

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université A. MIRA – Béjaia

Faculté des Sciences Exactes
Département de physique



Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme de Master
en physique des matériaux

Thème :

***Revue bibliographique sur les
nanocomposites à matrice polymère***

Présenté par :

LATRECHE Zakaria

Soutenu le : 13 octobre 2020 à 10 h 30

Membres du Jury :

AKSAS Ali	Professeur	Président.
CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Examineur.
BOUDJOUAN Fares	M.C.B	Encadreur.

Année Universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Je remercie en premier lieu notre Dieu de Nous donner la santé et la patience pour avoir terminé ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers mon encadreur Mr **BOUDJOUAN Fares** pour ses précieux conseils, ses encouragements et de m'avoir donné la chance de profiter de sa remarquable compétence et de sa rigueur scientifique.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **AKSAS Ali** professeur à l'université Abderrahmane Mira de BEJAIA d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur **CHELOUCHE Azeddine** professeur à l'université Abderrahmane Mira de BEJAIA d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Je dédie ce travail

A ma chère et tendre maman, ma raison de vivre, sans qui je ne serais arrivé là.

A mon père, pour son éducation et ses sacrifices depuis que je suis né.

A mon cher frère : Khaled .

A mes sœurs : Amel, Lynda et Hadjer.

A Toufik.

A mes amis (es) sans exception pour leur présence et leur soutien inconditionnel.

A toutes personnes me connaissant de près ou de loin.

Table de matière

Introduction.....	1
I Généralités sur les nanocomposites.....	3
I.1 Définitions de Nanocomposite.....	3
I.2 Phases des nanocomposites.....	4
Présentation des nano-charges(renforts).....	5
Présentation de la matrice.....	6
I.3 Classification des nanocomposites.....	6
nanocomposites à matrice céramique.....	7
nanocomposites à matrice métallique.....	8
nanocomposites à matrice polymère.....	9
I.4 Effet de taille.....	11
II. Méthodes de synthèse et morphologie des nanocomposites à matrice polymère.....	13
II.1. Méthodes de synthèse des nano composites à matrice polymère.....	13
II.1.1 Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution.....	14
II.1.2 Mélange dans le polymère fondu.....	15
II.1.3 Polymérisation in-situ.....	16
II.2. Morphologie des nanocomposites.....	17
III. Techniques de caractérisation.	19
III.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	19
III.2. Spectroscopie d'absorption dans l'uv-visible	22
III.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	24
III.4. Photoluminescence (PL)	28
III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	31

IV. Propriétés des nanocomposites.....	32
IV.1. Propriétés mécanique.....	32
IV.1.1 Stabilité thermique.....	33
IV.1.2. Propriétés au feu.....	33
IV.1.3. Propriétés barrière	33
IV.2. Propriétés optiques ...	34
IV.3. Autres propriétés des nanocomposites.....	36
V. Applications des nanocomposites	36
V. 1 Applications industrielles.....	37
V. 1.1. Optique et optoélectronique	37
V. 1.1. Éléments de structure et de barrière chimique.....	37
V. 1. 2. Réduction de l'inflammabilité	38
V. 1. 3. Amélioration de la conductivité électrique	38
V. 2. Applications biomédicales	39
V. 3. Nanocomposites piézoélectriques	39
Conclusion.....	41

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1 : Matériaux composites.....	4
Figure I.2 Principaux matériaux de renfort.....	5
Figure.I.3 : Différentes familles de matrices.....	6
Figure I.4 : Quelques applications des CMC.....	8
Figure I.5 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique CMM.....	9
Figures I.6 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge.....	10
Figure I.7 : Quelques applications des CMO.....	11
Figure II.1 : Élaboration de nano composites par voie direct en solution.....	14
Figure II.2 : Élaboration de nano composites par voie direct en masse.....	15
Figure II.3. Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.....	17
Figure II.5 : Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nano composites lamellaires, d'après Alexandre et al.....	18
Figure III.1. Schéma expliquant la loi de Bragg.....	20
Figure III.2 : Différentes couleurs du spectre UV visibles.....	22
Figure III.3. : Excitation de niveaux électronique.....	23
Figure III.4 : Spectre électromagnétique.....	25
Figure III.5 : Spectromètres a transformée de Fourier (FTIR).....	27
Figure III.6: Principe de la photoluminescence.....	29
Figure III.7 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.....	30
Figure IV.1 : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT.....	36

Les abréviations

PP : Polypropylène

PMA : Poly (acrylate de méthyle)

PL : Photoluminescence

EL : Electroluminescence

CL : Cathodoluminescence

PLA : Polylactide

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffraction des rayons x

NTC : Nanotubes de carbone

FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier.

Introduction

Les nanocomposites à base de silicate ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micro et macro-composites conventionnels.

Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, ...

Depuis les travaux précurseurs effectués au centre de recherche de Toyota sur les nanocomposites au début des années 90, les nanocomposites polymère/argile ont fait l'objet de nombreuses recherches universitaires et trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. De nombreux efforts se sont multipliés et ont permis à des nouvelles applications industrielles. Ceux qui faits, des revues, articles et brevets y afférents sont en grande disponibilité dans la littérature.

Les matériaux plastiques et plus spécifiquement, les polymères se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tel que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage ou ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie.

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, les colles. Ils ont également investi des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques.

Les systèmes nanocomposites polymères renforcés par des charges de nanoparticules organiques et inorganiques bien dispersées présentent des améliorations significatives au niveau des propriétés physiques et mécaniques comparés à la matrice pure. Les systèmes nanocomposites les plus couramment étudiés sont des nanocomposites polymères à base de silicates, qui présentent des propriétés améliorées en plus de leur abondance dans la nature, leur structure particulière, leur composition chimique et leurs effets de renforcement exceptionnels pour un taux de charge très faible, sans altérer largement la densité et la transparence de la matrice polymère. Ces caractéristiques ont été exploitées commercialement pour préparer les composants structurels viables puisque ces taux de charge faibles conduisent à une structure plus légère, une bonne mise en œuvre et des propriétés améliorées, propriétés barrières, résistance à la chaleur, stabilité dimensionnelle, résistance aux UV et propriétés mécaniques.

Cette branche très active commence à déboucher sur de premières applications industrielles et commerciales, mais qui restent encore limitées à quelques types de matériaux. Les nanocomposites à matrice polymère font figures de leaders au niveau des premières application les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux ; les argiles naturelles sont faciles à extraire et sont des candidates idéales pour des nano renforts. La transition vers la commercialisation s'amorce et a besoin de s'inspirer de modèles et de succès concrets. L'émergence des premières applications des nanocomposites pourrait ainsi tracer la voie pour d'autres domaines des nanosciences.

Dans ce travail de revue bibliographique nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux nanocomposites à matrice polymère.

Ce manuscrit est structuré sous forme d'un article revue.

I Généralités sur les nanocomposites

I.1. Définitions de Nanocomposite

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients, Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents.

On définit un nano-composite comme un matériau composite, dont l'une des dimensions au moins est nanométrique (10^{-9} m), pour former un nouveau produit qui possède des propriétés combinées des matériaux constitutifs. Idéalement, dans ce type de système hétéro-phasé.

Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une (généralement la charge) est de dimension nanométrique (10^{-9} m), la seconde phase étant généralement la matrice. Les nanocomposites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganique à l'intérieur d'une matrice [1].

