

50376
2005
168

N° : 3686

THÈSE DE DOCTORAT

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

Par

Séverine BELLAYER
Ingénieur ENSAIT



**Développement de nouvelles techniques de
caractérisation qualitative et quantitative de
nanocomposites à matrice polymère :
Application au textile**

Thèse soutenue le 27 Octobre 2005

Commission d'Examen :

Prof. E. DEVAUX
Prof. J. F. FELLER
Prof. J. DEVAUX
Prof. S. BOURBIGOT
Dr. X. FLAMBARD
Dr. J.W. GILMAN

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Examineur

À mes parents et à mon frère

REMERCIEMENTS

Ce travail est le résultat d'une étroite collaboration entre le laboratoire de GENie des Matériaux TEXTiles (GEMTEX) dirigé successivement par les professeurs Serge BOURBIGOT et Eric DEVAUX de l'Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) à Roubaix, France, et de la Fire Research Division dirigée par William GROSSHANDLER au National Institute of Standards and Technology (NIST), laboratoire de recherche gouvernemental Américain, Gaithersburg, Maryland.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Serge BOURBIGOT, professeur des Universités à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Monsieur Xavier FLAMBARD, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles pour avoir supervisé cette thèse et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Leurs conseils ont été très enrichissants et je les remercie pour leur aide permanente, leur disponibilité et leur écoute.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement le Docteur Jeffrey GILMAN pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant dans son groupe de recherche au National Institute of Standards and Technology et pour son aide et son attention constante.

J'adresse mes remerciements au professeur Jean-François FELLER et au professeur Jacques DEVAUX pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude et pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury.

Pour leur contribution à cette étude, je ne saurais oublier d'une part tous les membres du laboratoire GEMTEX, qui m'ont apporté à un moment ou à un autre leurs compétences. J'exprime donc tous mes remerciements aux membres techniciens, agents et plus particulièrement à Sabine CHLEBICKI pour leur professionnalisme.

D'autre part, je voudrais aussi exprimer ma profonde reconnaissance aux membres de la Fire Research Division du NIST et plus particulièrement, à Messieurs Marc NYDEN, Paul MAUPIN, Takashi KASHIWAGI, Rick DAVIS, et Dick HARRIS.

Je remercie aussi Messieurs Paul TRULOVE et Doug FOX de la Naval Academy et Hugh DELONG de l'Air Force pour leur collaboration et leur soutien à ce projet.

Enfin, un grand merci à tous mes proches, parents et amis, pour leur patience et leur soutien moral.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	3
GLOSSAIRE.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	10

CHAPITRE 1 : LES NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE : ETAT DE L'ART SUR L'UTILISATION DES ARGILES ET DES NTC
--

<u>I Les argiles et nanotubes de carbone.....</u>	16
I.1 Les argiles communément utilisées.....	16
I.1.1 Constitution des argiles.....	16
I.1.2 Le cas particulier de la montmorillonite.....	17
I.2 Les nanotubes de carbone.....	18
I.2.1 Structures.....	18
I.2.2 Méthodes de synthèse.....	21
I.2.3 Propriétés intrinsèques.....	23
I.2.4 Applications.....	25
I.3 La compatibilisation.....	26
I.3.1 Les surfactants conventionnels pour argiles.....	26
I.3.2 Les surfactants polymères à cristaux liquides.....	27
I.3.3 Fonctionnalisation des NTC.....	30
<u>II Les nanocomposites : mise en œuvre et propriétés....</u>	33
II.1 Morphologie de dispersion	33
II.2 Mise en œuvre	34
II.3 Méthode de caractérisation de la morphologie des nanocomposites	36
II.4 Propriétés	38
II.4.1 Les nanocomposites polymère/argile.....	38
II.4.2 Les nanocomposites polymère/NTC.....	41
<u>III Application des nanocomposites aux fibres textiles...</u>	44
III.1 Les fibres nanocomposites	45
III.2 Les nanofibres	47
III.3 Discussion.....	48
Conclusion	49

CHAPITRE 2 : PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE
--

<u>I Protocole expérimental et techniques de caractérisation.....</u>	59
I.1 Matières premières	59
I.2 Mélange par extrusion.....	60
I.3 Filage de fibres thermoplastiques par voie fondue.....	62
I.4 Technique d'élaboration d'étoffes maillées.....	65
I.5 Techniques de caractérisation.....	67
<i>I.5.1 Caractérisations thermiques.....</i>	<i>67</i>
<i>I.5.2 Analyses morphologiques par microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>68</i>
<i>I.5.3 Analyses structurales par diffraction de rayons X.....</i>	<i>70</i>
<i>I.5.4 Caractérisation des propriétés physiques.....</i>	<i>71</i>
<u>II Etude et caractérisation des mélanges et produits finis nanocomposites</u>	74
II.1 Analyses thermiques des mélanges nanocomposites.....	74
II.2 Caractérisation de la morphologie de dispersion des nanoparticules.....	80
II.3 Caractérisation des propriétés mécaniques.....	82
II.4 Etude des propriétés de tenue au feu de l'étoffe maillée.....	84
II.5 Discussion	88
<u>III Analyse de l'orientation et de la dispersion des NTC mélangés à une matrice polymère.....</u>	90
III.1 Utilisation de mélanges industriels.....	90
III.2 Orientation préférentielle des MWNT par étirage.....	91
III.3 Influence d'un agent dispersant sur la mise en œuvre de fibres.....	93
Conclusion	96

**CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE CARACTERISATION
QUANTITATIVE ET MULTIDIMENSIONNELLE DE NANOCOMPOSITES**

<u>I Principe de la fluorescence et de la microscopie à confocale.....</u>	101
I.1 Techniques de caractérisation.....	101
I.3.1 Techniques conventionnelles.....	101
I.3.2 Principe de la microscopie à confocale	101
I.3.3 Utilisation de la fluorescence	103
I.3.4 Principe de la microscopie confocale utilisant la fluorescence	105
I.2 Utilisation de fluorochromes pour suivre la mise en œuvre des polymères.....	108
I.3 Mise en oeuvre des nanocomposites polymère/argile.....	110
<u>II Analyse quantitative et multidimensionnelle de la morphologie d'un nanocomposite polymère/argile.....</u>	112
II.1 Caractérisation de la morphologie des nanocomposites par les méthodes conventionnelles (XRD et TEM).....	112
II.2 Caractérisation par microscopie à confocale.....	116
II.3 Discussion	121
<u>III Application à des systèmes originaux polymère/argile.....</u>	123
III.1 Synthèse du surfactant et mise en œuvre des nanocomposites.....	123
III.2 Caractérisation de la montmorillonite organo-modifiée	125
III.3 Caractérisation des différents nanocomposites par microscopie à confocale.....	127
III.4 Discussion.....	130
<u>IV/ Caractérisation de nanocomposites polymère/MWNT par microscopie confocale.....</u>	132
IV.1 Préparation des échantillons de référence	132
IV.2 Caractérisation des échantillons nanocomposites polymère/MWNT par microscopie confocale.....	133
Conclusion.....	137

CHAPITRE 4 : FONCTIONNALISATION NON-COVALENTE ET DISPERSION DE NANOTUBES DE CARBONE DANS UNE MATRICE POLYMERE

<u>I Matériaux et techniques expérimentales.....</u>	143
I.1 Procédé de fonctionnalisation.....	143
<i>I.1.1 Matières premières.....</i>	<i>143</i>
<i>I.1.2 Technique de fonctionnalisation et instrumentation.....</i>	<i>144</i>
I.2 Techniques d'analyses et de caractérisation.....	145
<i>I.2.1 Technique d'analyse d'images TEM.....</i>	<i>145</i>
<i>I.2.2 Technique d'analyse par microscopie à confocale.....</i>	<i>147</i>
<i>I.2.3 Caractérisation des propriétés thermiques des NTC et des mélanges.....</i>	<i>147</i>
<i>I.2.4 Analyses chimiques et structurales.....</i>	<i>150</i>
<u>II Caractérisation de la dispersion des NTC dans une matrice polymère après fonctionnalisation de la surface des NTC.....</u>	151
II.1 Morphologie de dispersion à l'échelle du nanomètre.....	151
II.2 Morphologie de dispersion à l'échelle du micromètre.....	156
<u>III Etude des mécanismes d'amélioration de la dispersion des NTC dans la matrice polymère.....</u>	160
III.1 Etude des interactions entre imidazolium et NTC.....	160
III.2 Etude de la stabilité thermique des différents mélanges.....	166
Conclusion	170
 Conclusion générale.....	 173
ANNEXES.....	177

Annexe 1 : Images confocales successives de l'échantillon PA-6a

Annexe 2 : Résultats des analyses élémentaires et RMN du DMIPOSS

Annexe 3 : Présentation du laboratoire NIST

Annexe 4 : Liste des publications

GLOSSAIRE

% : pourcentage massique du composé ou de la fonction chimique x

$\Delta(M(T))$: différence de masse résiduelle calculée entre $M_{\text{exp}}(T)$ et $M_{\text{théo}}(T)$ pour un mélange (en ATG)

γ : vibration de déformation en dehors du plan IR

ν : vibration de valence en IR

ω : vibration de rotation plane en IR

AFM : microscope à force atomique

ATG : analyse thermogravimétrique

BP : bande passante

CEC : capacité d'échange de cations

DMHDI^m-TFB : diméthyl hexadécyl imidazolium tétrafluoroborate

D^mIP^oSS : Diméthylimidazolium POSS

DMTA : analyse thermomécanique dynamique

DSC : microcalorimétrie différentielle à balayage

DTG : dérivée par rapport à la température de l'ATG

E_0 : module d'Young ou module d'élasticité à l'origine

E' , E'' (G' et G'') : module de conservation et de perte en compression

FR : retard au feu (propriété d'un additif, d'un polymère...)

H_f : enthalpie de fusion

l : largeur

IM^oSS : imidazolium polyhédral oligomérique silsesquioxane

IRTF (ou IR) : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L : longueur

LSCM : microscope à confocale à balayage laser

m : masse

m_x : masse du composé chimique x

M_x : masse molaire du composé chimique x

M_{exp} : masse résiduelle en fonction de la température d'un composé ou d'un mélange, mesurée expérimentalement par ATG

$M_{\text{théo}}(T)$: masse résiduelle d'un mélange en fonction de la température, calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles des composés du mélange mesurées expérimentalement par ATG

MMT : montmorillonite

MWNT : nanotube multi feuillets

NaMMT : sodium montmorillonite

NB : Bleu de Nile de type A perchlorate

NCS : nanocomposite à couches de silicate

NTC : nanotube de carbone

PA-6 : polyamide 6

PAN : poly(acrylonitrile)

PB : Filtre passe-bas

PET : polyéthylène téréphtalate

POSS : polyhédral oligomérique silsesquioxane

PP : polypropylène

PPgAM : polypropylène greffé anhydride maléïque

PS : polystyrène

RHR : rate of heat release (paramètre de mesure du calorimètre à cône)

SWNT : nanotube mono feuillet

t : temps

T : température

$\tan \delta$: tangente de l'angle de perte

T_{CO} : quantité totale dégagée de CO (paramètre de mesure du calorimètre à cône)

T_{CO_2} : quantité totale dégagée de CO₂ (paramètre de mesure du calorimètre à cône)

TEM : microscope électronique à transmission

T_c : température de cristallisation

T_f : température de fusion

T_g : température de transition vitreuse

UV-NIR : Ultra violet – proche infrarouge

VSP : volume of smoke production (paramètre de mesure du calorimètre à cône)

XRD : diffraction de rayons X

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le terme « nanotechnologie » ne cesse de prendre une place croissante dans la littérature scientifique et sa définition varie souvent selon les groupes d'intérêts. La plus courante se réfère à la manipulation de « matériaux » ayant une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres, et consiste en un mélange intime de ces matériaux avec une matrice polymère.¹ Ce matériau est alors appelé nanocomposite. Cette science se situe à la frontière entre, la chimie/physique moléculaire, et la physique de la matière condensée chargée de l'étude des microstructures. Elle consiste à exploiter au mieux les caractéristiques structurales propres des nanocharges (une, deux ou trois de leurs dimensions dans le domaine du nanomètre) et de les réarranger en un système plus complexe à l'intérieur d'une matrice polymère. Bien que la compréhension détaillée des nanocomposites soit incomplète, leur utilisation n'est pas récente, on peut donner l'exemple de la fabrication d'un pneu où l'on ajoute des particules de carbone. Cependant, si les nanotechnologies existent et sont utilisées depuis longtemps, leur étude n'est que très récente et s'explique par un besoin grandissant de miniaturisation des appareillages sans pour autant perdre les propriétés physiques des matériaux utilisés. Les nanocharges utilisables sont très variées et peuvent être des poudres (céramiques, métalliques, fullérènes...), des nanotubes (nanotubes de carbone simple ou multifeuillets, nanofibres...) ou même des argiles (naturelles ou artificielles). Ces nanocharges procurent alors des propriétés améliorées au polymère dans lequel elles sont incorporées (mécanique, électrique, retardatrice de flamme, perméabilité au gaz...).

Actuellement, les nanocharges argiles et nanotubes de carbone (NTC) sont au centre de nombreuses recherches à cause de leur structure particulière, en feuillets pour les argiles et tubulaire pour les NTC. Dans ce mémoire, nous nous intéresserons seulement à ces deux types de nanocharges. Les argiles sont des matériaux cristallins composés de feuillets individuels superposés les uns aux autres afin de former une particule de taille macroscopique. La formation d'une structure polymère/feuillelet de silicate (argile) a été, pour la première fois, rapportée dans la littérature au début des années 60, quand Blumstein² a réalisé la polymérisation de monomères de vinyle intercalés dans de l'argile montmorillonite. Cependant, les recherches se sont accrues sous l'impulsion des travaux du centre de recherche de Toyota au début des années 80.³ Le matériau utilisé était le polyamide-6 et une argile montmorillonite organo-modifiée. Les propriétés mécaniques, thermiques et de retard à la flamme de ce nouveau matériau se sont trouvées considérablement améliorées par comparaison avec le polymère pur.

A la question "*Qu'est exactement un nanotube de carbone (NTC) ?*", Ebbesen⁴ propose la réponse suivante : "un fullerène, une fibre, un microcristal, un tube... peut-être un peu de chaque et plus encore". Les NTC sont à l'intersection de deux domaines, celui bien connu des fibres de carbone et celui, plus récent, des fullerènes.⁵ Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis de nombreuses années, c'est en 1991 qu'Iijima⁶ rapportait le premier, l'observation de tubes de carbone simples ou multifeuilletés d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les reliant avec les fullerènes récemment découverts. Depuis lors, on le verra aussi dans le premier chapitre, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des NTC, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques intrinsèques ainsi que des matrices polymères dans lesquelles ils sont inclus afin d'en améliorer les propriétés conductrices, mécaniques, thermiques...

L'industrie s'est intéressée à l'intégration des nanocomposites dans ses produits, surtout les secteurs de l'automobile et de l'emballage. Depuis toujours, des charges minérales, des métaux ou des fibres sont ajoutés aux thermoplastiques et aux thermodurcissables pour améliorer leur résistance mécanique, leur température de distortion à chaud et leur module, ou dans certains cas, pour diminuer leur coût. Les thermoplastiques chargés représentent même un plus grand marché que les plastiques non chargés. Et le volume des charges vendues est le même que celui des résines. Ces dernières années, avec les avancées des techniques de synthèse et la capacité de caractériser les matériaux à l'échelle atomique, l'intérêt s'est focalisé sur les matériaux nanométriques, ces matériaux présentant une surface spécifique considérablement plus importante que les charges conventionnelles. Les polymères nanocomposites combinent les deux concepts suivants : les composites, pour la synergie charges/matrice et les matériaux nanométriques, pour l'importance de la surface spécifique. Les thermoplastiques chargés de nanomatériaux présentent des propriétés différentes des composites classiques. Certaines de leurs caractéristiques comme la résistance à la rupture peuvent être obtenues avec des charges ordinaires, mais à un taux beaucoup plus élevé, ce qui augmente le poids de la pièce et dégrade son état de surface. D'autres propriétés comme la transparence ou l'effet barrière au gaz ou à la dégradation sont propres aux charges nanométriques, la charge la plus répandue étant l'argile. Le marché total pour les nanocomposites, nanoparticules, argiles et nanotubes était de 12,5 millions kg en 2003 ce qui représente 90,8 millions de dollars. La croissance annuelle moyenne devrait être de 18,4 %, ce qui permet de prévoir un marché à 211 millions de dollars en 2008.⁷

L'intérêt pour les thermodurcissables nanocomposites est moindre que pour les thermoplastiques, mais ces matériaux ont aussi des avantages non négligeables sur les équivalents non chargés. Si on parle beaucoup des nanocomposites, les applications manquent encore de visibilité. Pourtant, chaque voiture produite aux USA depuis quelques années contient des polyamide-6 chargés de nanotubes de carbone pour protéger les réservoirs de carburant contre l'accumulation des charges électrostatiques.⁸ Les têtes de lecture/écriture des ordinateurs sont également protégées par des nanocomposites contenant des nanotubes.⁹ Au Japon, les fabricants automobiles intègrent des pièces moteur chargées également d'argiles.¹⁰ Il reste beaucoup d'opportunités sur l'ouverture de certaines applications aux nanocomposites, et leur croissance future est incontestable.

Tout particulièrement pour le secteur textile, elles nous promettent des textiles intelligents, avec des fonctionnalités encore insoupçonnées ou des procédés révolutionnaires pour teindre ou apprêter les textiles.¹¹ Malheureusement, aucune réelle application n'est pour l'instant disponible industriellement, même si quelques fibres ont vu le jour au niveau du laboratoire.

Afin de mieux connaître la structure et les propriétés particulières des nanocomposites argile et nanotubes de carbone à matrice polymère et ainsi de mieux comprendre les problèmes de leur adaptation au secteur textile, un état de l'art est nécessaire et fera l'objet du premier chapitre. Nous nous intéresserons tout d'abord aux nanocharges elles-mêmes avant de continuer sur la mise en œuvre propre des nanocomposites ainsi que sur leurs propriétés potentielles. Nous finirons sur les fibres nanocomposites obtenues récemment au laboratoire.

Notre étude s'orientera ensuite, dans le chapitre 2, vers la compréhension des difficultés rencontrées lors de l'adaptation des nanocomposites à la production de fibres textiles. En se référant au premier chapitre, un protocole de fabrication de structures textiles sera développé ainsi qu'une étude sur les causes et les effets des problèmes rencontrés.

Afin de résoudre les problèmes mis en évidence au chapitre 2, de nouveaux nanocomposites comportant de nouveaux constituants sont nécessaires ; cependant, l'analyse des nanocomposites pose souvent des problèmes à paramètres multiples et implique l'investigation d'un grand nombre de matériaux différents. Le développement de nouvelles méthodes de caractérisation, plus faciles et plus rapides d'utilisation que celles déjà existantes, est donc fondamental. Les chapitres 3 et 4 de cette étude présenteront donc une nouvelle méthode de caractérisation, en même temps que les solutions proposées pour répondre aux différentes exigences que pose l'adaptation des nanocomposites aux fibres textiles.

Chapitre I

Les nanocomposites à matrice polymère : état de l'art sur l'utilisation des argiles et des NTC

Les nanocomposites argile et NTC à matrice polymère : état de l'art sur l'utilisation des argiles et des NTC

De manière générale, un matériau composite est formé de deux matériaux distincts mélangés dans l'intention de former un monolithe. Les propriétés du matériau composite sont alors déterminées non seulement par les composants parents mais aussi par leur fraction volumique, leur arrangement spatial et la qualité de l'adhésion entre les constituants. Contrairement au composite commun, un nanocomposite est formé lorsque le mélange des phases se fait à l'échelle du nanomètre et non plus à une échelle macroscopique ou microscopique. Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux nanocharges à base d'argile et aux nanotubes de carbone. Nous commencerons donc dans ce chapitre par présenter les structures et les propriétés intrinsèques des types de nanocharges qui seront utilisés dans nos travaux. Nous continuerons ensuite, dans une deuxième partie, par la présentation de leurs différents modes d'incorporation dans la matrice polymère. Différentes morphologies de dispersion peuvent être obtenues, celles-ci seront donc décrites ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser. Les propriétés du matériau obtenu pouvant être très variées selon la nanocharge utilisée, ces propriétés seront énoncées et les mécanismes décrits.

Les matériaux nanocomposites peuvent être utilisés dans de nombreux domaines comme l'automobile, l'emballage ou la câblerie. Le secteur textile en est un autre où les recherches sont nombreuses afin d'essayer de créer des fibres toujours plus fines et plus résistantes. De nouvelles fibres nanocomposites avec des propriétés physiques améliorées (mécaniques, de retard à la flamme, ...) ont d'ailleurs vu le jour très récemment. C'est pourquoi, nous nous intéresserons plus particulièrement, dans une dernière partie, aux applications récentes de ces nanocomposites dans le secteur du textile ainsi qu'aux difficultés rencontrées jusqu'à présent.

I Les argiles et nanotubes de carbone

I.1 Les argiles communément utilisées

I.1.1 Constitution des argiles

Dans la littérature, le terme d'argile est généralement utilisé comme synonyme de feuillets de silicate bien qu'une argile corresponde à tout dépôt minéral ayant une taille de particule inférieure à 0,2 micromètre. Les feuillets de silicate communément utilisés pour les nanocomposites polymères/argile sont en réalité de la famille des 2:1 phyllosilicates.¹²

Tous les phyllosilicates sont formés de feuillets de silicate ou d'aluminosilicate dans lesquels une couche de cations tétraédriques, Z, de composition Z_2O_5 , est liée par l'intermédiaire des atomes d'oxygène à une couche de cations, Y, octaédriques. Quand une couche de cations octaédriques est liée à une couche de cations tétraédriques, une argile multifeuillets de type 1:1 est formée, c'est le cas de la « kaolinite ». Par contre, quand une couche de cations octaédriques est liée à deux couches de cations tétraédriques (une de chaque côté), on est en présence de multifeuillets de type 2:1, c'est le cas du « talc » et de l'argile « pyrophyllique ».¹³

Les multifeuillets d'aluminosilicate sont donc des matériaux cristallins composés de feuillets individuels microscopiques d'environ 1 nm d'épaisseur, empilés les uns sur les autres. Cette structure en empilement forme alors une particule d'argile de taille macroscopique appelée « tactoïde ». Pour les argiles multifeuillets 2:1, les feuillets sont composés de 3 couches : une couche intérieure d'aluminate octaédrique et une couche de silicate tétraédrique de part et d'autre. A l'intérieur des feuillets, il y a souvent des substitutions isomorphes de différents métaux, conduisant à une charge globale négative. Des cations compensent cette charge négative.

Les différences dans la quantité, le type et l'origine cristallographique de la couche chargée font qu'il existe une large famille de multifeuillets de silicates naturels (montmorillonite, hectorite, saponite) et synthétiques (laponite, fluorohectorite). Ces différentes argiles peuvent alors avoir différentes caractéristiques chimiques, physiques, différentes tailles ou acidité.¹²

Les multifeuillets de silicate les plus utilisés sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite (Tableau 1).¹⁴

	Masse molaire (g/mol)	Densité	Formule	Localisation des substitutions isomorphes
Montmorillonite	549,07	2,35	$(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$	Octaédrique
Hectorite	383,25	2,5	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	Octaédrique
Saponite	480,19	2,3	$(\text{Ca,Na})_{0,25}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	Octaédrique

Tableau 1. Caractéristiques des différentes argiles communément utilisées dans les nanocomposites polymère/argile.

Toutes ces argiles sont caractérisées par une large surface active (700-800 m²/g dans le cas de la montmorillonite), une capacité d'échange de cations modérée (mesurée en milliéquivalents/g), CEC, et une morphologie en feuillets. La charge indiquée par la formule chimique est une moyenne sur tout le cristal car la charge varie de feuillet en feuillet. Seule une petite proportion des charges sont localisées au niveau de la surface du cristal, la majorité se trouvant principalement dans les espaces interfeuillets. Ces cations sont alors échangeables en solution.

1.1.2 Cas particulier de la montmorillonite

Parmi les trois précédentes argiles, la montmorillonite est la plus largement utilisée pour la mise en œuvre d'un nanocomposite.

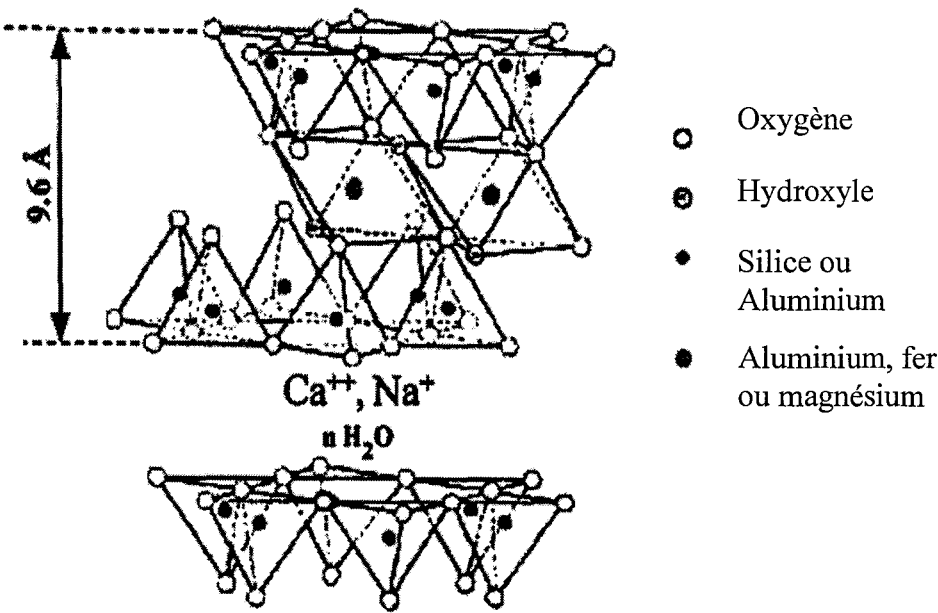


Figure 1. Formule chimique de la montmorillonite.

Cette argile a les caractéristiques suivantes : chaque feuillet a une épaisseur d'environ 1,0 nm, une longueur de 50 à 100 nm, et une surface principalement formée de silicate tétraédrique (Figure 1). Le plan central du feuillet contient les cations octaédriques Al^{3+} , avec de fréquentes substitutions non stoechiométriques, où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} et, parfois, moins fréquemment, par Fe^{3+} .

Les argiles à feuillets de silicate sont des nanocharges particulièrement adaptées à la formation de nanocomposites, principalement parce qu'elles ont une surface siloxane stable et une très grande surface active. De plus, celles-ci possèdent une chimie d'intercalation très riche qui peut facilement être utilisée afin de faciliter la séparation et la dispersion de manière unitaire des feuillets de silicate à l'intérieur de la matrice polymère. Ce type de dispersion est recherché car les contacts interfaciaux entre l'argile inorganique et le polymère organique augmente.¹⁵

1.2 Les nanotubes de carbone (NTC)

1.2.1 Structures

Un nanotube de carbone monofeuillet (SWNT) consiste en un cylindre formé par l'enroulement sur lui même d'un plan de base du graphite (feuillet de graphène, composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 et arrangés de manière à former des hexagones). Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés.¹⁶ Il existe différentes manières de construire un cylindre en enroulant un feuillet de graphène. Deux seulement d'entre elles conduisent à des structures non chirales qui sont dénommées *armchair* et *zigzag* (Figure 2).

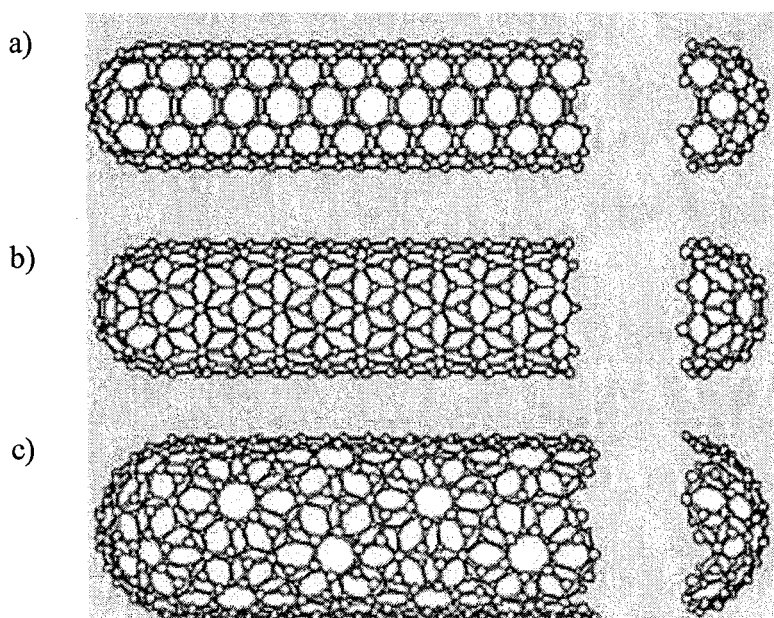


Figure 2. Structures des NTC armchair (a), zigzag (b) et hélicoïdal (c).¹⁷

L'enroulement d'un feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés a_1 et a_2 . La notation (a_1, a_2) représente alors le point du réseau qui peut être utilisé pour déterminer le diamètre et l'hélicité du tube obtenu lorsque le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même de telle sorte que les points d'origine $(0, 0)$ et (a_1, a_2) se superposent (Figure 3a, b).

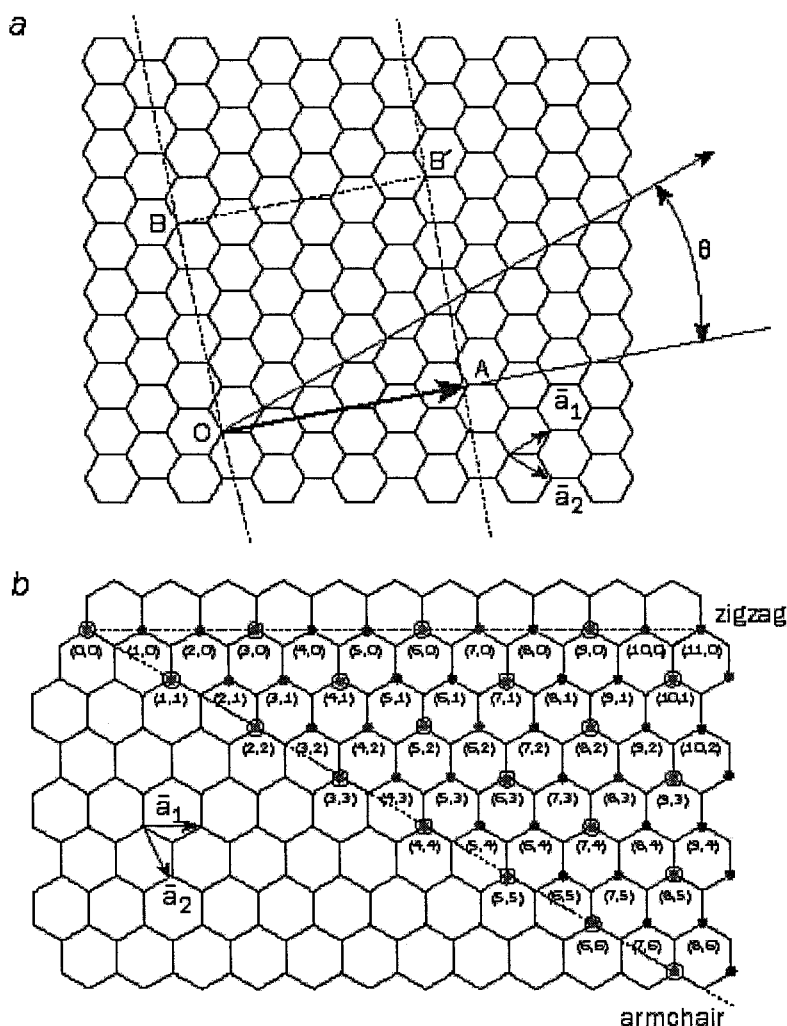


Figure 3. Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un NTC. Le vecteur (a_1, a_2) permet de repérer chaque point du réseau. L'angle chirale est nul pour les tubes zigzag et vaut 30° pour les tubes armchair¹⁸

Les nanotubes de carbone (NTC) peuvent être monofeuillets (SWNT) ou bien multi-feuillets (MWNT) s'ils sont composés de plusieurs tubes concentriques. Dans ce cas, Iijima⁶ a montré par diffraction électronique que l'espacement entre deux feuillets est de 0,34 nm, soit un peu plus que la distance dans le graphite ($d_{002} = 0,335$ nm). Endo et al. ont observé que l'espacement inter-feuillets diminue lorsque le diamètre du tube augmente.¹⁹ Cette différence peut s'expliquer par une combinaison de l'effet de la courbure du tube, ainsi que par des interactions de type Van der Waals qui s'exercent entre les feuillets successifs.

La présence de défauts topologiques sur la partie cylindrique des tubes peut conduire à une modification de la direction de leur axe. La courbure de la surface peut être positive

(vers l'intérieur) si l'on remplace un hexagone du réseau par un pentagone, ou négative (vers l'extérieur) si on le remplace par un heptagone.

1.2.2 Méthodes de synthèse

Les nanotubes existent peut-être à l'état naturel mais pour l'instant seuls des nanotubes de synthèse ont été observés. Depuis la découverte initiale de S. Iijima, des dispositifs de synthèse variés ont été explorés dans le double but de produire de nouveaux objets et de trouver des méthodes qui permettront à terme de produire des nanotubes à grande échelle, et ce, de façon contrôlée.

Les NTC peuvent être préparés par différentes méthodes (décrites ci-après). Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite²⁰ est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation Laser²¹ ou la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone²² sont disponibles. Les NTC peuvent aussi être obtenus par voie électrochimique à l'aide d'électrodes de graphite en milieu sels fondus,^{23,24} par vaporisation - condensation de graphite dopé (Co, Ni) à l'aide de l'énergie solaire,^{25,26} par pyrolyse de polymères organiques.²⁷

- Décharge d'un arc électrique.

L'appareillage utilisé pour la synthèse des NTC par décharge d'un arc électrique est semblable à celui mis en œuvre pour la préparation de fullerènes. Un arc électrique est établi entre deux électrodes de graphite ; une électrode, l'anode, se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000°C. Ce plasma se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes.²⁸ Ce procédé très simple et peu coûteux est facilement réalisable et modifiable pour obtenir différents types de nanotubes. Iijima,⁶ Ebbesen et Ajayan²⁹ ont proposé des améliorations en vue de la synthèse à grande échelle de NTC. Si les NTC multi-feuillets peuvent être synthétisés sans l'aide d'un catalyseur métallique (les diamètres sont généralement compris entre 2 et 30 nm),^{30,31} ce dernier est nécessaire à l'obtention de NTC monofeuillets. Les NTC obtenus possèdent un diamètre généralement compris entre 0,7 nm et 5 nm selon le catalyseur utilisé^{32,33} et leur longueur n'excède pas quelques μm .

