de surface associées à un échantillon. Le microscope à force atomique (AFM) utilise une pointe accélérée pour balayer l'échantillon. Le spectroscope Raman s'est avéré être une sonde utile des propriétés des matériaux à base de carbone.

En raison de sa facilité et de sa disponibilité, le WAXD est le plus couramment utilisé pour sonder la structure nanocomposite et pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère fondu. Dans les systèmes polymères/sélicates, par exemple, l'exfoliation entière est caractérisé par l'absence de pics d'intensité dans le modèle WAXD. En outre, la TEM permet une compréhension qualitative de la structure interne, de la répartition spatiale des différentes phases et des vues de la structure défectueuse par visualisation directe. Ainsi, le TEM complète les données obtenus par WAXD. La figure 2.10 illustre certains résultats obtenus à partir de ces deux analyses.

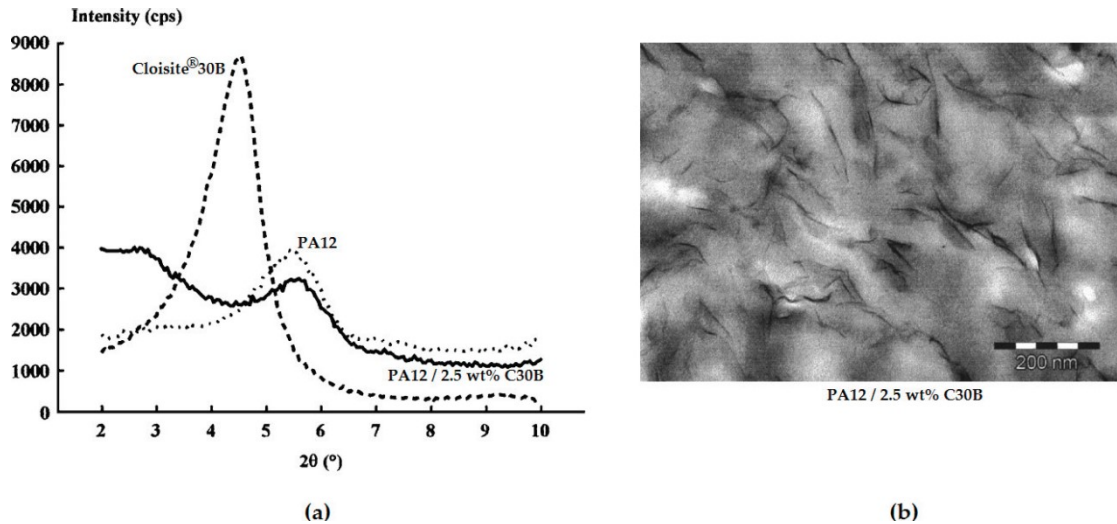


Figure 2.10. (a) Diffractogrammes WAXD et (b) micrographie TEM d'un nanocomposite MMT-PA12 à 2,5 % en poids [59].

La technique d'analyse par SAXS est utilisée pour observer des structures de l'ordre de 10 Å ou plus, dans la plage de 0 à 5°. Le TEM, l'AFM et le SEM sont également nécessaires pour caractériser la dispersion et la distribution des nanoparticules.

3-1 Diffraction des rayons X (DRX):

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) (fig image de l'appareil) . L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la méthode la plus utilisée pour étudier la structure d'un matériau nanocomposite [52,53,54], par le suivi de la position , la forme et l'intensité des réflexions basal . La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée. Par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches originales dans la matrice polymère, apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction des rayons X. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large.

Quoique la diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire des couches, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites. [55].

La figure 2.11 représente un exemple d'un diffractogramme concernant un composite du polypropylène pur avec 5% de montmorillonite modifiée. Une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée peut être remarquée. Une distance d_{001} de 33.42 Å pour le composite contre 30.72Å pour la

montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de polypropylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée.

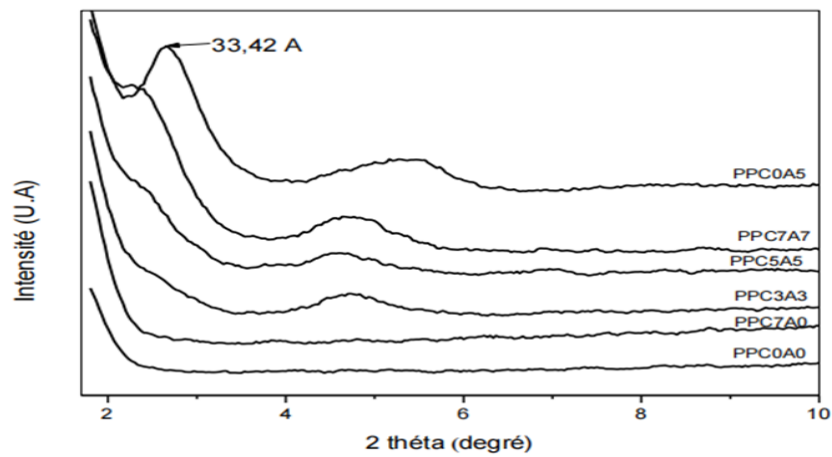


Figure 2.11. Diffractogrammes des RX de PP nanocomposites avec un rapport PP-g-Ma/Mmt- [56]



Figure 2.12 Image d'un diffractometre de rayons X.

3-2 Techniques de caractérisation thermiques, mécaniques, rhéologiques et autres :

Pour une caractérisation plus poussée des nanocomposites polymères, les techniques couramment utilisées sont l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la rhéométrie [57], le calorimètre à balayage différentiel (DSC), la thermogravimétrie (TGA), la thermomécanique (TMA) et l'analyse dynamique mécanique (DMA) [58]. Parce que les mesures viscoélastiques sont très sensibles à la structure nano- et méso-échelle des polymères, lorsqu'elles sont combinées avec WAXD, TEM, DSC, TGA et DMA, elles fourniront une compréhension fondamentale de l'état et du mécanisme de dispersion des nanoparticules dans la matrice [60]. De plus, la compréhension des propriétés rhéologiques des nanocomposites est cruciale pour le développement d'applications et la compréhension de la transformabilité des polymères.