I.2. Phases des nanocomposites

Les matériaux composites sont constitués principalement :

- D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites, des charges.
- D'un renfort.
- D'une interface.

La figure I.1 montre les phases d'un nanocomposite.

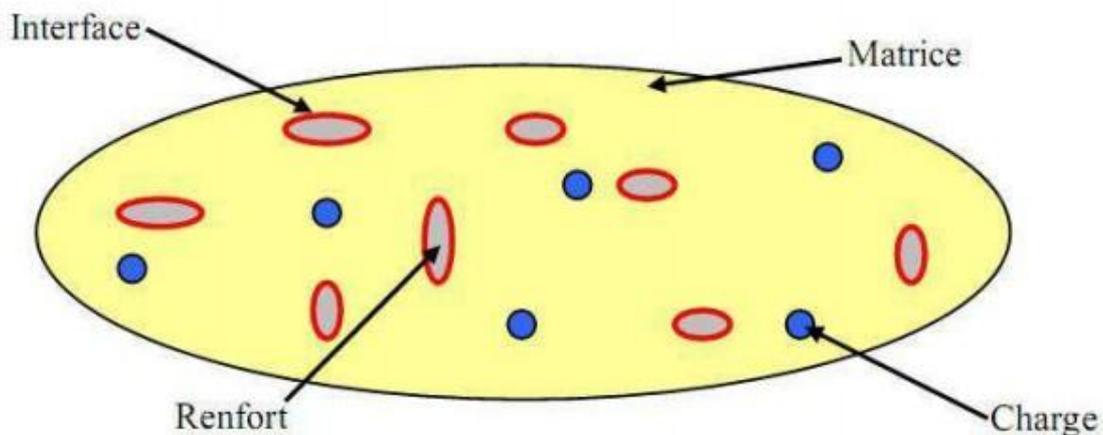


Figure I.1 : Matériaux composites. [12]

Un matériau composite consiste dans le cas le plus générale d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue, appelée matrice, et la phase discontinue, appelée renfort (nano-charges) ou matériau renforçant, le renfort est appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, ...) et

d'améliorer les 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 [1].

I.2.1 Présentation des nano-charges (renforts)

Le renfort a pour rôle de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées (modules et limite d'élasticité, résistance mécanique...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels que les comportements au feu, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques 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. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.).

Le schéma suivant montre les différents renforts :

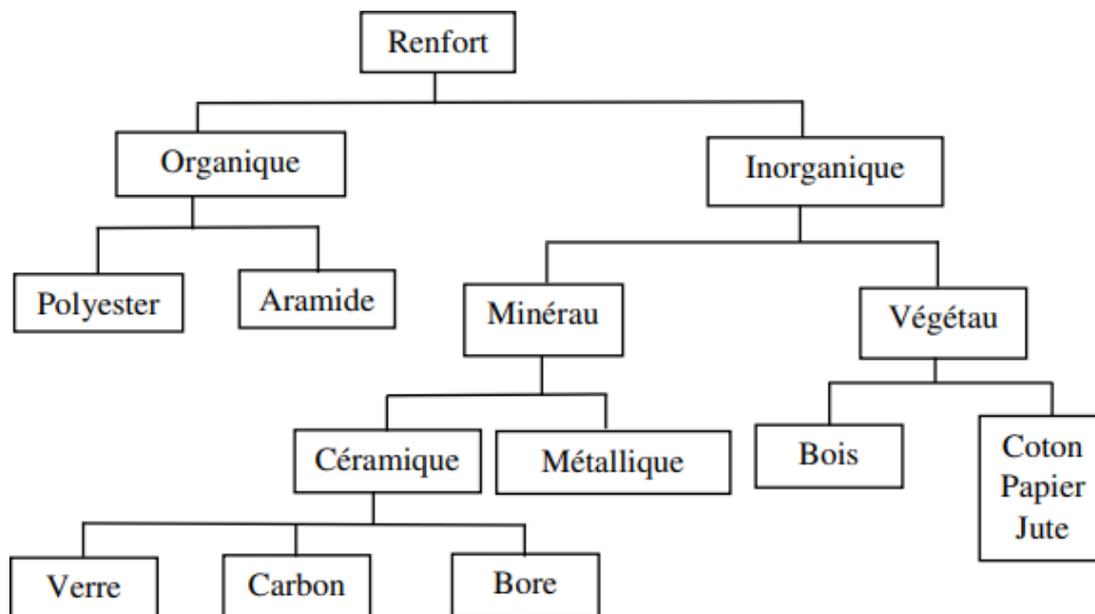


Figure I.2 Principaux matériaux de renfort.

I.2.2 Présentation de la matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres [13-14]. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique. [6] On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrice, Le schéma suivant montre les différentes matrices :

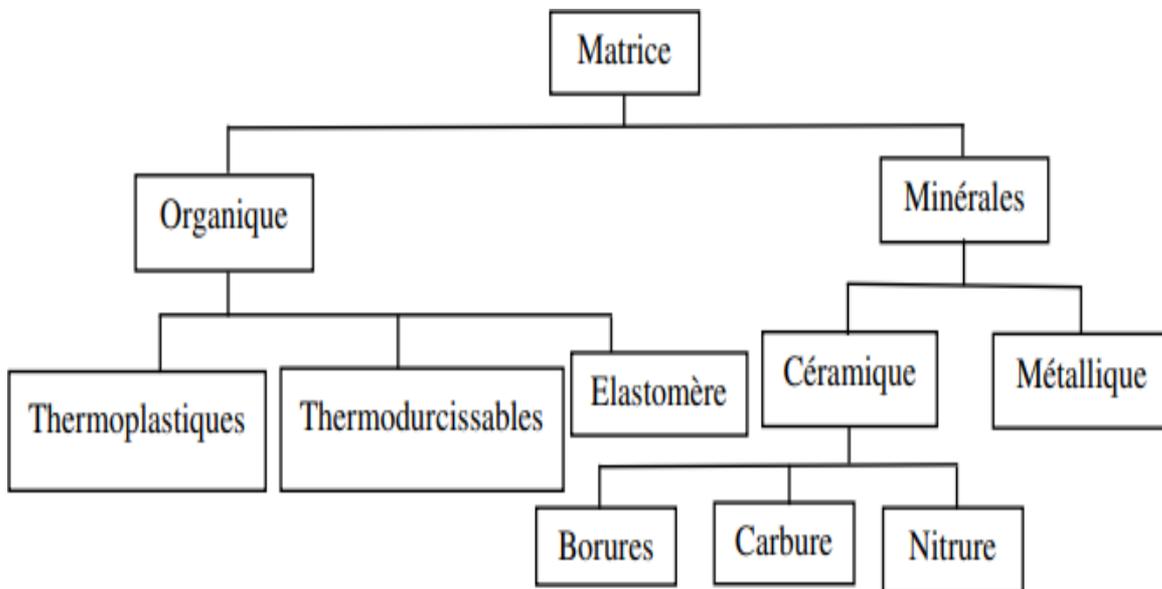


Figure I.3 : Différentes familles de matrices.

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques

I. 3 Classification des nanocomposites

On classe les nanocomposites selon la nature de la matrice dans l'ordre croissant de la température d'utilisation :

I.3.1 Nanocomposites à matrice céramique

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nano grains sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures.

Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles voies de préparation ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très haute pureté.

Néanmoins, le passage de nano poudres à un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant de hautes pressions et dans certains cas de températures élevées, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains.