Les échantillons obtenus ne contiennent pas uniquement des NTC mais aussi des nanoparticules, des fullerènes, et beaucoup de carbone amorphe. La purification par traitement thermique permet d'aboutir à des tubes monofeuillets purs, mais le rendement en masse est très faible et avoisine 1%.³⁴

La quantité et la qualité des NTC obtenus dépendent des nombreux paramètres expérimentaux inhérents au procédé mais surtout du mélange catalyseur-graphite utilisé.

- Ablation laser.

Guo et al.³⁵ ont proposé une méthode de synthèse de NTC monofeuillets basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et de métal de transition par un faisceau laser. Les NTC sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90% et sont de meilleure qualité (pas de dépôts de carbone amorphe) que ceux obtenus par la méthode de l'arc électrique. Leur diamètre est compris entre 1 nm et 1,6 nm³⁶ et ils se regroupent en faisceaux dont la longueur peut atteindre 100 µm.³⁷ Contrairement à la méthode de l'arc électrique, le procédé peut fonctionner en continu. Parmi les catalyseurs utilisés, Ni conduit au meilleur rendement, suivi de Co. Pt donne peu de NTC alors que Cu et Nb n'en donnent aucun. Les alliages binaires Co-Ni et Co-Pt permettent d'augmenter le rendement en NTC monofeuillets d'un facteur de 10 à 100 par comparaison aux métaux non alliés. Un mécanisme de croissance dit du "scooter"³⁷ est proposé, dans lequel quelques atomes métalliques (voire un seul) se trouvent chimisorbés à l'extrémité ouverte du tube en formation et stabilisent les liaisons pendantes des atomes de carbone qui s'y trouvent en se déplaçant sur la circonférence du tube. Ce faisant, la vapeur de carbone qui entre en contact avec le métal diffuse dans ce dernier, puis de nouveaux atomes de carbone viennent s'ajouter à l'extrémité ouverte du tube, permettant ainsi son allongement.

- Réacteur solaire.

Une méthode originale pour vaporiser le graphite consiste à utiliser l'énergie solaire. Il suffit pour cela de concentrer le rayonnement solaire sur une cible de façon à atteindre la température de vaporisation. La faisabilité de ce procédé a été démontrée par l'équipe de D. Flamant au four solaire d'Odeillo en coopération avec l'Université de Montpellier II.³⁸ Tous ces procédés permettent à l'échelle du laboratoire de produire, en une expérience, entre quelques centaines de milligrammes et un gramme de nanotubes bruts.

- Méthodes catalytiques.

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH₄, C₂H₂, C₂H₄ et C₆H₆, généralement en mélange avec H₂) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. La formation de fibres de carbone par décomposition catalytique de gaz carbonés sur des particules métalliques est connue depuis longtemps et les différents mécanismes de croissance proposés sont débattus depuis de nombreuses années.

De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbure (le cas échéant), ou encore de divers types de formes tubulaires parmi lesquelles des NTC au sens d'Iijima.

Il est intéressant de noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser.

Les méthodes précédemment décrites font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat (graphite, alumine, silice, ou encore fibres de carbone) avec un sel du métal choisi. Un traitement de réduction ultérieur permet d'obtenir les particules métalliques catalytiques, mais leur distribution de taille est généralement si large (entre 2 et plus de 20 nm selon les méthodes de préparation et les métaux employés) que ces méthodes manquent singulièrement de sélectivité pour la synthèse de NTC (mono et multi-feuillets) et conduisent souvent à la formation de fibres de carbone, creuses ou non.

1.2.3 Propriétés intrinsèques des NTC

Contrairement aux argiles qui ne possèdent pas de propriétés physiques intrinsèques (mécaniques, thermiques ou électriques) particulières, les NTC ont très rapidement démontré des propriétés physiques très intéressantes.

- Propriétés mécaniques.

En raison de son anisotropie structurale, le graphite présente un module d'élasticité (module qui mesure la résistance à la déformation) très important dans le plan des hexagones (10^{12} Pa soit 1 TPa). Le nanotube bénéficie de la tenue mécanique du graphène et même l'amplifie puisque des modules d'élasticité supérieurs à 1 TPa ont été calculés et mesurés. Des mesures ont été réalisées à partir de la fréquence de vibration thermique de NTC dans un microscope électronique en transmission, donnant des valeurs comprises entre 0,4 TPa et 3,7 TPa.³⁹

Une étude plus récente réalisée par Wong et al.⁴⁰ à l'aide d'un microscope à force atomique a permis de mesurer un module d'Young moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube, ce qui est bien supérieur aux fibres de carbone

commerciales (de l'ordre de 800 GPa) et comparable au module d'Young du diamant (1,2 TPa).

- Propriétés électriques.

Le graphite est un mauvais conducteur, cependant, ses capacités de transport électrique sont très sensibles aux perturbations géométriques ou chimiques telles que les distorsions, ou le dopage. Avec le nanotube, la perturbation vient de l'effet de courbure. La conséquence en est que suivant son hélicité un nanotube est un bon ou un mauvais conducteur. Les études théoriques suggèrent que tous les tubes armchair sont des conducteurs électroniques de type métallique, ainsi que de manière générale, les tubes pour lesquels $2a_1 + a_2 = 3q$, où « q » est un entier. Dans le cas contraire, les tubes possèdent des propriétés semi-conductrices.⁴¹

Les caractéristiques électriques des NTC ont été étudiées de manière théorique^{42,43,44} et expérimentale.^{45,46,47} La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des faisceaux de NTC, du fait du manque de reproductibilité des mesures sur ces derniers échantillons. Les mesures réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300K (mesure à 4 pointes) sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ et $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$.⁴⁸

Lee et al.⁴⁹ ont récemment montré qu'il est possible de diminuer jusqu'à un facteur 30 la résistivité à température ambiante des NTC en les dopant à l'aide de K ou de Br. Les mesures les plus récentes concernent des tubes monofeuillets et montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques.⁵⁰

- Propriétés thermiques.

Actuellement, la tendance est de miniaturiser le plus possible les appareils électroniques ou mécaniques. Ces appareils sont souvent sensibles à la chaleur, c'est pourquoi, des efforts croissants sont mis en œuvre pour trouver de nouveaux matériaux bons conducteurs thermiques. Ils permettent une évacuation rapide de la chaleur, ce qui évite tout dommage aux appareils. La conductivité thermique des NTC vient du fait des fortes liaisons sp_2 . La rigidité de ce système d'atomes de carbone, combinée avec une absence virtuelle de défauts fait des NTC isolés de très bons conducteurs thermiques. Des données expérimentales ont dévoilé les très grandes propriétés de conduction thermique des nanotubes de carbone. Par exemple, Berber et al.,⁵¹ ont montré que des NTC isolés sont

au moins aussi bons conducteurs de chaleur qu'un diamant de très haute pureté (3320W/mK).

- Propriétés chimiques.

Les nanotubes possèdent également des propriétés chimiques très attrayantes : il est possible d'y insérer par capillarité des molécules de fullerènes ou des composés cristallins de façon à obtenir des nanofibres encapsulées. Ces composés peuvent être des métaux, des sulfures et des chlorures métalliques.

1.2.4 Applications

A la vue de leurs propriétés physiques (énoncées au paragraphe précédent), les NTC ont fait l'objet de beaucoup d'attention. L'utilisation proprement dite de ces NTC a alors pu être possible et quelques applications intéressantes ont vu le jour.

- Les pointes de microscope à force atomique (AFM).

Il existe actuellement sur le marché des pointes de microscope à force atomique constituées de NTC, commercialisées par Seiko Instruments et fabriquées par Daiken Chemical Compagny, Ltd. La grande rigidité des NTC, ainsi que leur diamètre nanométrique et leur flexibilité ont permis de grandement améliorer la durée de vie de la sonde tout en minimisant les dommages occasionnés aux substrats lors de contacts trop violents ou répétés. Cette nouvelle sonde rend possible l'imagerie d'étroites et profondes fractures à la surface du substrat tout en apportant une meilleure résolution que les sondes conventionnelles.^{52,53}

Il est aussi possible de réaliser de l'imagerie avec un contraste chimique en fonctionnalisant un NTC avec par exemple un ligand à réponse biologique sur une pointe d'AFM commerciale.⁵⁴

- Les appareils électroniques à l'échelle du nanomètre.

Les circuits électroniques ne peuvent plus continuer à diminuer en taille tout en croissant en puissance sans qu'il y ait un changement radical dans les matériaux, l'architecture et les procédés d'assemblage. De récentes découvertes ont permis de spéculer que les NTC pourraient être utilisés dans la réduction des dimensions des circuits électroniques. En effet, Tans et al.⁵⁵ ont réalisé le premier prototype de composant électronique moléculaire, un transistor à effet de champ constitué d'un seul NTC monofeuillet. La jonction entre deux NTC de caractéristiques différentes (semi-conducteur ou

métallique) à l'aide de défauts topologiques (pentagones, heptagones) pourrait conduire à des hétéro-jonctions dont une application possible serait la réalisation de diodes.

- Les appareils à émission de champ.

L'émission de champ par les NTC est peut-être à l'heure actuelle leur application la plus prometteuse (écran plat⁵⁶, lampe⁵⁸, générateurs de micro ondes et de rayons X⁵⁷). De nombreux auteurs ont étudié le phénomène et Saito et al. (Samsung, Corée) ont réalisé des dispositifs comportant une cathode de NTC et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont d'un coût de fabrication concurrentiel.⁵⁸

- Le stockage d'hydrogène.

Les NTC peuvent aussi être utilisés pour le stockage de l'énergie, notamment pour des applications électrochimiques en vue de la réalisation de piles à combustible (insertion de H₂).⁵⁹ Cependant, cette application est sujette à controverse car le haut potentiel de stockage d'hydrogène imputé aux NTC serait incorrect et de nouvelles études sont en cours.⁶⁰

I.3 La compatibilisation

La bonne dispersion des argiles et des nanotubes de carbone à travers la matrice polymère est nécessaire pour la formation d'un nanocomposite. Il est donc souvent nécessaire d'avoir recours à une modification organique des nanocharges avant qu'elles soient incorporées à la matrice polymère. Cette compatibilisation des nanocharges avec la matrice polymère s'effectue de manière différente pour les argiles et les NTC.

1.3.1 Les surfactants conventionnels pour argiles

La surface des silicates est normalement hydrophile, par conséquent, il est indispensable de rendre leur surface organophile afin de rendre possible leur intercalation dans une matrice polymère organique.⁶¹ Pour cela, des réactions d'échange d'ions sont réalisées avec des surfactants cationiques. Le rôle de ces surfactants est d'abaisser l'énergie de surface du matériau inorganique et d'améliorer les propriétés de mouillage avec le polymère. Les surfactants sont généralement des ions ammonium primaires, tertiaires ou quaternaires, cependant, ces cations peuvent aussi présenter des groupes fonctionnels pouvant réagir avec le polymère ou initier la polymérisation du monomère afin d'améliorer la force des interactions entre le matériau inorganique et le polymère.⁶² Cela requiert

habituellement l'utilisation de sels d'ammonium ou phosphonium contenant au moins une chaîne carbonée de 14 ou 16 carbones ; les autres composants peuvent être librement choisis afin d'améliorer une propriété particulière du nanocomposite.^{63, 64}

1.3.2 Les surfactants polymères à cristaux liquides

La mise en œuvre des nanocomposites requiert parfois des températures élevées (supérieures à 250°C). Or, la température de dégradation des sels d'ammonium est généralement de l'ordre de 200°C.⁶⁵ Gilman et al.⁶⁶ ont montré dans le cas du polystyrène que la dégradation du surfactant affecte la masse moléculaire du polymère et la réduit considérablement. La conséquence majeure est de diminuer les propriétés du matériau mis en œuvre. Par conséquent, de nouveaux types de surfactants ont vu le jour, utilisant des polymères cristaux liquides de type imidazolium.

C'est en 1888 que Reinitzer découvrit la nouvelle classe de matériaux que sont les cristaux liquides. En étudiant le benzoate de cholestérol, il s'aperçut qu'ils ne se comportaient pas comme les cristaux habituels.

De manière générale, ces cristaux fondent à une certaine température en se transformant en un fluide laiteux, qui devient ensuite un liquide parfaitement clair après une deuxième transition à une température supérieure à la température de fusion. Cela constitue alors un nouvel état de la matière : le cristal liquide (Figure 4).

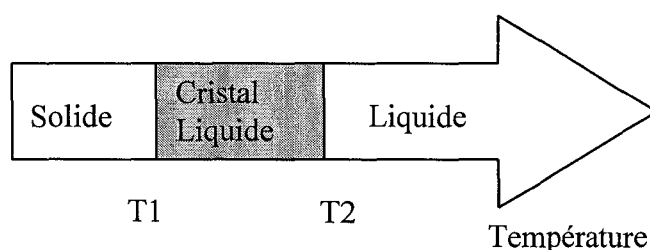


Figure 4. Les différentes transitions des cristaux liquides.

- Au niveau de leur configuration, les molécules d'un cristal liquide se présentent le plus souvent comme des bâtonnets de quelques nanomètres de longueur et quelques dixièmes de nanomètre de section.
- Au niveau de leurs structures chimiques (Figure 5), la plupart des cristaux liquides et plus particulièrement les imidazolium utilisés dans cette étude sont constitués de molécules

organiques, c'est à dire à base de carbone, qui comportent au moins deux parties différentes par :

- Leur structure : une partie rigide et une partie flexible
- Leurs propriétés : une partie hydrophile et une partie hydrophobe

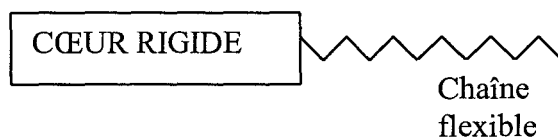


Figure 5. Structure d'une molécule de cristal liquide.

A l'inverse d'un cristal, dans lequel les atomes et les molécules sont un arrangement ordonné et périodique, et d'un liquide où ces ordres sont complètement perdus, un cristal liquide standard a ses molécules-bâtonnets disposées de manière aléatoire, mais tout en se déplaçant les unes par rapport aux autres du fait de l'agitation thermique, elles restent en moyenne parallèles entre elles. On parle alors de mésophases.

Cet ordre partiel dans l'organisation des molécules permet ainsi aux cristaux liquides de revêtir des apparences très diverses : solide, caoutchouteuse, gélatineuse ou pâteuse. Une classification reposant sur des critères d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires est donc apparue (Figure 6) :

- la phase nématique, qui est la moins ordonnée, où les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, et présentent des défauts ressemblant à des fils (nematos en grec).
- la phase cholestérique qui doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice des molécules chirales. On la décrit comme un empilement continu de plans dans chacun desquels règne un ordre nématique.
- la phase smectique, enfin, a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celles d'un film savonneux (smectos en grec). Les molécules y sont alignées parallèlement les unes aux autres mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées.

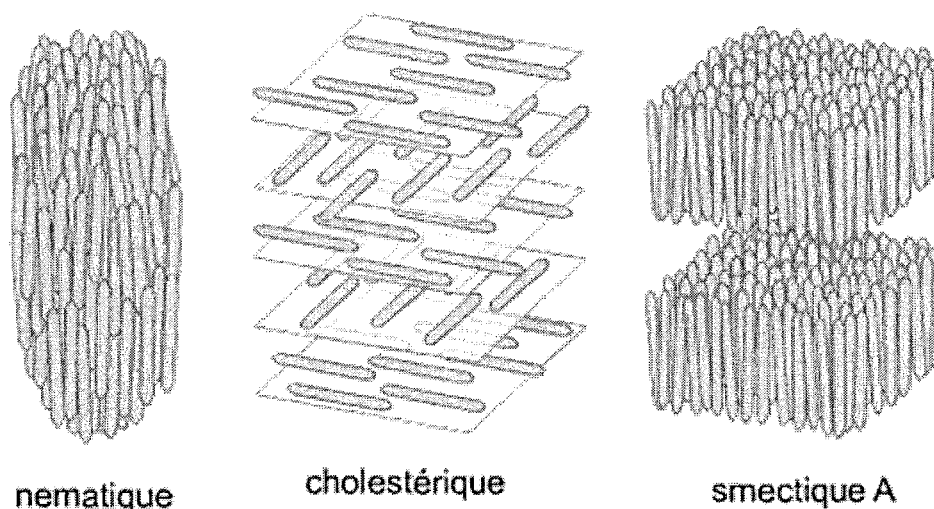


Figure 6. Morphologie des polymères cristaux liquides.

Le cristal liquide est donc un nouvel état de la matière, très étonnant et complexe dans ses propriétés chimiques et de constitution, qui permet de nouvelles créations et réalisations dans divers domaines.

Les sels 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont des exemples de liquides ioniques à température ambiante, i.e. des liquides uniquement composés d'ions, ce qui leur procure un ensemble de propriétés intéressantes comme une pression de vapeur nulle. Ces propriétés ont conduit à l'extension des recherches sur les liquides ioniques comme potentiels solvants pour la « chimie verte ». Ces liquides ioniques à température ambiante sont de bons solvants de remplacement car ils ont une stabilité thermique relativement haute, une phase liquide sur une large gamme en température, et sont non inflammables. La plupart des premières études sur la résistance thermique des liquides ioniques se sont principalement portées sur les sels 1,3- dialkylimidazolium. Cependant, de récentes recherches ont révélé que les sels 1,2,3-trialkylimidazolium (Figure 7) ont encore une meilleure stabilité thermique. C'est pourquoi les polymères cristaux liquides tels que les sels d'imidazolium sont, à l'heure actuelle, au centre de nombreuses recherches pour une utilisation potentielle comme surfactants des argiles.

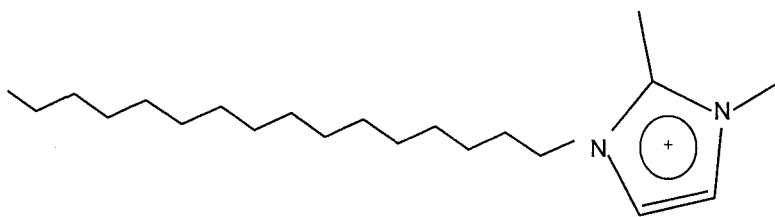


Figure 7. Molécule de 1,2 diméthyl-3-hexadecylimidazolium.

Les sels 1,2,3-trialkylimidazolium ont été testés et incorporés dans de l'argile montmorillonite par simple échange de cations. Ils se sont révélés être de très bons agents compatibilisants dans le cas des nanocomposites polystyrène (PS)/MMT, polyamide 6 (PA-6)/MMT et polyester (PET)/MMT.⁶⁷

1.3.3 Fonctionnalisation des NTC

En raison des fortes interactions de Van der Waals à la surface des NTC, il apparaît que les NTC ont une très forte propension à s'agréger entre eux. Les NTC sont alors maintenus entre eux par de fortes interactions électroniques de type « π - π ». ⁶⁸ Par conséquent, de nombreuses recherches sont actuellement orientées vers la fonctionnalisation des NTC pour améliorer et faciliter leur utilisation.

La fonctionnalisation peut alors être de différents types, covalente, non covalente, ou endohédrale.⁶⁹

- La fonctionnalisation covalente.

La modification chimique et la solubilisation des NTC ont été au centre de nombreuses recherches et des succès de fonctionnalisation covalentes ont été rapportés dans la littérature.

Par exemple, Margrave et al. ont effectué la préparation de NTC fluorés^{70,71}. Haddon et al. ont été les premiers à utiliser des NTC liés de manière covalente à des groupes carboxyliques pour attacher des longues chaînes carbonées via des liaisons amides^{72,73} ou des interactions ioniques carboxylate-ammonium⁷⁴. Sun et al.^{75,76,77} ont montré que l'estérification des groupes carboxyliques peut aussi être utilisée pour fonctionnaliser et solubiliser des NTC de toute longueur. L'avantage des liaisons ester est qu'elles peuvent facilement être défonctionnalisées par hydrolyse acide ou basique, permettant ainsi de retrouver les NTC d'origine.

Récemment, Wilson et al.⁷⁸ ont montré que l'aniline peut être utilisée pour solubiliser les NTC.

Des systèmes polymères ont aussi été utilisés, Lin et al.⁷⁹ ont effectué la fonctionnalisation et la solubilisation de NTC en attachant des aminopolymères aux NTC. Cela a été réalisé en utilisant, soit une réaction d'acétylation des groupes carboxyliques situés à la surface des NTC, soit tout simplement en chauffant les NTC dans le polymère fondu.

- La fonctionnalisation non covalente.

La formation d'agrégats de NTC liés de manière non covalente avec des surfactants ou par enroulement de polymère autour des NTC, s'est avérée particulièrement efficace pour la fonctionnalisation des NTC.

Il a été montré que des NTC peuvent être dispersés en phase aqueuse en présence de sodium dodecylsulfate (SDS) ou de chlorure de benzylalkonium.^{80,81,82} Le mécanisme supposé est qu'une micelle de surfactant se forme et que les NTC se retrouvent dans la partie intérieure hydrophobe de cette micelle. Les surfactants ioniques peuvent de la même manière être utilisés dans le cas de polymères hydrosolubles. De fortes interactions sont particulièrement obtenues lorsque la partie hydrophobe du composé amphiphile contient un groupe aromatique. En effet, de fortes interactions « π - π » se forment entre le groupe aromatique et la surface graphitique des NTC. Cela a été plus particulièrement démontré dans le cas de la N-succidinimidyl-1-pyrenbutanoate.⁸³

Des surfactants non ioniques peuvent être utilisés, quand des solvants organiques sont nécessaires comme dans le cas des résines époxydiques.

Des polymères ont aussi été utilisés pour la formation de complexes supra moléculaires avec des NTC. La suspension de NTC en présence de polymères comme le poly(m-phenylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) (PmPV) dans un solvant organique tel que le CHCl_3 , conduit à l'enroulement du polymère autour des NTC.^{84,85,86} Les propriétés de ces composés supramoléculaires peuvent être surprenantes. Par exemple, pour un composé PmPV/NTC simple feuillet, on peut obtenir une conductivité huit fois supérieure à celle obtenue pour le polymère pur.

Très récemment, Aida et al. ont découvert que les sels d'imidazolium peuvent interagir avec les NTC à travers des interactions « cation- π ».⁸⁷ L'utilisation de polymères cristaux liquides polymérisables a même permis d'obtenir un polymère/NTC nanocomposite ayant des propriétés électriques et mécaniques améliorées.

- La fonctionnalisation endohédrale

La fonctionnalisation endohédrale concerne plus particulièrement les NTC simple feuillet qui possèdent une cavité intérieure offrant plus d'espace de stockage pour une particule étrangère. La chimie endohédrale des métaux a été largement étudiée.^{88,89,90} Des nanofiliets d'or ou platine ont été réalisés par capillarité à l'intérieur des tubes en les traitant à haute température avec les acides perchlorométalliques correspondants. L'incorporation de fullerène C_{60} ^{91,92} ou métafullerène⁹³ est aussi un autre exemple de la fonctionnalisation endohédrale.

- Discussion

Nous avons vu que différents types de fonctionnalisation des nanotubes de carbone existent (covalente, non covalente et endohédrale). Le cas de la fonctionnalisation endohédrale est très peu envisageable pour faciliter la mise en œuvre d'un nanocomposite car cette fonctionnalisation ne concerne que la partie intérieure du NTC et laisse sa surface extérieure inchangée. Les fonctionnalisations covalentes et non covalentes sont, par contre, toutes les deux envisageables pour améliorer la dispersion des NTC dans une matrice polymère. Cependant, la fonctionnalisation covalente nécessite le greffage d'une molécule à la surface des NTC, ce qui a le désavantage de perturber le réseau électronique « π » des NTC et de diminuer leurs propriétés mécaniques et électroniques. Cette particularité n'apparaît pas dans le cas de la fonctionnalisation non covalente qui, elle, préserve leurs propriétés uniques. La fonctionnalisation non covalente est aussi un procédé de mise en œuvre rapide et facile, ce qui en fait une méthode de choix.

II Les nanocomposites : mise en œuvre et propriétés

Quelle que soit la charge utilisée, argile ou nanotubes de carbone, la formation d'un nanocomposite requiert la dispersion complète et régulière de la nanocharge dans la matrice polymère. Un des aspects les plus importants de l'élaboration d'un nanocomposite est la dispersion des charges, car elle détermine les propriétés finales du matériau. Nous commencerons donc dans cette partie par énoncer les différentes morphologies de nanodispersion. Nous présenterons ensuite les différents procédés de mise en œuvre existants, ainsi que les propriétés des matériaux obtenus.

II.1 Morphologie de dispersion

Suivant la structure de la nanocharge, différentes morphologies de nanodispersion peuvent être obtenues. Dans le cas des argiles, chaque particule macroscopique d'argile comporte de nombreux feuillets d'aluminosilicate. Par conséquent, la formation d'un nanocomposite implique la rupture et la dispersion des agglomérats, suivies par une intercalation du monomère ou polymère dans l'espace inter lamellaire.⁶¹ Les termes intercalation et exfoliation sont communément utilisés pour décrire le degré d'agrégation des feuillets individuels d'argile à l'intérieur du polymère (Figure 8).

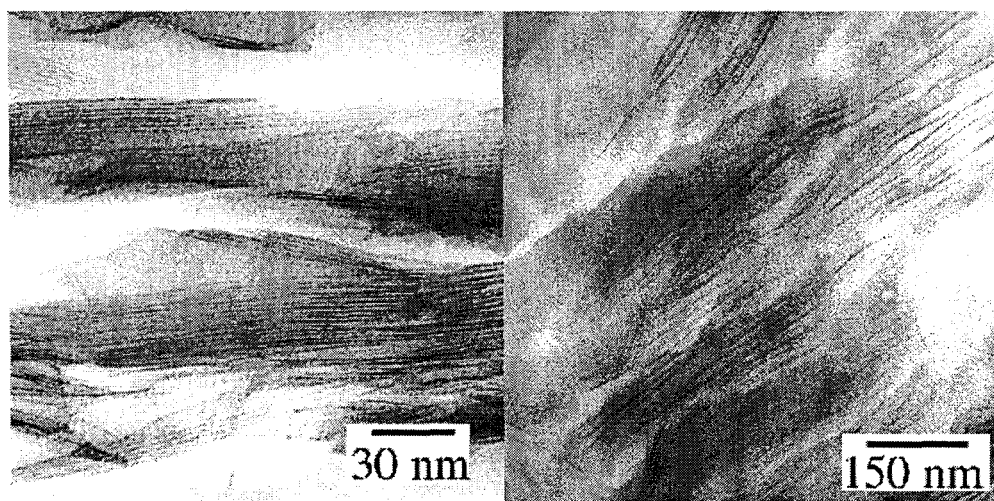


Figure 8. Images TEM d'une structure polymère/argile intercalée (gauche) et exfoliée (droite). Les deux images montrent le polymère présent entre les feuillets d'argile.⁶²

On utilise l'intercalation quand une seule chaîne de polymère s'intercale entre deux feuillets (Figure 9). Le résultat est alors une structure multicouche ordonnée alternant polymère et feuillet inorganique à une distance constante de quelques nanomètres.

On utilise exfoliation (ou délamination) quand les monofeuillets de silicate sont dispersés de manière homogène dans la matrice polymère.⁶²

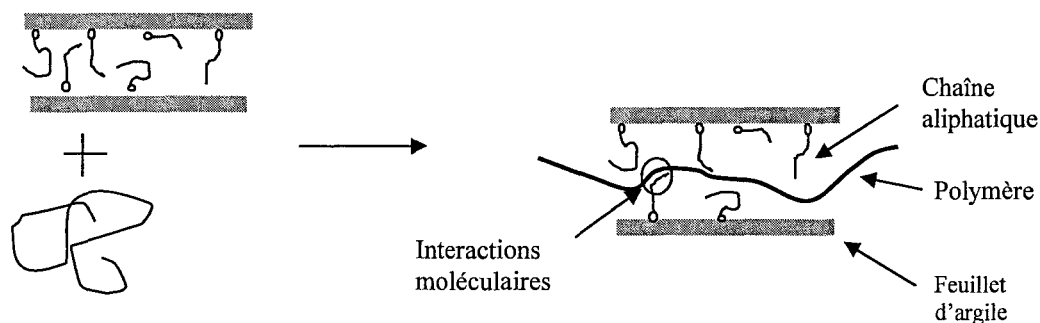


Figure 9. Formation d'un nanocomposite.

La distance de séparation entre les différents feuillets exfoliés dépend de la concentration d'argile à l'intérieur du polymère. De plus, cette distance peut être régulière ou variable. Les nanocomposites exfoliés montrent une homogénéité de phase plus grande que les nanocomposites intercalés. Cette distinction structurale est une des raisons pour lesquelles la morphologie exfoliée est particulièrement recherchée car potentiellement la plus apte à donner un accroissement des performances du matériau.

Il faut aussi préciser que les deux morphologies peuvent aussi très bien coexister dans le matériau. Ce mélange est d'ailleurs très commun dans la plupart des nanocomposites.⁹⁴

Dans le cas des NTC, aucune réelle terminologie n'est encore mise en place pour qualifier leur morphologie de dispersion. Les NTC peuvent être parfaitement dispersés de manière unitaire et dans ce cas, on trouvera parfois dans la littérature le terme « exfolié », ou le terme « nanodispersé » qu'on oppose à « macro » ou « microdispersé » quand les NTC se présentent toujours sous forme d'agrégats.

II.2 Mise en oeuvre

Les composites nanostructurés de type polymère/argile peuvent être préparés en utilisant différentes voies (Figure 10), la polymérisation « in-situ », l'intercalation en solution et le mélange par voie fondue.

Lors du mélange par polymérisation « in-situ », la matrice monomère est mise en présence de l'aluminosilicate modifié organiquement. Les monomères se logent entre les

couches de silicate et créent un gonflement de l'argile. La polymérisation est ensuite déclenchée par apport de chaleur, par rayonnement, ou par un amorceur qui peut être introduit dans le mélange ou bien préalablement fixé à la surface des couches par échange cationique. Cette méthode est applicable à des polymères thermoplastiques et thermodurcissables (surtout résines époxy).

L'intercalation en solution consiste à dissoudre la matrice polymère et à disperser l'argile dans un solvant commun. Les feuillets sont alors exfoliés (les faibles forces d'interaction entre ceux-ci peuvent être facilement dispersées dans un bon solvant) et les chaînes de polymère s'adsorbent à leur surface. Le solvant est éliminé sous vide et les feuillets se rassemblent, en piégeant ainsi les chaînes macromoléculaires. L'avantage majeur de cette méthode est de pouvoir synthétiser des nanocomposites à structure intercalée à partir de polymères avec une polarité faible, voire nulle. Cependant cette méthode est difficile à appliquer industriellement car elle nécessite l'emploi d'une quantité trop importante de solvant.

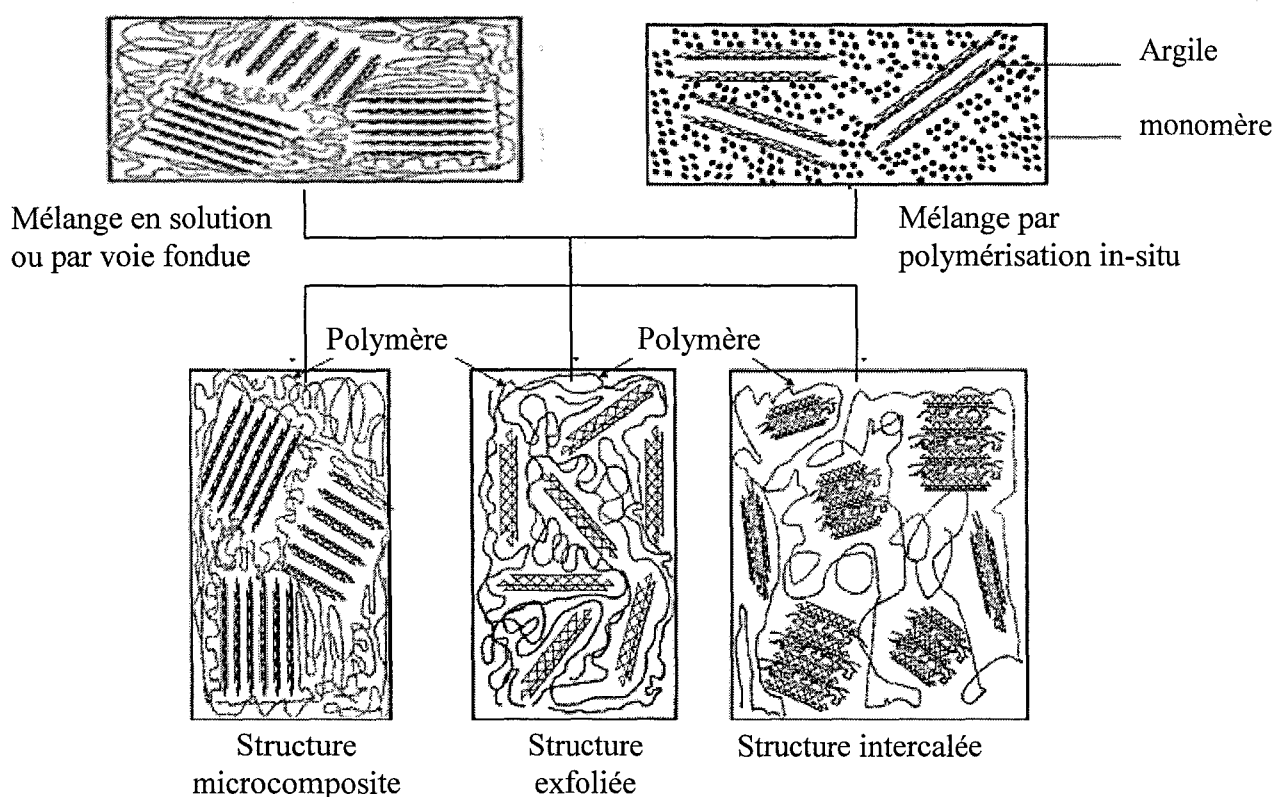


Figure 10. Les différentes méthodes d'obtention d'un nanocomposite et les différentes morphologies qui s'en suivent.