La présence de nano charges a fait que ces nanocomposites ont des comportements de type solide et une relaxation plus lente. Ce comportement peut s'expliquer par le développement d'une structure de réseau de nanoparticules percolées greffées [61]. Sa formation est une conséquence des interactions physiques entre les nanoparticules dispersées, les chaînes polymériques et les tensioactifs, qui favorisent une résistance considérable à l'écoulement [59]. Ce comportement est illustré sur la figure 2.13.

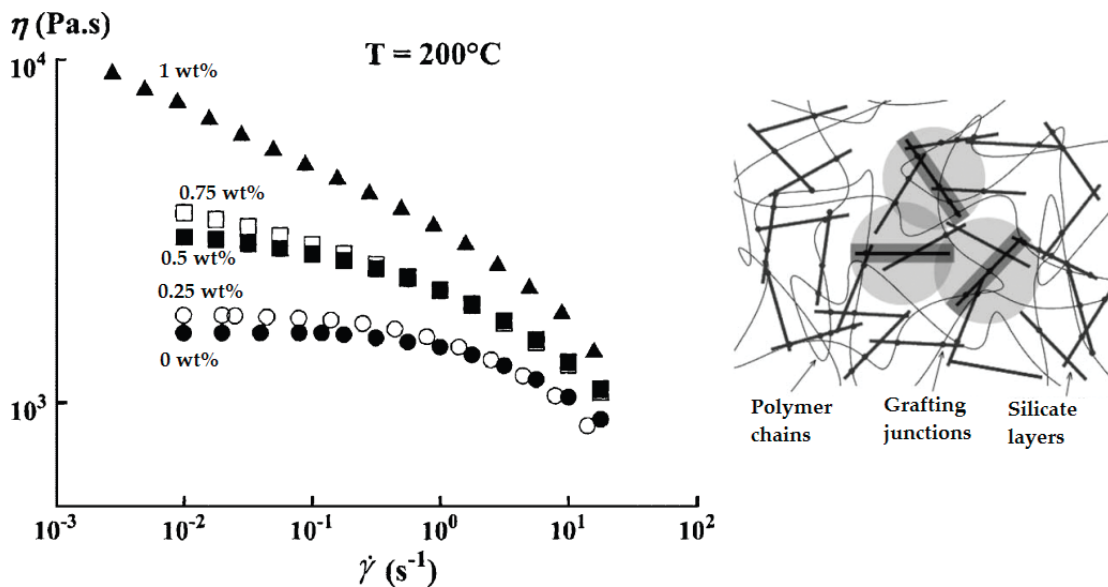


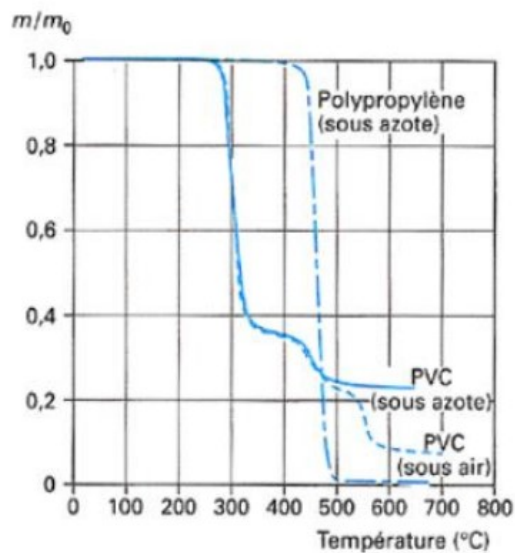
Figure 2.13. a,Viscosités de cisaillement stationnaires en fonction du taux de cisaillement à différentes concentrations de montmorillonite dans PA12 et **b,**schéma d'un réseau percolé dans un nanocomposite [59, 61].

3-2-1 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) (fig 2.14) ou thermogravimétrie est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle mesure la variation de

masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée. Toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

L'objectif de cette analyse est de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz. La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles : eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des modifications de structure (thermogravimétrie). Elle apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et la stabilité thermique du matériau quand une charge nanométrique est ajoutée.



La figure 2.14 représente l'exemple d'un thermogramme obtenu pour la matrice de PVC et celle de PP.



Figure 2.15: Image d'Analyseur thermogravimétrique (ATG)

3-3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit :

Lorsqu'une radiation infra rouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm (Fig. 04). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm) soit (2500- 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) [68].

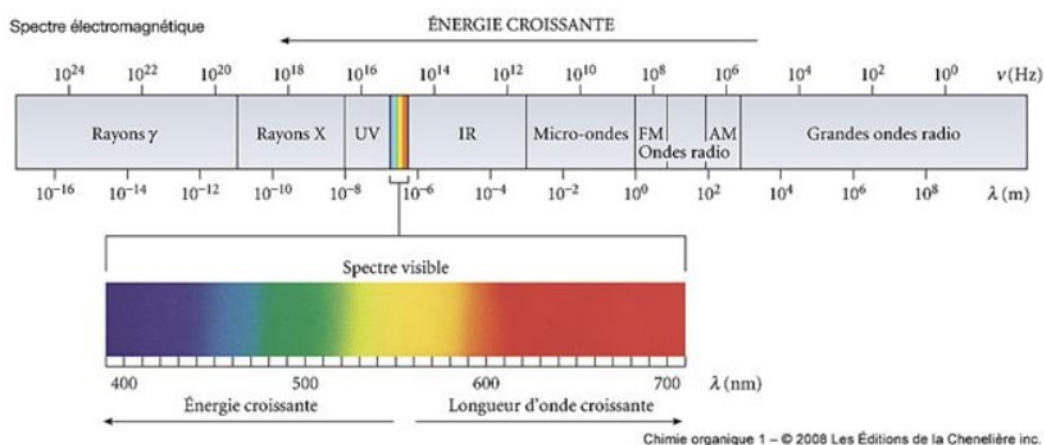


Figure. 2.16. Le spectre électromagnétique

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure.2.17 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons [62].

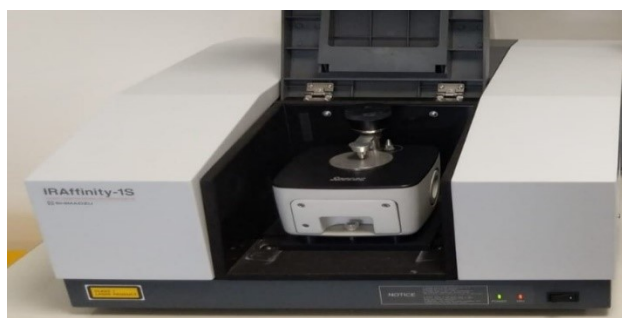


Figure. 2.17. Image d'un spectrophotomètre IR.