Un exemple de nanocomposites à matrice céramique (cmc) est celui à matrice Al_2O_3 renforcée par des nanoparticules de SiC [16], la Figure I.4 les différentes application (cmc).

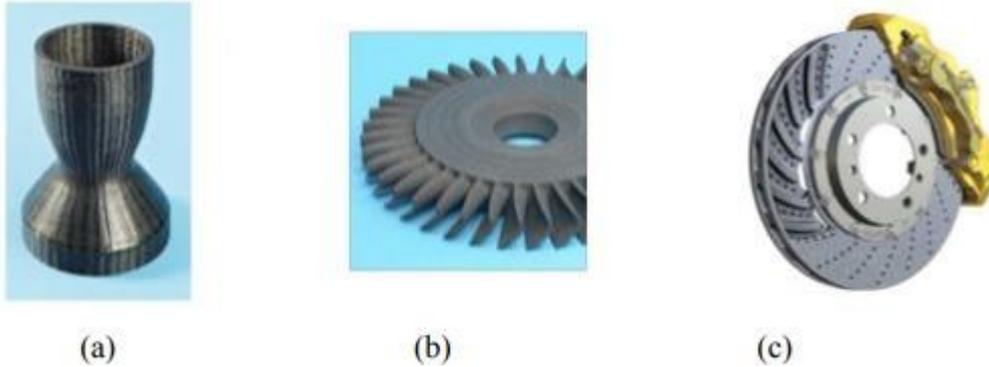


Figure I.4 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche) [17].

I.3.2 Nanocomposites à matrice métallique

Ils ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre mono filamentaire de bore, ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace.

Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développées dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise.

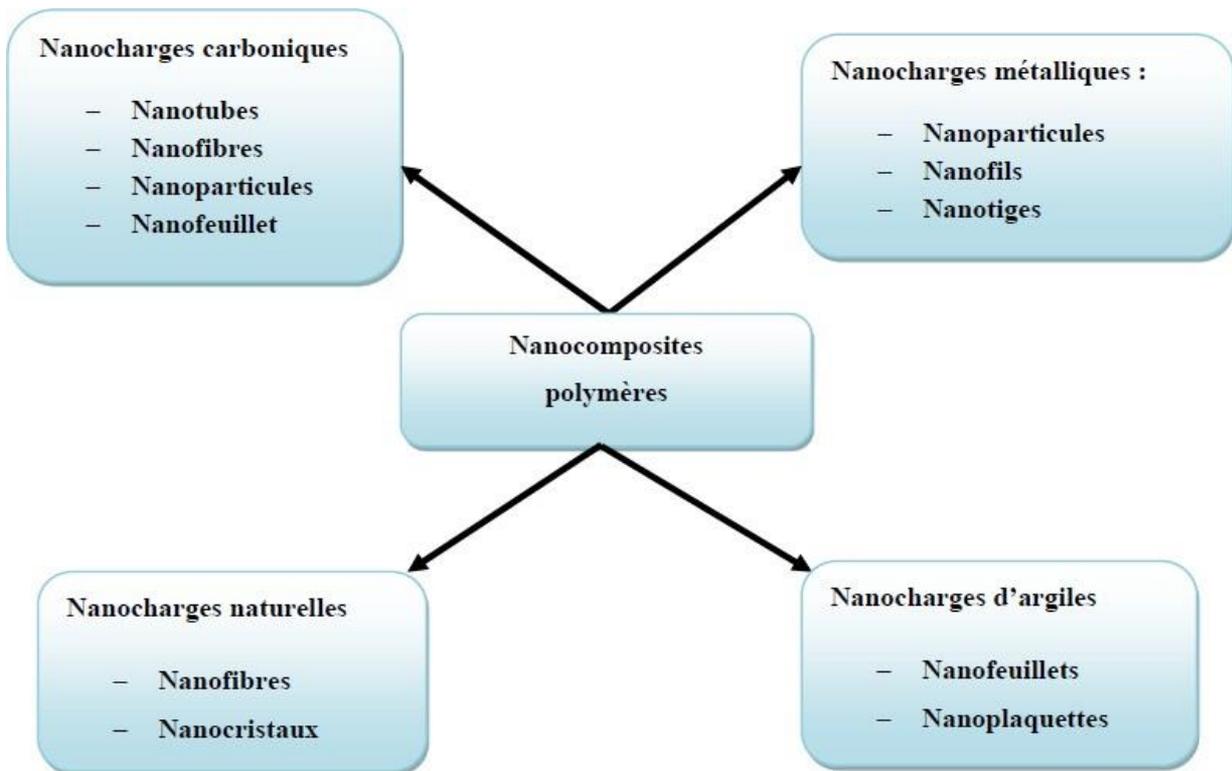
Les nanocomposites métalliques sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique, dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres voici la Figure I.5 une photo des pièces fabriquées par des nanocomposites à matrice métallique (cmm).



Figure I.5 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique [17].

I.3.3 Nanocomposites à matrice polymère

On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles selon le type de la nano charge incorporée dans la matrice (Figure I.6) et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nano charges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel.



Figures I.6 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge.

Les nanocomposites polymères contenant des nano charges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nano charges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nano charges carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone, avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nano feuillets de Graphene [18].

La Figure I.7 montre quelques applications des nanocomposites à matrice polymère (CMO)

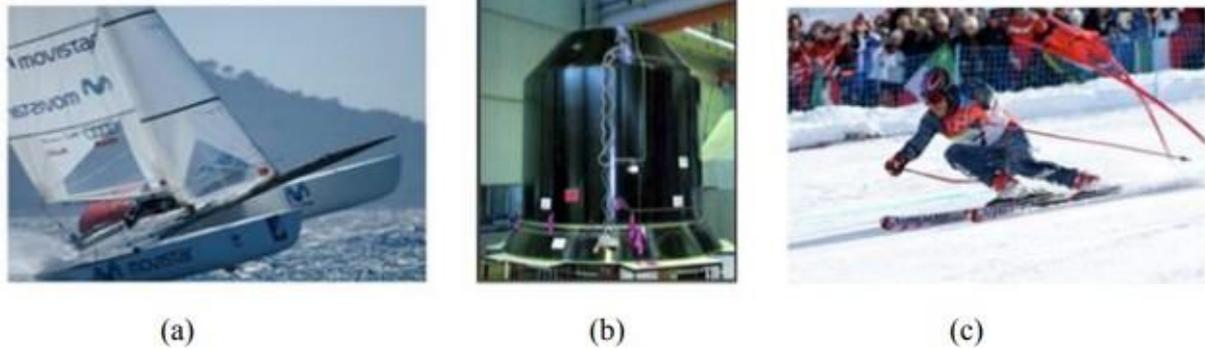


Figure I.7 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) skieur (skis de compétition).

I.4 Effet de taille

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nanocomposites peuvent pallier certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques [2,3] :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.
- Augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants.

Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- A performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts)
- Une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires
- Une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée[2,6].

Pour les renforts de taille micrométrique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du micro composite. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nano renfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites[6]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions inter particules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite.

De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de leur surfaces spécifique. Par exemple, à pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micrométrique classique comme le talc. De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nano charges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées.

Aussi, les grandes interfaces proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée interphase [10]. Par la suite, une description plus précise de l'impact de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nano composites sera donnée. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles (<5%) [11]. Des travaux ont été faits pour étudier les paramètres microstructuraux qui sont à l'origine de ces améliorations.