Enfin, la dernière méthode de formation d'un matériau composite est la méthode de mélange par voie fondue. Le polymère et l'argile sont mélangés et cisailés, dans une extrudeuse baxis par exemple. Cette méthode présente plusieurs avantages : elle ne

nécessite pas de solvant, elle permet d'obtenir des structures quasi totalement exfoliées, intercalées, ou mixtes et elle est applicable à l'échelle industrielle pour un grand nombre de polymères thermoplastiques.

Chacune de ces trois méthodes impose de manière différente des limitations dans la fabrication du nanocomposite final. Lors de l'utilisation de la méthode par polymérisation in-situ on ne maîtrise pas les caractéristiques moléculaires de la matrice polymère. Le mélange en solution nécessite un co-solvant pour l'argile hydrophile et le polymère hydrophobe. Enfin, le mélange par voie fondue nécessite des polymères et agents de compatibilisation stables thermiquement.

Les principales voies de mise en œuvre d'un nanocomposite polymère/NTC sont les mêmes que celles des nanocomposites polymère/argile. On peut simplement y inclure une méthode par coagulation, celle-ci utilise un mélange en solution, suivi d'une coagulation de la solution dans un bain de coagulation. Cette méthode permet de figer plus rapidement les NTC dans leur morphologie de dispersion, et éviter toute ré-agglomération des NTC.

II.3 Méthode de caractérisation de la morphologie des nanocomposites

La distinction des différents types de morphologies de dispersion des nanocharges à l'intérieur d'un polymère s'effectue à l'échelle du nanomètre. Il faut donc des outils spécifiques capables de réaliser une caractérisation à cette échelle. A l'heure actuelle nous disposons des techniques suivantes : la diffraction et diffusion de rayons X, le microscope électronique à transmission, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, et plus récemment la rhéologie et le microscope à force atomique (AFM).

- La diffraction et diffusion de rayons X.⁹⁵

La diffraction de rayons X (XRD) est souvent utilisée pour caractériser la dispersion ou l'exfoliation des feuillets d'aluminosilicate dans une matrice polymère. Cette technique permet de mesurer l'espacement entre les feuillets. Les spectres de diffraction aux grands angles sont souvent acquis sur une fenêtre de 1 à 30° ($d_{001} = 0,3 \text{ nm}$ à 8,8 nm), et de la position des pics peuvent être déduites les caractéristiques d'espacement. Lorsqu'aucun pic n'est observé, cela n'est pas nécessairement caractéristique d'une structure exfoliée. Une absence de pic peut aussi indiquer une structure désordonnée, et donc la perte de la structure en couches. L'absence de pic peut aussi être due à une trop grande distance d'espacement des feuillets.

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) devient alors nécessaire pour analyser des espacements des feuillets d'argile supérieurs à 8,8 nm.

- Le microscope électronique à transmission (TEM).⁹⁵

Le microscope électronique à transmission (TEM) peut directement fournir des détails sur la morphologie des nanocomposites. En effet, les feuillets de silicate sont individuellement observables à fort grossissement. Cependant, cette méthode ne peut être une méthode de caractérisation par elle-même car une trop faible région de l'échantillon est observée, et l'analyse n'est donc pas représentative. Cependant, alliée à une analyse XRD, elle permet de détecter une morphologie exfoliée.

- La RMN à l'état solide.^{96,97,98}

L'imagerie par TEM permet de donner des informations qualitatives sur la morphologie du nanocomposite et l'analyse XRD permet une analyse quantitative des changements dans la distance d'espacement des feuillets de silicate. Afin de compléter ces méthodes, une nouvelle technique a été développée très récemment et utilise la résonance magnétique nucléaire à l'état solide du proton. Cette nouvelle méthode est très puissante et permet de donner des informations quantitatives sur le degré de dispersion des feuillets de silicate à l'intérieur de la matrice polymère. La méthode est basée sur la mesure de T_1^H (le temps de relaxation longitudinal du proton). Elle utilise deux effets : le caractère « paramagnétique » de l'argile montmorillonite (due à la présence du fer III dans les couches d'aluminosilicate) qui réduit le T_1^H du plus proche proton, ainsi que la diffusion de spin par laquelle l'augmentation locale de la relaxation se propage à d'autres protons plus distants.

Jusqu'à maintenant, cette méthode a été utilisée avec succès sur divers polymères nanocomposites dont, le polyamide-6/MMT, le polystyrène/MMT et le copolymère styrène acrylonitrile /MMT.^{99,100,101,102}

- La rhéologie.^{103,104,105}

La rhéologie de divers nanocomposites à matrice polymère à l'état fondu a été étudiée sur des rhéomètres conventionnels en mode statique ou dynamique. Ces expériences permettent l'étude de la relaxation des chaînes de polymère lors de la formation du nanocomposite et peuvent mettre en évidence, de manière indirecte, l'état de dispersion (microcomposite ou exfolié) du nanocomposite.

- Le microscope à force atomique.^{106,107}

Tout comme pour le TEM, l'AFM permet de fournir des détails sur la morphologie de dispersion des nanocharges à l'intérieur des nanocomposites. Les nanocharges sont

individuellement observables à fort grossissement. Cependant, cette analyse doit être alliée à une autre méthode de caractérisation car une trop faible région de l'échantillon est observée, et l'analyse n'est pas représentative de l'échantillon.

II.4 Propriétés

II.4.1 Les nanocomposites polymère/argile.

Après la mise en œuvre et l'obtention d'un nanocomposite, les propriétés de ce nouveau matériau sont améliorées par rapport au polymère pur. Pour un nanocomposite polymère/argile les propriétés sont variées et sont présentées dans ce paragraphe.

- Les propriétés mécaniques

Les avantages des nanocomposites polymère/argile incluent des améliorations en terme de rigidité, force à la rupture, dureté, stabilité thermique, résistance à la flamme en même temps qu'une réduction de la perméabilité au gaz et du coefficient d'expansion thermique.

Le tableau 2 illustre les performances remarquables obtenues par Okada et Usuki sur un nanocomposite Polyamide-6/argile. Ces travaux, pionniers en la matière, réalisés au laboratoire de recherche Toyota (Japon), ont clairement démontré que l'addition d'une faible proportion d'argile améliore de façon significative la résistance à la rupture et le module élastique, augmente la température de dégradation à la chaleur (HDT) et réduit le taux d'absorption de molécules d'eau.¹⁰⁸

Echantillons	Proportion d'argile (% en masse)	Force à la rupture (Mpa)	Module élastique (Gpa)	HDT à 18,5 kg/cm ² (°C)	Taux d'absorption d'eau, à 25°C, 1 jour
Polyamide-6/MMT	4,2	107	2,1	152	0,51
Polyamide-6	0	69	1,1	65	0,87

Tableau 2. Comparaison des propriétés du PA-6 pur et du nanocomposite PA-6/argile.

Ces améliorations dépendent de nombreux facteurs.

- Le taux de charge : globalement les propriétés mécaniques (mais également la plupart des propriétés considérées) sont améliorées avec des taux de charge faibles (de

l'ordre de quelques % en poids). Les chercheurs ont constaté qu'en général, le module d'Young et la force à la rupture augmentent avec le taux de charge (pour des taux allant jusqu'à environ 10%). C'est par exemple le cas de nanocomposites à matrice PP et PA-6 obtenus par mélange par voie fondue.

- La structure : ce paramètre est intimement lié au taux de charge. En effet, plus ce dernier augmente, plus la structure intercalée (souvent accompagnée par la formation de tactoïdes) est favorisée. L'exfoliation est souvent recherchée car celle-ci donne de meilleures propriétés mécaniques qui s'expliquent par l'augmentation des interactions développées entre le polymère et les feuillets de silicate. L'homogénéité de la dispersion joue aussi un rôle important. Ces considérations sur la structure du nanocomposite permettent d'expliquer l'évolution probable de certaines propriétés mécaniques car il existe une valeur critique à partir de laquelle la structure deviendrait en majorité intercalée et où une chute progressive du module est observée.

- La nature de l'argile : la MMT semble être l'argile donnant les résultats les plus avantageux. Une raison à cette observation serait la longueur moyenne des couches, directement liée au nombre d'interactions susceptibles de se produire entre le polymère et l'argile. Si l'on considère le module d'Young à 120°C, le nanocomposite PA-6/MMT modifié (longueur moyenne 1000 Å) donne de meilleurs résultats que le nanocomposite basé sur de la saponite modifiée (longueur moyenne 500 Å).¹⁰⁹ De plus, la nature de l'ion utilisé pour la modification de l'argile a également une certaine influence sur les propriétés observées.

- Le polymère : les interactions entre le polymère et les couches d'argile sont supposées être de nature polaire et ionique. La structure chimique du polymère joue donc un rôle essentiel.

- Les propriétés thermiques

Globalement, la stabilité thermique du nanocomposite est supérieure à celle du polymère pur. Par exemple, un polyétherimide nanocomposite perd 10 et 55% de son poids après respectivement 20 et 120 min à 450°C, au lieu de 55 et 85% pour le polymère pur.¹¹⁰ En isotherme à 500°C, le polymère pur est complètement dégradé après 40 min, alors que le nanocomposite contient une partie carbonisée (char) de 55% environ.

Les facteurs importants à considérer sont les mêmes que ceux influant sur les propriétés mécaniques et cités plus haut. Il faut aussi y ajouter le processus de dégradation

du polymère, qui peut différer selon sa structure chimique. Les hypothèses des chercheurs concernant le bon comportement thermique des nanocomposites sont indiquées ci-après.

- L'importance de la structure nanocomposite. En effet, elle ralentit l'élimination des résidus volatils issus de la dégradation, car la tortuosité du chemin de diffusion d'un gaz est plus importante au sein du nanocomposite qu'au sein du polymère pur. Le rapport d'aspect (longueur/épaisseur) des argiles a une certaine influence à ce niveau.
- Les interactions susceptibles de s'établir entre les chaînes macromoléculaires et les silicates.
- Le fer, présent dans les argiles, pourrait agir comme un piège à radicaux. Ce paramètre affecterait surtout la température de début de dégradation mais pas la quantité de résidus carbonisation formés.¹¹¹

- Le comportement au feu

Les nanocomposites polymère/argile améliorent de manière significative les propriétés de retard au feu. Cette propriété a été découverte vers 1996 et les mécanismes d'action sont encore étudiés. Le comportement au feu est analysé en utilisant le calorimètre à cône¹¹² ; celui-ci permet de simuler les conditions d'un feu et de mesurer différents paramètres : débit calorifique (RHR), chaleur de combustion, nature et quantité de gaz dégagés, perte en masse, etc.

Le comportement au feu des nanocomposites est dans l'ensemble très satisfaisant. On observe généralement une nette diminution du pic de RHR, par exemple de 63% pour le PA-6.¹¹³ De plus, les concentrations en gaz toxiques (CO₂, CO,...) émis sont généralement inférieures. Le retard au feu ne semble pas se produire par un processus en phase gazeuse mais plutôt par une modification du processus de combustion en phase condensée. Avec les nanocomposites, le processus de retard au feu semblerait fortement résulter de la formation d'une couche carbonée et de silice, obtenue par l'effondrement des structures exfoliées et/ou intercalées,^{114,115} et qui agirait comme une excellente barrière isolante et s'opposant au transport de particules, ce qui ralentit l'élimination des produits volatils de décomposition.

- Les autres propriétés

Parmi les autres propriétés des nanocomposites, on peut également citer la perméabilité au gaz : celle-ci peut être diminuée par l'addition d'argile. Par exemple, Ogasawara et al.¹¹⁶ ont étudié la perméabilité des argiles à l'hélium pour des utilisations possibles dans les containers d'hydrogène liquide. On peut aussi citer la résistance aux solvants, qui augmente par rapport au polymère pur, et les propriétés optiques :

contrairement aux microcomposites (ou composites conventionnels), les nanocomposites sont souvent transparents (du fait de la nanodispersion).

II.4.2 Les nanocomposites polymère/NTC

De la même manière que pour les nanocomposites polymère/argiles, les nanocomposites polymère/NTC présentent des propriétés physiques améliorées par rapport au polymère pur.

- Propriété de conduction électrique.

La propriété majeure apportée par l'addition de NTC à une matrice polymère est une amélioration de la conduction électrique du matériau. L'augmentation des propriétés électrique dépend beaucoup du polymère utilisé, mais une conductivité électrique peut passer de 0,01 à 0,1 S/cm, c'est à dire une conductivité électrique 10 fois supérieure à la normale avec un ajout de seulement 5% en masse de NTC.¹¹⁷ Cette valeur de conductivité est alors largement suffisante pour disperser les charges électrostatiques d'un matériau. Le noir de carbone est l'agent le plus communément utilisé jusqu'à présent pour assurer cette propriété dans les matériaux polymères. Cependant, pour atteindre les propriétés électriques requises le taux de noir de carbone doit avoisiner les 15 à 20 % en masse ce qui à malheureusement la particularité de diminuer fortement les propriétés mécaniques du matériau.¹¹⁸

- Propriétés mécaniques.

Tandis que la dispersion d'une faible quantité de NTC (<0,5% en volume) dans un polymère peut produire une forte réduction de la résistivité électrique, l'effet sur les propriétés mécaniques reste souvent faible. Il y a souvent une faible augmentation du module élastique et une baisse de résistance à la traction.¹¹⁹ Cette diminution peut être attribuée à l'accroissement du nombre de défauts associés au NTC. De plus, une faible liaison interfaciale entre les NTC et le polymère peut aussi avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. Pour remédier à cela, il est possible d'avoir recours à la fonctionnalisation des NTC.

Lors d'une plus forte concentration en NTC, le changement de comportement des propriétés mécaniques est plus prononcé. Pour un polystyrène/NTC contenant de 2,5 à 25% en volume de NTC, le module d'Young augmente progressivement de 1,9 à 4,5 Gpa avec une augmentation majeure au dessus de 10% en volume. Pour la résistance à la traction le comportement est plus complexe et montre qu'à faible concentration (<10%), la résistance à

la traction est plus faible pour le composite que pour le polymère seul, et que la tendance ne s'inverse qu'à partir d'une concentration supérieure à 15% en volume.

- Comportement au feu.

Une nette amélioration du comportement au feu des polymères a été obtenue avec l'utilisation de nanocharges et cette approche offre une alternative intéressante aux agents retardateurs de flamme conventionnels. Jusqu'à présent, l'approche la plus commune était l'utilisation des argiles, comme vu précédemment. Cependant, les NTC offrent une autre possibilité que les argiles, pour l'élaboration de polymères à propriétés retardatrices de flamme (FR). Les NTC ont été étudiés dans le cas des nanocomposites poly(éthylène-co-acétate de vinyle)/NTC,¹²⁰ polypropylène/NTC¹²¹ et plus récemment poly(méthacrylate de méthyle)/NTC.¹²² Dans les 3 cas, une faible quantité de NTC multi feuilletés (de 1 à 5% en masse) a été ajoutée au polymère et une nette amélioration du comportement de retard à la flamme a pu être notée. Bien que l'efficacité des NTC en tant qu'agents retardateurs de flamme ait pu être mise en évidence lorsqu'ils sont inclus dans une matrice polymère, le mécanisme n'a pas encore été totalement élucidé, même si Kashiwagi et al.¹²³ ont, dans le cas du PP/NTC, proposé le mécanisme suivant : l'amélioration des propriétés FR serait liée à un phénomène se produisant dans la phase condensée lors de la combustion. Après le début de l'irradiation, la température de surface de l'échantillon s'accroît. Quand la température atteint la température de dégradation du polymère, la surface de celui-ci se dégrade et laisse s'accumuler les NTC restant en surface. La température du réseau augmente de manière significative en raison de sa forte opacité et faible densité, absorbant ainsi la chaleur de la phase gaz. Lorsque le temps d'exposition à la chaleur augmente, les couches intérieures du polymère se dégradent laissant place à un réseau de NTC. Celui-ci devient donc de plus en plus dense. Près de 50% du flux de chaleur incident serait alors perdu dans la surface chaude du réseau de NTC et seul le flux restant serait transmis aux couches intérieures du matériau. Par conséquent, le rôle des NTC n'est pas la formation d'une barrière empêchant les produits de dégradation d'alimenter la phase comme on l'avait d'abord supposé mais un rôle de barrière thermique rayonnante.

- Conductivité thermique.

Biercuk et al.¹²⁴ ont augmenté les propriétés de conductivité thermique d'une résine époxydique commerciale. Une augmentation de 70% de la conductivité thermique a été mesurée à 70K et de 125% à température ambiante avec un ajout de NTC de seulement 1% en masse. Ce résultat peut sembler prometteur, cependant, les résultats devraient être bien supérieurs à cela compte tenu de l'aspect « superconducteur » thermique des nanotubes. En

effet, il a été calculé que pour un taux de charge de 1% en masse de NTC, le matériau devrait avoir une conductivité thermique 50 fois supérieure à celle du polymère pur.

Cette grande différence entre expérience et théorie a été expliquée par Koblinski et al.¹²⁵ Normalement, les échanges d'énergie entre deux éléments sont immédiats pour des matériaux ayant des fréquences de vibrations proches. Seulement, les atomes formant les NTC vibrent à une fréquence bien supérieure à celle des atomes environnants. Cette particularité a pour résultat de créer une forte résistance interfaciale entre les NTC et les autres éléments et ainsi de fortement diminuer les transferts de chaleur.

Une solution proposée pour limiter cette résistance interfaciale est de créer des liens forts entre les NTC et le matériau environnant afin de faciliter le transfert d'énergie d'un élément à un autre. Cependant, des précautions doivent être prises afin que ces liens ne détruisent pas la structure originelle superconductrice thermique des NTC.

III Application des nanocomposites aux fibres textiles

L'activité de la filière textile a fortement évolué ces dernières décennies et le secteur textile industriel caractérisé par une activité de production de masse nécessitant une main d'œuvre importante, s'est complètement transformé. Le paysage économique actuel est composé d'entreprises de production fabriquant des produits à haute valeur ajoutée : les textiles techniques.

Les textiles techniques sont des produits hautes performances, aux propriétés spécifiques adaptées à certains usages. Ces textiles peuvent être tissés, tricotés ou non tissés et les domaines d'application sont très variés. Les propriétés elles aussi sont très diverses : haute résistance, retard au feu, antimicrobienne, anti UV, et autres. Dans le domaine du bâtiment, les textiles permettent une protection contre le froid, le chaud, le feu, etc... En génie civil, les géotextiles améliorent le comportement mécanique et hydraulique des sols : utilisation de géogrilles, de membranes, comme matériaux de soutènement garantissant la protection de zones à risque d'effondrement, de matériaux géosynthétiques pour contenir les polluants, de textiles pour la filtration, le drainage. En agriculture, les agrotextiles protègent et activent les cultures : textiles d'ombrage, filets de protection contre la grêle etc... Dans le secteur automobile, des fils à haute ténacité sont produits pour réaliser les airbags, des nouveaux tissus et des non tissés sont utilisés dans l'habitacle. Dans le domaine de la protection contre le feu, ont été mis au point des tissus de filaments continus en basalte présentant comme avantage, celui de ne pas pouvoir être inhalé comme l'amiante. Dans le domaine médical, les produits sont nombreux : orthèses (genouillères, chevillères), bas et collants de contention, implants vasculaires, renforts tendino-ligamenteux, fils, bandes, pansements, gazes, linge hospitalier etc... Pour les textiles destinés au bloc opératoire, comme les blouses et les draps, la demande est de plus en plus forte pour des produits réutilisables pour des questions d'ordre économique et environnemental : de nouveaux tissus tri-laminés haute résistance composés d'une couche médiane, membrane perméable à la vapeur d'eau, et de couches supérieure et inférieure en tricot à mailles jetées sont en développement. Bien d'autres secteurs sont encore concernés comme l'aéronautique, le spatial, le militaire ou la sécurité.

Les fibres nanocomposites s'intègrent donc dans le défi important d'accroître la filière des textiles techniques. D'ailleurs, quelques fibres textiles ont déjà vu le jour à l'échelle du laboratoire.

III.1 Les fibres nanocomposites

- *Fibres Polymère/NTC.*

Actuellement, les fibres produites à partir de polymères dits « communs » (polyester, polypropylène, et nylon) ont un module élastique de 0,15 à 0,6 Gpa. Des fibres plus résistantes comme le Kevlar ou les fibres de carbone PAN, ont des modules élastiques de 2 à 5 Gpa. Les NTC ont quant à eux un module élastique théorique de 200 Gpa, ce qui équivaut à 40 fois plus que les matériaux existants. Les recherches se sont donc orientées naturellement vers le secteur textile pour essayer de produire des fibres ayant des propriétés mécaniques améliorées, le problème majeur étant d'arriver à utiliser ce potentiel au mieux. En effet, la réalisation de fibres à matrice polymère utilisant tout le potentiel des NTC est très fortement ralentie dans la plupart des cas par des difficultés de mise en oeuvre.

Les NTC, en particulier les monofeuillets, ont une très forte tendance à s'agglomérer, ceux-ci étant attirés les uns vers les autres par des interactions de Van der Waals. Le plus grand défi est donc de disperser et d'orienter ces NTC à travers la matrice polymère et ainsi de bénéficier au maximum de leur unique propriété anisotropique. Par conséquent, la séparation de ces agglomérats, la dispersion et l'alignement des NTC de manière individuelle est une étape cruciale pour la plupart des applications et principalement dans le cas de la production de fibres nanocomposites. Cet aspect sera d'ailleurs plus largement discuté ultérieurement dans cette étude.

Malgré ces problèmes quelques fibres nanocomposites ont réussi à voir le jour et démontrent de nombreuses propriétés physiques très fortement améliorées.

On peut noter par exemple que Kearns et al.¹²⁶ ont réalisé des fibres polypropylène ayant des propriétés mécaniques améliorées grâce à l'ajout de NTC simples feuillets. Un procédé de mélange en solution a été choisi pour disperser les NTC dans la matrice polymère. Après évaporation du solvant, le polymère a été filé en voie fondue et étiré pour former une fibre. La force à la rupture a été augmentée de 40% (de 9,0 à 13,1 g/denier), avec seulement 1 % en masse de NTC dans la matrice polymère. De même, le module d'élasticité a été augmenté de 55%.

Plus récemment, Baughman et al.¹²⁷ ont réussi à produire une fibre nanocomposite incroyablement résistante en utilisant une matrice alcool polyvinylique. Les NTC simples feuillets et surfactants (lithium dodécyl sulfate) sont injectés dans un bain de coagulation d'alcool polyvinylique circulant à travers un tuyau très fin. Le contact avec l'agent de coagulation transforme la solution à filer en une fibre nanocomposite à matrice d'alcool polyvinylique, qui finit par être enroulée sur une bobine. Une fibre est obtenue et peut atteindre 100 m de long et un diamètre moyen de 50 micromètres. Ces chercheurs ont rapporté que leur fibre peut être étirée et atteindre une résistance 4 fois supérieure à celle de

la soie d'araignée et 17 fois celle du Kevlar utilisé pour les gilets pare-balles. De nombreuses applications peuvent être trouvées à cette nouvelle fibre, comme les textiles de protection par balles ou contre les explosions. De plus, si on ajoute que ces fibres ont démontré de très bonnes propriétés électriques cela permettrait de fabriquer des textiles communicants ou des protections contre les champs magnétiques.

- Fibre polymère/argile.

Comme dans le cas des NTC, quelques fibres synthétiques contenant des particules d'argiles ont été réalisées en laboratoire. Les applications principales en plus de l'amélioration des propriétés mécaniques sont les propriétés FR que procurent les argiles ; celles-ci pourraient être une très bonne alternative à l'utilisation des produits halogénés qui sont susceptibles de poser des problèmes environnementaux.

Bourbigot et al.¹²⁸ ont étudié les propriétés de retard au feu des nanocomposites polymère/argile et ont produit, par voie fondue, une étoffe textile nanocomposites polyamide-6/MMT à propriétés retardatrices de flamme. Le taux de dégagement de CO₂ a été réduit de 50%, par rapport à la même structure en pur polyamide-6.

En 2003, Pavlicová et al.¹²⁹ ont réussi à obtenir des fibres de polypropylène contenant différentes proportions en feuillets de silicate (1, 2 et 5%) en installant, à la sortie d'une extrudeuse, une filière munie de trous de faible diamètre (0,05 mm). Les fibres obtenues avaient des propriétés mécaniques supérieures aux fibres de PP pur.

Enfin, le poly(ester-téréphtalate) (PET) a été plus récemment étudié (2004),¹³⁰ cependant, avant d'être filé par voie fondue sur une machine de filage, celui-ci n'a pas subi de mélange par voie fondue mais une polymérisation in-situ. Les fibres nanocomposites ont vu leurs propriétés mécaniques décroître par rapport au polymère pur.

Les fibres décrites ici sont toutes des fibres textiles de l'ordre de la dizaine de micromètres, cependant, il existe d'autres types de fibres de l'ordre de la dizaine de nanomètres et filées par électrospinning. Ce système a donc permis de fabriquer des nanofibres.

III.2 Les nanofibres

Le filage par électrospinning est une méthode de filage en solution ou au fondu de nano-fibres à matrice polymère qui font aussi partie des textiles qualifiés de techniques. Ces fibres ont été utilisées avec succès dans la réalisation de filtres à air, elles ont été utilisées comme agent de calibrage dans la réalisation de nanostructures tubulaires comme des nanotubes de métal ou des nanotubes en polymères. Les fibres produites par electrospinning ont aussi été utilisées dans des vêtements de protection, les nanocomposites, les capteurs optiques, la biomédecine, les voiles solaires utilisées dans l'espace... Pour les applications macroscopiques, des nanofibres polymères plus résistantes sont nécessaires. Cependant, les nanofibres de polymère produites par électrospinning ne sont pas aussi résistantes qu'on pourrait l'espérer. Cette faiblesse est due à leur très faible diamètre et la faible orientation des chaînes de polymère dans la fibre. Un étirage ou un mélange composite pourrait améliorer les propriétés mécaniques de ces nanofibres à matrice polymère, cependant, la réalisation d'un nanocomposite semble être beaucoup plus prometteuse pour renforcer ces nanofibres.

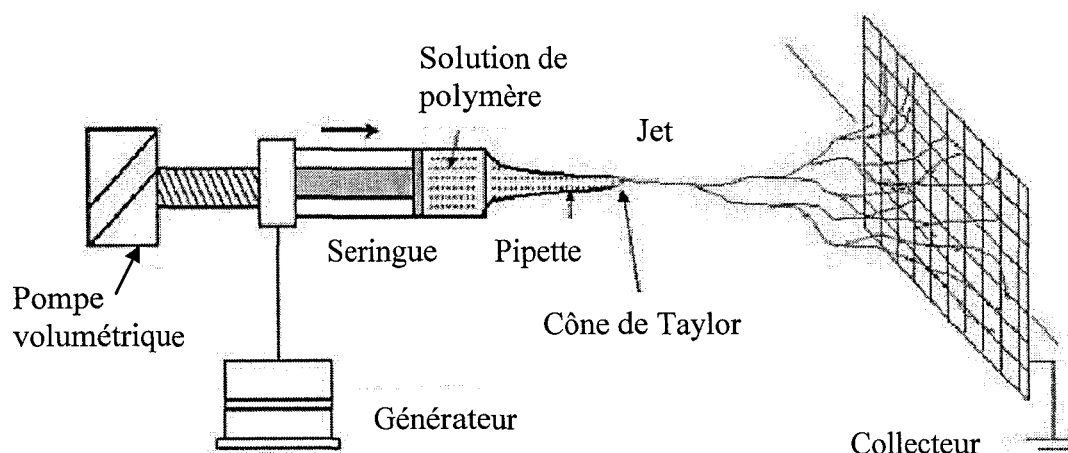


Figure 11. Principe de l'électrospinning.

L'électrospinning utilise un champ magnétique entre un capillaire et un collecteur pour étirer un polymère fondu ou en solution. Un haut voltage est appliqué au polymère, ce qui cause l'étirage du jet de solution en direction du collecteur relié à la masse (Figure 11) et forme une fibre polymère.

L'électrospinning peut être utilisé avec une large gamme de polymères et en choisissant le solvant adéquat, des nanofibres de diamètre très variable peuvent être obtenues (d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres).¹³¹

Hou et al. ont produit par électrospinning des feuillets de non-tissé de nanofibres nanocomposites poly(acrylonitrile) (PAN)/NTC multifeuillets contenant 20% en NTC multifeuillets et dont les propriétés mécaniques ont été améliorées.¹³²

En 2003, Dror et al.¹³³ ont réussi à produire des nanofibres poly(éthylène oxyde)/NTC. Les NTC multifeuillets ont été initialement dispersés dans de l'eau grâce à un agent amphiphile, le sodium dodécyl sulfate, SDS, ou la gomme arabique. Cette dispersion a provoqué la séparation des NTC multifeuillets et leur incorporation individuelle dans la matrice PEO par électrospinning. Des analyses au microscope électronique à transmission ont pu montrer une très forte orientation des NTC dans la matrice polymère.

Cet appareillage n'a pas servi qu'à filer des fibres polymère/NTC ; très récemment, Kim et al.¹³⁴ ont réussi à filer par électrospinning des fibres polymère/argile.

III.3 Discussion

Les nanotechnologies nous prédisent la formation de textiles aux propriétés révolutionnaires, cependant, nous pouvons peut constater dans cette partie, que les recherches n'en sont encore qu'au stade du laboratoire et qu'aucune application industrielle n'a encore vu le jour. Mis à part dans le cas de la structure maillée PA-6/MMT retardatrice de flamme, les recherches en laboratoire n'en sont encore globalement qu'à la production de fibres. En effet, cette production pose le problème majeur de l'obtention d'une parfaite nanodispersion des charges à travers la matrice polymère pour améliorer les propriétés des fibres nanocomposites par rapport aux fibres de polymère pur. A cette fin, les procédés de mise en œuvre sont variés selon les polymères utilisés (par voie fondue, par polymérisation « in situ » ou par électrospinning...), cependant, sans réelle préoccupation de la facilité d'adaptation de ces méthodes à une échelle industrielle. Cela explique peut être le retard que prend le secteur textile dans l'application des nanocomposites.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les nanocharges argile et NTC qui seront utilisées tout au long de notre étude. Leurs structures, en feuillets pour les argiles et tubulaire pour les NTC, ont été étudiées, et les propriétés intrinsèques particulières des NTC (mécaniques, électriques...) ont été mises en évidence. Les différentes morphologies de dispersion, l'exfoliation, l'intercalation des nanocharges ou la formation d'un microcomposite ont été définies et les différentes méthodes de mise en œuvre (« in-situ », en solution, par voie fondue...) discutées. Après l'introduction des nanocharges à l'intérieur d'un polymère, nous avons vu que ses propriétés physiques (mécaniques, thermiques, retardatrices de flamme...) augmentent de manière importante par rapport au polymère pur. Cependant, nous avons aussi vu que ce type d'amélioration n'apparaît qu'après avoir obtenu une parfaite dispersion des nanocharges à l'échelle du nanomètre à l'intérieur du polymère. La caractérisation de la nanodispersion des charges est donc nécessaire après la formation d'un nanocomposite, même si celle-ci est souvent longue et coûteuse à réaliser par les méthodes utilisées actuellement et que nous avons exposées (TEM, XRD, AFM).

La filière textile Européenne commence à fortement s'intéresser aux nanocomposites afin de développer son secteur textile technique et faire face à la perte de vitesse du secteur traditionnel. Quelques résultats prometteurs ont pu être obtenus à l'échelle du laboratoire et des fibres aux propriétés mécaniques ou FR améliorées ont été produites. Cependant, sur ces quelques exemples, on a pu s'apercevoir que les procédés de mélange et de filage varient très sensiblement d'une fibre à l'autre : mélange ou filage par voie fondue, par polymérisation in-situ, par bain de coagulation, par électrospinning... Même si ces résultats sont prometteurs, les procédés de fabrication sont souvent inadaptés au mode de production textile industriel qui généralement utilise un procédé de mélange et de filage par voie fondue.

Il serait donc utile d'étudier uniquement le procédé par voie fondue et de s'intéresser aux problèmes que posent son adaptation à la production de fibres nanocomposites de manière industrielle. De plus, les méthodes de caractérisation classiques étant très peu adaptables au milieu industriel, il serait intéressant de proposer une alternative à ces méthodes.

Bibliographie

- ¹ James S. Murday, *The AMPTIAC Newsletter*, **2002**, 6, 1, 5-10
- ² A. Blumstein, « Etude des polymérisations en couche absorbée », *I. Bull. Chim. Soc*, **1961**, 899-905,.
- ³ A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, **1987**, 194, 10.
- ⁴ T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1994**, 24, 235-264.
- ⁵ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)*, **1985**, 318, 162-163.
- ⁶ S. Iijima, *Nature (London)*, **1991**, 354, 56-58.
- ⁷ Business Communications Compagny, Inc., "Polymer nanocomposite market set to take off", *Plastics Additives & Compounding*, March/April **2004**, 6.
- ⁸ A. Rich, P. Collins, J. Hagerstrom, Nanotubes for Conductive Plastics Move to the Next Performance Level, Paper No. 2002-01-1037.
- ⁹ Cite Hyperion Catalysis International, www.fibrils.com, **2005**.
- ¹⁰ Plastic Nanocomposite : The concept goes commercial, P. L. Maul, Nanocor Incorporation Corporate Technical Center, Plastic Fair '99, Rosemont, IL June 15-17th, **1999**.
- ¹¹ W. C. Smith, *T.U.T.*, **2002**, 44, 2, 16-19.
- ¹² W. Xie, Z. Gao, W-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chem. Mat.*, **2001**, 13, 2979-2990.
- ¹³ Chemistry of clays and clay minerals, John Wiley and son, New York, **1987**.
- ¹⁴ ESTE.P. Giannilis, R. Krishnamoorti, ESTE. Manias, *Adv. Polymer Sci*, **1999**, 138, 108-147.
- ¹⁵ Zhen Wang, Thomas J.Pinnavaia, *Chem. Master.*, **1998**, 10, 1820-1826.
- ¹⁶ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (**1995**).
- ¹⁷ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, **1995**, 33, 883-891.
- ¹⁸ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 6234-6242.
- ¹⁹ M. Endo, K. Takeushi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. H. Kiang, M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, 58, 1707-1712.
- ²⁰ C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A*, **1998**, 67, 1-9.
- ²¹ T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, D. Tomanek, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10694-10697.
- ²² Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.*, **1998**, 1229-1237.
- ²³ W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)*, **1995**, 377, 687

- ²⁴ W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, P. F. J. Harris, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 262, 161-166.
- ²⁵ C. L. Fields, R. J. Pitts, D. Mischler, C. Bingham, A. Lewandowski, D. L. Schulz, T. A. Bekkedahl, K. M. Jones, M. J. Heben, *Proc. Int. Symp. on SolarThermal Concentrating Technologies* (Köln, Germany : October 6-11, **1996**).
- ²⁶ D. Laplaze, P. Bernier, W. M. Maser, G. Flamand, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon*, **1998**, 36, 685-688.
- ²⁷ W. S. Cho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagani, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 278-279.
- ²⁸ C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher, *Nature*, **1997**, 388, 756.
- ²⁹ T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature (London)*, **1992**, 358, 220-222.
- ³⁰ W. S. Bacsa, D. Ugarte, A. Chatelain, W. De Heer, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 15473-15476
- ³¹ C. Clinard, J. N. Rouzaud, S. Delpeux, F. Béguin, J. Conard, *J. Phys. Chem. Solids*, **1994**, 55, 651.
- ³² S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)*, **1993**, 363, 603-605.
- ³³ C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, D. Bethune, *Carbon*, 33, (1995), 903-914.
- ³⁴ C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, J.R. Salem, D. Bethune, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57, 35-39.
- ³⁵ S. Seraphin, D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 2087-2089
- ³⁶ T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature (London)*, 1992, 367, 519
- ³⁷ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 243, 49-54
- ³⁸ Site internet du CNRS, *Application de l'énergie solaire à la synthèse des nanotubes et des fullerènes*. <http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n352a3.htm>
- ³⁹ M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature (London)*, **1996**, 381, 678-680.
- ⁴⁰ E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **1997**, 277, 1971-1975.
- ⁴¹ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1995**.
- ⁴² S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature (London)*, **1997**, 386, 474-477.
- ⁴³ Ph. Lambin, A. A. Lucas, J. C. Charlier, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, 58, 1833-1837.
- ⁴⁴ A. Y. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, C. Colliex, *Europhys. Lett.*, **1996**, 34, 429-434.
- ⁴⁵ N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1579-1581.
- ⁴⁶ J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 631-634.