Références

- [1] Arimitsu Usuki, Yoshitsugu Kojima, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Toshio Kurauchi, and Osami Kamigaito. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5) :1179-1184, 1993.
- [2] Masaya Kawasumi. The discovery of polymer-clay hybrids. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 42(4) :819-824, 2004.
- [3] Alexandre Blumstein. Polymerization of adsorbed monolayers. ii. thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 3(7) :2665-2672, 1965.
- [4] Alexandre Blumstein. Polymerization of adsorbed monolayers. ii. thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 3(7) :2665-2664, 1965.
- [5] Suprakas Sinha Ray and Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11) :1539-1641, 2003.
- [6] Masami Okamoto, Satoshi Morita, Hideyuki Taguchi, Yong Hoon Kim, Tadao Kotaka, and Hiroshi Tateyama. Synthesis and structure of smectic clay/poly (methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, 41(10) :3887-3890, 2000.
- [7] Marc W Weimer, Hua Chen, Emmanuel P Giannelis, and Dotsevi Y Sogah. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator. *Journal of the American Chemical Society*, 121(7) :1615-1616, 1999.
- [8] Xavier Kornmann, Henrik Lindberg, and Lars A Berglund. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites : influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 42(4) :1303-1310, 2001.
- [9] Michaël Alexandre, Philippe Dubois, Tao Sun, Juan M Garces, and Robert Jérôme. Polyethylenelayered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-illing technique : synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 43(8) :2123-2132, 2002.
- [10] BKG Theng. Formation and properties of clay-polymer complexes elsevier. amsterdam. Formation and properties of clay-polymers complexes. Elsevier, Amsterdam., 1979.
- [11] Pilar Aranda and Eduardo Ruiz-Hitzky. Poly (ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chemistry of Materials*, 4(6) :1395-1403, 1992.

[12] Jinghe Wu and Michael M Lerner. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. *Chemistry of Materials*, 5(6) :835-838, 1993.

[13] Hyoung J Choi, Seong G Kim, Yang H Hyun, and Myung S Jhon. Preparation and rheological characteristics of solvent-cast poly (ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites. *Macromolecular rapid communications*, 22(5) :320-325, 2001.

[14] Richard A Vaia, Hope Ishii, and Emmanuel P Giannelis. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 5(12) :1694-1696, 1993.

[15] Richard A Vaia, Klaus D Jandt, Edward J Kramer, and Emmanuel P Giannelis. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, 28(24) :8080-8085, 1995.

[16] Richard A Vaia and Emmanuel P Giannelis. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25) :8000-8009, 1997.

[17] Richard A Vaia and Emmanuel P Giannelis. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25) :7990-7999, 1997.

[18] Yulia Lyatskaya and Anna C Balazs. Modeling the phase behavior of polymer-clay composites. *Macromolecules*, 31(19) :6676-6680, 1998.

[19] Valeriy V Ginzburg, Chandralekha Singh, and Anna C Balazs. Theoretical phase diagrams of polymer/clay composites : the role of grafted organic modifiers. *Macromolecules*, 33(3) :1089-1099, 2000.

[20] Thomas J Pinnavaia and Gary W Beall. *Polymer-clay nanocomposites*. Wiley, 2000.

[21] TD Fornes, PJ Yoon, H Keskkula, and DR Paul. Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42(25) :09929-09940, 2001.

[22] TD Fornes, PJ Yoon, H Keskkula, and DR Paul. Erratum to nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight-[polymer 42 (2001) 9929-40]. *Polymer*, 7(43) :2121-2122, 2002.

[23] Jun-Chao Huang, Zi-kang Zhu, Jie Yin, Xue-feng Qian, and Yang-Yang Sun. Poly (etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation : morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer*, 42(3) :873-877, 2001.

[24] Rhutesh K Shah and DR Paul. Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. *Polymer*, 45(9) :2991-3000, 2004.

[25] L Incarnato, P Scarfato, L Scatteia, and D Acierno. Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites. *Polymer*, 45(10) :3487-3496, 2004.

[26] Seong Woo Kim, Won Ho Jo, Moo Sung Lee, Moon Bae Ko, and Jae Young Jho. Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6/organoclay nanocomposites. *Polymer journal*, 34(3) :103-111, 2002.

[27] HRea Dennis, DL Hunter, D Chang, S Kim, JL White, JW Cho, and DR Paul. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23) :9513-9522, 2001.

[28] Naoki Hasegawa, Masaya Kawasumi, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, and Akane Okada. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(1) :87-92, 1998.

[29] W Gianelli, G Ferrara, G Camino, G Pellegatti, J Rosenthal, and RC Trombini. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46(18) :7037-7046, 2005.

[30] Masaya Kawasumi, Naoki Hasegawa, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, and Akane Okada. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, 30(20) :6333-6338, 1997.

[31] K Chrissopoulou, I Altintzi, SH Anastasiadis, EP Giannelis, M Pitsikalis, N Hadjichristidis, and N Theophilou. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer*, 46(26) :12440-12451, 2005.

[32] Evangelos Manias, A Touny, L Wu, K Strawhecker, B Lu, and TC Chung. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials*, 13(10) :3516-3523, 2001.

[33] HR Fischer, LH Gielgens, and TPM Koster. Nanocomposites from polymers and layered minerals. *Acta Polymerica*, 50(4) :122-126, 1999.

[34] Weibin Zha, Soobum Choi, Kyung Min Lee, and Chang Dae Han. Dispersion characteristics of organoclay in nanocomposites based on end-functionalized homopolymer and block copolymer. *Macromolecules*, 38(20) :8418-8429, 2005.

[35] Hartmut Fischer. Polymer nanocomposites : from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering : C*, 23(6-8) :763-772, 2003.

[36] E Manias. Novel organic modification of clay particles for nanocomposite formation. In *Additives 2003 Conference*, San Francisco, 2003.

[37] Clive Brian Bucknall. Toughened plastics. Springer, 1977.