II. Méthodes de synthèse et morphologie des nanocomposites à matrice polymère

II.a. Méthodes de synthèse des nanocomposites à matrice polymère

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique(polymère), le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice.

En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plupart du temps, nécessaire de « prétraiter » les nano charges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont:

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)

- Le mélange dans le polymère fondu
- La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules.

II.a.1. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

La voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, semble la méthode la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite. Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la figure II.1, consiste à préparer d'une part le polymère en milieu solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films.

L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets[2.3.4].

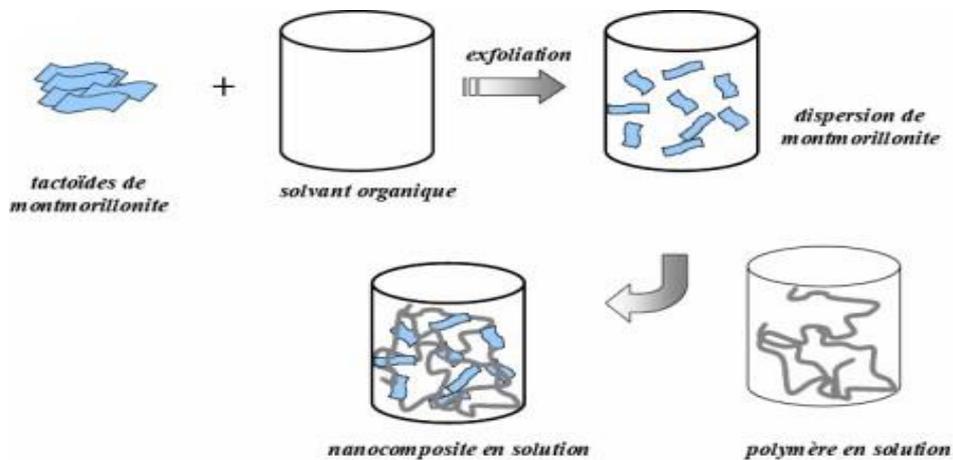


Figure II.1 : Élaboration de nano composites par voie direct en solution

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires.

II.a.2 Mélange dans le polymère fondu

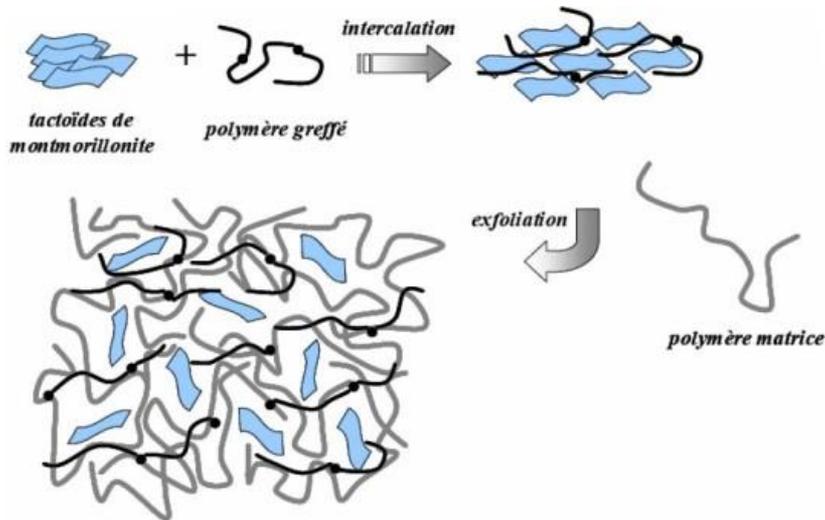


Figure II.2 : Élaboration de nano composites par voie direct en masse

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nano charges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent comptabilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La figure **II.2** schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent comptabilisant un polymère greffé.

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al [2]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite.

Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à des mélangeurs ou des disperseurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications des extrudeuses, des broyeurs à billes ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges.

L'identification du rôle de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été proposée dans le cas du polystyrène par Vaia et al [2], grâce à une étude de cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction de l'argile. Une élévation de température tout comme une diminution de la masse moléculaire augmente la cinétique de l'intercalation.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est maintenant appliquée à de nombreuses matrices polymères. On peut citer, par exemple, le polypropylène (PP). Cependant, une intercalation directe du PP n'a pu être obtenue qu'à partir d'une argile modifiée. Du fait de la polarité de la matrice polymère, l'interaction avec l'argile modifiée n'est pas suffisante pour obtenir l'intercalation. Les solutions généralement adoptées sont soit l'utilisation d'un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH), soit l'emploi d'un copolymère PP/PP-MA [1,2]. L'intercalation par mélange à l'état fondu a été obtenue avec succès avec d'autres types de matrices telles que le polyamide 6 [3], le polyamide 11, les copolymères comme le poly (styrène- β -butadiène) (SBS) ou encore les élastomères[2].

II.a.3 Polymérisation in-situ

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 [2]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la figure II.3. Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique.

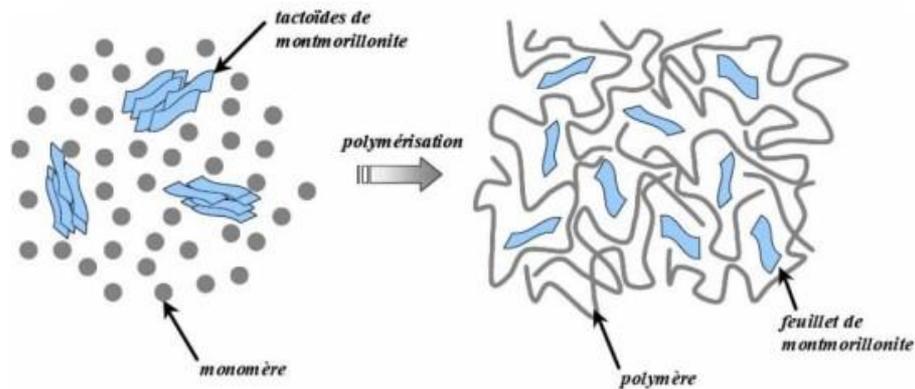


Figure II.3. Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire

II.b. Morphologie des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de la charge utilisée ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes.

a) Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (micro-composite), dans lequel la charge n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les particules de la charge.

b) La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée. Le plus souvent utilisant une charge lamellaire de type argile, la charge est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure en présentant au cun ordre à l'échelle locale. Cette dernière

morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée.