-
- ⁴⁷ T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature (London)*, **1996**, 382, 54-56.
- ⁴⁸ X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.*, **1994**, 28, 335-340.
- ⁴⁹ R. S. Lee, H. H. Kim, J. E. Fisher, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature (London)*, **1997**, 388, 255-256
- ⁵⁰ J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature (London)*, **1998**, 391, 59-61
- ⁵¹ S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 20, 4613-4616
- ⁵² J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Nature*, **1999**, 398, 761
- ⁵³ H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature*, **1996**, 384, 52
- ⁵⁴ S.S. Wong, E. Joselevish, A.T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Nature*, **1996**, 394, 147
- ⁵⁵ S.J. Tans, A.R. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, **1998**, 393, 6680, 49-52,.
- ⁵⁶ N.S. Lee et al. Diamond relat. *Materials*, **2001**, 10, 265
- ⁵⁷ H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama, *Applied Phys. Lett.* **2001**, 78, 17, 2578
- ⁵⁸ Y. Saito, S. Uemura, *Carbon*, **2000**, 38, 169
- ⁵⁹ A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, **1997**, 386, 377-379.
- ⁶⁰ M. Hirsher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skalova, Y-M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Sepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink, *J. Alloys & Compounds*, **2002**, 330, 654-658.
- ⁶¹ R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C. Halmilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A.K. Thompson, *Polymer*, **2002**, 43, 3699-3705.
- ⁶² R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Chem. Mat.*, **1996**, 8, 1728-1734
- ⁶³ Jianqi Wang, Jianxin Du, Jin Zhu, Charles A. Wilkie, *Polymer Degradation and stability*, **2002**, 77 249-252
- ⁶⁴ Jin Zhu, Charles A. Wilkie, *Polymer International*, **2000**, 49, 1158-1163
- ⁶⁵ W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 2979-2990
- ⁶⁶ J.W. Gilman, A.B. Morgan, R.H. Harris, P.C. Trulove, H.C. De Long, T.E. Sutto, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 83, 59
- ⁶⁷ J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, J. Shields, R.H. Harris C. Davis, A.B. Morgan, T.E. Sutto, J. Callahan, P.C. Trulove, H.C. Delong, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3776-3785

- ⁶⁸ . Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.-H. Lee, S.-G. Kim, A. G. Rinzier, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483-487.
- ⁶⁹ A. Hirsch, *Angew. Int. Ed.*, **2002**, 41, 11.
- ⁷⁰ E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J. L. Magrave, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4318.
- ⁷¹ P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, J.L. Magrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 367.
- ⁷² J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, **1998**, 282, 95.
- ⁷³ S. Niyogi, , M.A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S.M. Rozenzhak, J. Chen, M.E. Itkis, M.S. Meier, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 733.
- ⁷⁴ J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2525.
- ⁷⁵ J.E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5879.
- ⁷⁶ Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L.A. Riddle, Y.J. Yu, D.L. Carroll, *Chem. Mater.* **2001**, 2864-2869.
- ⁷⁷ K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L.A. Riddle, D.L. Carroll, Y.-P. Sun, *Nano Lett.* **2001**, 8, 439.
- ⁷⁸ Y.-P. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5348.
- ⁷⁹ Y. Lin, A.M. Rao, B. Sanadan, E.A. Kenik, Y.-P. Sun, *Journal of Physical Chemistry*, **2002**, 106, 1294-1298.
- ⁸⁰ S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8839-8842.
- ⁸¹ G.S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Phillipp, S. Roth, *Chem. Commun.* **1998**, 435-436.
- ⁸² V. Krstic, G.S. Duesberg, J. Muester, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2338-2340
- ⁸³ R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838-3839
- ⁸⁴ S.A. Curran, P.M. Ajayan, W.J. Blau, D.L. Carroll, J.N. Coleman, A.B. Dalton, A.P. Davey, A. Drury, B. McCarty, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1091-1093
- ⁸⁵ A. Star, J.F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J.R. Heath, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1771-1775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1721-1725.
- ⁸⁶ J.N. Coleman, A.B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A.P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P.M. Ajayan, S. Roth, R.C. Barklie, W.J. Blau, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 213-216.

- ⁸⁷ T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, and T. Aida, *Science*, **2003**, 300, 5628, 2072-2074.
- ⁸⁸ K. Matsui, B.K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5682-5688.
- ⁸⁹ A. Giovindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 202-205
- ⁹⁰ M. Wilson, P.A. Madden, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2101-2102
- ⁹¹ B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 31-36
- ⁹² B.W. Smith, D.E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 321, 169-174
- ⁹³ T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9673-9674
- ⁹⁴ Jeffrey W. Gilman, Catheryn L. Jackson, Alexander B. Morgan, Richard Harris, Jr., *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866-1873
- ⁹⁵ A. B. Morgan, J. W. Gilman, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 87, 1329-1338.
- ⁹⁶ D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3819-3822
- ⁹⁷ D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3781-3795
- ⁹⁸ D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3796-3809
- ⁹⁹ R. D. Davis, J. W. Gilman, D. L. Vanderhart, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 79, 111-121.
- ¹⁰⁰ S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J. W. Gilman, W. H. Awad, R. D. Davis, A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41, 24, 3188-3213.
- ¹⁰¹ J. W. Gilman, S. Bourbigot, J.R. Shields, M.R. Nyden, T. Kashiwagi, R.D. Davis, D.L. Vanderhart, W. Demory, C.A. Wilkie, A.B. Morgan, J. Harris, R.R. Lyon, *Journal of Materials Science*, **2003**, 38, 4451-4460.
- ¹⁰² S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D. Paul, *Polymer*, **2004**, 45, 7627-7638.
- ¹⁰³ E.P. Giannelis, R. Krishnamurti, E. Manias, *Adv. Polymer. Sci.* **1999**, 138, 108-147.
- ¹⁰⁴ J. Zhao, A.B. Morgan, J.D. Harris, *Polymer*, **2005**, 46, 8641-8660.
- ¹⁰⁵ S.B. KHARCHENKO, J.F. DOUGLAS, J. OBRZUT, E.A. GRULKE, K.B. MIGLER¹ *Nature Materials*, **2004**, 3, 564-568.
- ¹⁰⁶ J. Foster, S. Singamaneni, R. Kattumenu, V. Bliznyuk, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 287, 167-172.
- ¹⁰⁷ W. Rong, A.E. Pelling, A. Ryan, J.K. Gimzewski, S.K. Friedlander, *Nano Letters*, **2004**, 4, 11, 2287-2292.
- ¹⁰⁸ A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **1990**, 171, 45-50.

- ¹⁰⁹ Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, 6, 1185-1189.
- ¹¹⁰ E.P. Giannelis, *Applied organometallic chemistry*, **1998**, 12, 675-680.
- ¹¹¹ Jin Zhu, Fawn M. Uhl, Alexander B. Morgan and Charles A. Wilkie, *Chemistry of materials*, **2001**, 13, 4649-4654.
- ¹¹² J. Zhu, C. Wilkie, *Polymer international*, **2000**, 49, 10, 1158-1163
- ¹¹³ J.W. Gilman, *Applied Clay Science*, **1999**, 15, 31-49 ().
- ¹¹⁴ S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire and materials* **2000**, 24, 201-208.
- ¹¹⁵ J. Wang, J. Du, J. Zhu, C.A. Wilkie, *Polym. Deg. Stab.*, **2002**, 77, 249-252
- ¹¹⁶ T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, "Helium Gas Permeability of Montmorillonite Dispersed Nanocomposites", 11th US-Japan Conference on Composite Materials 9-11 Sept. **2004**, Japan.
- ¹¹⁷ R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science*, **2002**, 297, 787-792
- ¹¹⁸ J.-B. Donnet, R.C. Bansal, M.-J. Wang, *Carbon black: Science and technology*; M. Dekker: New York, **1993**.
- ¹¹⁹ R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 12, 1008-1017.
- ¹²⁰ G. Beyer, *Fire Mater.* **2002**, 26, 291-293
- ¹²¹ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W.H. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2002**, 23, 761-765
- ¹²² T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S. Bellayer, H. Kim, J.F. Douglas, *Polymer*, **2005**, 46, 2, 471-481.
- ¹²³ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer*, **2004**, 45, No. 12, 4227-4239.
- ¹²⁴ M.J. Biercuk, M.C. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, J.E. Fischer, *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 15, 2767-2769
- ¹²⁵ S. T. Huxtable, D.G. Cahill, SergeiShenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M.S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Keblinski, *Nature Materials*, **2003**, 2, 731-734.
- ¹²⁶ J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *J. Appl. Polym. Sc.*, **2002**, 86, 8, 2079-2084.
- ¹²⁷ A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, *Nature*, **2003**, 423, 6941, 703.
- ¹²⁸ S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, *Polym. Degradation and Stability*, **2002**, 75, 397-402.
- ¹²⁹ S. Pavliková, R. Thomann, P. Reichert, R. Mülhaupt, A. Marcinčin, *J. Appl. Polym. Sc.* **2003**, 89, 604-611.

¹³⁰ G-H. Guan, C-C. Li, D. Zhang, *J. Appl. Polym. Sc.* **2005**, 95, 1443-1447.

¹³¹ Fong, H.; Reneker, D.H. in „Electrospinning and the formation of nanofibers“ in „*Structure formation of polymeric fibers*“, ed. Salem, D.R.; Sussman, M. V., p. 225-246, Hanser **2000**.

¹³² H. Hou, J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S.Z. Cheng, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 967-973.

¹³³ Y. Dror, W. Salalha, R.L. Khalfin, Y. Cohen, A. Yayin, E. Zussman, *Langmuir*, **2003**, 19, 7012-7020.

¹³⁴ G-M. Kim, R. Lach, G. H. Michler, Y-W. Chang, *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 728-733.

Chapitre II

Procédés de mise en œuvre et caractérisation des nanocomposites à matrice polymère

Procédés de mise en œuvre et caractérisation des nanocomposites à matrice polymère

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, les nanocomposites à matrice polymère ont été largement étudiés, cependant, malgré cela, aucune fibre nanocomposite n'a vu le jour dans l'industrie. L'un des problèmes majeurs expliquant ce retard à l'adaptation industrielle est que l'on ajoute aux difficultés de mise en œuvre d'un nanocomposite, celles déjà importantes, des fibres textiles. Ces matériaux deviennent sources de problèmes à caractères multiples et sont alors difficiles à maîtriser. A l'heure actuelle, les fibres synthétiques (Polyamide-6, polypropylène, polyester...) sont le marché dominant dans la fabrication des fibres textiles, loin devant les fibres naturelles ou animales. Ces fibres synthétiques sont pour la plupart fabriquées suivant un procédé de filage par voie fondue. Ce procédé ne requiert l'utilisation et le recyclage d'aucun solvant et est donc très répandu dans l'industrie textile. Les nanocomposites pouvant être aussi mis en œuvre par voie fondue, ce procédé textile est potentiellement très intéressant à étudier et sera le sujet de ce chapitre.

Afin d'appréhender les difficultés de mise en œuvre des fibres nanocomposites ainsi que leurs causes et leurs effets, cette partie sera dans un premier temps consacrée à l'étude de la faisabilité d'élaboration d'un textile nanocomposite par un procédé de filage par voie fondue. L'étude et la caractérisation des propriétés du matériau obtenu feront ensuite l'objet d'une deuxième partie avant d'étudier les causes potentielles de celles-ci dans une troisième partie.

I Protocole expérimental et techniques de caractérisation

Un procédé par extrusion-filage a été choisi pour permettre la production d'une structure textile nanocomposite. Cette première partie exposera donc le protocole expérimental mis en place. Elle consistera à présenter successivement, les matières premières nécessaires à ce procédé, les différents appareillages et conditions expérimentales que nous allons utiliser tout au long de notre protocole de fabrication, et enfin, à énoncer les techniques de caractérisation nécessaires à l'étude de nos produits intermédiaires et finis.

I.1 Les matières premières

- L'argile organomodifiée

Le filage par voie fondue de PA-6/argile nanocomposite a été pour la première fois évalué par Bourbigot et al.¹ Ceux-ci ont utilisé une méthode de mélange et de filage par voie fondue pour la réalisation d'une étoffe textile. Le choix de nos matières premières a donc été motivé par la volonté d'élargissement de cette technique à d'autres polymères. Le polymère utilisé dans le cas des polymère/argile sera le polymère le plus largement utilisé dans l'industrie textile : le polyéthylène téréphtalate (PET).

Le PET est un polymère thermoplastique de formule brute $-(C_{10}H_8O_4)_n-$ et de température de fusion environ 260°C. Le PET, T74T00F10 de viscosité intrinsèque 0,62 dl/g, a été fourni par Tergal Fibres, Compagnie Européenne de polyester, France.

L'argile organo-modifiée choisie est la Cloisite 30B fournie par Southern Clay Products, USA. C'est une argile Montmorillonite modifiée avec un surfactant ammonium quaternaire, méthyl tallow bis-2-hydroxyéthyle (MT₂EtOH), ayant une capacité d'échange de cations (CEC) de 90 meq/100g d'argile.

Cette argile modifiée a plus particulièrement été choisie pour la présence des groupements hydroxyles polaires qui fournissent une meilleure surface de réaction avec le PET.

- Les nanotubes de carbone

Lors du procédé d'extrusion-filage et de l'élaboration de la structure maillée, des MWNT fournis par l'entreprise Nanocyl, Belgique ont été utilisés. Leurs principales caractéristiques sont un diamètre intérieur de 3 à 7 nm, un diamètre externe de 5 à 25 nm et

une longueur pouvant atteindre 10 μm . Ils sont produits par le système catalytique par déposition de vapeur de carbone avec une pureté supérieure à 95%.

Seuls des NTC multifeuillets (MWNT) sont utilisés ici. Une importante quantité de MWNT est nécessaire pour ces expériences et leur coût inférieur à celui des NTC simple feuillet (SWNT) a déterminé leur choix. La méthode de production par déposition de vapeur de carbone permet la production de MWNT en grande quantité et donc de réduire fortement les coûts de production et le prix des MWNT.

Aucune étoffe textile polymère/MWNT n'ayant jamais été produite, le polymère choisi a été le polypropylène, qui présente une grande facilité de filage. Le polypropylène (PP), de formule chimique brute $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-$, a une température de fusion de 160°C, une température de transition vitreuse T_g de -10°C, et une densité de $\sim 0.9 \text{ kg/m}^3$.

Le polypropylène utilisé est un polypropylène sous forme de granulés de MFI égal à 25 g/10min et fourni par Atofina (PPH 9080), France. Le choix d'un tel polypropylène a été motivé par les restrictions imposées par la machine de filage qui nécessite un polymère à faible viscosité (MFI entre 20 et 30).

Afin de faciliter leur dispersion, il existe aussi des MWNT industriellement pré-mélangés dans une matrice polymère. Au cours de cette étude, ces MWNT seront aussi étudiés. Deux pré-mélanges ont été utilisés : un mélange PP/MWNT et un mélange PS/MWNT, contenant chacun 20% en masse de MWNT. Ces pré-mélanges ont été fournis par Hyperion Catalysis (USA). Les MWNT sont fabriqués par déposition de vapeur de carbone et le nombre de feuillets peut varier de 8 à 15. Le diamètre intérieur est d'approximativement 5 nm et extérieur de 10 à 15 nm. Leur longueur est d'environ 10 μm . Le pourcentage élevé en MWNT peut être abaissé par simple dilution dans la matrice polymère pure.

Les polymères utilisés pour la dilution des pré-mélanges sont un polystyrène (PS) Styron 663, Dow Chemical (T_g environ 100°C, de MFI égal à 1 g/10min), un polypropylène (PP) Atofina 3825 (MFI de 30 g/10min) et un polypropylène greffé anhydride maléique (PPgAM, Aldrich).

I.2 Mélange par extrusion

Comme nous l'avons vu, la mise en œuvre des fibres consiste à élever la température du polymère jusqu'à son point de fusion et à effectuer son transport, par l'intermédiaire d'une vis d'extrusion, jusqu'à une pompe volumétrique. Cependant, l'extrudeuse présente dans ce type de fileuse est monovis et ne permet pas le mélange de différents composants mais seulement leur transport. L'incorporation et la dispersion de

particules dans la matrice polymère doit donc être réalisée, au préalable, à l'aide d'un ensemble d'extrusion.

Dans notre étude, nous avons utilisé une extrudeuse bi-vis co-rotative de marque Thermo Haake pour l'élaboration des nanocomposites. Elle comporte cinq zones de chauffe (Figure 12), dont la température peut être indépendamment fixée.

Chaque zone possède une fonction propre :

- zone 1 : zone d'alimentation. La matière introduite est transportée (non fondue) vers la deuxième zone.
- zone 2 : zone de cisaillement et compression. La matière est cisailée par un système de dents s'engrenant les unes dans les autres. Les granulés sont portés progressivement à l'état fondu. Leur volume apparent diminue.
- zone 3 : idem zone 2.
- zone 4 : fin de la zone de cisaillement et début de la zone d'extrusion. La pression augmente progressivement.
- zone 5 : fin de la zone d'extrusion et zone de sortie de la matière.

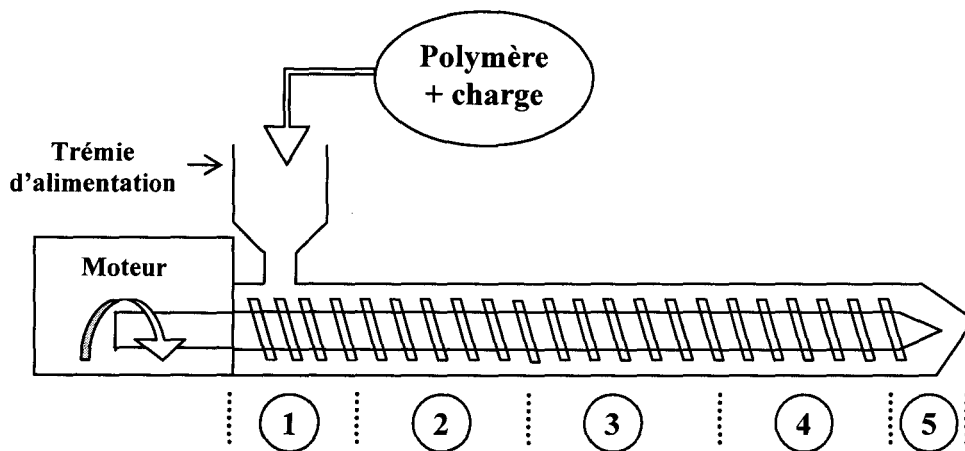


Figure 12. Coupe simplifiée de l'extrudeuse.

La température croît de la zone 1 à la zone 5 et un filament de plusieurs millimètres appelé « jonc » est alors obtenu en sortie de filière. Celui-ci ne peut pas être inséré dans la fileuse sous cette forme et nécessite d'être granulé. Un tapis roulant (environ un mètre de long) est alors installé en sortie d'extrudeuse et transporte le jonc jusqu'à un granulateur.

- Les conditions opératoires

Les températures des 5 zones de la vis d'extrusion pour le mélange PET/Cloisite 30B sont indiqués au tableau 3 et la vitesse des vis a été fixée 300 tr/min pour obtenir un mélange homogène. 400g de mélange PET avec 2% de Cloisite 30B ont été réalisés et granulés afin d'être ensuite utilisables par la machine de filage.

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
180°C	250°C	255°C	265°C	265°C

Tableau 3. Températures des 5 zones de chauffe de l'extrudeuse pour le mélange PET/Cloisite 30B et le PET pur.

Les températures des 5 zones de la vis d'extrusion pour le mélange PP/MWNT sont présentées aux tableau 4 et la vitesse des vis a été fixée à 300 tr/min. De même, 400g de mélange PP/MWNT (1% de MWNT) ont été extrudés et granulés afin d'avoir assez de matière première pour la réalisation d'une étoffe textile.

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
100°C	170°C	200°C	200°C	200°C

Tableau 4. Températures des 5 zones de chauffe de l'extrudeuse pour le mélange PP/MWNTet le PP pur.

I.3 Filage de fibres thermoplastiques par voie fondue

Le protocole de mise en œuvre de fibres textiles thermoplastiques choisi dans cette étude est le procédé textile conventionnel de filage par voie fondue.

Les granulés de matière (mélange ou polymère pur) sont introduits par une trémie d'alimentation dans une vis d'extrusion qui élève la température du polymère jusqu'à son point de fusion et effectue son transport jusqu'à une pompe volumétrique. Celle-ci permet de faire passer un débit constant de matière fondue à travers des filières. Un faisceau de monofilaments condensés en un fil multifilament est alors obtenu en sortie de filière et refroidi par circulation d'air (Figure 13).

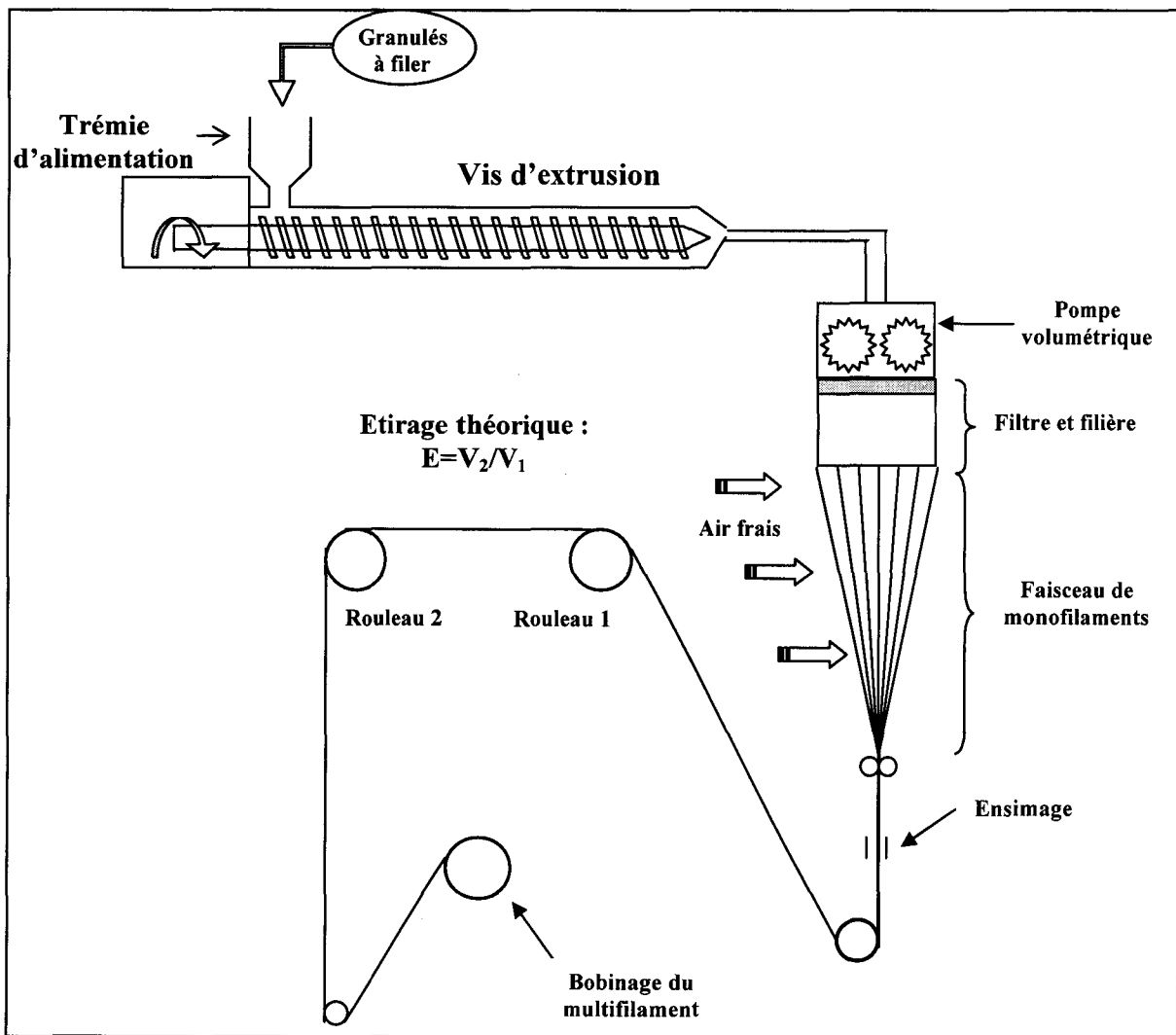


Figure 1. Principe du filage par voie fondue.

Un étirage de ce multifilament peut être effectué avant le bobinage final. Celui-ci est effectué par l'intermédiaire de deux rouleaux tournants sur lesquels le multifilament est enroulé. Ceux-ci tournent à deux vitesses différentes ($V_1 < V_2$), l'étirage théorique du multifilament est donc obtenu par le rapport $E = V_2/V_1$.

La vis d'extrusion possède un rapport L/D égal à 30 et se décompose en deux grandes parties : une première partie de $L/D = 27,5$ puis la tête de sortie de $L/D = 2,5$. La première partie comporte 3 zones : alimentation ($L/D = 12$), compression ($L/D = 8$), et zone de débit ($L/D = 7,5$).



Figure 14. Machine de filage Spinboy I.

La machine de filage utilisée dans cette étude est une machine de type « Spinboy I » du fabricant Busschaert Engineering, Belgique (Figure 14).

- Les conditions opératoires

Les conditions de filage du PP et PP/MWNT sont indiquées en tableau 5.

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
180°C	200°C	210°C	220°C	230°C

Tableau 5. Températures des 5 zones de chauffe de la vis d'extrusion de filage pour le PP pur et le mélange PP/MWNT.

La vitesse de la pompe volumétrique est de 14,1 cm³/min. La vitesse du premier rouleau est fixée à 250 tr/min, celle du deuxième rouleau à 500 tr/min et l'étirage théorique résultant est de 2. La température du premier rouleau est de 70°C et celle du deuxième rouleau de 80°C. Ces conditions ont été appliquées pour le filage des mélanges et du polypropylène pur servant de référence.

Les conditions de filage du PET ont été les suivantes (tableau 6).

T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
220°C	230°C	240°C	260°C	275°C

Tableau 6. Températures des 5 zones de chauffe de la vis d'extrusion de filage pour le PET pur.

La vitesse de la pompe volumétrique est de 14,1 cm³/min. La vitesse du premier rouleau est fixée à 250 tr/min, celle du deuxième rouleau à 500 tr/min et l'étirage théorique résultant est de 2.

Après la formation des multifilaments, la formation d'étoffes textiles peut être envisagée.

I.4 Technique d'élaboration d'étoffes mailées

Lors de l'élaboration d'une étoffe mailée, deux options sont possibles, utiliser une machine manuelle ou utiliser une machine automatique industrielle. Les machines manuelles présentent les avantages de ne pas nécessiter une trop grande résistance du fil et d'être d'une grande facilité d'utilisation. Cependant, le désavantage est qu'elles ne sont pas représentatives des besoins de la fabrication en industrie. Le choix s'est donc porté sur une machine automatique rectiligne de type Shima Seiki, gauge 7, utilisée en industrie (Figure 15).

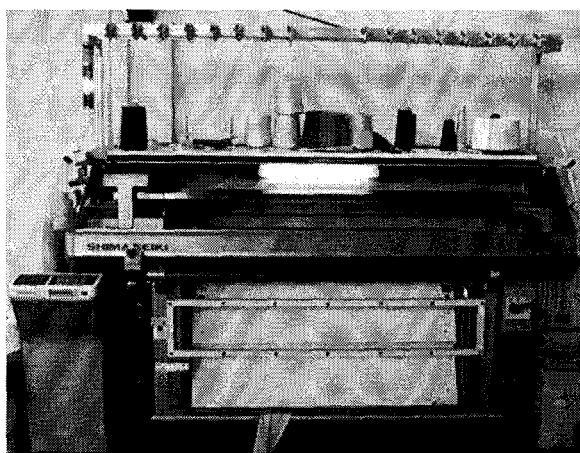


Figure 15. Machine automatique Shima Seiki.

Afin de donner une meilleure cohésion au fil et qu'il puisse supporter les tensions nécessaires à l'élaboration d'une structure textile sur machine automatique, il est nécessaire d'appliquer une torsion aux multifilaments. Cette étape est souvent préférable et même indispensable dans le cas d'un mélange, avant de faire subir une transformation aux filaments, et elle est souvent utilisée dans l'industrie. Cette étape est réalisée sur un continu à retordre, la torsion est mesurée en tours par mètre. La machine utilisée est un continu à retordre à anneau du fabricant Berliner. Le fil arrive par la partie supérieure de la machine, il est mis sous tension entre le cylindre alimentaire et la broche de bobinage. La torsion est alors appliquée au fil par le déplacement d'un curseur sur un anneau placé autour de la broche de bobinage. La vitesse des broches de bobinage est de 450 tr/min et la torsion de 25 tr/m.

Deux multifilaments ont été tricotés ensemble pour donner plus de cohésion au textile. La texture utilisée est un point de Rome, ce maillage permet à la structure maillée (Fig .16) de ne pas rouler sur elle-même et d'avoir une masse surfacique suffisamment élevée pour satisfaire les exigences des tests par calorimétrie par consommation d'O₂.

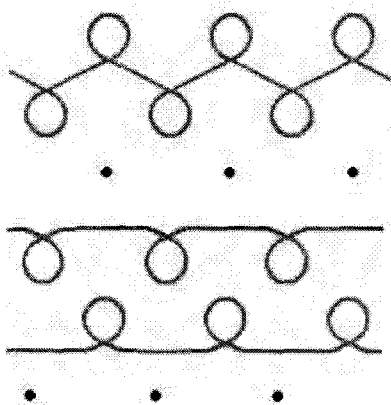


Figure 16. Schéma de maille du point de Rome.

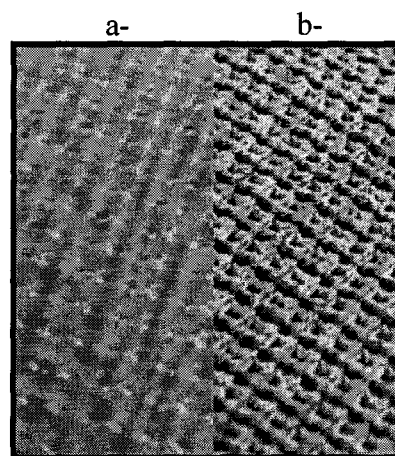


Figure 17. a- Le tricot de PP pur et b- le tricot noir de PP/MWNT.

Le multifilament a un titre de 1100 dtex (g/10000m) en sortie de filage et la structure maillée obtenue après le tricotage sur machine automatique a une masse surfacique de 1300 g/m² (Figure 17).

I.5 Techniques de caractérisation

I.5.1 Caractérisations thermiques

- Differential Scanning Calorimetry (DSC).

La DSC est une méthode couramment employée pour déterminer les températures de transition vitreuse, les points et enthalpies de fusion des matériaux polymères. L'appareil utilisé est une DSC de type, *2920 Modulated* de marque TA Instruments, pilotée par un ordinateur à l'aide du logiciel TA Advantage Control. L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. Ainsi, les analyses ont été effectuées sur deux cycles consécutifs de chauffe et refroidissement. Les vitesses de montée et descente en température sont contrôlées à 10°C/min sous flux constant d'azote (Air liquide, Azote U gamme industrielle) avec un débit de 50mL/min. Les échantillons analysés ont une masse comprise entre 8 et 12 mg et sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti.

- Analyses thermogravimétriques (ATG).

Les ATG ont été réalisées sur un appareil de type Netzsch STA449C. Les mesures ont été réalisées sous flux d'air synthétique (Air liquide, Air Alphagaz 1, N5O) de débit 1mL.s⁻¹, les échantillons (environ 10 mg) ont été chauffés suivant une rampe de 10°C/min de 20°C à 1200°C dans un porte échantillon en platine.

Pour évaluer les interactions éventuelles entre un additif et une matrice polymère au cours de la dégradation, il est possible de tracer en fonction de la température la courbe de différence de masses résiduelles pour le nanocomposite. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale du nanocomposite considéré et l'ATG déduite des ATG des différents constituants des nanocomposites additifs et polymère pur, pondérées par leur concentration en considérant que chacune des concentrations est indépendante des autres.

La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T)_{[\text{nanocomposites}]} - M_{\text{théo}}(T)_{[\text{polymère/additif}]}.$$

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{nanocomposites}]}$: masse résiduelle du nanocomposite polymère/additif en fonction de la température.

$M_{\text{théo}}(T)_{[\text{polymère/additif}]}$: masse résiduelle du même nanocomposite, calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et des additifs en fonction de la température, pondérées par leurs concentrations :

$$M_{\text{théo}}(T)_{[\text{polymère/additif}]} = (1-X) \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{polymère}]} + X \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{additif}]}$$

X : taux massique en additif

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{polymère}]}$: masse résiduelle de la matrice polymère enregistrée en fonction de T

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{additif}]}$: masse résiduelle des additifs enregistrée en fonction de T

1.5.2 Analyses morphologiques par microscopie électronique à transmission (TEM)

- Granulés de polymère

Le TEM consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent. L'image est observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou par l'intermédiaire d'un négatif photo. Afin d'obtenir un échantillon suffisamment mince, l'utilisation d'un ultra microtome est nécessaire.