[38] Richard A Vaia, Hope Ishii, and Emmanuel P Giannelis. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 5(12) :1694-1696, 1993.

[39] Toshiho Yoshida, Tsutomu Asano, Masaaki Matsuura, Norikazu Miyashita, Jun Kitabatake, Itaru Hatanaka, Kenji Seri, Francisco J Baltá Calleja, and Lily Giri. Structure and mechanical properties of nylon 6.12 prepared by temperature slope crystallization. i. crystallization of oriented spherulitic textures. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, 36(6) :789-798, 1997.

[40] C Wang, ZX Guo, S Fu, and W Wu. Zhu. d. : Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Prog. Polym. Sci*, 29 :1079, 2004.

[41] Richard A Vaia and H Daniel Wagner. Framework for nanocomposites. *Materials today*, 7(11) :32-37, 2004.

[42] Mohammad Moniruzzaman and Karen I Winey. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16) :5194-5205, 2006.

[43] Goerg H Michler. *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Springer, 2019.

[44] Linda Sawyer, David T Grubb, and Gregory F Meyers. *Polymer microscopy*. Springer Science & Business Media, 2008.

[45] SHOUXI CHEN, TI CAO, and YONGZE JIN. Ruthenium tetraoxide staining technique for transmission electron microscopy of segmented block copolyether-ester. *Polymer communications (Guildford)*, 28(11) :314-315, 1987.

[46] John S Trent, Jeny I Scheinbeim, and Peter R Couchman. Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy. *Macromolecules*, 16(4) :589-598, 1983.

[47] Rob GH Lammertink, Mark A Hempenius, Jan E van den Enk, VZ-H Chan, Edwin L Thomas, and G Julius Vancso. Nanostructured thin films of organicorganometallic block copolymers : one-step lithography with poly (ferrocenylsilanes) by reactive ion etching. *Advanced Materials*, 12(2) :98-103, 2000.

[48] S Collins, IW Hamley, and T Mykhaylyk. An atomic force microscopy study of ozone etching of a polystyrene/polyisoprene block copolymer. *Polymer*, 44(8) :2403-2410, 2003.

[49] RH Olley and DC Bassett. An improved permanganic etchant for polyolenes. *Polymer*, 23(12) :1707- 1710, 1982.

[50] PJ Hine, IM Ward, RH Olley, and DC Bassett. The hot compaction of high modulus melt-spun polyethylene bres. *Journal of Materials Science*, 28(2):316-324, 1993.

[51] Andrzej Pawlak and Andrzej Ga^alski. Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers. *Polimery*, 56(9) :627-636, 2011.

[52] Mukul Biswas and Suprakas Sinha Ray. Recent progress in synthesis and evaluation of polymermontmorillonite nanocomposites. *New polymerization techniques and synthetic methodologies*, pages 167-221, 2001.

[53] Saliha CHAOUI, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice Polymère : Approche expérimentale, THESE Présentée à LA FACULTE DE TECHNOLOGIE Département de Génie des Procédés Pour l'obtention du titre de DOCTEUR EN SCIENCES, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF, 2018.

[54] Richard A Vaia and Emmanuel P Giannelis. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25):8000-8009, 1997.

[55] Alexander B Morgan and Jerrey W Gilman. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8):1329-1338, 2003.

[56] Michael Alexandre and Philippe Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2):1-63, 2000.

[57] Cesar AG Beatrice, Marcia C Branciforti, Rosa MV Alves, and Rosario ES Bretas. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown lms of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(6):3581-3592, 2010.

[58] Suprakas Sinha Ray and Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11) :1539-1641, 2003.

[59] Thierry Aubry, Tolotrasina Razanimaro, and Pascal Médéric. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. *Journal of Rheology*, 49(2) :425-440, 2005.

[60] Jin Zhao, Alexander B Morgan, and Joseph D Harris. Rheological characterization of polystyrene clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, 46(20) :8641-8660, 2005.

[61] Liang Shen, Yijian Lin, Qiangguo Du, Wei Zhong, and Yuliang Yang. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure. *Polymer*, 46(15) :5758-5766, 2005.

[62] SG Lei, Suong V Hoa, and M-T Ton-That. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites science and technology*, 66(10) :1274-1279, 2006.

[63] José M Cervantes-Uc, Juan V Cauich-Rodríguez, Humberto Vázquez-Torres, Luis F Garas-Mesías, and Donald R Paul. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by tgaftir. *Thermochimica Acta*, 457(1-2) :92102, 2007.

Chapitre III : Mise en oeuvre et application

I-Domains d'application des nanocomposites polymères :

Les nanocomposites à matrice polymère ont révolutionné, récemment, la recherche la sur les systèmes composites en raison des propriétés très améliorées des matériaux obtenus a des quantités beaucoup plus faibles de la charge incorporées a l'échelle nanométrique. Ces faibles fractions confèrent au matériau des caractéristiques telles que meilleure transparence et clarté, légèreté, bonnes résistances mécaniques, thermiques et au feu ainsi que les propriétés barrières, qui ne peuvent être obtenus avec les composites conventionnels ou les mélanges de polymères (blends). De telles caractéristiques ouvrent à ces matériaux de nombreux domaines d'utilisation et d'applications à savoir le revêtement (coating), la pétrochimie, le génie civil, l'électrotechnique, l'industrie automobile et l'emballage. [1,2]

I.1 Domaine de la pétrochimie :

Dans le domaine de la pétrochimie, l'utilisation des nanocomposites polymères ne cessent de se développer au fur et à mesure que les procédés pétrochimiques se développent eux aussi. On peut les trouver dans la composition de catalyseurs et Co catalyseurs, d'additifs et lubrifiants ou sous forme de matériaux pour la fabrication d'équipements dans les installations pétrochimique et l'ingénierie chimique. A titre d'exemples, quelques travaux sont cités ci- dessous :

1-Les travaux de Y. K. Mashkov [3] pour le développement des matériaux nanocomposites à base d'une matrice PTFE (polytétrafluoroéthylène) et leurs utilisation afin de réduire le taux d'usure dans les équipements de production pétrochimiques (gaz et pétrole). Le matériau est constitué d'une matrice polymère PTFE et d'une charge nanométrique (le graphite cryptocrystal plus les nanotubes de carbone ou le dioxyde de silice). Selon les résultats obtenus (Figure III.1) le matériau présente une bonne résistance à l'usure par diminution de friction au sein de l'équipement ce qui améliore leur performance et leur durabilité.