La Figure II.5 montre schématise les structures désirées et correspondantes aux nano composites lamellaires , d'après Alexandre et al

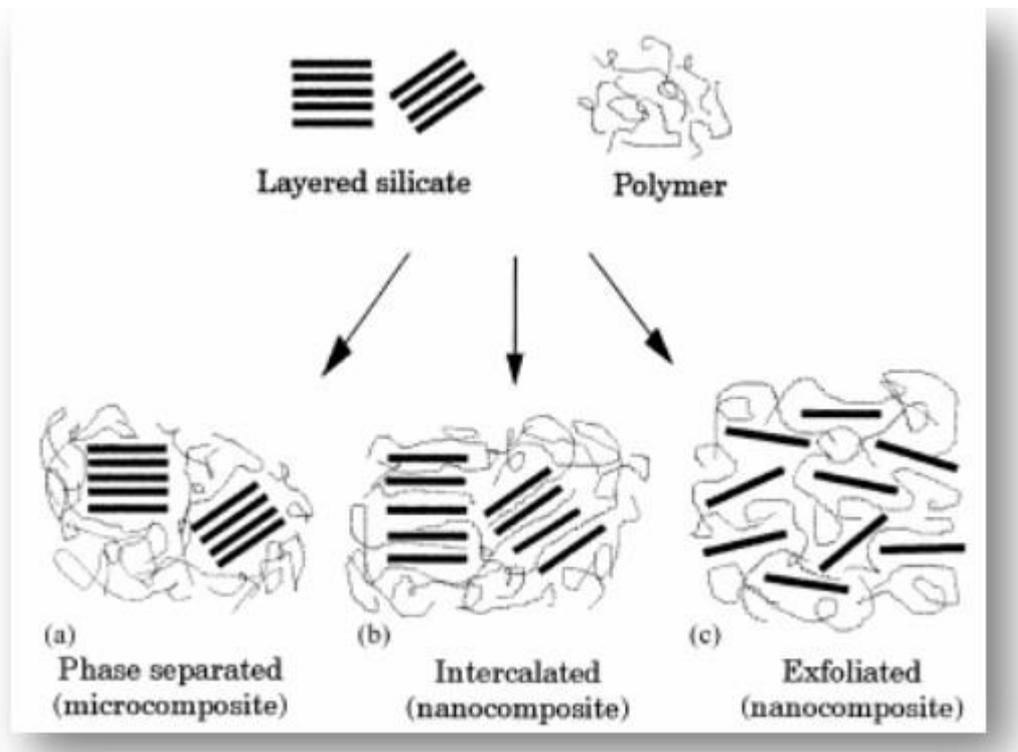


Figure II.5 : Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d'après Alexandre et al [22].

III . Techniques de caractérisations

III.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée (FigureIII.1)

$$n.\lambda=d.2\sin\theta$$

Où :

d: est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l) ;

n: l'ordre de la diffraction ;

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin.

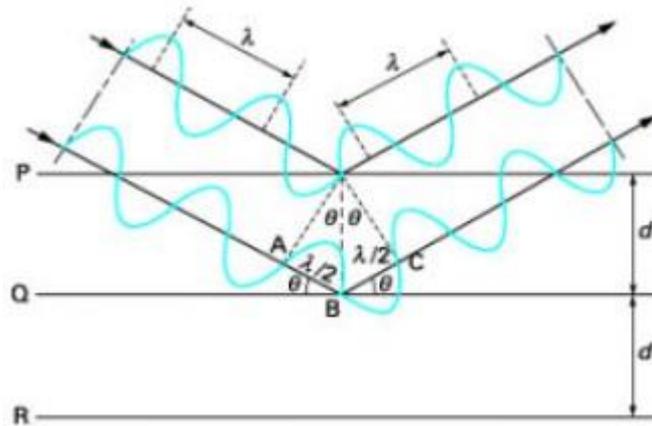


Figure III.1. Schéma expliquant la loi de Bragg [10].

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances inter-réticulaires (d) caractéristiques du matériau. L'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante.

Un diffractomètre conventionnel est composé :

- D'un tube à rayons X.
- D'un goniomètre.
- D'un système de fentes.
- D'un détecteur.

➤ L'échantillon.

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans inter-réticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ .

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé diffractogramme X, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires 2θ . Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques dans le cristal, selon la loi de Bragg.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon

(Utilisée en imagerie).

- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a

pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton). [19]

III.2. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La spectroscopie UV-visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (il ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient), il permet également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant (l'utilisation de la loi de Beer-Lambert), cette technique est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Non destructive et rapide, cette technique d'analyse est largement utilisée dans les laboratoires, le domaine d'absorption UV s'étend de 10 nm à 400 nm mais les spectromètres UV usuels ne permettent pas de tracer des spectres que pour les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 400 nm (proche UV) La région du visible s'étend de 400 nm à 800 nm, cette gamme de mesure est atteinte avec le même type de spectromètre que celui utilisé en UV, par la simple substitution de la source lumineuse, la figure III.2 montre les couleurs du spectre UV visibles.[20][21]

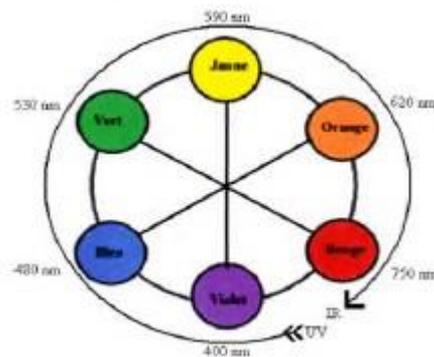


Figure III.2 : les différentes couleurs du spectre UV visibles.

□ Principe de l'UV-visible

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux fondamentaux et excite, figure III.3.

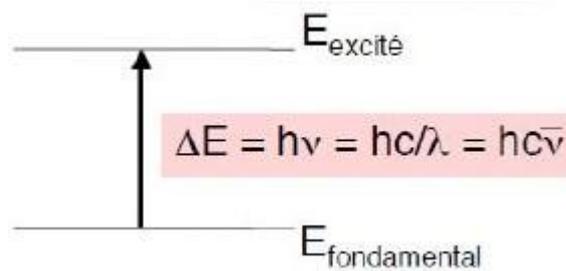


Figure III.3. : Excitation de niveaux électronique (Absorption)

Source : Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

- **Monochromateur :** Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon par le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

- **Diviseur de faisceau ou photomètre :** La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est divisée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

- **Détecteur :** Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analyse. Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

La loi de Beer-Lambert

Quand de la lumière traverse une solution colorée une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est transmise. La grandeur qui mesure cette absorption s'appelle l'absorbance, L'absorbance A de la solution est proportionnelle à la longueur ℓ de la solution traversée par la lumière et à la concentration molaire c de cette solution :[39]

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

Le coefficient de proportionnalité ε (appelé **coefficient d'extinction molaire**) dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière. Il s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

I_0 : l'intensité de la lumière incidente

I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c = \log(I_0/I) = -\log(T)$$

T : transmittance

A : absorbance

III.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, la Figure III.4 montre le spectre électromagnétique. Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu m$ à $1000 \mu m$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu m$) soit 12500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu m$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu m$ soit 400 - 10 cm^{-1}).

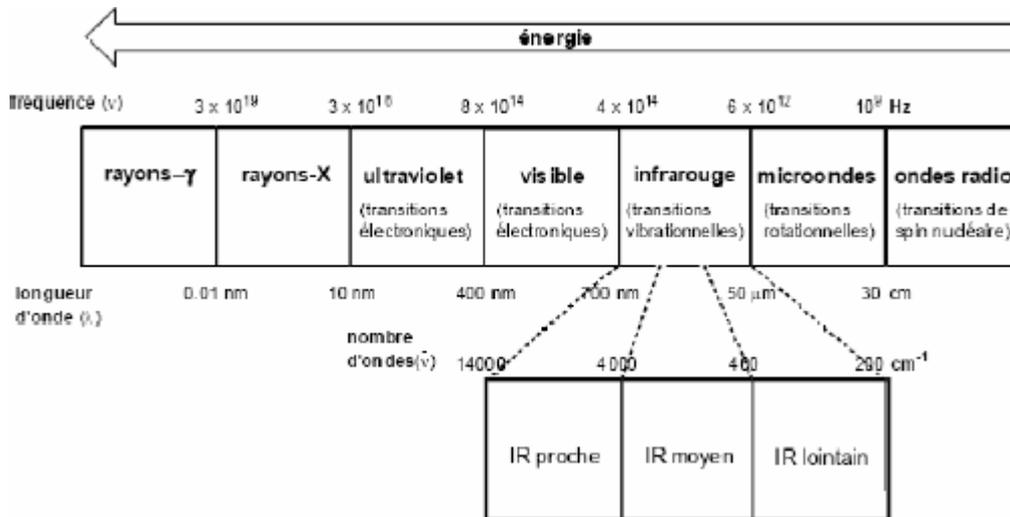


Figure III.4 : Le spectre électromagnétique.

a) Principe de la spectroscopie infrarouge : La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski[11].

b) Appareillage : Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

-La première, et la plus ancienne, est dite à balayage

-La seconde est dite à transformée de Fourier

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements (monochromateur) et un détecteur du signal.