Tous les échantillons ont été ultra microtomés sur un appareil de type Leica Ultracut UCT muni d'une lame en diamant. Les coupes ont été effectuées à température ambiante et ont une épaisseur moyenne de 70 nm. Les sections ont été transférées sur des grilles en Cu/Rh de mesh 400. Les images TEM à « champ clair » des nanocomposites ont été obtenues à 120 kV selon une technique de faible exposition.

Cette technique est une méthode en champ clair optimisée pour l'observation d'échantillons sensibles aux électrons. Elle permet d'irradier au minimum la zone de l'échantillon que l'on veut micrographier. Le principe de ce mode est le suivant. A faible grossissement (environ 5000x), on sélectionne une zone d'intérêt dans l'échantillon. A ce grossissement, on n'irradie que très faiblement l'objet (la dose électronique est proportionnelle au carré du grossissement). A partir de ce positionnement, la zone d'exposition et la zone de mise au point sont définies. Elles sont distantes de quelques micromètres l'une de l'autre. La mise au point nécessite d'irradier l'échantillon pendant une

durée de plusieurs secondes au grossissement final (typiquement 40 000x). Cela détériore l'échantillon et c'est pourquoi on le fait à une certaine distance de la zone d'exposition. Cette dernière zone n'est irradiée au grossissement final que le temps d'enregistrer une micrographie (environ 1 seconde).

Le TEM utilisé est un microscope Philips 400T, et les films des Kodak SO-163. Différents grossissements ont été utilisés de 22000x à 120000x. Le matériel a été échantillonné en prenant différentes images à différents grossissements sur 2 ou 3 sections par grille pour permettre que l'analyse soit la plus représentative possible de l'échantillon.

- Cas particulier des fibres textiles

Les fibres sont des matériaux très souples qui ne permettent pas de découpe directe au microtome. Il faut les monter au préalable dans de la résine époxy pour qu'elles puissent être utilisables et qu'une section puisse être obtenue.

Tous les échantillons ont aussi été ultra microtomés sur un appareil de type Leica Ultracut UCT muni d'une lame en diamant. Les coupes ont été effectuées à température ambiante et ont une épaisseur moyenne de 100 nm.

Le principe de découpe des échantillons s'effectue selon le schéma présenté en Figure 18.

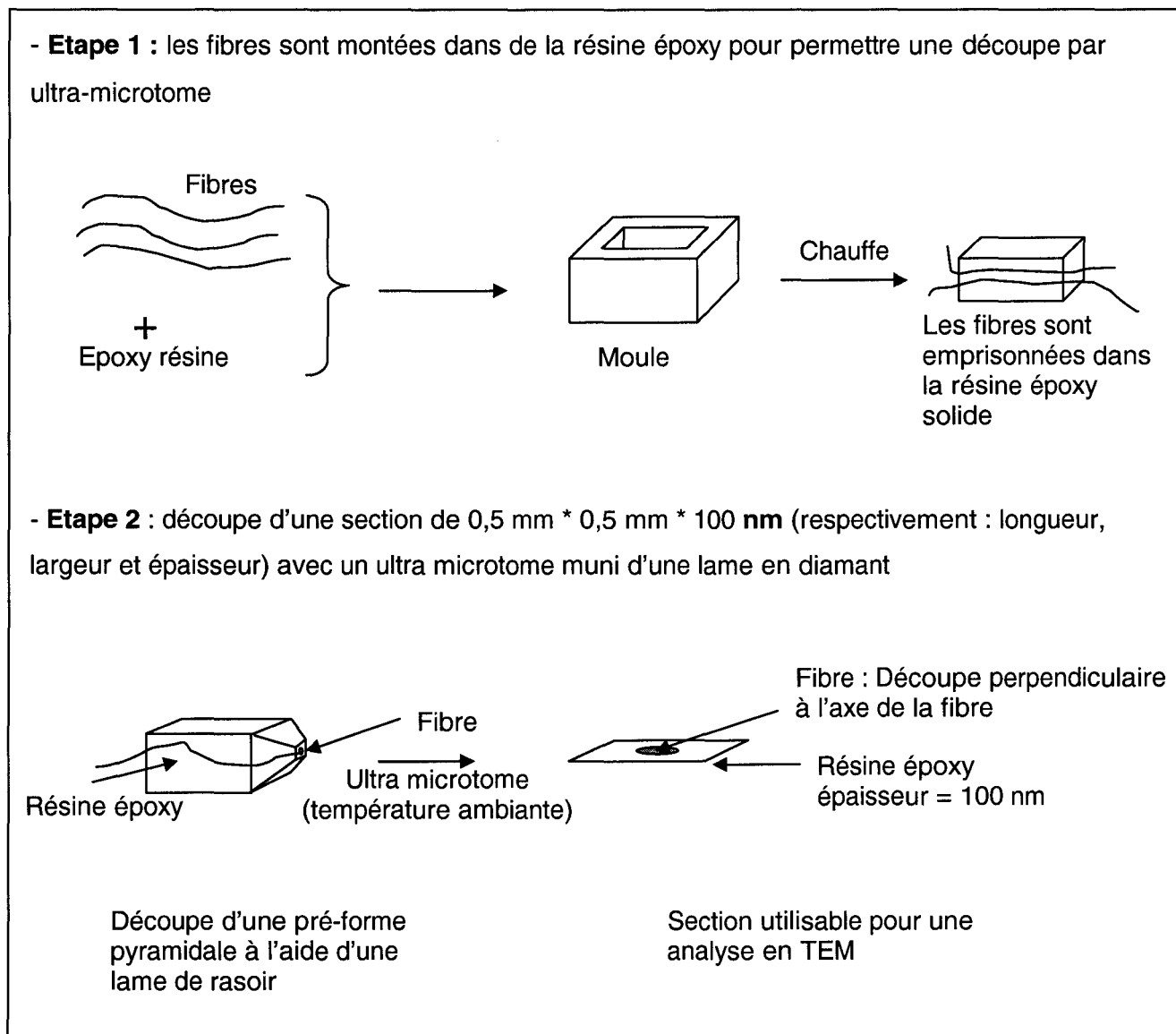


Figure 18. Principe de découpe par ultramicrotome des fibres textiles.

1.5.3 Analyses structurales par diffraction de rayons X

Cette technique est utilisée afin de caractériser les différentes parties cristallines présentes dans certaines familles de polymères étudiés. La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg est réalisée.

Pour un rayon incident de longueur d'onde λ , sous un angle d'incidence θ , cette condition répond à :

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

avec n le nombre d'ondes (entier), et d l'espacement des plans réticulaires appartenant à une même famille. En étudiant la répartition angulaire du signal réfléchi, on obtient une série de maxima d'intensité correspondant aux différentes familles de plans cristallins des constituants du système étudié. De la position des pics peuvent être déduites les caractéristiques d'espacement des plans de montmorillonite, ou encore la nature de la phase cristalline du polymère semi-cristallin étudié.

Les spectres de diffraction aux grands angles ont été acquis en réflexion sur un diffractomètre à anode de cuivre.

1.5.4 Caractérisation des propriétés physiques

- Banc de traction.

Le banc de traction *MTS 2/M* du fabricant Adamel Lhomargy SAS (Paris, France), couplé avec le logiciel Autotrac a été utilisé pour effectuer les test de résistance mécanique sur les fibres de polymère pur et les fibres nanocomposites. On détermine ainsi la résistance (module d'élasticité), la contrainte à la rupture ainsi que l'allongement à la rupture. Les mesures sont effectuées sur monofilaments.

L'échantillon est maintenu de part et d'autre par des mâchoires à face interne caoutchoutique. Elles sont dotées d'un système de serrage à pression constante afin d'éviter tout glissement des fils. Ces mâchoires ont été préférées à celles à face interne métallique finement rainurée qui initiaient une fracture du monofilament et causaient une rupture plus rapide de l'échantillon. La déformation est appliquée par l'intermédiaire de la mâchoire supérieure, mobile, et animée d'un mouvement vertical.

La distance entre mors est de 40 mm, et la vitesse de traction de 20 mm/min, le capteur de force est d'une sensibilité de 1N, une précharge de 0,2 cN/Tex est appliquée avant que la prise de mesure ne s'effectue.

- Calorimétrie par consommation d'O₂.

Ce test permet d'évaluer le comportement au feu d'un échantillon sous forme de plaque ou structure textile. L'échantillon est soumis à un flux de chaleur et l'appareil mesure plusieurs données : le RHR soit « Rate of Heat Release » (débit calorifique à travers le matériau), nature des gaz émis et leur concentration, etc. Le flux de chaleur est réglé de façon à simuler un feu faible, moyen ou important.

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babrauskas (National Institute of Standards and Technology) remonte au début des années 1980. Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène² qui s'appuie sur l'étude de Thorton. Ce dernier montra, en 1917 que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E .³ Hugget étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur $13,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/kg}$ ($\pm 0,7 \text{ kJ/kg}$) à cette constante⁴, valeur qui récemment a été confirmée pour de nombreux polymères.⁵ La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorique.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps⁶ : RHR (Rate of Heat Release exprimé en kW/m^2). C'est ce paramètre et, notamment, la valeur de son maximum qui est couramment pris en compte pour l'évaluation des propriétés feu. Il est, en effet, un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'intégration du RHR (en kW) en fonction du temps donne la chaleur dégagée totale, THE (Total Heat Release), exprimée en kJ.

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion sont également réalisées :

- opacité des fumées produites (V.S.P., Volume of Smoke Production, exprimée en m^3/s) mesurée par détection laser basée sur le principe de la loi de Beer-Lambert,
- les teneurs des gaz de combustion en monoxyde de carbone (CO, exprimée en ppm) et en dioxyde de carbone (CO_2 , exprimée en pourcentage volumique) grâce à des analyseurs spécifiques. On en déduit après calcul la quantité totale produite des deux gaz (T_{CO} et T_{CO_2} exprimée en m^3).

Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées...)

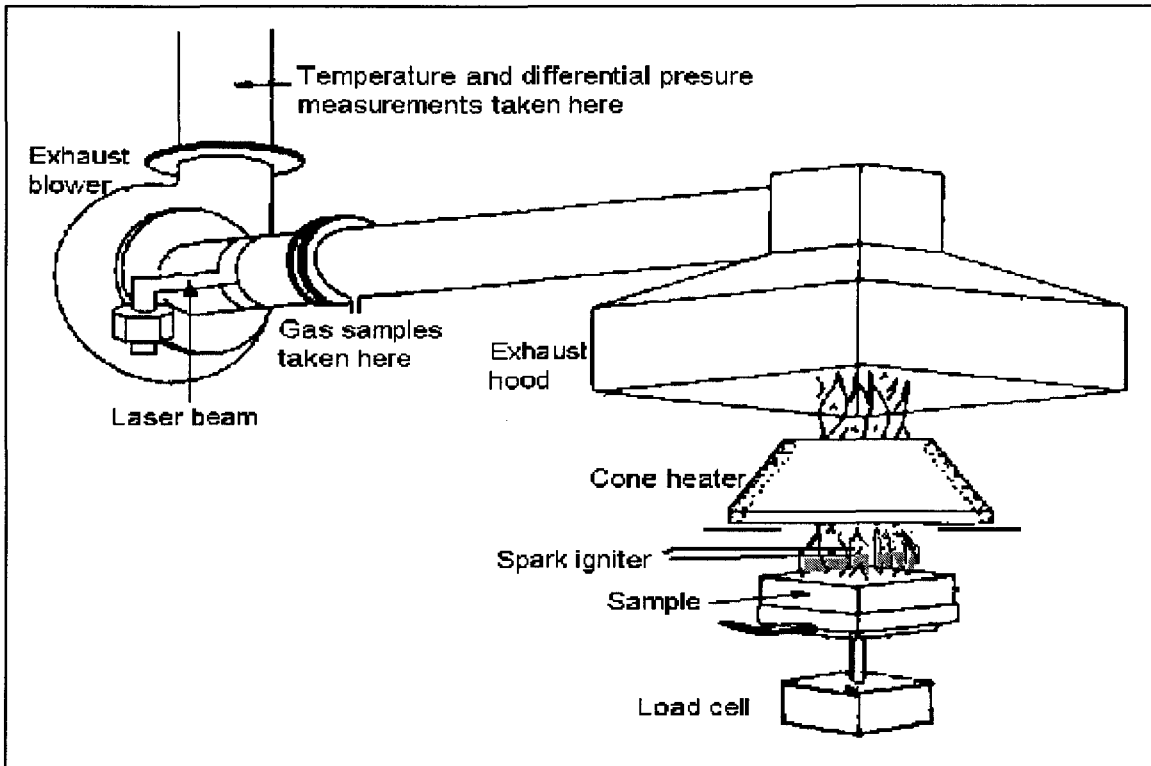


Figure 19. Le calorimètre à cône.

Les essais sont menés avec un calorimètre à cône de marque Stanton Redcroft (Figure 19) dans les conditions suivantes :

- orientation horizontale
- intervalle de mesure 3 s
- ignition forcée
- irradiance : 35 kW/m^2
- dimension des échantillons : 10 cm x 10 cm placés dans un cadre métallique (Figure 20).

Ces conditions permettent la simulation d'un début d'incendie déclaré dans un local ventilé. Cependant, cette méthode ne se réfère à aucune norme.

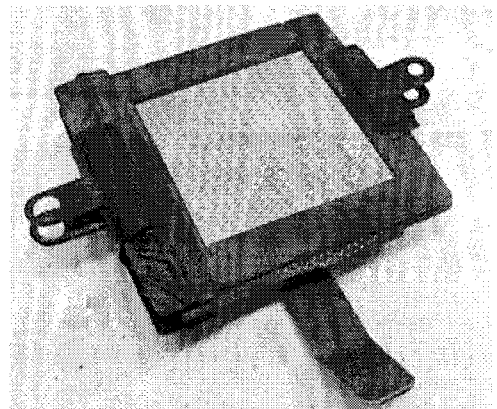


Figure 20. Porte échantillon du cône calorimètre.

II Etude et caractérisation des mélanges nanocomposites

Le protocole de mise en œuvre par extrusion-filage a été mis en place et les techniques de caractérisation énoncées. Nous caractériserons dans cette seconde partie les mélanges utilisés. Les propriétés physiques des fibres et structures textiles seront ensuite analysées et les résultats discutés.

II.1 Analyses thermiques des mélanges nanocomposites

Différents paramètres peuvent influencer la faisabilité de fibres textiles par voie fondue. De manière générale, ceux-ci sont liés à l'élévation de la température à laquelle on soumet le polymère. Une augmentation de la température peut faire varier le taux de cristallisation ou amorcer une dégradation si la température est trop élevée. L'introduction de feuillets d'argiles et de MWNT dans des polymères entraîne généralement l'augmentation du taux de cristallisation. L'effet de l'ajout de ces nanoparticules sur la cristallisation du polymère sera étudié par des expériences dynamiques par DSC.

La Figure 21 montre les courbes thermiques obtenues pour ces différents composites PET, lors de la deuxième rampe de refroidissement. Le pic de cristallisation (T_c), le pic de fusion apparent (T_f) et l'enthalpie de fusion (H_f) en fonction de la quantité de Cloisite 30B sont reportés dans le tableau 7.

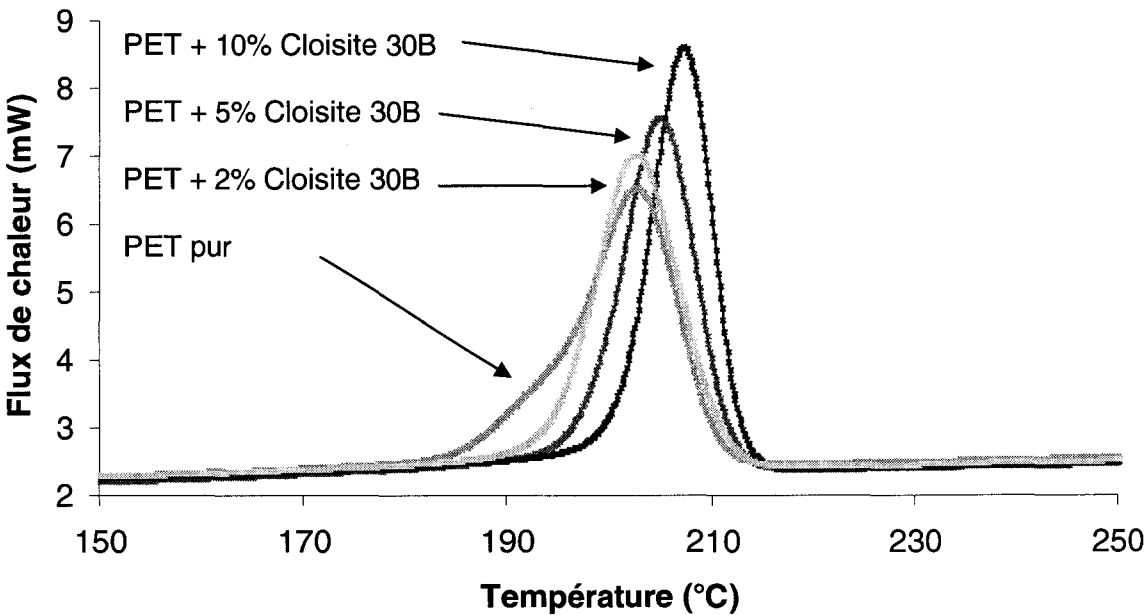


Figure 21. Courbe DSC du PET pur et de trois mélanges différents PET/Cloisite 30B avec 2, 5, et 10% de Cloisite 30B.

	Hf (J/g $\pm$ 0,5 J/g)	Tf (°C $\pm$ 1°C)	Tc(°C $\pm$ 0,5°C)
PET	45,4	251,0	202,5
PET + 2% Cloisite 30B	42,5	250,2	203,0
PET + 5% Cloisite 30B	43,4	250,0	205,0
PET + 10% Cloisite 30B	44,7	249,8	207,4

Tableau 7. Températures de fusion, de cristallisation et enthalpie de fusion du PET et des trois mélanges nanocomposites PET/Cloisite 30B (2, 5 et 10% de Cloisite 30B).

Après avoir remarqué que l'effet simple de 2% de Cloisite 30B sur la cristallisation du PET était faible (la température de cristallisation ne diffère que de 0,5°C entre le PET pur et le PET avec 2% de Cloisite 30B), deux autres mélanges ont été réalisés avec 5 et 10% de Cloisite 30B en suivant le même procédé de mise en œuvre (paragraphe I.3). Les valeurs du tableau 7 confirment que l'addition de Cloisite 30B à la matrice polymère produit une augmentation de la température de cristallisation (Tc). Le décalage relatif est particulièrement évident avec l'addition de 10% de Cloisite 30B puisque la Tc passe de 202,5°C à 207,4°C entre respectivement, le PET pur et le PET contenant 10% de Cloisite 30B. Ces résultats confirment que l'addition de feuillets d'argile accélère le procédé de nucléation du PET. Si on se réfère à la littérature^{7,8}, la taille des sphérolites d'un polymère est réduite avec l'ajout de feuillets d'argile. Ce comportement explique l'augmentation de la température de cristallisation observée ; plus la taille des sphérolites est faible, plus la cristallisation s'effectue rapidement.

L'accélération du procédé de nucléation ne s'accompagne pas d'une augmentation du taux de cristallisation comme on pourrait l'imaginer, mais d'une diminution (Hf = 45,4 J/g pour le PET pur et Hf = 42,5 J/g pour le PET + 2% Cloisite 30B). Cette diminution est attribuée à la réduction de la concentration en polymère PET dans le nanocomposite par rapport au polymère pur, et à l'obstacle que représentent les feuillets d'argile au mouvement des chaînes carbonées et à leur tendance à cristalliser. Lorsque la proportion d'argile augmente, le taux de cristallisation augmente de nouveau, mais reste inférieur au taux de cristallisation du PET pur (Hf = 43,4 et 44,7 pour les PET avec 5 et 10% de Cloisite 30B). Il y a donc une compétition entre, la substitution du polymère par l'argile qui fait diminuer Hf, et l'effet de nucléation de l'argile qui fait augmenter Hf.

Aucun changement significatif n'a pu être noté pour la valeur maximum du pic de fusion de la phase PET des mélanges.

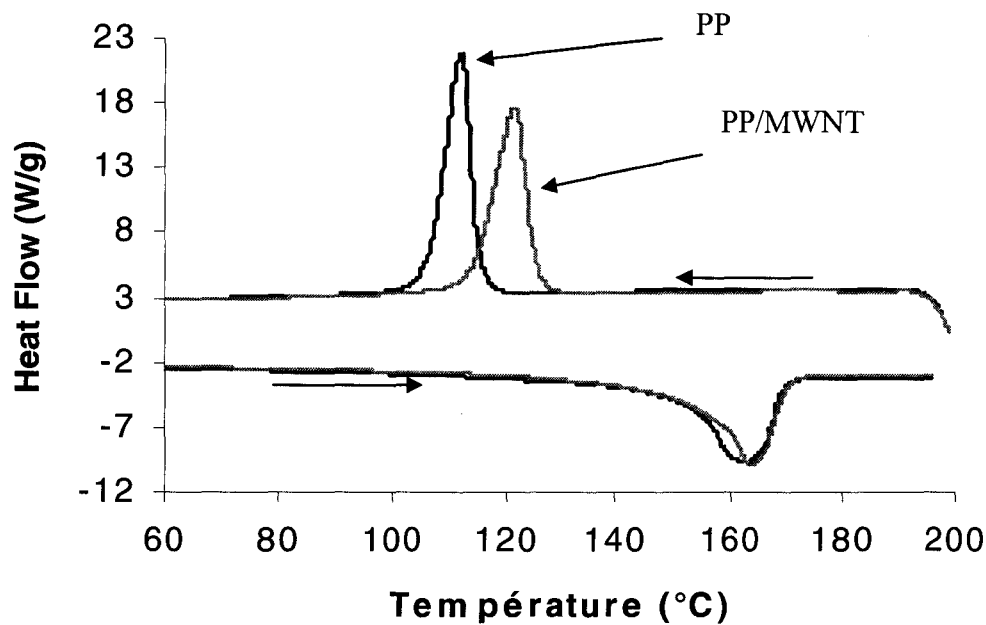


Figure 22. Courbse de DSC du PP et du PP/MWNT.

La Figure 22 nous donne les résultats obtenus en DSC pour le PP pur et le polymère nanocomposite PP/MWNT (1% MWNT). Contrairement au cas du PET et de l'argile, le comportement de cristallisation du PP est sensiblement modifié par l'addition d'un faible pourcentage de MWNT (1%). La température de cristallisation (T_c), la température de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (H_f) augmentent avec l'ajout de MWNT (Tableau 8).

	T_f ($^{\circ}\text{C} \pm 0,4^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$)	H_f ($\text{J/g} \pm 1 \text{ J/g}$)
PP pur	162,4	111,1	95,3
PP 1% MWNT	164,2	121,0	102,2

Tableau 8. Valeurs caractéristiques du PP et du PP/MWNT obtenues par passage en DSC.

La cristallisation du PP/MWNT ($T_c = 121^{\circ}\text{C}$) est plus rapide que dans le cas du PP pur ($T_c = 111,1^{\circ}\text{C}$). Ce comportement a déjà été observé dans la littérature dans le cas d'un mélange PP/SWNT,⁹ les MWNT comme les feuillets d'argile jouent un rôle d'agent de nucléation. La température de fusion ne semble pas être modifiée par l'introduction de MWNT, mais l'enthalpie de fusion (intégration du pic de fusion) augmente avec l'ajout de la

charge, en passant de 95,26 J/g à 102,2 J/g. Les MWNT jouent donc un rôle réel dans la matrice polymère, il n'y a pas de séparation de phase entre les MWNT et la matrice polymère. Les MWNT interagissent avec les chaînes de polymère et affectent les propriétés physiques du polymère.

Gilman et al.¹⁰ ont démontré que le surfactant incorporé par échange de cations dans la Cloisite 30B commence à se dégrader vers 200°C. Les analyses DSC ne peuvent pas mettre en évidence la dégradation des constituants des mélanges. Des analyses ATG ont donc été réalisées pour compléter cette caractérisation. Le mélange PET/Cloisite 30B et chacun des composés simples ont été caractérisés en ATG afin de vérifier la stabilité thermique du mélange (Figure 23).

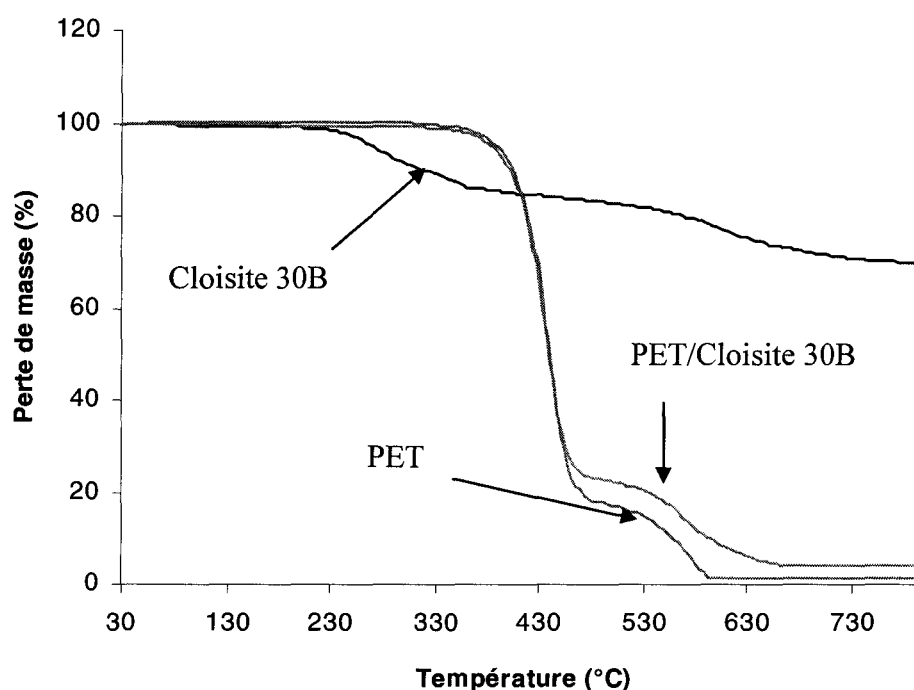


Figure 23. Courbe ATG du PET pur, de la Cloisite 30B et du mélange PET/Cloisite30B.

Les résultats (Figure 23) montrent bien que la Cloisite 30B est thermiquement stable jusqu'à 200°C et commence ensuite à se dégrader pour atteindre une perte de masse de 15% à 300°C. Le comportement du PET et celui du PET/Cloisite 30B semblent similaires jusqu'à 450°C, cependant, après 450°C une meilleure stabilité thermique est observée pour le PET/Cloisite 30B (7% de masse en plus pour le PET/Cloisite 30B).

La courbe ATG ne donne pas d'information quant aux interactions (positives ou négatives) entre l'argile et le polymère. Pour évaluer les interactions argile-polymère éventuelles, nous avons tracé en fonction de la température la courbe de différence de

masse résiduelle pour le nanocomposite (Figure 24). Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale du nanocomposite considéré et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du nanocomposite pondérées par leur concentration en considérant que chacune des concentrations est indépendante des autres (paragraphe I.5.1).

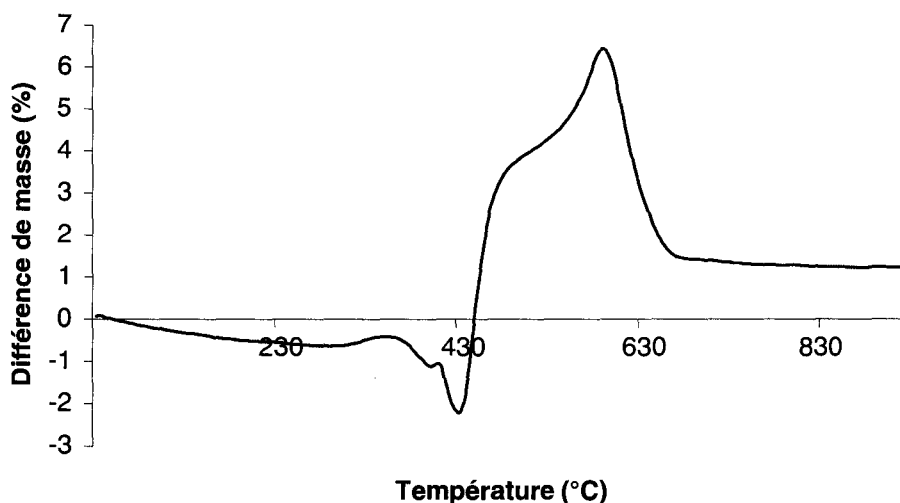


Figure 24. Courbe de différence de masses résiduelles du système PET.

La courbe de différence de masse (Figure 24), montre une déstabilisation commençant autour de 200°C. Il est très facilement imaginable que la dégradation du surfactant puisse causer cette déstabilisation par la création de défauts dans la matrice polymère, conduisant à une accélération de la dégradation du matériau.^{11,12}

Après 440°C, une forte stabilisation apparaît, cette stabilisation est due à la présence de l'argile. Elle résulte des interactions entre le polymère et l'argile. L'argile retarde l'élimination des résidus volatils issus de la dégradation, car la tortuosité du chemin de diffusion des gaz est plus importante au sein du nanocomposite qu'au sein du polymère pur. Cela peut entraîner une catalyse du phénomène de formation des résidus de carbonisation, le « charring », dans le cas du nanocomposite.¹³

Les analyses ATG ont été réalisées sur le mélange PP/MWNT et le PP (Figure 25). Les nanotubes de carbone sont connus pour leur très bonne stabilité thermique ; ceux-ci ne commencent à se dégrader qu'à 400°C sous flux d'air (température de dégradation du carbone). Le PP et le PP/MWNT se dégradent beaucoup plus tôt, 235°C. Même si ces deux systèmes ont la même température de début de dégradation, il est notable que la perte de masse est ralentie dans le cas du PP/MWNT. La température maximum de perte de masse est supérieure de près de 50°C pour le PP/MWNT comparé au PP pur. Les MWNT ayant une meilleure stabilité thermique que le PP, la stabilité thermique du PP augmente avec l'addition de MWNT. Cependant, l'amélioration mise en évidence par les analyses ATG est très importante et de fortes interactions doivent se produire entre les MWNT et les chaînes de polymère.

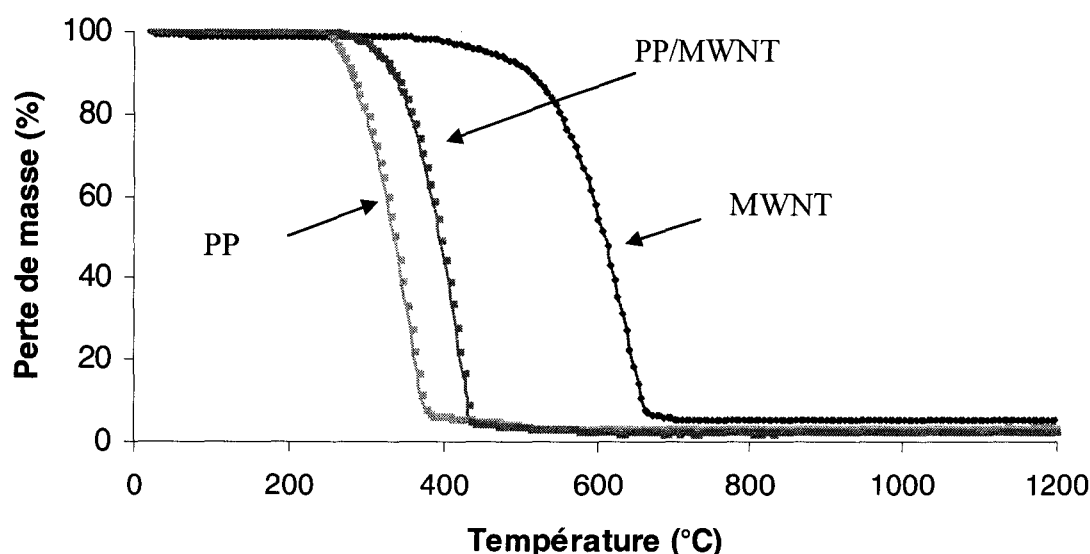


Figure 25. Courbes de TG du PP, du PP/MWNT, et des MWNT.

Pour tenter d'expliquer ce résultat la courbe des masses résiduelles a été tracée (Figure 26). Contrairement à ce qui a pu être observé pour le PET nanocomposite, cette courbe ne présente aucune interaction, positive ou négative avant 235°C. Après 235°C, une très forte stabilisation (interactions positives) est observée entre 250°C et 450°C. Les valeurs expérimentales des masses résiduelles du nanocomposite PP/MWNT sont supérieures aux calculs théoriques de la dégradation par simple combinaison linéaire.

Ce résultat démontre que de fortes interactions se créent entre les MWNT et les chaînes de polymère (ou leur produit de dégradation). Ce type de stabilisation a déjà été vu dans la littérature, en effet, Kashiwagi et al.,¹⁴ ont obtenu le même type de résultat avec du polypropylène contenant 2 et 4% de MWNT.

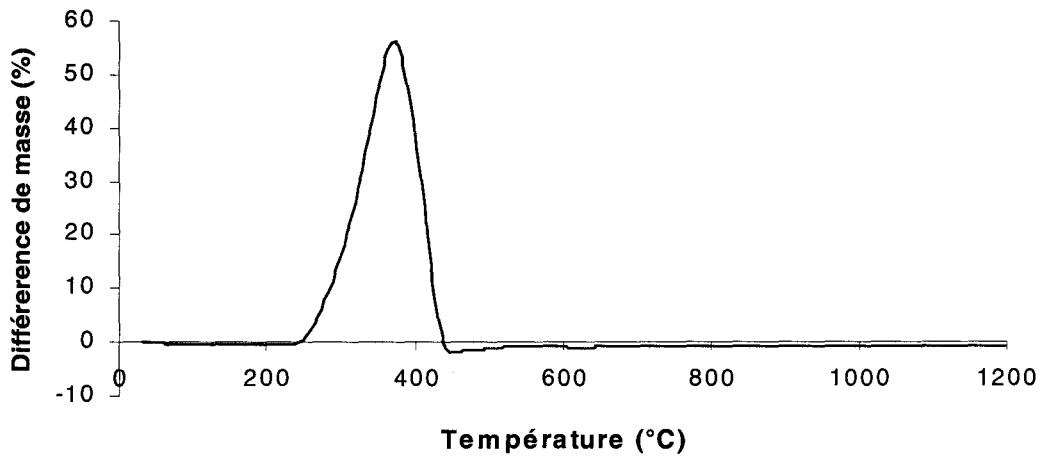


Figure 26. Courbe de différence de masses du système PP.