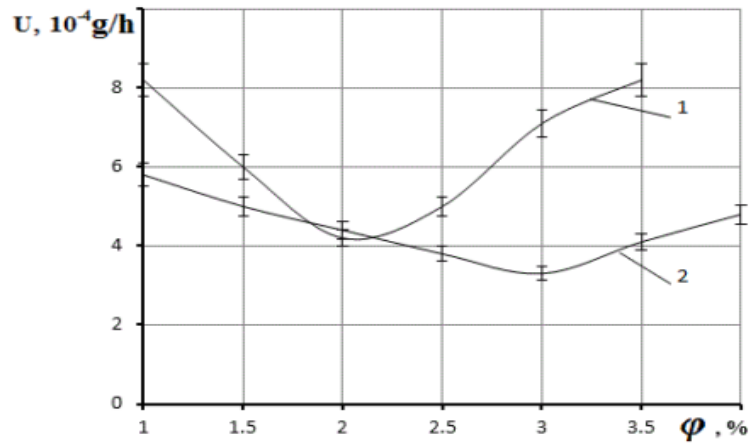


Figure 3.1: Dépendances de la concentration du taux d'usure des nanocomposites : 1 est CCG wt. 8% + NTC ; 2 est CCG poids. 8% + BS-120.

2-Le travail de S.H. Esmaeili-Faraj [4] sur l'utilisation d'une membrane nanocomposite a base d'un mélange de matrices (blends) polypropylène (PP)/ polyéthylène (PE) chargé dont sont incorporées des particules d'alumine dans le but de séparer les composés soufrés contenant dans le carburant diesel par procédé de pervaporation. La membrane a prouvé sa fiabilité vis avis l'élimination des composés sulfureux. Les résultats expérimentaux ont montré que le rapport en poids 5.09/0.47, PE/alumine dans le matériau membranaire et a température de 40°C est optimal et le maximum des composés soufrés ont été éliminé.

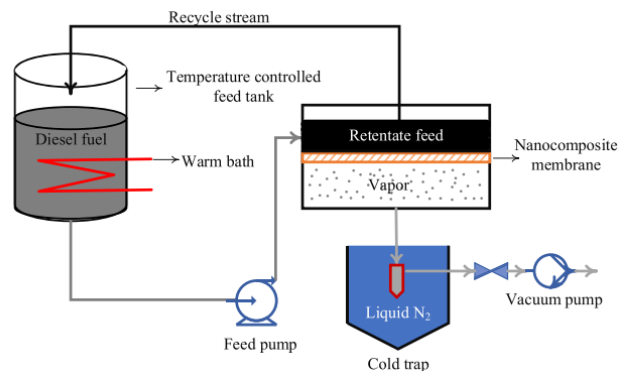


Figure 3.2 : Schéma prototype du procédé de pervaporation.

3-Dans le même domaine, c.-à-d. la séparation par procédé de pervaporation, on peut citer aussi les travaux de D. Tumnantong [5] et al. Le matériaux nanocomposite membranaire préparé est composé cette fois-ci d'une émulsion, composée de poly (methacrylate de methyl) (PMMA) et des particules de dioxyde de silice SiO_2 , synthétisé par polymérisation combinée, et du caoutchouc naturel(NR) latex pour former un matériau hybride. La membrane. Il en

résulte d'après les tests expérimentaux que cette membrane hybride, de propriétés hydrophiles et mécaniques intéressante (Figure 3.3), est très efficace pour la séparation du système Ethanol-Eau par pervaporation (plus de 98% en volume de l'eau est séparée) (tab III.1). Une telle membrane peut présenter des potentialités d'application dans la technologie de séparation membranaire.

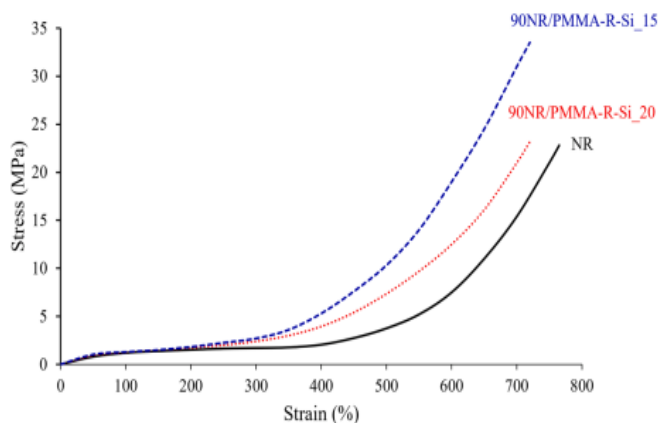


Figure 3.3: Courbes de contrainte-déformation représentatives des membranes hybrides NR/PMMA-RAFT-SiO₂.

Tableau 3.1 : % de l'eau pure dans le perméat pour les différents types de membranes.

Echantillon (% en poids)	% de l'eau pure dans le perméat
NR pur	-----
NR/PMMA/Si, 90/20/2	98.6
NR/PMMA/Si, 80/20/4	98.5
NR/PMMA/Si, 70/20/6	98.7
PDMS (polydiméthylsiloxane)	97.5
PDMS/NR/PMMA/Si, 90/20/4	98.7

4-Le travail d'Abdelrahman M. Rabie et al [6] consiste en la préparation d'un matériau nanocomposite dite imprimé. Le styrene monomère (SM) est polymérisé en présence des particules du phosphate d'argent (Ag₃ PO₄) en solution. Le nanocomposite synthétisé a été utilisé dans les procédés de désulfuration oxydatifs comme hauts matériaux photocatalytiques. En basant sur les résultats expérimentaux obtenus, il a été constaté que le composé soufré (le dibenzothiophène (DBT)) s'est dégradé photocatalytiquement de 96 à 98%. L'un des avantages de ce nanocomposite est qu'il peut être récupéré et réutilisé après une simple filtration.