La source : Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source Globar à base de carbure de silicium.

Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : l'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique. Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction. Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interromètre de Michelson).

Le détecteur : La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité [25].

La Figure III.5 montre le principe de fonctionnement de Spectromètres à transformé de Fourier (FTIR).

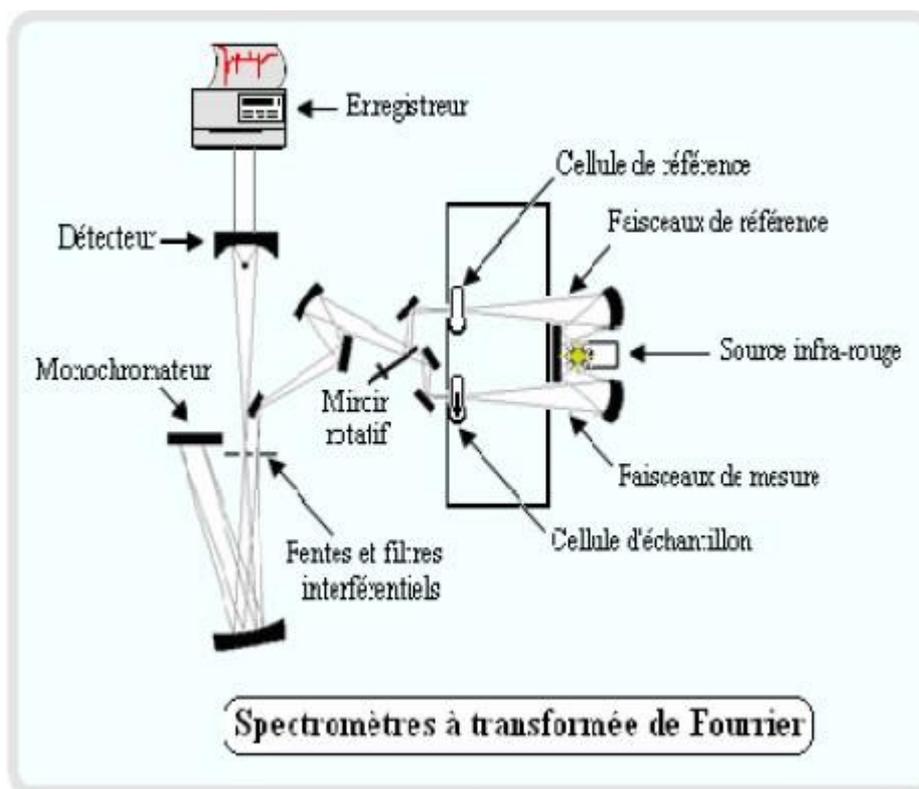


Figure III.5 : Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).

Description du fonctionnement d'un spectromètre (FTIR)

Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée infrarouge moyen c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . On utilise généralement une source Globar à base de carbure de silicium.

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, cette dernière traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.

Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deutérium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme 'point de Curie', les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %. L'intensité du faisceau qui arrive au détecteur est, traduite sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par Transformée de FOURIER.[111].

III.4. La photoluminescence (PL)

L'émission lumineuse de n'importe quel processus autre que le rayonnement du corps noir s'appelle la luminescence. La luminescence est un processus non-équilibré qui a besoin d'une source d'excitation, telle qu'un laser ou une lampe. Selon les sources d'excitation, nous distinguons entre la photoluminescence (PL) qui exige l'excitation optique, l'électroluminescence (EL) qui a comme source d'excitation le courant électrique et la cathodoluminescence (CL) qui résulte d'un bombardement d'électrons. Le principe de la PL est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut ce pendant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence en émettant un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse uniquement au cas où un photon est émis.

La figure III.6 montre le principe de photoluminescence.

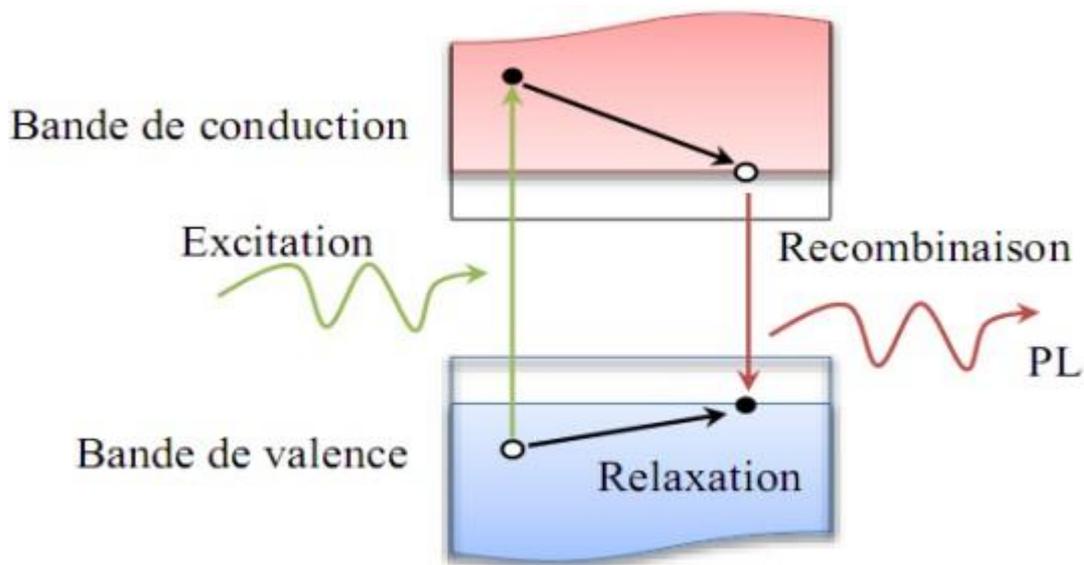


Figure III.6: Le principe de la photoluminescence.

Au cours d'une mesure PL, l'énergie d'excitation est maintenue fixe alors que l'énergie de détection est balayée. La luminescence émise par le matériau est ainsi collectée, et l'intensité enregistrée en fonction de l'énergie émise des photons, sous la forme d'un spectre. A partir de ce spectre obtenu, on peut déduire : la taille de la bande de gap, les niveaux d'impureté, les propriétés de l'interface et de la surface, On peut aussi récolter des informations qui concernent la structure électronique, en appliquant des champs magnétiques et électriques d'une façon commandée, ou bien étudier l'effet d'une pression mécanique sur un matériau en exerçant des forces mécaniques externes par exemple. Aussi, la PL est particulièrement utile dans l'analyse des défauts et des états d'impuretés discrets. La PL est considérée comme l'une des méthodes expérimentales intensivement utilisée dans la physique des semi-conducteurs, et particulièrement les matériaux possédant un large gap optique.