II.2 Caractérisation de la morphologie de dispersion des nanoparticules

Un autre paramètre propre à la formation de composites peut influencer sur les conditions de filage ; l'état de dispersion des particules à l'intérieur de la matrice polymère. La dispersion des nanoparticules a donc été vérifiée dans les deux cas avant le filage.

De nombreuses études portant sur la caractérisation de composites à renfort d'argile utilisent la diffraction aux grands angles pour déterminer aussi bien l'état de gonflement de la poudre que l'état de dispersion des feuillets d'argile. La Figure 27 rassemble les spectres obtenus pour le système étudié et le spectre d'un mélange PET contenant 2% d'argile non

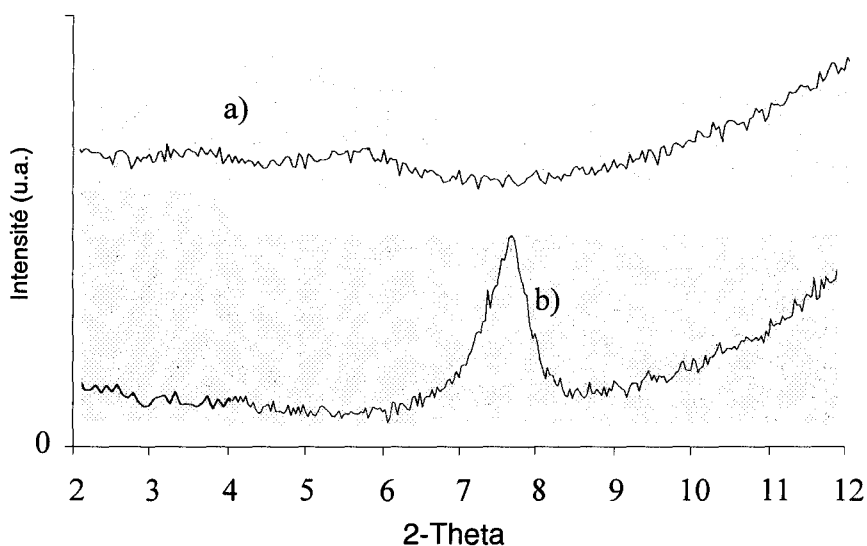


Figure 27. Courbe de diffraction de rayons X des mélanges PET/Cloisite 30B a) et PET/NaMMT b).

organomodifiée (PET/NaMMT). Ce dernier a été mis en œuvre dans les mêmes conditions que notre mélange nanocomposite.

Dans le cas du PET/NaMMT les chaînes de polymère ne s'intercalent pas à l'intérieur de l'argile et le pic caractéristique de la montmorillonite non organomodifiée apparaît très clairement à $2\theta = 7,69^\circ$ ($d_{001} = 1,15$ nm), ce spectre nous sert donc de référence. La courbe du PET/Cloisite 30B ne présente pas de pic d'une telle intensité, mais deux petits pics dans la région des petits angles (inférieur à $2\theta = 6^\circ$). L'espace interlamellaire de l'argile s'est agrandi pour laisser entrer les chaînes de polymère. Le spectre XRD suggère donc une structure qui n'est peut être pas totalement exfoliée, mais intercalée.

Une analyse TEM supplémentaire a été nécessaire pour compléter cette caractérisation. Les feuillets d'argile sont les petites parties sombres des images, où les traits représentent la section d'une feuille et la zone sombre alentour, l'ombre de la feuille à l'intérieur de la matrice polymère plus claire. Sur la micrographie à faible grossissement (Figure 28), il est visible que l'argile est dispersée de manière régulière. Lorsqu'on augmente le grossissement (Figure 29), on remarque de nombreux feuillets d'argile individuels. Cette analyse permet donc de mettre en évidence une morphologie intercalée/exfoliée des feuillets d'argiles.



Figure 28. Image TEM du mélange PET/2%Cloisite 30B à faible grossissement.

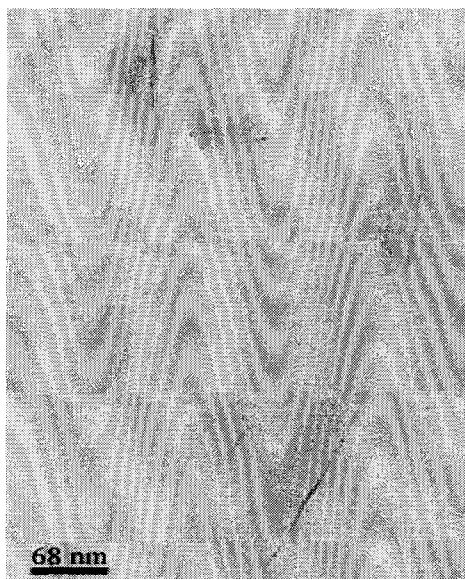


Figure 29. Image TEM du mélange PET/2%Cloisite 30B à fort grossissement.

Dans le cas des MWNT, la dispersion a directement été évaluée par analyse TEM pour permettre une analyse à l'échelle du nanomètre de la dispersion des MWNT à l'intérieur de la matrice polymère.

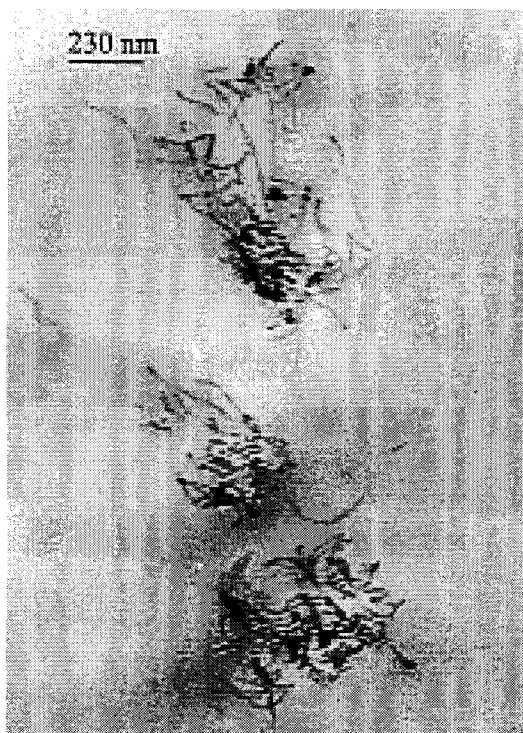


Figure 30. Image TEM du PP/MWNT.

Les MWNT étant des structures composées uniquement de carbone, ceux-ci ne devraient pas poser de problème de compatibilité avec la matrice polymère. Cependant, même si les granulés nanocomposites PP/MWNT se composaient de MWNT bien dispersés, ceux-ci comprenaient aussi de nombreux agrégats de MWNT, comme le montre la Figure 30. En effet, les MWNT sont attirés les uns vers les autres par de fortes interactions de Van der Waals, ce qui les rend difficiles à disperser par simple mélange par voie fondue.

II.3 Analyse des propriétés mécaniques

Les analyses thermiques ont montré les interactions entre la matrice polymère et la Cloisite 30B permettant la stabilisation du matériau grâce à la nanodispersion des feuillets d'argile dans le PET. Le mélange PET/Cloisite 30B a été filé par voie fondue avec la machine de filage décrite au paragraphe I.1 de ce chapitre. Les conditions opératoires, la température et l'étréage ont été variés, cependant, aucun fil n'a pu être obtenu. Le faisceau

de multifilaments obtenu en sortie de filière n'avait pas assez de résistance mécanique pour supporter les tensions nécessaires à l'étirage ou au bobinage.

Contrairement au PET, des fibres nanocomposites PP/MWNT ont pu être obtenues selon les conditions données au paragraphe I.3. Les propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/MWNT peuvent être fortement améliorées par rapport au polymère pur. Celles-ci ont donc été mesurées sur banc de traction (paragraphe I.5.4). Les tests ont été réalisés sur les fibres de PP pur et sur les fibres nanocomposites PP/MWNT produites par la machine de filage (Tableau 9).

	Module élastique E_0 (N/mm ²) [*]	Force à la rupture (N.10 ⁻²) [*]	Allongement (%) [*]
Fibre PP	876 ± 13%	38 ± 15%	193 ± 17%
Fibre PP/MWNT	1343 ± 15%	21 ± 9%	284 ± 18%

Moyenne sur 10 échantillons testés.

Tableau 9 . Valeurs caractéristiques de résistance mécanique à la traction des fibres PP et PP/MWNT.

Le module d'élasticité à l'origine (E_0) des fibres de PP pur est de 876 N/mm² et augmente dans le cas des fibres PP/MWNT (1343 N/mm²). On a donc une augmentation de près de 65% du module d'élasticité par addition de 1% de MWNT dans les fibres textiles. L'allongement à la rupture est aussi meilleur dans le cas des fibres PP/MWNT : celui-ci passe de 193 %, pour les fibres de PP pur, à 284 % pour les fibres PP/MWNT.

La force à la rupture a été diminuée : elle est de 38.10⁻² N pour le PP pur et seulement 21.10⁻² N dans le cas des fibres nanocomposites.

Les tests en traction sont encourageants car le module d'Young et l'allongement à la rupture ont été améliorés dans le cas du nanocomposite ; cependant, la faible résistance à la rupture des fibres nanocomposites est peut être révélatrice d'une homogénéité insuffisante de la dispersion ou de l'orientation des MWNT dans la matrice polymère. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques en traction, les nanotubes doivent être mélangés de manière très homogène à l'intérieur de la matrice polymère. Cela a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les différents constituants et de permettre un transfert de masse maximal.¹⁵ Les agglomérats de MWNT diminuent cette capacité et peuvent même altérer les propriétés mécaniques de la matrice polymère en y créant des défauts. Des agrégats de MWNT ont été observés dans les granulés de mélange nanocomposite PP/MWNT lors de la caractérisation par TEM. Ceux-ci peuvent être la cause des problèmes mécaniques.

II.4 Etude des propriétés de tenue au feu de l'étoffe maillée

Après le filage, le multifilament obtenu a été tricoté sur machine automatique pour former une étoffe maillée (paragraphe I.4).

Les propriétés de retard au feu ont été testées par l'intermédiaire du test au calorimètre à cône. Les échantillons ont été placés sur un porte échantillon adapté à cet effet et soumis à un flux de chaleur de 35 kW/m^2 .

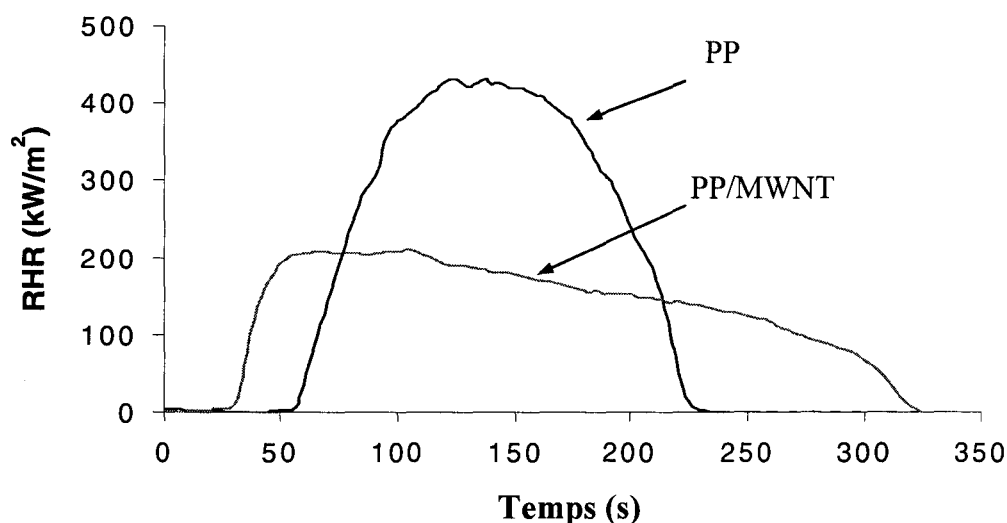


Figure 31. Courbe du RHR des structures maillees PP et PP/MWNT à 35 kW/m^2 .

La valeur du maximum de RHR est un des meilleurs facteurs pour quantifier l'inflammation d'un matériau et donc la capacité de ce dernier à propager la flamme voire à l'attiser. La Figure 31 montre le taux de dégagement de chaleur du tricot de témoin PP et du tricot PP/MWNT. Un comportement amélioré au feu a été obtenu pour le tricot nanocomposite : une importante chute du taux de dégagement de chaleur est observée. Le temps d'ignition pour le PP pur est de 59 secondes et la valeur maximale du pic de RHR est de 450 kW/m^2 à 135 secondes, tandis que pour le tricot nanocomposite, le temps d'ignition est de 38 secondes et un plateau est observé à 200 kW/m^2 entre 50 et 100 secondes. Une réduction de 50% du pic de dégagement de chaleur est obtenue avec seulement 1% en masse de MWNT. Les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites polymère/MWNT ont donc été conservées pour produire des fibres et étoffes FR.

Le seul problème observé dans cette expérience est une diminution du temps d'ignition lors de l'ajout des MWNT dans la matrice polymère. Deux raisons expliquent ce comportement.

- La première a été fournie par Kashiwagi et al.¹⁴ : ils ont montré qu'au dessous d'un certain pourcentage en MWNT (environ 2% en masse) le temps d'ignition est abaissé. Ce

comportement est dû à une augmentation de l'absorption du rayonnement IR consécutive à l'ajout de MWNT. Tout le flux de chaleur émis par le calorimètre à cône est absorbé à la surface de l'échantillon et la température de surface devient alors assez élevée pour initier la dégradation thermique du polymère et générer assez de produits de dégradation volatils inflammables pour amorcer l'ignition.

- La deuxième raison est propre à notre matériau. Lors du tricotage, un phénomène de fibrillation du fil nanocomposite a été observé. Les propriétés en traction du fil nanocomposite ayant été diminuées par l'ajout de MWNT, des casses de fibres se sont produites lors de l'étape de mise en œuvre de l'étoffe. Des fibrilles apparaissent à la surface de l'étoffe et pourraient se comporter comme de petites mèches, accélérant ainsi l'inflammation.

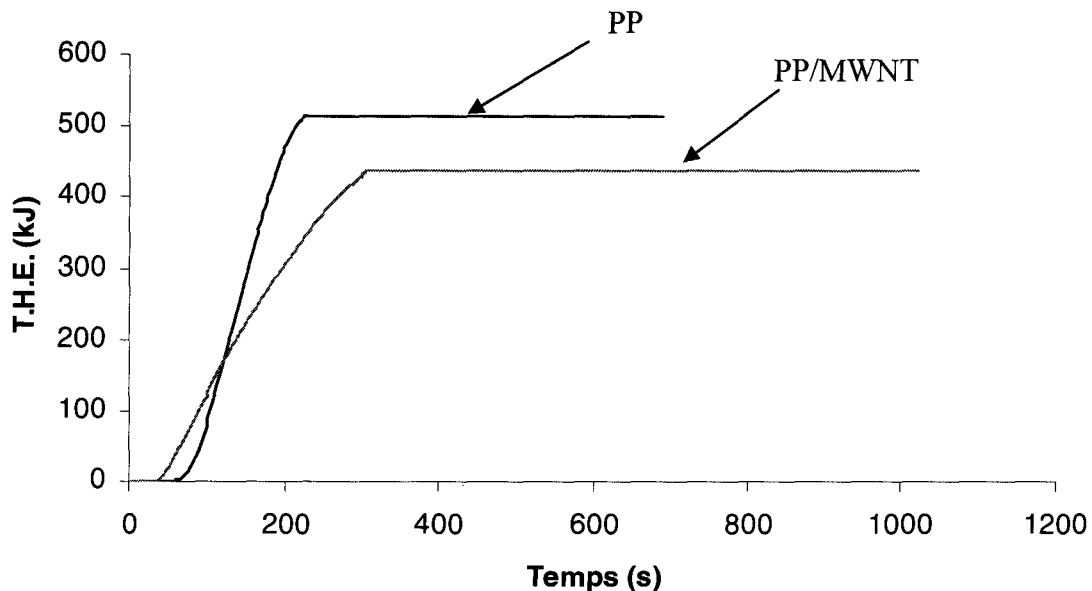


Figure 32. Evolution de la chaleur totale dégagée (THE) par les structures PP et PP/MWNT.

La Figure 32 présente l'évolution de la chaleur totale dégagée par les deux différentes structures maillées. C'est le tricot nanocomposite qui résiste le mieux au feu et dégage ainsi le minimum de chaleur. En effet, malgré le fait que le tricot nanocomposite ait une ignition plus rapide que le tricot témoin, après seulement 110 s la chaleur dégagée par le tricot nanocomposite devient inférieure à celle du tricot témoin. A l'arrêt de la combustion, le THE des tricots nanocomposites est toujours plus faible que celui du tricot de polymère pur. Cela signifie donc que le tricot nanocomposite présente non seulement un effet retardateur de flamme mais aussi une meilleure résistance au feu.

Lors de l'expérience au calorimètre à cône, d'autres aspects ont été aussi mesurés, comme le volume de production de fumée (VSP), et le taux de production de CO et de CO₂ (respectivement les Figures 33, 34 et 35) même si le taux de dégagement de chaleur reste le paramètre le plus important.

L'opacité des fumées est un paramètre important à prendre en compte puisqu'il va conditionner l'évaluation des personnes présentes lors d'un incendie : si la visibilité est mauvaise, une personne piégée par le feu ne pourra fuir sans panique et par conséquent le risque de mort par brûlure ou par inhalation de produits toxiques (CO, CO₂,...) augmente. Le volume de fumées produites par les deux structures maillées (Figure 33) montre une amélioration dans le cas des nanocomposites avec une baisse de 20% du maximum.

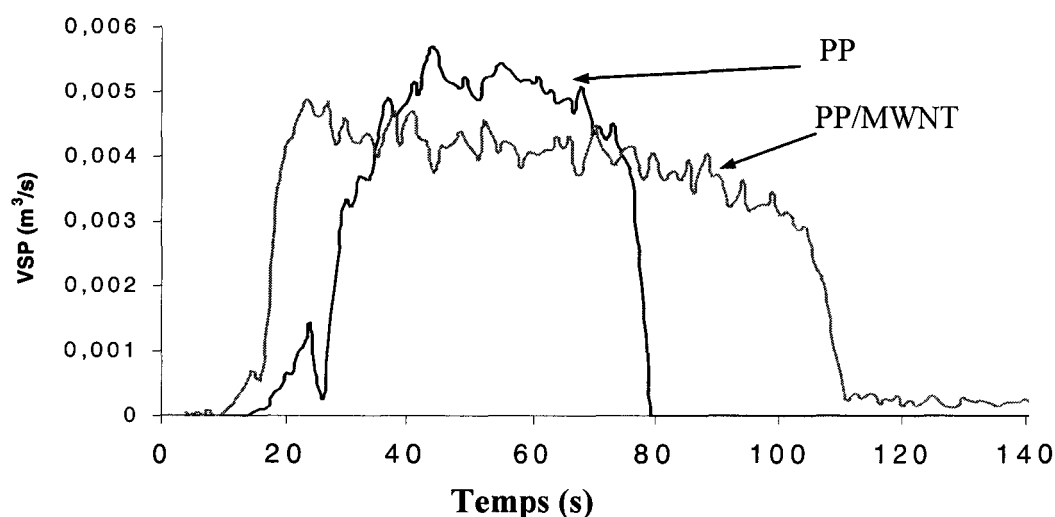


Figure 33. Courbes du volume de production (VSP) des structures maillées PP et PP/MWNT à 35 kW/m².

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement importante puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer au niveau de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelques kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

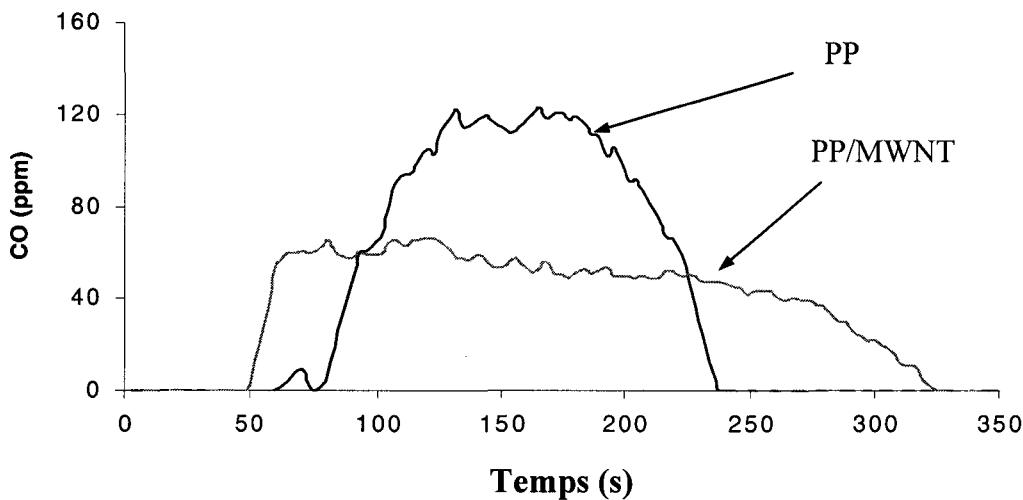


Figure 34. Courbes de production de CO des structures maillées PP et PP/MWNT à 35 W/m².

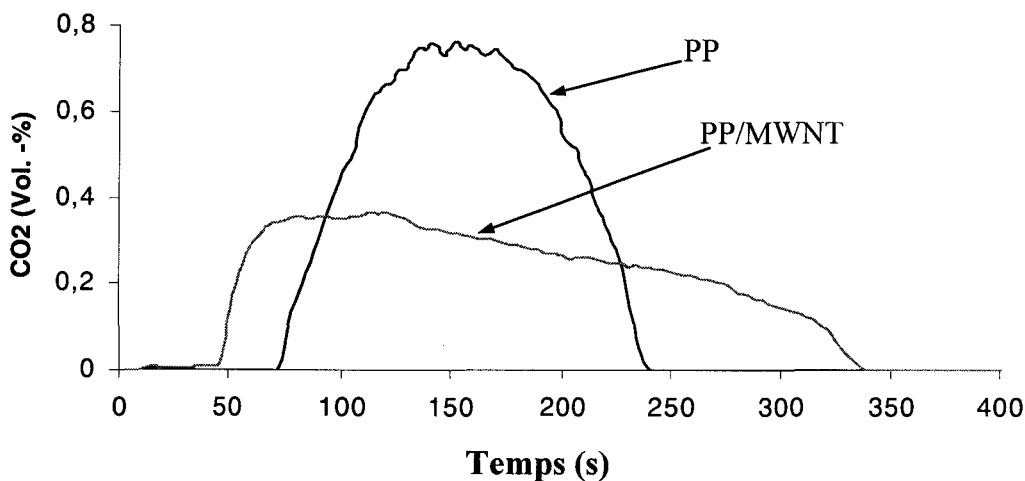


Figure 35. Courbes de production CO₂ des structures maillées PP et PP/MWNT à 35kW/m².

Le monoxyde de carbone est l'un des éléments toxiques majeurs contenus dans les fumées. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz toxique, incolore, inodore et non irritant. Après inhalation, le CO se fixe par liaison réversible sur l'hémoglobine (molécule qui transporte l'oxygène des poumons vers les autres tissus) aux dépens de l'oxygène ce qui entraîne une asphyxie cellulaire. Une concentration de CO dans l'air de 100 ppm provoque des maux de tête et 1500 ppm est le seuil à plus ou moins long terme. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre reste très importante dans le choix d'un système ignifugeant.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration ; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques qui peuvent résulter de l'incendie. A une concentration de 5% (50 000 ppm), la stimulation est prononcée ; une exposition d'une durée de trente minutes produit des signes d'intoxication ; au-dessus de 70 000 ppm, l'inconscience suit en quelques minutes.

Les résultats obtenus lors de ces tests confirment le bon comportement du fil nanocomposite à la chaleur car les taux de production de CO₂ et CO (Figure 34 et 35) sont abaissés de 50% suivant le même profil de courbe que pour le dégagement de chaleur du fil nanocomposite.

II.5 Discussion

Contrairement au cas des nanocomposites polymère/MWNT où un multifilament PP/MWNT (1%) et une étoffe textile ont été obtenus, aucun multifilament n'a pu être produit avec les nanocomposites PET/Cloisite 30B.

On peut proposer différentes explications à ce problème. La première est une forte augmentation du taux de cristallinité du PET. En effet, une augmentation du taux de cristallinité a pour conséquence d'augmenter la fragilité du polymère et de diminuer sa capacité à être étiré. Les études DSC ont pu montrer une augmentation du taux de cristallinité lors d'un ajout de particules d'argile (de 2 à 10%) dans la matrice polymère. Cependant, l'augmentation n'est vraiment visible qu'avec un fort taux d'argile (5 ou 10%), et la valeur du taux de cristallisation reste de toute manière toujours inférieure au taux de cristallisation du PET pur. Ce phénomène ne peut donc pas être, seul, la cause de cette si forte dégradation des propriétés du polymère.

Une seconde explication serait la dégradation du surfactant présent dans l'argile, celui-ci ayant une température de début de dégradation inférieure à celle utilisée pour l'extrusion de PET. Or, les analyses effectuées en ATG ont noté une déstabilisation du mélange lors de l'élévation en température. Les travaux de Gilman et al.^{16,17} ont montré, dans le cas du polystyrène, que cette dégradation du surfactant présent dans l'argile a pour effet de rompre les liaisons intermoléculaires et d'abaisser la masse moléculaire du polymère. Dans notre cas, l'abaissement de la masse moléculaire du polymère est critique car une masse moléculaire élevée du polymère est nécessaire à l'obtention d'une fibre. En effet, la formation de fibres à partir de polymère fondu est directement liée à leur haute masse moléculaire.

Afin de résoudre ce problème de nouveaux surfactants stables à plus haute température doivent donc être échangés dans l'argile, ce qui sera l'objet du chapitre suivant.

Dans le cas des MWNT aucun surfactant n'est nécessaire pour obtenir une dispersion raisonnable des MWNT à travers la matrice polymère. Des fils ainsi que la première étoffe textile nanocomposite PP/MWNT ont ainsi pu être formés par voie fondue.

Cependant, des tests mécaniques ont été réalisés sur ces fibres et une diminution de la contrainte à la rupture a pu être notée lors des tests mécaniques en traction. Un phénomène de fibrillation et de casse de fibres a d'ailleurs été observé lors du tricotage de l'étoffe maillée.

On peut faire deux hypothèses pour expliquer la diminution des propriétés mécaniques d'un matériau nanocomposite polymère/MWNT :

- la première est une faible dispersion des MWNT qui, en s'agglomérant, causeraient des amorces de défauts dans les fils,
- la deuxième, propre au MWNT, est une trop faible orientation des MWNT à l'intérieur de la matrice polymère.

Dans les paragraphes suivants de ce chapitre, nous tenterons de comprendre le comportement de dispersion des MWNT dans une matrice polymère. Cela, afin de trouver les raisons exactes de ce problème mécanique et de pouvoir ensuite y remédier.

III Analyse de l'orientation et de la dispersion de nanotubes de carbone mélangés à une matrice polymère

Les causes de la réduction des propriétés mécaniques des fibres PET/Cloisite 30B ont été mises en évidence grâce aux travaux préliminaires présentés dans le paragraphe précédent (II.5). Le but de cette partie est donc de faire des analyses complémentaires du nanocomposite PP/MWNT afin de déterminer laquelle, de l'orientation ou de la dispersion des MWNT, est responsable de la diminution des propriétés mécaniques des fibres nanocomposites produites.

III.1 Utilisation de mélanges industriels

Afin de faciliter la dispersion des MWNT, des MWNT industriellement pré-mélangés dans une matrice polymère ont été choisis. L'étude se portera maintenant de préférence sur ces MWNT. Deux pré-mélanges ont été utilisés : un mélange PP/MWNT et un mélange PS/MWNT, contenant chacun 20% en masse de MWNT (voir paragraphe I.1).

Les expériences ne nécessitent pas la production de grandes quantités de nanocomposites, une mini-extrudeuse a donc été préférée pour la préparation des échantillons. Une mini-extrudeuse bi-vis, DACA Instruments, a été utilisée (Figure 36).



Figure 36. Image de la mini extrudeuse DACA.

Cette mini-extrudeuse ne nécessite que 4 g de matière et possède une valve de fermeture et un chemin de recirculation, pour varier le temps d'extrusion du polymère à l'intérieur de l'instrument.

III.2 Orientation préférentielle des MWNT par étirage

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'orientation préférentielle que prennent les MWNT à l'intérieur d'une matrice polymère lorsque celle-ci est soumise à un étirage. De manière générale, une fibre produite par étirage du polymère doit être sectionnée de manière parallèle et perpendiculaire à l'axe d'étirage pour pouvoir ensuite être examinée par microscopie.

Cependant, le polypropylène utilisé jusqu'à présent dans cette étude est un polymère de T_g faible (-10°C), souple, et il n'a pas été possible d'obtenir de découpes utilisables en microscopie électronique à transmission. Pour cette raison, une matrice polymère polystyrène (PS) avec une plus haute température de transition vitreuse ($T_g = 100^{\circ}\text{C}$) a été utilisée. Même si le polystyrène n'est pas un polymère utilisé en textile, celui-ci peut tout de même supporter un étirage sans se rompre, et former une fibre. Ce polymère sert donc de modèle afin de vérifier que les MWNT peuvent s'orienter dans une matrice polymère sous l'influence d'un étirage mécanique.

Le mélange PS/MWNT (0,5% en poids) a été extrudé pendant 15 min à 250°C avec une vitesse de vis de 250 tr/min dans la mini extrudeuse DACA et a été étiré manuellement en sortie de filière. Les fibres ont été montées dans de la résine époxy et analysées en TEM comme expliqué au paragraphe I.5.2 de ce chapitre.

Les résultats obtenus au microscope électronique à transmission peuvent être observés sur les Figures 37, 38 et 39. Cette étude portant sur l'orientation des MWNT, les clichés ont donc été pris en évitant les agglomérats de MWNT, afin de simuler seulement le comportement des MWNT dispersés dans la matrice polymère. La première image (Figure 37) correspond à l'échantillon n'ayant subi aucun étirage, aucune orientation préférentielle des MWNT ne peut être déterminée. Les deux autres images correspondent aux découpes perpendiculaire (Figure 38) et parallèle (Figure 39) à l'axe de la fibre. Sur la section perpendiculaire, de simples points sont observables, ceux-ci correspondent à la section des MWNT. Sur la découpe parallèle à l'étirage les MWNT apparaissent tout en longueur et avec une orientation préférentielle. Ces clichés démontrent qu'une forte orientation des MWNT se produit lorsqu'un polymère est soumis à un étirage, même faible, comme celui réalisé dans cette expérience.

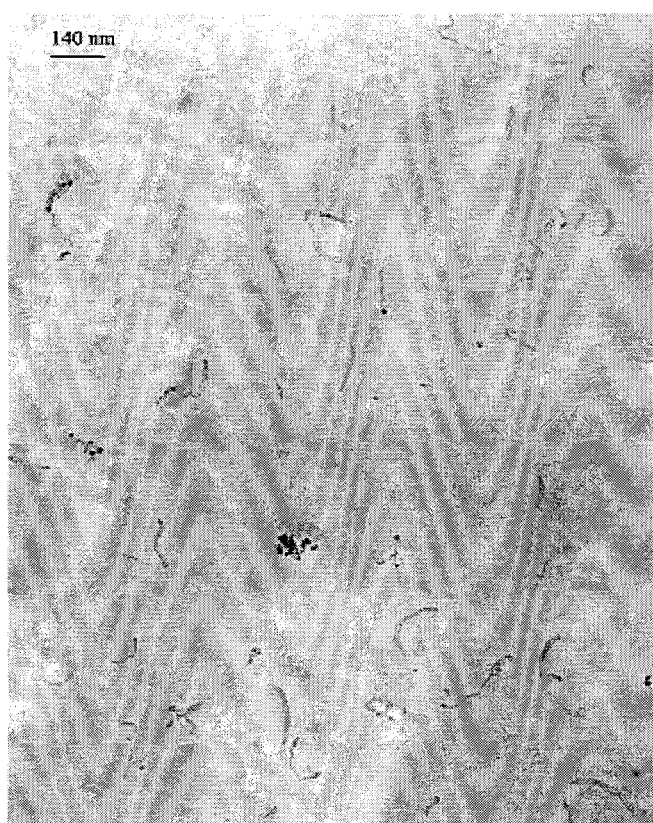


Figure 37. Coupe du mélange PS/MWNT en sortie d'extrusion sans aucun étirage.

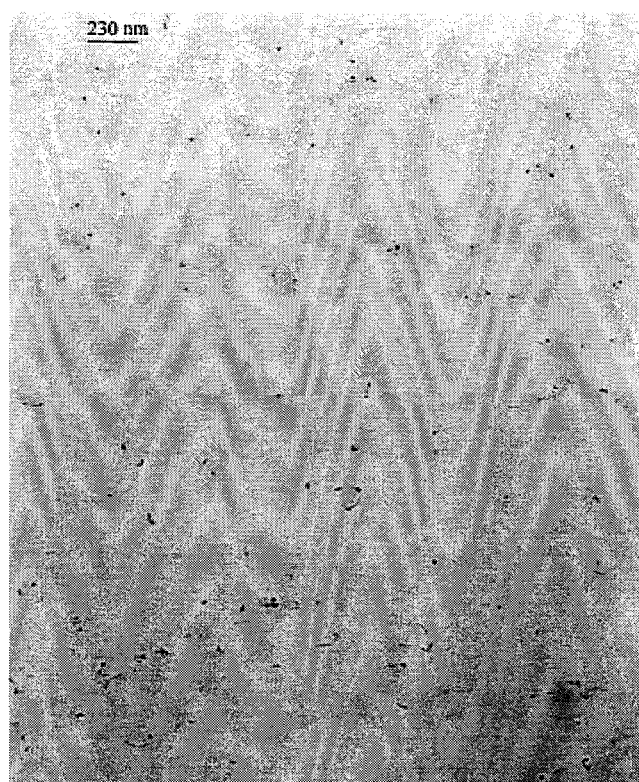


Figure 38. Image TEM d'une coupe perpendiculaire de fibre PS /MWNT.