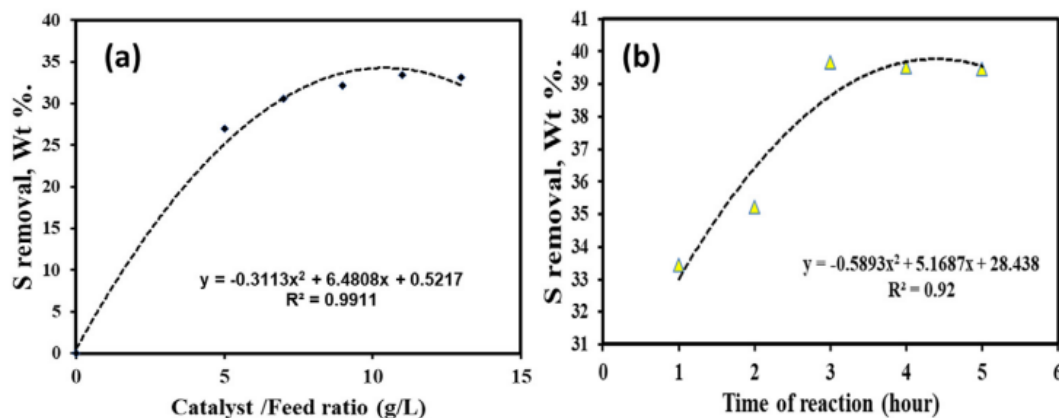


Figure 3.4: (a) Influence du dosage du nanocomposite dans la charge diesel sur le % d'élimination du soufre, (b) Influence du temps de réaction sur le % d'élimination du soufre en présence du nanocomposite préparé.

5-le travail de Haiwen Gu et al. [7] : Ils ont préparés un nanocomposite à base de la matrice polyamide 6 (PA6) et dont sont incorporés la montmorillonite organique (OMMT) et une autre montmorillonite inorganique constituée de nanosphères mésoporeuses de silice fonctionnalisées par un groupe amine (NH_2 -MSN). Cette nanoparticule inorganique a été synthétisée par condensation dans un milieu basique en présence d'un agent tensio-actif (figure 3.5). Le mélange ternaire (nanocomposite PA6/ NH_2 -MSN/OMMT), préparé par malaxage à l'état fondu, présente des propriétés mécaniques remarquables. Le module de Young, contrainte à la traction et l'allongement à la rupture sont nettement améliorés (figure 3.5)

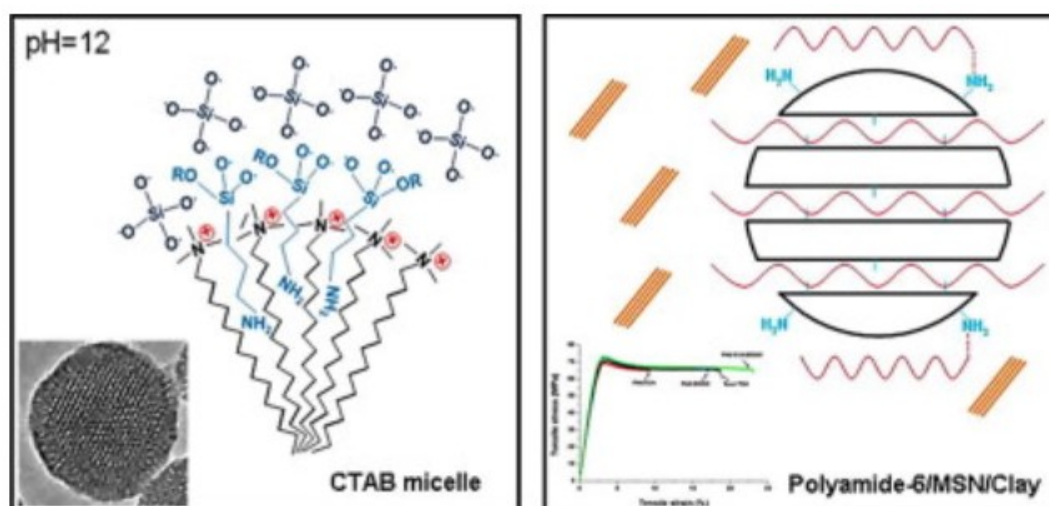


Figure 3.5 : Nanoparticules de silice à pores moyens fonctionnalisés amino (NH_2 -MSN) et nanocomposites de polyamide-6 combinés avec NH_2 -MSN et montmorillonite organique.

I.2 Domaine de traitement des eaux :

Les nanocomposites à matrice polymère ont été utilisés ces récentes années pour le traitement des eaux soit pour la décontamination, le dessalement ou la purification. Basées sur leurs architectures structurales et morphologiques, les membranes nanocomposites présentent des performances (taux de rétention, durée de vie et régénération) par apport aux membranes conventionnelles.

1-travaux de J. H. Jhaveri et al. [8] : Leurs travaux consiste en la préparation, en solution, d'une membrane et l'utiliser pour la filtration de l'eau contenant de l'acide humique. Cette membrane est constituée d'un mélange de deux matrices polymères à savoir le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyvinyle pyrrolidone (PVP) et un mélange de nanoparticules (dioxyde de titane et l'oxyde de graphite (GO-TiO₂)).d'après les résultats obtenus par le test de filtration (figure 3.6), l'incorporation des nanoparticules de GO-TiO₂ au sein de la matrice polymère a un effet positive sur la perméabilité de la membrane (amélioration de l'hydrophilie).

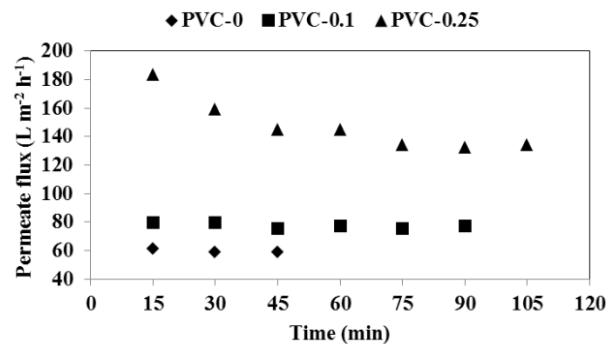


Figure 3.6 : flux du perméat de la charge (solution) en fonction du temps pour différentes membranes.