III.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E , la figure suivante montre les différentes particules émises lors de Le fonctionnement du MEB :

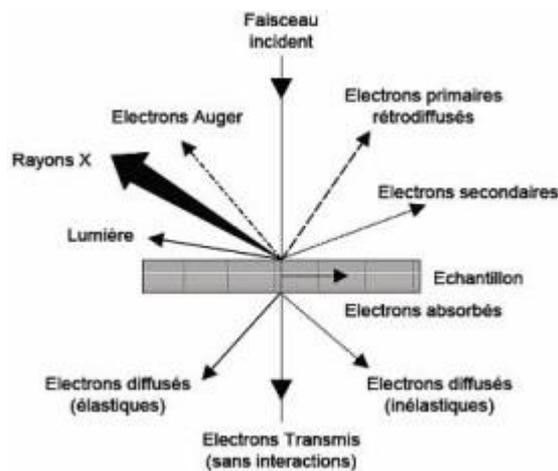


Figure III.7 Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

- Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

- Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte. Les analyses ont été effectuées sur un appareil TA instruments Q500, dans l'intervalle de température allant de 30°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn sous atmosphère inerte (azote). Le produit doit être séché aupréalable.

Il y a trois modes possibles :

a) mode isotherme : la mesure se fait à température constante.

b) mode quasi-isotherme : l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse ne varie pas. Lorsque la masse change la température est maintenue constante.

c) mode dynamique (le plus utilisé) : l'échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé (sous vide, gaz neutre, etc.). La montée en température est réglée de sorte à chauffer l'échantillon progressivement, de préférence d'une manière linéaire[62].

IV. Les propriétés des nano composites

Les nano charges permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, le renfort va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nano composites, est la forte d'interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets de la nano charge. Vu la multiplicité des nano-charges, nous allons prendre le renfort de type « argile » pour illustrer les propriétés conférées aux nano composites.

IV.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant une amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. En revanche, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction inter faciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un comptabilisant, typiquement du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique. En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques, l'ajout d'argile a plutôt tendance à le diminuer.

IV.1.1 Stabilité thermique

Blumstein fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. D'autres types d'argiles et de matrices polymères ont ensuite été étudiés. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse de produits volatils générés lors de la décomposition du matériau.

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [9].

IV.1.2 Propriétés au feu

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique.

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feues d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nano-charge de type argile.

IV.1.3. Propriétés barrière

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation

des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.

IV.2. Propriétés optiques

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. [31] montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

En 1993, le groupe R&D de Toyota au Japon a montré l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite, une argile naturelle cationique. La dispersion des particules d'argile par exfoliation dans des polymères a permis une nette amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés thermiques, mais aussi de la perméabilité ou encore des propriétés d'ignifugation [10].

Les nano composites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. On observe principalement en présence de charges lamellaires [7] :

- Une augmentation du module d'Young et de la limite élastique
- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment les propriétés optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants.
- Un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières.

IV.3. Autres propriétés des nanocomposites

Stabilité dimensionnelle

On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion, facteur important lors de la mise en œuvre.

Conductivité ionique

Wu et Vaia et al. ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. Vaia et al. Montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE/LiBF₄ traditionnellement utilisé [28]

Influence sur la biodégradabilité

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.[29]

La figure suivante montre la dégradation d'un (PLA) avec un renforts de 4 %



Figure IV.1 : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT [30].

V. Application des nano composites

De ce qui précède, il devient évident que les nano composites peuvent offrir de nombreux avantages tels que des propriétés améliorées, une réduction de solidité déchets [films d'épaisseur inférieurs et utilisation de renfort inférieure] et une capacité de fabrication améliorée, en particulier pour les applications d'emballage. Comme cela peut être observé, les applications prometteuses des systèmes nano composites sont nombreuses, comprenant à la fois la génération de nouveaux matériaux et l'amélioration de la performance des dispositifs connus tels que les piles à combustible, les capteurs et les revêtements. Bien que l'utilisation des nano composites dans l'industrie ne soit pas encore plus importante, leur passage massif de la recherche à l'industrie a déjà été commencé et devrait être étendue au cours des prochaines années[23].

Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur quelques usages actuels de nano composites. Ces matériaux permettent en effet aujourd'hui d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés.

V. 1 Applications industrielles:

V. 1.1. Optique et optoélectronique:

Le Fraunhofer Institut a développé des matériaux polymères hybrides, les ORMOCERS (ORganicallyMOdifiedCERamicS), à base de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) qui permettent d'obtenir facilement des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction. D'autres ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs.

Des études récentes ont aussi permis de développer des revêtements multicouches anti réflecteurs hybrides pour cavité de miroir laser.

Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont prometteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil d'endommagement à très haut flux laser.

V. 1.2. Éléments de structure et de barrière chimique

Parmi les premières applications commerciales de nano composites dans l'automobile a été introduite par General Motors dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astor puis dans des baguettes de protection latérale pour les modèles 2004 des Chevrolet Impala. Les nano composites utilisés sont à base d'argile et d'oléfine thermoplastique. Ces matériaux sont à la fois plus légers et plus rigides, moins fragiles à basse température et plus facilement recyclables.

L'addition de faibles quantités d'argiles dans des matrices polymères peut augmenter sensiblement leurs propriétés de barrière vis à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques.

Les balles de tennis Wilson à double noyau ont été les premières applications commerciales de revêtements nano composites appelés Air D-Fense (barrières vis-à-vis de l'air).

Des études réalisées par **De Bièvre** et **Nakamura** de UBE Industries montrent une réduction significative de fuite de carburant grâce à un revêtement nano composite à base de polymère polyamide et de nanoparticules d'argile. Ce revêtement peut être appliqué dans les réservoirs d'essence, les tubes et les pièces utilisés dans le stockage et le transport du carburant.

V. 1. 3. Réduction de l'inflammabilité

L'introduction de nano argiles (généralement 2 à 5% en poids) dans une matrice polymère retarde aussi sa dégradation par le feu et permet simultanément la formation d'une couche superficielle carbonisée. Cette dernière, à la différence du composite classique, ne se fracture pas lors de la combustion mais croît et aboutit à une nanostructure multicouche de silicate qui augmente les propriétés de barrière et la résistance au feu grâce à un résidu charbonneux. Elle joue le rôle d'un excellent isolant, ralentit et diminue la libération de produits volatiles issus de la combustion du polymère.

V. 1. 4. Amélioration de la conductivité électrique

L'intégration de très faible quantité de nanotube de carbone dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques. Une grande variété d'applications utilise des composites à base de nanotubes de carbone comme la dissipation électrostatique, la peinture électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques.