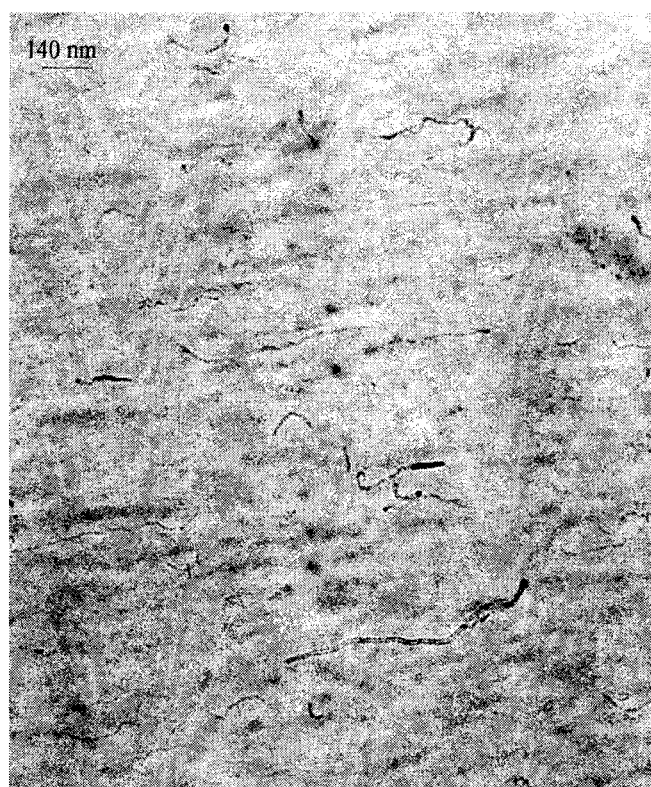


Figure 39. Image TEM d'une coupe parallèle à l'étirage d'une fibre PS /MWNT.

Cette expérience a été réalisée avec une matrice polymère polystyrène. Cela ne permet donc pas de conclure avec certitude que les MWNT s'orientent avec la même facilité dans une matrice polypropylène, les propriétés de flux peuvent être différentes. Cependant, une étude menée par Smalley et al.⁹ a montré, par spectrométrie Raman, que des SWNT s'orientent de manière préférentielle selon l'axe de la fibre lorsque le polymère polypropylène est étiré. Cela suggère que les MWNT pourraient s'orienter dans une matrice polymère et que les problèmes mécaniques rencontrés lors des tests en traction ne peuvent pas être uniquement dus à un problème d'orientation des MWNT, d'autres hypothèses doivent alors être proposées.

III.3 Influence d'un agent dispersant sur la dispersion des MWNT et la mise en œuvre de fibres

L'étude de la dispersion des MWNT nécessite la préparation de nombreux échantillons car les conditions expérimentales doivent être variées (temps d'extrusion, température et vitesse d'extrusion). Cependant, le nombre d'échantillons a été limité par les difficultés de caractérisation de la dispersion des MWNT où une découpe précise par ultra microtome et une analyse en TEM sont nécessaires pour chacun des nanocomposites mis en œuvre.

Afin de limiter le nombre d'échantillons, le temps d'extrusion a donc été maintenu à 10 min, et nous avons fait varier les autres paramètres. Cependant, aucune dispersion complète ni exfoliation des MWNT n'a pu être obtenue. Des agglomérats ont toujours été visibles.

Xie et al.¹⁸ ont noté dans leurs travaux que le PS greffé avec de l'anhydride maléïque était un bon compatibilisant des MWNT pour le polyéthylène haute densité. L'anhydride maléïque est déjà très utilisé dans le cas des nanocomposites PP/argile, le PP greffé anhydride maléïque (PPgAM) est mélangé au PP pur afin d'améliorer la dispersion et l'exfoliation de feuillets d'argiles dans la matrice PP.

Par similitude, des MWNT ont été mélangés à du PPgMA et ensuite analysés par microscopie TEM (Figure 40). Les MWNT semblent bien dispersés dans la matrice polymère et le nombre d'agglomérats est considérablement réduit.



Figure 40. Image TEM des MWNT dans la matrice PPgAM.

Afin de voir si la dispersion des MWNT influe sur la production de fibres textiles, de nouveaux mélanges PP/MWNT contenant du PPgAM ont été réalisés et filés en suivant le même procédé que celui utilisé au paragraphe I.1. Une étude menée par Nitz et al.¹⁹ a montré que l'addition de PPgAM peut détériorer les propriétés mécaniques du nanocomposite, sa concentration ne doit donc pas être trop élevée.

Trois mélanges différents ont été réalisés et se composent comme suit :

- PP / 1% MWNT
- PP / 1% PPgAM / 1% MWNT
- PP / 2% PPgAM / 1% MWNT

Une meilleure facilité de filage a été observée lors de l'ajout de PPgAM au mélange, cependant les fibres composant le multifilament présentent toujours de nombreuses irrégularités observables à l'aide d'un microscope optique (Figure 41).

Ces irrégularités ont été quantifiées afin de comparer les différents fils entre eux. Le nombre d'irrégularités par cm a été relevé sur 20 fibres d'une longueur de 5 cm. Les résultats sont donnés dans le Tableau 10.

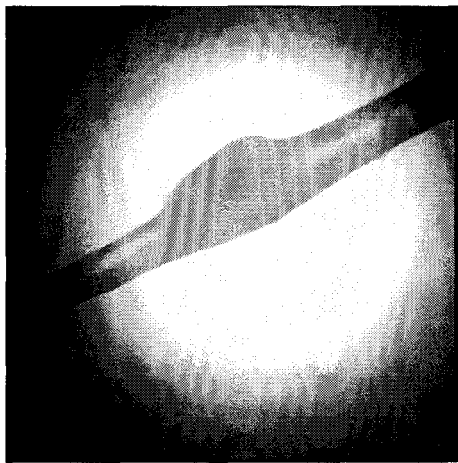


Figure 41. Aspect du fil en sortie de filage.

Fibre	PP / MWNT	PP / 1% PPgAM / 1% MWNT	PP / 2% PPgAM / 1% MWNT
Nombre d'irrégularités/cm	0,97	0,68	0,50

Tableau 10. Nombre d'irrégularités par cm pour différents type de fibres obtenues après filage.

Le nombre d'irrégularités a donc été réduit de moitié grâce à l'ajout de PPgAM, mais cela reste toujours trop important pour espérer obtenir des propriétés mécaniques améliorées. Cela nous permet de conclure que la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un aspect critique du filage des fibres et que les nanocharges devraient être parfaitement alignées pour espérer obtenir des multifilaments à propriétés améliorées.

Conclusion

Le but de ce chapitre a été de s'intéresser au potentiel que représentent les fibres textiles nanocomposites car les applications industrielles sont encore très rares.

Un procédé de fabrication de fils synthétiques par extrusion-filage par voie fondue a été choisi car il est le plus répandu en industrie. Ce chapitre a été consacré à l'utilisation de cet unique procédé pour la formation de nouveaux matériaux nanocomposites textiles. Dans les deux cas, polymère/MWNT et polymère/argile, la méthode d'extrusion-filage mise en place a consisté à réaliser un pré-mélange des différents composants à l'état fondu, par l'intermédiaire d'une extrudeuse baxis, suivi d'un filage par voie fondue et d'un étirage. Le fil obtenu est ensuite utilisé pour former une étoffe textile mailée.

Une étoffe nanocomposite PA-6/argile ayant déjà été produite, nous nous sommes donc intéressés au poly(éthylène téréphtalate), celui-ci étant le polymère thermoplastique le plus utilisé dans le textile. Malgré une bonne dispersion des particules d'argile dans la matrice polymère, aucun fil nanocomposite PET/MMT n'a pu être produit. Des études menées récemment ont, en effet, noté que les surfactants présents dans les argiles commerciales (type Cloisite) ont une température de dégradation plus faible que les températures nécessaires au filage des fibres et diminuent donc les propriétés des polymères. Dans le cas du PA-6/MMT, une déstabilisation du mélange avait été notée, mais celle-ci n'avait pas affecté la production de fil. Le PET nécessitant une température de filage plus élevée, le surfactant n'est plus adapté.

Dans le cas des MWNT, un multifilament a été obtenu et a été caractérisé en DSC, TEM, TGA et sur banc de traction. Ce multifilament a été tricoté sur machine automatique et la première étoffe textile PP/MWNT a été formée et testée au calorimètre à cône. Les propriétés mécaniques ont montré une faiblesse des fibres à la traction, tandis que le test au calorimètre à cône a démontré un bon comportement au feu de la structure mailée nanocomposite.

Les problèmes majeurs rencontrés lors de la mise en oeuvre des matériaux textiles ont concerné, les surfactants des argiles commerciaux inadaptés aux hautes températures, et la dispersion difficile des MWNT à travers la matrice polymère. Nous nous intéresserons donc à ces deux aspects dans la suite de cette étude.

Cependant, une difficulté se présente : remédier à ces inconvénients nécessite de synthétiser et de caractériser une très grande quantité de nanocomposites. Or, comme nous avons pu le voir lors de l'étude du comportement des MWNT, la lourdeur des techniques de caractérisation actuelles restreint très nettement le nombre de nanocomposites analysables.

Le premier problème que nous nous sommes donc attachés à résoudre est, non pas, de synthétiser de nouveaux nanocomposites, mais de développer une nouvelle technique plus apte à caractériser de manière rapide et quantitative un grand nombre de nanocomposites.

Bibliographie :

- ¹ S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, *Polym. Degradation and Stability*, **2002**, 75, 397-402,.
- ² V. Babraukas, *Fire and Materials*, **1984**, 8, 2, 81.
- ³ W. Thorton, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1917**, 33, 116.
- ⁴ C. Hugget, *Fire and Materials*, **1980**, 4, 2, 62.
- ⁵ R.N. Walter, S.M. Hackett, R.E. Lyon, *Fire and Material*, **2000**, 24, 245.
- ⁶ S.J. Grayson, Heat Release in Fire, V. Babraukas and S.J. Grayson Ed., Elsevier *Applied Science Pub*, London, **1992**.
- ⁷ Bourbigot, S.; Devaux, E.; Flambart, X.; *Polym. Degradation and Stability*, 75, 397-402, 2002.
- ⁸ Y. Ke, K. Chenfen, and Z. Qi, *J. Applied Polym. Sci.*, **1999**, 71, 1139-1146.
- ⁹ A. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T.Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R.H. Hauge, R. E. Smalley, *Polymer*, **2003**, 44, 2373-2377.
- ¹⁰ J.W. Gilman, A.B. Morgan, R.H. Harris, P.C. Trulove, H.C. De Long, T.E. Sutto, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 83, 59
- ¹¹ J.W. Gilman, T. Kashiwagi, A.B. Morgan, R.H. Harris Jr, L. Brassell, W.H. Awad, R. Davis, L. Chyall, T.E. Sutto, P.C. Trulove, H.C. DeLong, *Fire and Material*, 7th International Conference and Exhibition Proceedings. Interscience Communications Limited, San Antonio, TX, pp 273-283, **2001**.
- ¹² A.E. Bradley, C. Hardacre, J.D. Holbrey, S. Johnston, S.E.J. McMath, and M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 629-636.
- ¹³ S. Bourbigot, J.W. Gilman, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 84, 3, 483-492.
- ¹⁴ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. H., Jr. Harris, K. M. Butler, J. R. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer*, **2004**, 45, 12, 4227-4239,.
- ¹⁵ L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 26, 3842-3844.
- ¹⁶ J.W Gilman, A.B. Morgan, R.H. Harris Jr, P.C. Trulove, H.C. De long, T.E. Sutto, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 83, 59.
- ¹⁷ J.W. Gimán, S. Lomakin, T. Kashiwagi, D.L. VanderHart, V. Nagy, *Fire Mater.* **1998**, 22, 61-67,.
- ¹⁸ X.L. Xie, K.Aloys, X.P. Zhou, F.D. Zheng, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2003**, 74, 317-323.
- ¹⁹ H. Nitz, P. Reichert, H. Römling, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 276/277, 51-58.

Chapitre III

Développement d'une méthode de caractérisation quantitative et multidimensionnelle de la dispersion de nanocharges dans une matrice polymère



Développement d'une méthode de caractérisation quantitative et multidimensionnelle de la dispersion de nanocharges dans une matrice polymère



Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'adaptation des nanocomposites aux procédés textiles couramment utilisés dans l'industrie pose de nombreux problèmes : surfactants commerciaux inadaptés, mauvaise dispersion des nanoparticules à l'intérieur de la matrice polymère. Résoudre ces problèmes implique la formulation de nouveaux types de nanocomposites ainsi que leur caractérisation complète. Cependant, l'analyse de ces matériaux nanocomposites pose souvent des problèmes à paramètres multiples, et la compréhension détaillée de ces paramètres nécessite l'investigation d'un large volume de ces matériaux.

Les chapitres 1 et 2 l'ont montré, il existe déjà des méthodes pour caractériser la dispersion des nanocharges : la diffraction de rayons X, la microscopie à transmission d'électrons, la microscopie à force atomique, la rhéologie et la résonance magnétique nucléaire à l'état solide. Cependant, il faut souvent cumuler plusieurs de ces techniques pour qu'elles soient efficaces, ce qui est souvent long et laborieux. Par conséquent, avant de tenter d'améliorer les nanocomposites en eux-mêmes, le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation de la dispersion des nanocharges devient fondamentale afin d'améliorer rapidement les potentialités du nouveau nanocomposite.

Dans la première partie de ce chapitre nous développerons une nouvelle méthode de caractérisation rapide, quantitative et multidimensionnelle des nanocomposites polymère/argile, que nous validerons, dans la seconde partie, par la complète caractérisation de différents types de nanocomposites. Cette méthode sera ensuite employée dans une troisième partie pour étudier le potentiel d'un nouveau surfactant pour les argiles.

Enfin, dans la dernière partie, on élargira cette nouvelle méthode aux nanocomposites polymère/nanotubes de carbone.

I Principe de la fluorescence et de la microscopie à confocale

Ce chapitre a pour but de développer une nouvelle méthode de caractérisation basée sur l'utilisation d'un fluorochrome et de la microscopie confocale pour caractériser l'état de nanodispersion de nanocharges à l'intérieur d'un polymère. Or, lors du développement d'une nouvelle technique d'analyse, la validation de cette méthode requiert l'entière caractérisation du matériau avec les méthodes conventionnellement utilisées. C'est pourquoi, nous commencerons par énoncer les techniques classiques de caractérisation avant de continuer sur une explication théorique de la technique par microscopie à confocale et de la fluorescence. Nous finirons par la présentation des matières premières (fluorochrome, argile...) nécessaires à l'utilisation de cette technique et par la préparation des échantillons nanocomposites qui seront par la suite utilisés pour valider cette méthode.

I.1 Les techniques de caractérisation

1.1.1 Les techniques conventionnelles

Les méthodes conventionnellement utilisées pour caractériser un nanocomposite polymère/argile sont celles énoncées et utilisées au chapitre 2. La méthode de caractérisation par microscopie confocale sera donc comparée aux méthodes standards que sont : le TEM et la diffraction de rayons X (chapitre 2, parties I.5.2 et I.5.3).

De la même manière, les propriétés thermiques des constituants ont été testées comme présentées dans le chapitre 2, partie I.5.1.

1.1.2 Principe de la microscopie confocale

La microscopie confocale est l'une des percées les plus notables de ce siècle en microscopie optique. Le principe du microscope confocal a été proposé en 1957, puis utilisé expérimentalement à partir de 1980 suite au développement de sources laser adaptées et aux progrès en instrumentation électronique et informatique.^{1,2}

Elle est aujourd'hui une architecture élaborée comprenant des lasers, des éléments optiques, des dispositifs de balayage rapide et des ordinateurs qui traitent numériquement

les images. Cette synthèse a donné aux utilisateurs les moyens d'analyser l'intérieur des objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions.

La Figure 42, illustre la grande différence entre la microscopie conventionnelle à fluorescence et la microscopie confocale. En fait dans le premier cas, la préparation est illuminée dans son ensemble, sur toute l'épaisseur, par un faisceau lumineux d'intensité homogène.

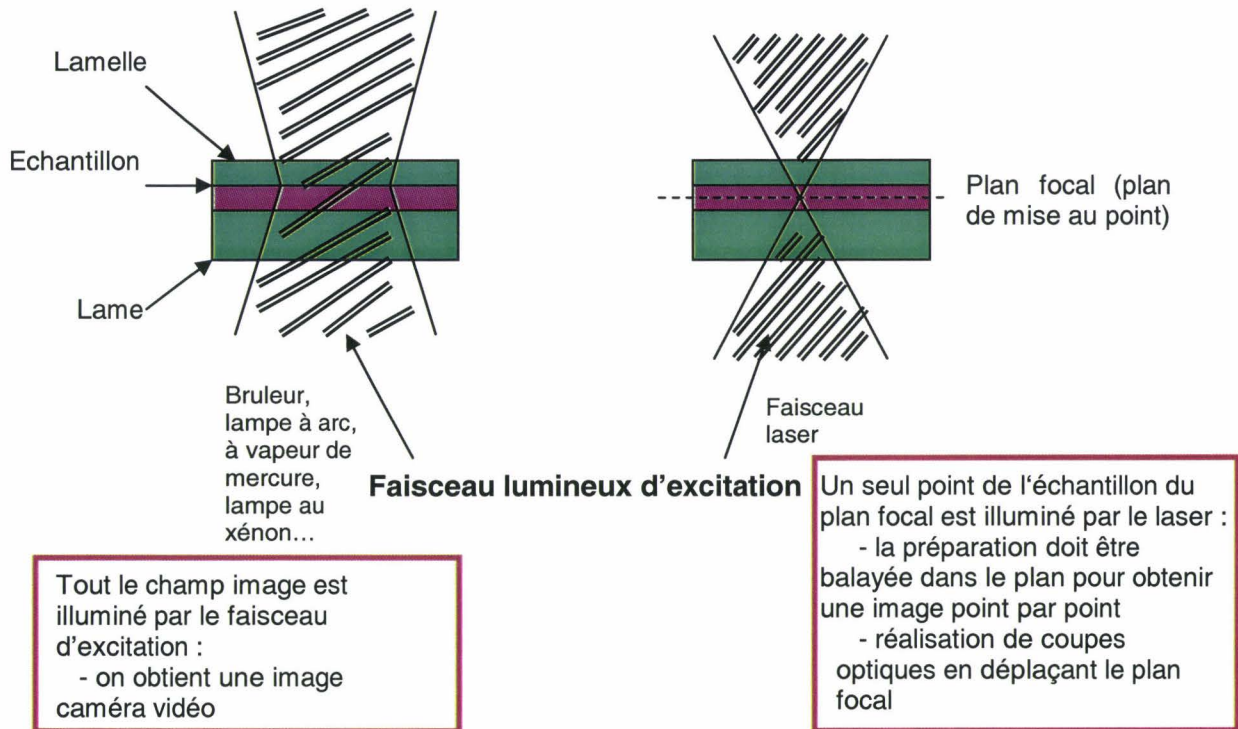


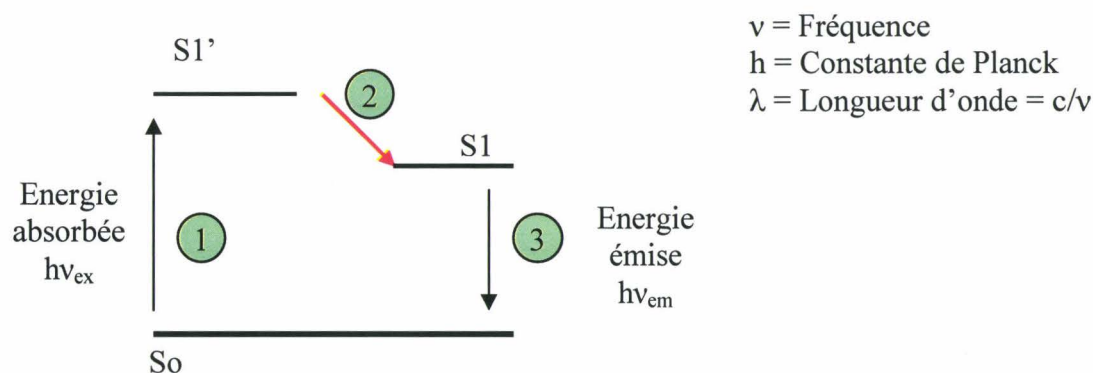
Figure 42. Différence entre la microscopie conventionnelle et la microscopie confocale.

En microscopie confocale, un seul point de l'échantillon est illuminé par le faisceau laser focalisé. De manière plus précise on peut dire que tous les points situés dans le cône de lumière sont illuminés. De plus, à cause du phénomène de diffraction de la lumière le point de focalisation n'a pas une dimension nulle mais est représenté par une tache de Airy. Toutefois l'intensité lumineuse décroît de manière inversement proportionnelle à la distance au point de focalisation. Ainsi cette intensité est rapidement trop faible pour exciter les molécules fluorescentes situées en dehors de la tache de diffraction et les signaux émis par les points situés hors du point de focalisation sont éliminés grâce à la présence de l'iris ou trou de sortie placé devant le détecteur. On obtient ainsi, en déplaçant la préparation dans

le plan horizontal, une image reconstituée point par point représentant une coupe de faible épaisseur de l'échantillon.

1.1.3 Utilisation de la fluorescence

Lorsqu'on irradie certaines molécules avec une lumière donnée, ces molécules peuvent parfois réémettre une lumière d'une autre couleur. Ce phénomène, appelé fluorescence, est très éphémère, 10^{-6} seconde. Les molécules fluorescentes absorbent une lumière de forte énergie (bleue par exemple) qui augmente leur énergie ; elles peuvent ainsi passer d'un niveau d'énergie basal S_0 à un état d'énergie excité S_1' (Figure 43).³ Selon la théorie de la physique quantique pour des molécules complexes les niveaux S_0 et S_1' sont multiples, on a donc des spectres d'énergie possible pour faire passer la molécule de son état basal vers l'état excité (excitation) et de même pour son passage de l'état excité vers l'état basal (émission). Toutefois l'énergie émise est toujours plus faible que celle d'excitation puisqu'il y a des pertes au sein de la molécule, passage de S_1' vers S_1 .



- ① L'énergie d'excitation $h\nu_{ex}$ absorbée par la molécule fluorescente (énergie lumineuse), crée un état électronique excité S_1'
- ② Une partie de l'énergie est échangée via des interactions avec le milieu
- ③ Un photon d'énergie $h\nu_{em}$ est émis par le fluorochrome qui retourne dans son état d'énergie basal S_0 .

Figure 43. Principe de l'émission lumineuse.

Par conséquent : Energie émise $E_{em} = h\nu_{em} = ch/\lambda_{em} <$ Energie d'excitation $E_{ex} = h\nu_{ex} = ch/\lambda_{ex}$ (ν : fréquence, λ : longueur d'onde, c : vitesse de la lumière), la longueur d'onde de la lumière émise est donc toujours plus grande que celle d'excitation (Figure 44). Le spectre lumineux visible allant du bleu, pour les plus petites longueurs d'onde ($\lambda_b = 400$ nm), vers le rouge ($\lambda_r = 750$ nm), une molécule excitée dans le bleu, émettra de la lumière jaune, verte, voire orange (selon le glissement de Stokes), une autre, excitée dans le vert, émettra dans le rouge...etc.

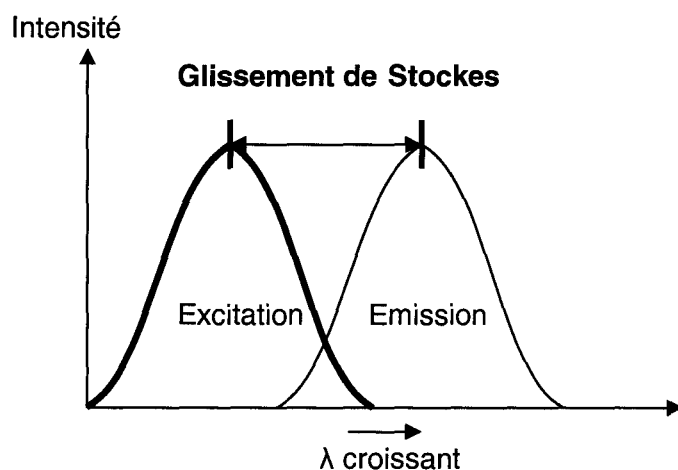


Figure 44. Spectre d'excitation et d'émission d'une molécule fluorescente.

Dans le cas d'une molécule plus complexe il existe plusieurs états d'énergie $S1'$ et $S1$, on aura donc un spectre d'énergie d'absorption et d'émission comme sur la Figure 44.⁴

La fluorescéine est un colorant fluorescent classique qui émet de la lumière verte lorsqu'elle est irradiée avec une lumière bleue. La couleur de la lumière émise est très dépendante du matériau et de la même façon, la lumière d'excitation dépend aussi du matériau.

L'avantage de l'utilisation de la fluorescence en microscopie est qu'on peut facilement attacher un colorant fluorescent à une partie spécifique d'un échantillon, afin que cette seule partie soit observable au microscope. On peut aussi utiliser plusieurs types de colorants différents dans un même échantillon. En changeant la lumière d'excitation, on peut n'exciter que certains types de colorants et distinguer différentes parties dans un échantillon.

1.1.4 La microscopie à confocale utilisant la fluorescence

Les microscopes utilisant la fluorescence nécessitent l'utilisation d'un miroir spécifique appelé « miroir dichroïque ». Ce miroir réfléchit la lumière ayant une longueur d'onde plus courte qu'une certaine valeur donnée et laisse passer la lumière ayant une longueur d'onde plus grande. De ce fait l'œil ne perçoit plus que la lumière émise par le colorant fluorescent.

Ce type de microscopie est appelé épi-fluorescence et utilise l'objectif du microscope pour irradier l'échantillon (par opposition à une illumination provenant de l'autre face de l'échantillon et qui serait alors une trans-fluorescence).

Dans le cas de la microscopie à confocale à fluorescence (Figure 45), la lumière d'excitation émise par le laser passe par un iris d'excitation qui réduit la source à un point lumineux. Le faisceau est ensuite filtré (filtre d'excitation) de manière à sélectionner la ou les raies d'excitation utiles ainsi que leurs intensités respectives. Il est ensuite réfléchi sur un miroir dichroïque qui réfléchit sélectivement la lumière d'excitation et est transparent pour la lumière émise par les fluorochromes. La lumière d'excitation est alors focalisée en un point de la préparation via l'objectif du microscope (flèches bleues). Ce dernier capte la lumière émise par les fluorochromes excités. Celle émise par le point situé sur le plan focal de l'objectif est focalisée via l'objectif sur le capteur (photomultiplicateur, PMT) qui transforme le signal lumineux en signal électrique (flèches rouges montantes). Par contre celle émise par des fluorochromes situés au-dessus et au-dessous du plan focal est filtrée à l'entrée du détecteur par la présence d'un iris de sortie (flèche noire montante).

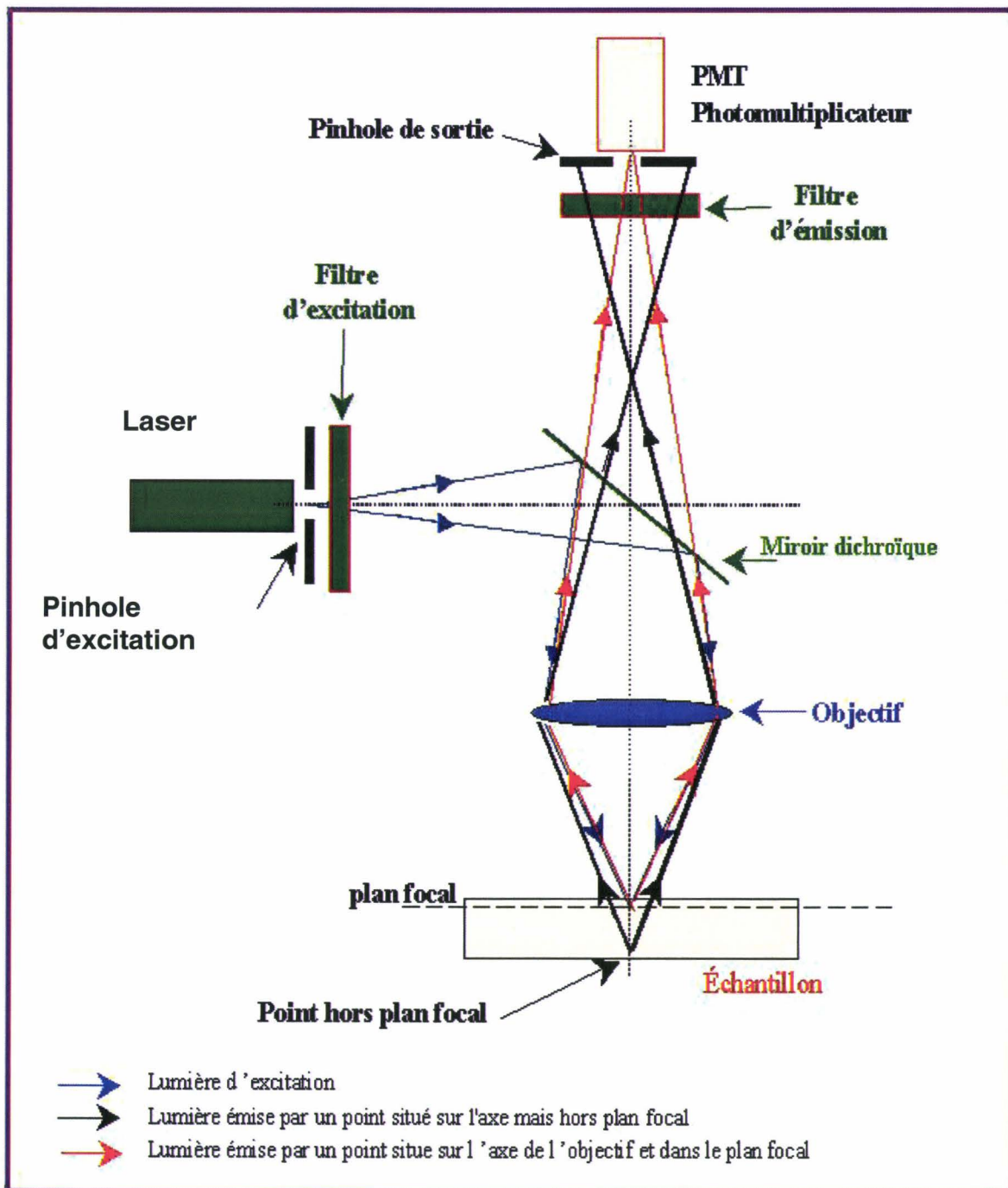


Figure 45. Principe du microscope à confocale.

Le microscope utilisé dans cette étude

Le microscope à confocale LSCM (microscope à confocale à balayage laser) utilisé dans cette étude est du type LSM510, de Carl Zeiss Inc. Ce type de microscope sert à caractériser la morphologie de surface d'un échantillon.⁵ Ce microscope LSM utilise une lumière incidente cohérente et collecte exclusivement la lumière située dans un seul plan donné et rejette toute la lumière située hors de ce plan focal. La longueur d'onde, l'ouverture de l'objectif et la taille de l'iris dictent la résolution en épaisseur et en largeur.

En déplaçant le plan focal, des images successives peuvent être combinées afin de construire une image tri-dimensionnelle qui peut être digitalisée. Deux lasers de deux longueurs d'onde différentes sont disponibles sur cet appareil, un laser vert ($\lambda = 543 \text{ nm}$) et un laser bleu ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Quatre grossissements peuvent être utilisés :

- 5x (taille de l'image $1842 \times 1842 \mu\text{m}$)
- 20x (taille de l'image $460 \times 460 \mu\text{m}$)
- 50x (taille de l'image $184 \times 184 \mu\text{m}$)
- 150x (taille de l'image $61 \times 61 \mu\text{m}$)

Ce microscope dispose aussi de différents filtres permettant de ne laisser passer que des valeurs spécifiques de longueur d'onde, nécessaires pour le travail en fluorescence (PB 475, PB 505, BP 505-550, PB 560, BP 560-615 et PB 585).

Plus spécifiquement pour nos expériences, les images ont été prises en utilisant un laser de longueur d'onde $\lambda = 488 \text{ nm}$ (bleu) comme lumière cohérente et d'un objectif x20. La bande passante de 560 à 615 nm a été utilisée pour récupérer exclusivement la fluorescence du Bleu de Nile. Plusieurs images ont été prises en déplaçant le plan focal ; celles-ci ont ensuite été combinées les unes avec les autres pour former une projection en 2D de l'intensité de fluorescence.

Un spectromètre UV – NIR de type Zeiss MCS 501 a été connecté au LSCM et a permis de collecter les spectres d'émission de fluorescence très intense du système NB/MMT/DMHDI/PA-6. Les spectres de fluorescence moins intense du système NB-MMT-résine époxy ont été obtenus en utilisant un spectromètre Ocean Optics USB2000. La lumière d'excitation est un tube fluorescent de lumière noire (excitation 365 nm) et le temps d'acquisition de 1500ms.

I.2 Utilisation récente de fluorochromes pour suivre la mise en œuvre des polymères

Dans la littérature, on peut noter l'apparition récente de l'utilisation des traceurs fluorescents pour suivre et étudier la mise en œuvre d'un polymère : on peut par exemple suivre les variations du gradient de température, du débit ou le mélange d'un additif.^{6,7,8,9,10,11,12} Récemment, Maupin et al.¹³ ont même proposé une méthode pour l'utilisation d'un traceur fluorescent, dans la mise en œuvre par voie fondue des nanocomposites polymère/argile, pour caractériser l'intercalation et l'exfoliation.

Le principe de cette méthode consiste à faire adsorber des agents optiques cationiques à la surface des argiles MMT. Un fluorochrome cationique, ici, le Bleu de Nile de type A (NB), et le surfactant ad hoc sont mis en solution avec la montmorillonite en proportion nécessaire pour atteindre un échange complet.

Après évaporation du solvant, la montmorillonite échangée est mélangée au polymère par extrusion et le polymère analysé par spectrométrie de fluorescence.

Un laser induit la fluorescence du traceur optique (Bleu de Nile A) dans le nanocomposite polymère/argile. L'auto extinction du colorant fluorescent due à une trop forte concentration domine jusqu'à ce que les feuillets d'argile soient physiquement séparées par l'intercalation des chaînes de polymère. Une plus importante séparation des feuillets d'argile conduit alors à une structure exfoliée et à une très forte augmentation de l'intensité de fluorescence. Les mesures peuvent être effectuées par excitation et détection de la fluorescence d'un seul et même côté de l'échantillon, contrairement à la plupart des autres méthodes optiques qui, elles, nécessitent une illumination en transmission de l'échantillon.