2- Travaux de H. Ghafuri et al. [9] : leurs études sont basées sur la fabrication d'un nouveau matériau nanocomposite a base d'une matrice polymère et d'une charge hydroxyle double lamellaires (LDH) a fin de l'utiliser pour l'adsorption sélective du bleu de méthylène (MB) présent dans l'eau. Selon les résultats présentés, le nanocomposite LDH/polymère a montré une excellente affinité pour l'élimination du colorant bleu de méthyle de l'eau. En outre, des études de recyclage ont montré que le LDH/nanopolymère peut être utilisé comme adsorbant du MB pendant quatre périodes sans réduction significative de la capacité d'adsorption (figure 3.7).

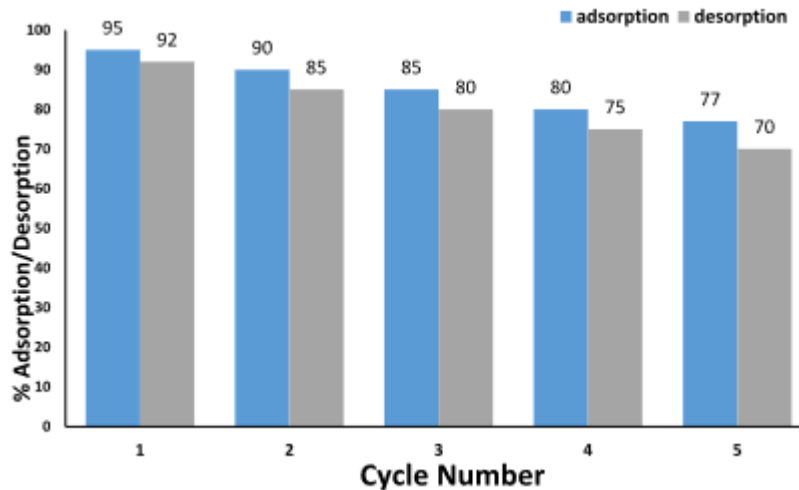


Figure 3.7: Cycles d'adsorption-désorption du colorant MB sur le nanocomposite LDH-polymère.

Tableau 3.2 : Compare la capacité d'adsorption MB des nanocomposites LDH-polymère avec celle d'autres adsorbants rapportés. Les propriétés particulières du nanocomposite LDH-polymère.

Entry	Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
1	LDH-AC composite	816	Aldawsari et al. (2021)
2	MgAl-LDH/Biochar composites	406.47	Meili et al. (2019)
3	Serpentine	58.48	Shaban et al. (2018)
4	Nano-magnetic wood based activated carbon	434.13	Ebadollahzadeh and Zabihi (2020)
5	LDH-polymer nanocomposite	1428.57	This work

4- Travaux de L. Hao [10] : Sur l'élaboration d'un nouvel adsorbant hybride à base de nanoparticules d'oxyde ferrique hydraté (HFO) et d'une résine polymérique D210 pour l'élimination des métaux toxiques Cu(II), Cd(II) et Pb(II) présent dans l'eau. L'adsorbant hybride HA-HFO-D210 synthétisé a montré d'excellentes performances pour l'élimination de Cu(II), Cd(II) et Pb(II) dans une plage de pH de 3 à 9. Il a également montré une adsorption préférable au Cu(II) et au Pb(II) (1 mg/L) à partir de la solution de Ca^{2+} à des concentrations beaucoup plus élevées (100 mg/L). L'adsorbant hybride HA-HFO-D201 a un excellent potentiel d'élimination des métaux lourds dans les systèmes de traitement des eaux (figure 3.8). [11]

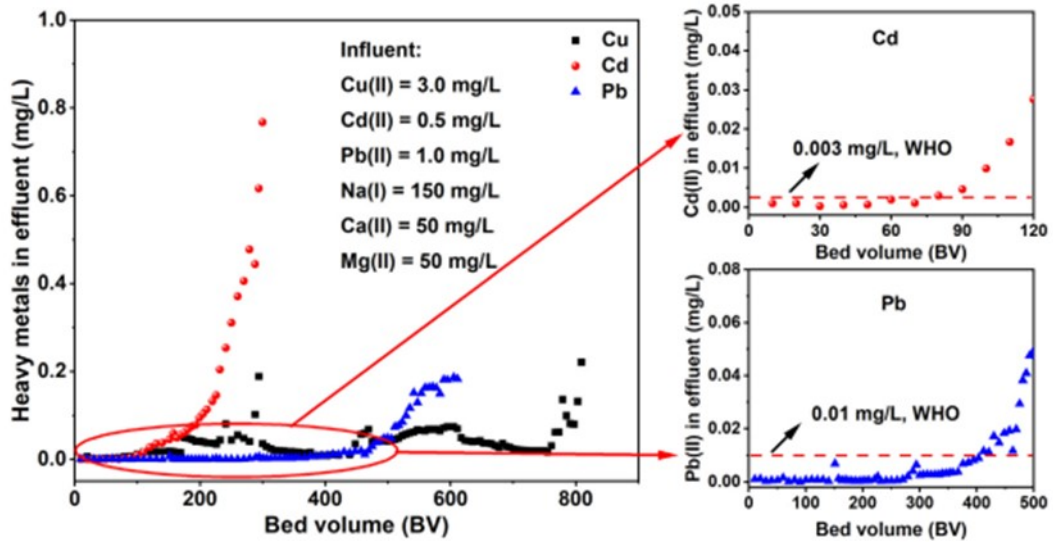


Figure 3.8 : Courbes de percée de l'adsorption de Cu(II), Pb(II) et Cd(II) des eaux usées synthétiques sur HA-HFO-201 à 25 °C.

4- **Travaux d'Y. Liu et al.** [12] : Ils ont pu fabriquer des films très fins de nanocomposite. La matrice polymère est constituée d'un polymère organique o-hydroxy azo poreux (o-POPs) et d'un monomère (piperazine PIP) mélangés en solution suivi d'une inversion de phases dans l'eau. Les films nanocomposites sont obtenus, ensuite, par polymérisation interfaciale en présence du chlorure de trimésyle (TMC) (figure 3.9).