V. 2. Applications biomédicales

Les bio-nanocomposites à matrices polymères sont aussi en pleine expansion et nous n'en donnerons qu'un bref aperçu ici. Ces matériaux peuvent être constitués à partir d'une grande variété de bio polymères et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), de silice et d'autres oxydes métalliques. Les bio-nanocomposites à matrices polymères représentent un intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénierie des tissus, des os artificiels ou la thérapie génique. Actuellement en plein développement, les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'antigènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal. L'élément clé de l'imagerie du petit animal est basé sur une nouvelle génération de nanoparticules émettant dans une zone proche de l'infrarouge. Ces nanoparticules peuvent être optiquement excitées in vivo. Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau. Pour finir, certains ORMOCERs biocompatibles qui présentent des propriétés similaires au système dentaire, c'est-à-dire, la dureté, l'élasticité et la dilatation thermique, sont utilisés comme des composites de remplissage pour les soins dentaires ces matériaux présentent une rétraction réduite, sont non toxiques et suffisamment opaques aux rayons X.

Ils sont faciles à utiliser par les dentistes car ils pénètrent facilement dans la cavité et durcissent rapidement sous l'effet des UV.

V. 3. Nanocomposites piézoélectriques :

Ils concernent plus particulièrement la synthèse et la caractérisation de nanocomposites à matrice polymère thermoplastique chargée par des nanoparticules piézoélectriques. A notre connaissance, aucune application commerciale de nano composite piézoélectrique polymère/nanoparticules n'existe à ce jour. Cependant, ce domaine semble se développer comme en témoigne certains travaux très récents. Ils ont démontré la possibilité d'obtenir, à partir d'une matrice non piézoélectrique et de nano charges piézoélectriques,

Un nanocomposite piézoélectrique dont les propriétés d'usage sont comparables au PVDF, polymère piézoélectrique de référence. Ils ont montré aussi que le module d'Young du nanocomposite passe de 340 MPa à 1080 MPa lorsque le pourcentage massique de ZnO-PSS passe de 0 à 50%. Le comportement des films ZnO-PSS / PVA devient de plus en plus de type fragile lorsque la fraction massique de ZnO-PSS augmente [24].

Conclusion

Notre synthèse bibliographique sur les nanocomposites à matrice polymère, nous a permis de mettre à niveau nos connaissances sur les nanocomposites. Aussi, nous avons voulu répertorier les méthodes de synthèse les plus utilisées ainsi que les méthodes de caractérisations.

Les nanocomposites polymères sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration des propriétés du polymères que peut apporter un renfort.

Nous avons mis en évidence que les propriétés des nanocomposites étaient étroitement liées à la morphologie obtenue dans les différentes matrices. Et que les propriétés des nanocomposites ne sont pas uniquement liées à l'état de dispersion de la charge à l'échelle nanométrique, mais que l'état de sa dispersion à l'échelle du micron affecte également énormément les propriétés mécaniques. Il est nécessaire pour interpréter les propriétés mécaniques d'un nanocomposite de considérer l'état de dispersion à tous les niveaux d'échelle en diversifiant les moyens de caractérisation utilisés.

Références bibliographique

- [1] Présentée par Mohamed Amine Zenasni Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables thèse à l'Université de Lorraine.
- [2] Présentée par SAJIMOL AUGUSTINE. M Investigations on novel polymer nano composites and bio-compatible manganese doped ZnS nanocrystals for photonic and bio-imaging applications à l'University of Science and Technology Cochin-682022, Kerala, India.
- [3] Livre reinforced polymer composites de pramendra K. Bajpai and Inderdeep Singh.
- [4] Présentée par Zakariae BOUSSABOUN Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène, MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIES SUPÉRIEURE.
- [5] Présentée par SLIMI Ouidette synthèse et caractérisations d'aérogels de ZnO et de couches minces nanocomposites ZnO/silice thèse à l'université de Béjaïa.
- [6] Présentée par BOUDJEMIA Nacer Synthèse et caractérisation des nanoparticules semi-conductrices de ZnO et de AgBr Mémoire de Master Présenté à l'université de Béjaïa.
- [7] Les nanocomposites aux Etats-Unis : vers une émergence des premières applications.
- [8] Présentée par Boudjema S (2006). Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère (PEBD) Montmorillonite de magnésia modifiée organiquement, mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf-Msila.
- [9] Unal.M. (2004). « Preparation and characterization of sebs-clay nanocomposites », these de doctorat, Université de Sabanci, P32.
- [10] Rotheron.R., M.Hancock , (1995). « General principles guiding selection and use of

Particulate materials », In Longman Scientific and Technical, editor, Particulate-Filled Polymer Composites.

[11] Présentée par L. Meddour, S. moussaoui, Etude de la dégradation des films de nanocomposites PLA/Cloisite 30B sous irradiation gamma par viscosimétrie et spectroscopie IRTF, Master en génie chimique, Université de Bejaia, Algérie, 2011.

[12] Présentée par M.A. Mbacké, « Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des Composites tressés 3d: application à la conception de réservoirs gnv » ,Thèse de Doctorat, l'école des mines de paris france,2013.

[13] Présentée par J.L.Billoët, « Introduction aux matériaux composites à hautes performances », Edition Broché,1993.p4

[14] Présentée par Hippolyte DURAND et Yannis LABAT Élèves ingénieurs 2e année Avril2013.

[15] Helene Horsin Malinaro, Cours des sciences et technique industrielles dossier matériaux composites, ENSParis, Saclay, 28 juin 2016.p1,4,5.

[16] : F.D. Brian Cantor, I. Stone. Metal and Ceramic matrix composites, Editeur: Institute of physics publishing(2004).

[17] Présentée par Lionel GENDRE. Les grandes familles de matériaux composites.Paris.2011

[18] : Présentée par M.El.Achaby, Nanocomposites graphene-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, thèse de doctorat à l'université Université Mohammed V–AGDAL,2012.

[19] : O. BAJJOU. « Méthodes de synthèse des nanomatériaux » www.memoireonline.com, Faculté de sciences defés.

[20] : Présentée par A. HADJADJ. « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques » Mémoire de magister en physique Université MENTOURI CONSTANTINE 1, 2014

[21] : Présentée par C. ZAPATA-MASSOT. « Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux ». Thèses de doctorat de l'Université de Toulouse, 2004.

[22]. Dubois, P. and M. Alexandre, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, 2000, 28: p. 1-63.

[23] Pedro Henrique Cury Camargo.; Kestur Gundappa Satyanarayana.; Fernando Wypych, «Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities», Materials Research, Vol. 12, 1: 1-39 (2009).

[24] Présentée par Latifa HOUF, « Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires », Université de Grenoble, France (2011).

[25] : présenté S.ZAYDOUN Um5a_fsr/Master de “Génie de Gestion de l'eau et l'environnement /Module de Chimie Analytique, les Méthodes Spectroscopiques, Chapitre III.

Résumé

Les matériaux polymères possèdent des propriétés et des applications très intéressantes, mais le progrès technologique fait que ces matériaux nécessitent des améliorations dans leur propriétés afin de suivre cette évolution et de remplir les critères attendus selon l'application. C'est pourquoi, dans cette synthèse bibliographique autour des nanocomposites à matrice polymère, on s'est intéressé aux méthodes de leur synthèse, à savoir : Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution, Mélange dans le polymère fondu, et Polymérisation in-situ. Ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisations, leurs propriétés et leurs applications.

Abstract

Polymer materials have very interesting properties and applications, but the technological progress means that these materials require improvements in their properties, in order to follow this evolution and meet the criteria expected according to the application. It is why, in this bibliographical synthesis around polymer matrix nanocomposites, more attention is being given to their synthesis methods, namely: Polymer intercalation and pre polymer in solution, Blending in the molten polymer, and In-situ polymerization. As well as different characterization methods, their properties and applications.