L'amélioration de la rugosité de surface et de l'hydrophilie a doté les membranes de TFN d'une perméabilité à l'eau significativement élevée tout en maintenant un rejet de soluté comparable. La membrane TFN optimale avec une teneur en o-POP de 0,3% en poids présente une perméabilité à l'eau remarquable de 29,6 L m (figure 3.10)

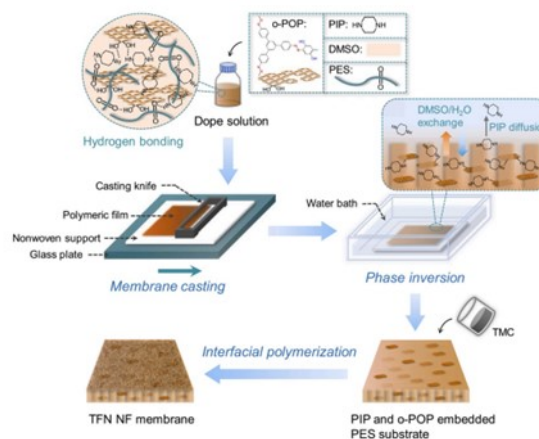


Figure 3.9 : Schéma illustratif des étapes de préparation des films nanocomposites.

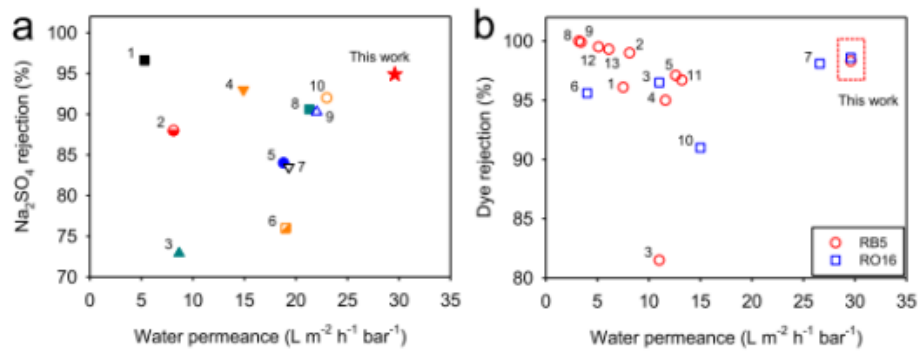


Figure 3.10 : Taux de rétention de Na_2SO_4 (a) et du colorant (b) en fonction de la perméabilité de l'eau).

Référence:

- [1] Sanat K Kumar, Brian C Benicewicz, Richard A Vaia, and Karen I Winey. 50th anniversary perspective : are polymer nanocomposites practical for applications ? *Macromolecules*, 50(3) :714731, 2017.
- [2] Sie Chin Tjong and Y-W Mai. *Physical properties and applications of polymer nanocomposites*. Elsevier, 2010.
- [3] Yu K Mashkov, VA Egorova, OV Chemisenko, and OV Maliy. *Polymer nanocomposites development and research for petrochemical and oil and gas production equipment*. *Procedia Engineering*, 152 :545 550, 2016.
- [4] SH Esmaeili-Faraj, A Hassanzadeh, F Shakeriankhoo, S Hosseini, and B Vaferi. *Diesel fuel desulfurization by alumina/polymer nanocomposite membrane : Experimental analysis and modeling by the response surface methodology*. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensication*, 164 :108396, 2021.
- [5] *European Polymer Journal*. Dusadee Tumnantong, Kuachon Srisamrid, Sirilux Poompradub, Pattarapan Prasassarakich. *Preparation of poly (methyl methacrylate)-silica nanocomposites via DMP-assisted RAFT polymerization and NR/PMMA-RAFT-SiO₂ hybrid membrane for pervaporation*. University Thailand.
- [6] Haiwen Gu, Yangbo Guo, Siew Yee Wong, Zheng Zhang, Xiping Ni, Zhongxing Zhang, Weixin Hou, Chaobin He, VPW Shim, and Xu Li. *Study of amino-functionalized mesoporous silica nanoparticles (nh₂-msn) and polyamide-6 nanocomposites co-incorporated with nh₂-msn and organomontmorillonite*. *Microporous and mesoporous materials*, 170 :226234, 2013.
- [7] Sharif University of Technology *Scientia Iranica Transactions F: Nanotechnology*. Sh. Mohamadpour, B. Pourabbas , P. Fabbri . *Anti-scratch and adhesion properties of photocurable polymer/clay nanocomposite coatings based on methacrylate monomers*. University of Technology, Iran.28 February 2011.
- [8] Patricia P Marín San Román. *Nanoporous ltration membranes based on columnar liquid crystals*. 2022.
- [9] Nastaran Ghanbari and Hossein Ghafuri. *Design and preparation the novel polymeric layered double hydroxide nanocomposite (ldh/polymer) as an e-cient and recyclable adsorbent for the removal of methylene blue dye from water*. *Environmental Technology & Innovation*, 26 :102377, 2022.
- [10] *Journal of Membrane Science*. Hui Zhou , Ammara Akram , Andrea J.C. Semiao , Richard Malpass-Evans , Cher Hon Lau , Neil B. McKeown , Weimin Zhang . *Enhancement*

of performance and stability of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration using hypercrosslinked polymer additives. University of Technology, China.

[11] Giant. Xiaohan Xu , Yuqing Yang , Tianbo Liu , Benjamin Chu. Cost-effective polymer-based membranes for drinking water purification. The University of Akron, United States.

[12] Science of the Total Environment. Liteng Hao , Li Li , Sujuan Yu , Jingfu Liu. Humic acid-coated hydrated ferric oxides-polymer nanocomposites for heavy metal removal in water. University of Chinese Academy of Sciences.

Conclusion générale

Conclusion générale

D'après cette étude bibliographique sur les matériaux nanocomposites à matrice polymérique, on peut conclure que :

- Les nanocomposites à matrice polymères sont des matériaux d'une grande importance vu leurs propriétés intéressantes (propriétés mécaniques, thermiques, transparence...etc.) ;
- L'utilisation des nanocomposites est très diversifiée, elle peut aller d'un simple objet de jouet à une application très technique (revêtement, membranes) ;
- Dans le domaine pétrochimique, ces matériaux existent dans plusieurs filières. Ils entrent dans la fabrication des peintures, des textiles, d'équipements et de membranes dans les différents procédés (pervaporation, purification des eaux)
- En fin, nous avons constaté que le domaine des nanocomposites à matrice polymère est un domaine de recherche frais, plein de nouveautés et très compétitif. Cette compétition est basée sur la grande variété de la matrice polymère (thermoplastiques, thermodurs, élastomères) et de la charge nanométrique (organique, minérale) ainsi que le mode de préparation (état fondu, solution...etc.).