Sur les bases de ce principe prometteur, nous allons tenter dans la suite de ce travail de développer une nouvelle méthode rapide et efficace pour caractériser la dispersion de particules à l'échelle du nanomètre à travers une matrice polymère. Notre nouvelle méthode sera basée sur celle développée par Maupin et al. et sur la microscopie confocale.

Le fluorochrome mis en œuvre ici est celui que Maupin et al. ont utilisé dans leur étude : le Bleu de Nile A (Figure 46) :

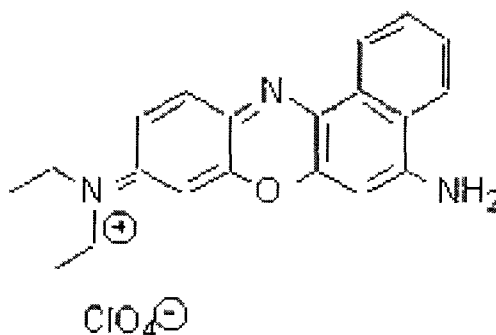


Figure 46. Molécule de Bleu de Nile A.

Le spectre d'émission du Bleu de Nile A (NB) est montré en Figure 47, quand celui-ci est dissous dans l'éthanol et excité avec un tube de lumière noire de longueur d'onde 395 nm :

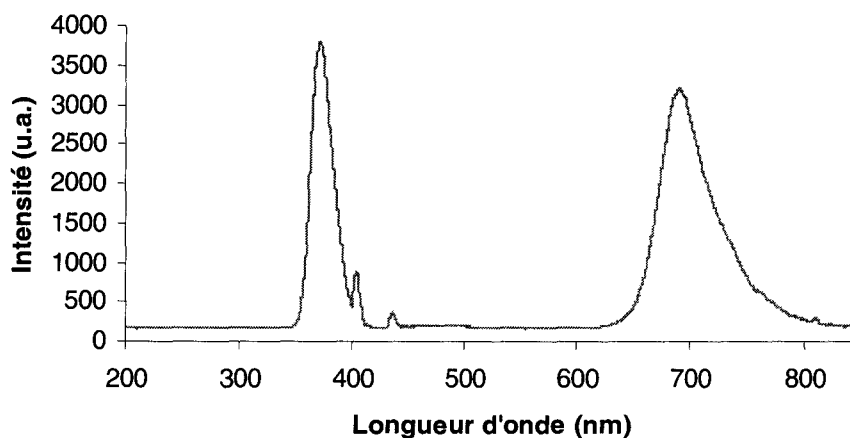


Figure 47. Spectre d'émission du Bleu de Nile A dans l'éthanol avec une excitation de 395 nm.

Après préparation des échantillons de MMT échangée selon une composition 9:1 en masse d'organomodifiant et de fluorochrome (NB), la stabilité thermique du composé a été évaluée. Les résultats obtenus en ATG indiquent que le NB a une stabilité thermique suffisante à la préparation de nanocomposites PA-6 par voie fondue (250°C). Leur stabilité thermique n'est pas significativement différente de celle obtenue avec le surfactant seul.

La Figure 48 montre l'effet de la quantité de NB sur la fluorescence de l'argile. L'auto-extinction domine lorsque le CEC de NB dépasse 1%. Plusieurs larges pics d'émission apparaissent à 511 nm, 588 nm, et 655 nm, notamment pour un CEC de 0,5% : le pic d'émission se décale en fonction de l'effet d'adsorption de surface et de la formation d'agrégats de différents degrés.

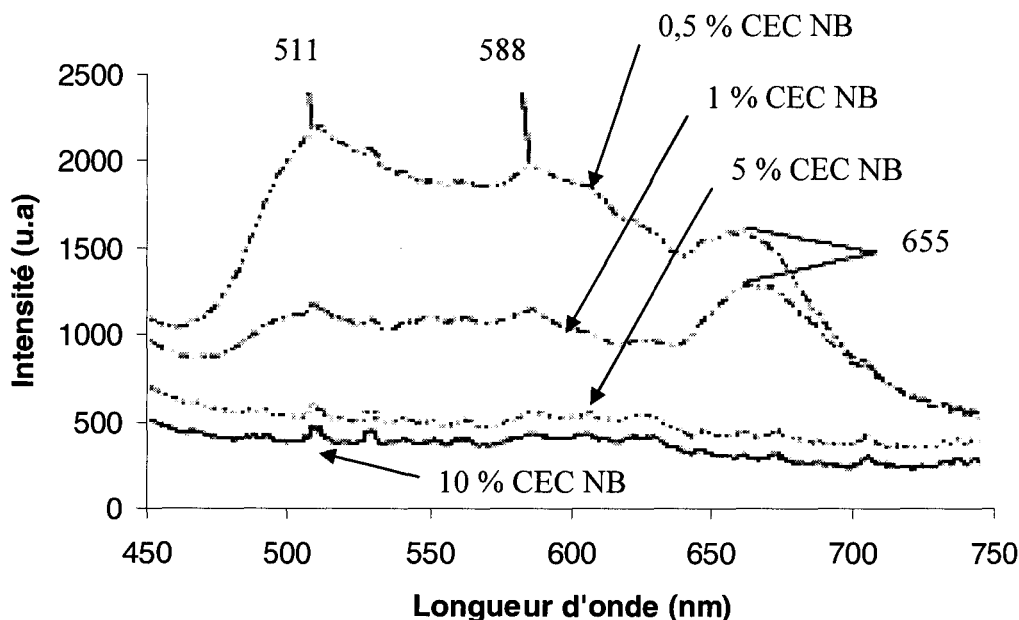


Figure 48. Spectre d'émission de la montmorillonite échangée avec différentes quantités de NB.

I.3 Mise en oeuvre des nanocomposites polymère/argile

La deuxième étape a été de synthétiser les différents nanocomposites de référence. Ce travail a été réalisé plus particulièrement sur deux types de polymères, un thermoplastique et un thermodurcissable, respectivement une matrice polyamide 6 et une résine époxydique.

En utilisant une technique standard d'échanges de cations,¹⁴ une argile sodium montmorillonite (MMT) a été traitée avec le traceur fluorescent Bleu de Nile A et un cation trialcyl imidazolium DMHDIM (diméthyl hexadécyl imidazolium chloride) stable à haute température (voir chapitre 1, paragraphe I.3.2), selon un ratio en masse 1:20 entre le colorant et l'imidazolium. La montmorillonite organomodifiée (NB-DMHDIM-MMT) a été

mélangée par voie fondue avec du polyamide-6 (PA-6, Rhodia). Deux procédés de mise en œuvre ont été utilisés pour réaliser deux nanocomposites de morphologies différentes.

Les deux échantillons ont été mis en œuvre à 240°C ; l'échantillon de PA-6_a a été extrudé avec une extrudeuse (B&P Instruments) munie d'un profil de vis donnant un haut taux de cisaillement et l'échantillon de PA-6_b avec un autre profil de vis ne donnant qu'un faible taux de cisaillement. Un pourcentage en masse de 5% de NB-DMHDIM-MMT a été utilisé dans chacun des deux systèmes et mis en œuvre dans une extrudeuse bi-vis B&P.

Un système époxy a aussi été combiné avec de la NB-DMHDIM-MMT. Deux procédés de mise en œuvre différents ont aussi été utilisés afin d'obtenir des échantillons différents : époxy_a et époxy_b.

Pour l'échantillon époxy_a, de l'éther de glycidyl du bisphénole A (DER 331, Dow, 172 g/mol) et du méthacrylate de glycidyle (GMA) (proportion 5 :1 en masse) ont été mécaniquement mélangés. L'argile modifiée NB-DMHDIM-MMT et une proportion (1:5) en GMA ont été mélangé séparément. Ces deux mélanges ont ensuite été combinés et laissés dans un bain à ultrasons pendant 30 min. (VWR Branson Ultrasonifier 250R, 20kHz). Du métaphénylène diamine (MPDA, Acros Chemicals) a été ajouté au mélange en proportion (1,1 :5) par rapport à la DER 331. L'agent durcissant ajouté, la mixture est chauffée à 80°C pendant 2h et enfin à 110°C pendant 7h dans un four sous pression. Pour le deuxième échantillon (époxy_b), le même principe de mise en œuvre est appliqué mais sans bain à ultrasons, l'argile et la résine ont été mélangées manuellement.

II Analyse quantitative et multidimensionnelle de la morphologie d'un nanocomposite polymère/argile par microscopie confocale.

La présentation des techniques de caractérisation ainsi que celle de la préparation des échantillons a été effectuée, il faut maintenant caractériser les échantillons par les méthodes exposées et les comparer. C'est ce que nous ferons dans cette deuxième partie.

II.1 Caractérisation de la morphologie des différents nanocomposites par les méthodes conventionnelles (XRD et TEM)

Comme nous l'avons déjà vu, de nombreuses études portant sur la caractérisation de composites à renfort d'argile utilisent la diffraction aux grands angles pour déterminer l'état de dispersion des feuillets d'argile. Les graphes présentés en Figure 49 sont les graphes de diffraction des systèmes PA-6_a et PA-6_b. Ces deux systèmes comportent la même quantité de MMT organomodifiée, mais deux procédés de mise en oeuvre différents ont été utilisés pour leur formation. La courbe du PA-6_b présente un large et intense pic entre $2\theta = 3,5^\circ$ et $2\theta = 7,5^\circ$ avec un maximum mesuré à $6,3^\circ$, ce qui donne des distances inter-lamellaires (d_{001}) situées entre 1,18 et 2,5 nm ($d_{001}\text{max} = 1,4$ nm). Ce pic est indicateur d'une morphologie intercalée, voire microcomposite car les distances inter-lamellaires sont proches de celles de l'argile organomodifiée elle-même. Deux pics de faible intensité sont visibles autour des valeurs $2\theta = 5^\circ$ et $6,5^\circ$ pour le PA-6_a, mais d'intensité nettement inférieure au pic mesuré pour le PA-6_b. Le pic de diffraction obtenu dans la région $2\theta = 6,5^\circ$ correspond au pic de l'argile MMT organomodifiée intercalée. Dans ce deuxième cas, on est en présence d'un microcomposite ou d'un nanocomposite intercalé, peut être en partie exfolié, car les pics de diffraction sont très faibles. Cette première méthode de caractérisation nous permet de vérifier l'obtention de deux morphologies différentes pour chacun des deux systèmes.

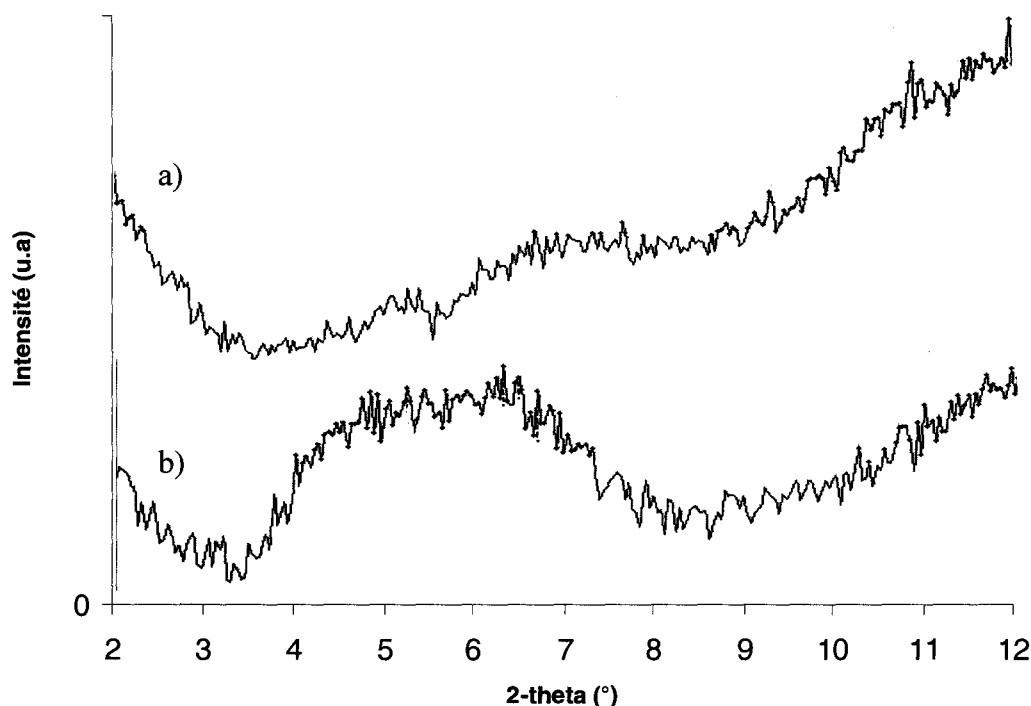


Figure 49. Spectres de diffraction de rayons X des échantillons PA-6_a (a) et PA-6_b (b).

Pour confirmer l'obtention de ces morphologies, des analyses TEM ont été réalisées sur ces deux échantillons. Les micrographies sont présentées en Figures 50 a et b. Dans l'image 50a, la présence de nombreux feuillets individuels d'argile confirme la structure exfoliée d'une grande partie de l'échantillon. On peut noter quelques tactoïdes dans cette même image (indiqués par les flèches), qui expliquent les faibles pics détectés sur les courbes XRD. On est donc en présence d'une morphologie majoritairement exfoliée ou quelques faibles tactoïdes sont toujours observables. Dans le cas de l'échantillon PA-6_b, image 51b, de simples feuillets d'argile sont observables, mais des tactoïdes de tailles importantes sont aussi présents, ceux-ci sont la cause du large pic obtenu en diffraction de rayons X. On est donc en présence d'une structure majoritairement intercalée.

Maupin et al.¹³ avaient remarqué un changement de couleur du bleu de Nile suivant le type de morphologie obtenu pour les nanocomposites PA-6/NB-DMHDIM-MMT. Celle-ci passe du pourpre au bleu, suivant, respectivement, l'exfoliation ou l'intercalation de l'argile. Comme on peut le voir sur la Figure 51, ce même changement s'est produit dans le cas de

nos deux différents systèmes. Cependant, ce phénomène n'a pour l'instant pas encore été étudié en détails et la raison n'en est pas encore connue avec exactitude.

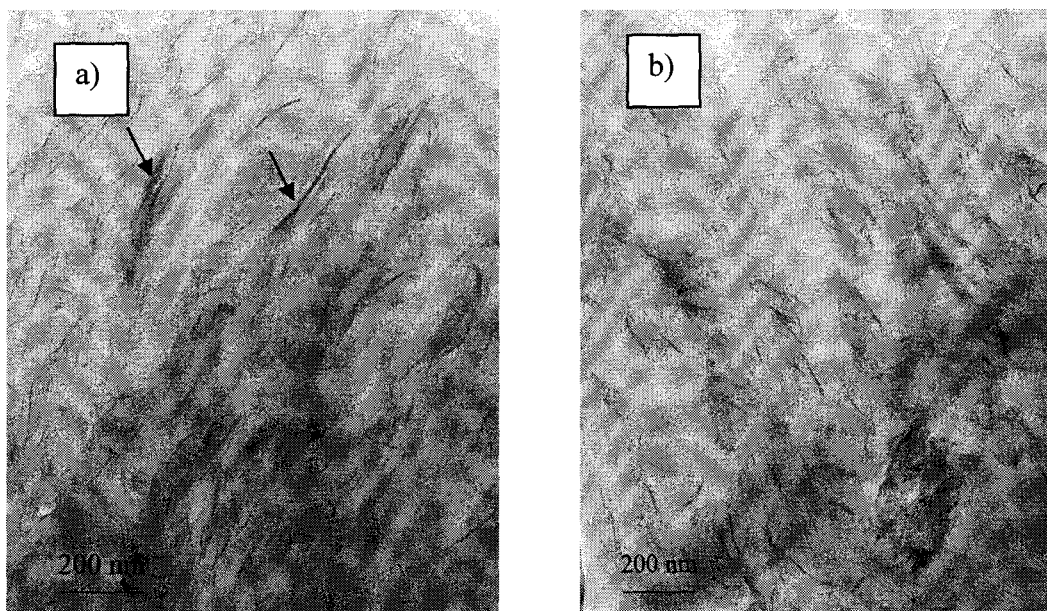


Figure 50 : Image TEM des échantillons de PA-6_a (a) et PA-6_b (b), des agglomérats de feuillet d'argile sont toujours présents dans l'échantillon

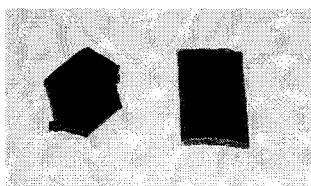


Figure 51. La couleur rouge du PA-6_a et bleue du PA-6_b après extrusion sont témoins, respectivement, d'une morphologie exfoliée et intercalée

En ce qui concerne les systèmes résine époxy_a et époxy_b, un pic de diffraction est observable dans les deux cas (Figure 52). Les pics de diffraction sont plus intenses dans le cas de la résine époxy_b (spectre b) que dans celui de la résine époxy_a (spectre a) ; résultats attendus puisque le système résine époxy_a a subi un mélange par bain à ultrasons que n'a pas subi le système résine époxy_b. Les bains à ultrasons favorisent la dispersion et l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets d'argiles. Le pic de diffraction à $\theta = 5,5^\circ$ est celui de la MMT-DMHDIM non intercalée ($d_{001} = 1,6 \text{ nm}$) et le pic à $\theta = 2,5^\circ$ celui de

la MMT-DMHDIM intercalée. On peut donc être dans les deux cas, en présence d'un système majoritairement intercalé.

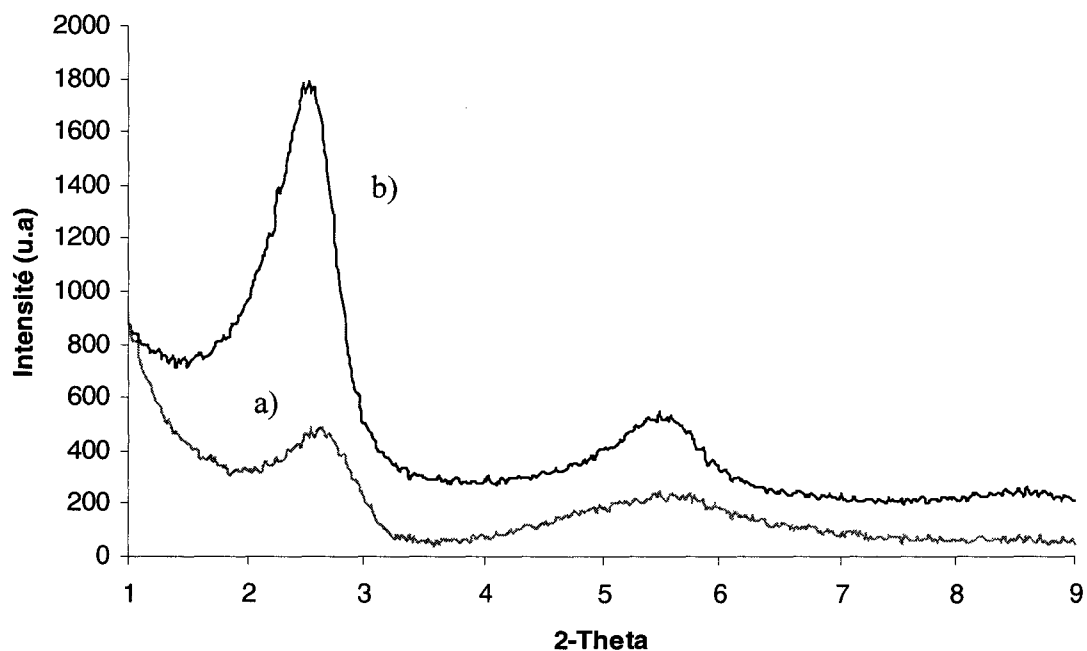


Figure 52. Courbes XRD des nanocomposites Epoxy_a (a) et Epoxy_b (b).

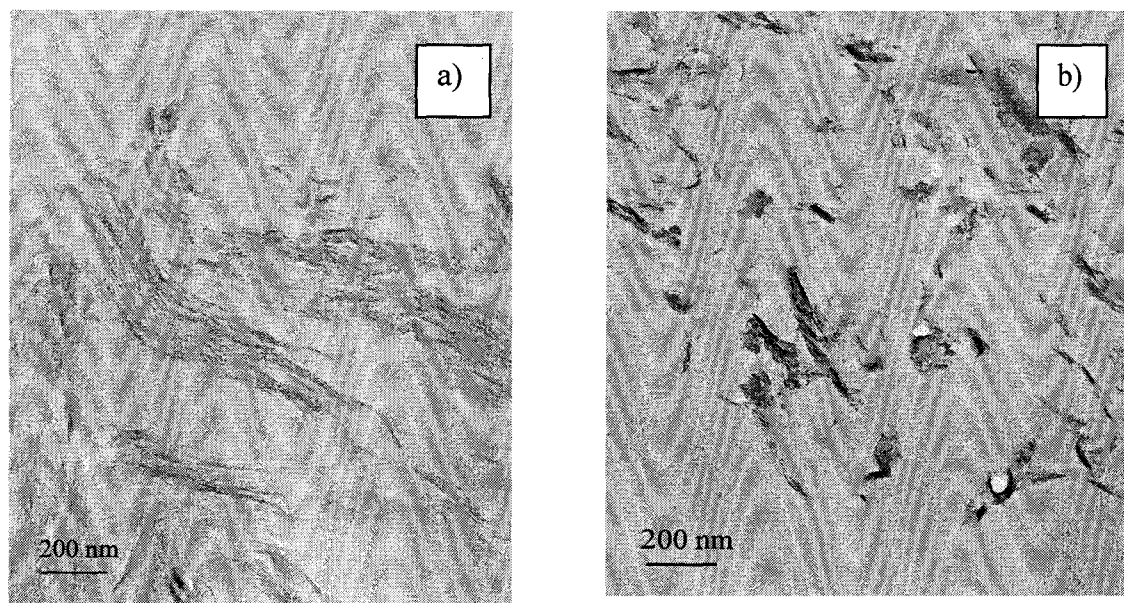


Figure 53. Images TEM des échantillons de Epoxy_a (a) et Epoxy_b (b), des agglomérats de feuillets d'argile sont toujours présents dans l'échantillon.

Les micrographies TEM apportent un complément d'information quant à la taille des tactoïdes de MMT-DMHDIM intercalée (Figure 53). Les tactoïdes sont de plus petites tailles dans le cas de la résine époxy_a (de l'ordre de la centaine de nanomètres), que dans le cas de l'Epoxy_b (de l'ordre du micromètre).

II.2 Caractérisation par microscopie à confocale

Les analyses d'images par microscopie à confocale ont été réalisées sur les quatre échantillons PA-6_a, PA-6_b, époxy_a et époxy_b (paragraphe I.3.1). Cette technique permet d'analyser les échantillons sur le jonc récupéré en sortie d'extrudeuse sans préparation préalable, contrairement aux techniques telles que le TEM ou l'AFM, où les échantillons nécessitent d'être ultramicrotomés. Les mesures de fluorescence et l'acquisition des images sont effectuées par excitation et détection d'un seul et même côté de l'échantillon. En plus du point de vue pratique, la méthode LSCM présente un autre avantage majeur ; elle rend possible une analyse tridimensionnelle de l'échantillon, chose impossible avec les autres méthodes.

Une comparaison des échantillons est rendue possible grâce à une représentation par projections orthogonales des images (100-200 images successives).

La partie centrale de la Figure est la projection selon l'axe optique de la confocale (z) et les deux autres parties, du haut et de droite sont des coupes selon les axes (x) et (y) (Figure 54).

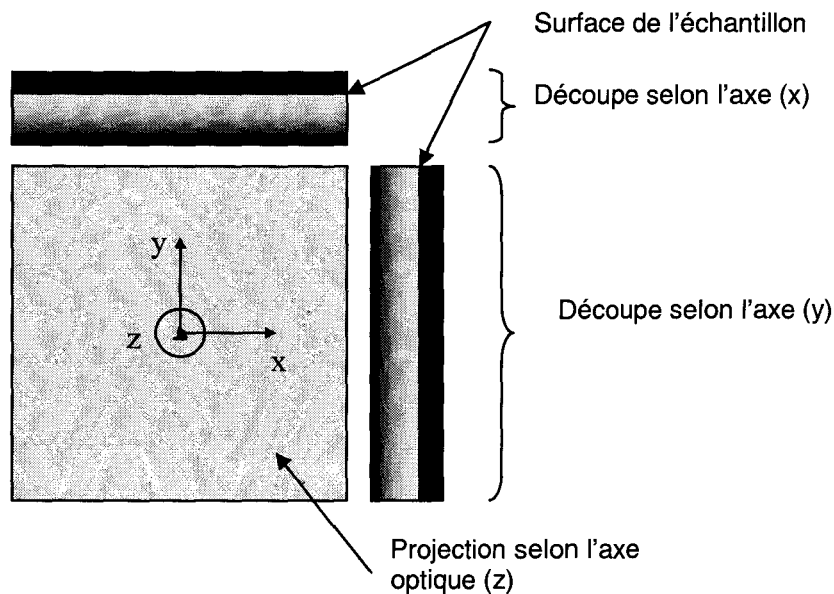


Figure 54. Schéma de la représentation par projections orthogonales de la somme des images successives d'un échantillon prises en microscopie confocale en déplaçant le plan focal.

Un exemple de 30 clichés successifs est donné en annexe 1, et correspond à l'analyse en profondeur du système PA-6_a, en déplaçant le plan focal de la surface de l'échantillon vers les couches internes de l'échantillon.

La caractérisation du PA-6_a et PA-6_b en utilisant la microscopie à confocale est montrée en Figure 55. Une inspection visuelle rapide des images confirme la qualité relative de la dispersion de la charge dans le PA-6_a. Des analyses plus quantitatives ont été réalisées sur ces images en utilisant la différence d'intensité entre les particules (parties sombres) et la matrice polymère (parties claires). L'intensité de fluorescence a été relevée selon 20 lignes horizontales faisant la largeur de l'image, chacune espacée de 20 micromètres comme montré en Figure 55 1a et 1b. L'intensité moyenne ($\bar{x}$) et le bruit relatif ($2\sigma/\bar{x}$) ont été calculés selon ces lignes, et moyennés. Plus le bruit relatif est faible plus l'échantillon est homogène. Dans notre cas le bruit relatif de l'échantillon de PA-6_b (0,471) est supérieur au bruit relatif de l'échantillon de PA-6_a (0,135), ce qui est révélateur de particules de taille plus importante dans l'échantillon PA-6_b.

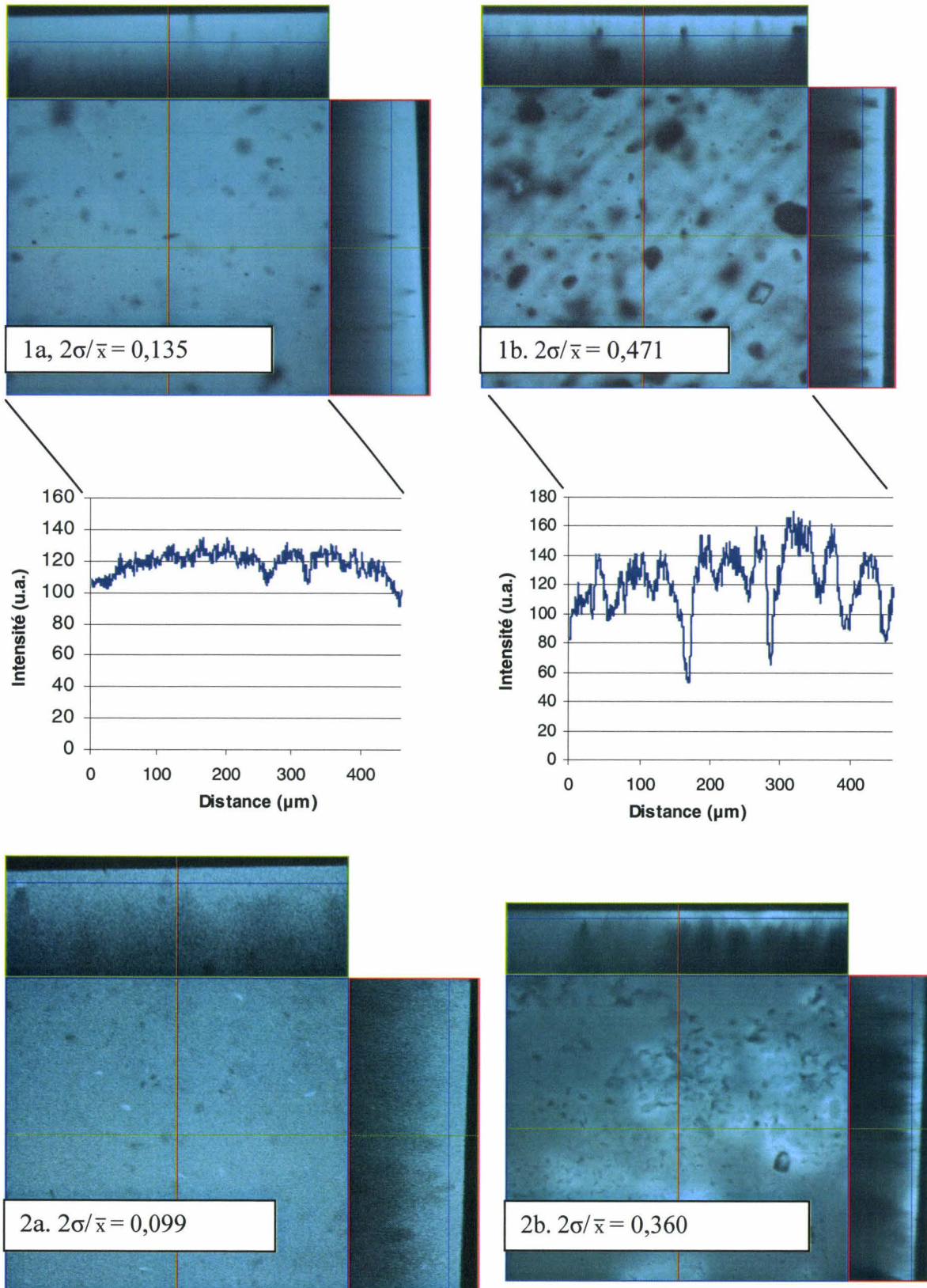


Figure 55. Vues par projections orthogonales (centre=vue selon z, images du haut et de droite = vues selon x et y) des images confocales consécutives des échantillons PA-6_a, PA-6_b, époxy_a et époxy_b, respectivement les images 1a, 1b et 2a, 2b.

Un spectromètre a été connecté au microscope à confocale et les spectres d'émission des systèmes PA-6_a et PA-6_b ont été mesurés (Figure 56). Le pic intense à 488 nm est la lumière du laser réfléchi par la surface de l'échantillon, et les larges pics présents au dessus de 500 nm sont dus à la fluorescence de l'échantillon induite par le laser. La quantification de l'intensité de fluorescence est rendue possible par l'intégration de ces différents pics.

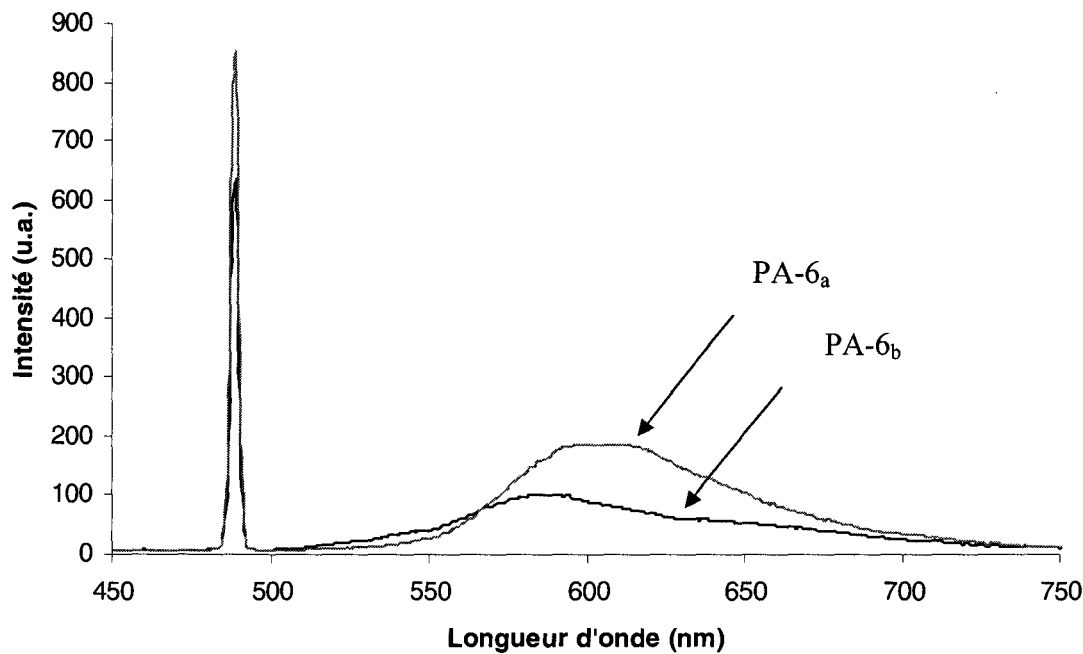


Figure 56. Spectres de fluorescence du PA-6_a et PA-6_b.

Il est important de noter que la rugosité de la surface de l'échantillon peut affecter l'absorption ou l'émission de la lumière. Une variation de la valeur d'intégration des pics n'est alors pas forcément indicatrice d'une variation de l'intensité de fluorescence de l'échantillon. Afin d'éliminer ce paramètre, la valeur retenue dans les deux cas ne sera pas l'intégrale des pics de fluorescence, mais le ratio entre la valeur d'intégration du pic de fluorescence (I_f) et celle du laser (I_l).

Les différentes valeurs sont regroupées dans le Tableau 11 :

	I_f	I_l	I_f / I_l
PA-6 _a	5865	800	7,3
PA-6 _b	3403	633	5,4

Tableau 11. Valeurs d'intégration des différents pics d'émission de lumière.

Le ratio de l'intégration des pics est respectivement, de 7,3 et 5,4 pour le PA-6_a et le PA-6_b. Il est donc évident, maintenant, que l'intensité de fluorescence est beaucoup plus importante dans le cas de l'échantillon PA-6_a, exfolié.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Maupin et al.¹³ où le pic caractéristique de l'exfoliation pour le PA-6 se situait entre 550 et 700 nm, et où l'intensité de fluorescence d'un système PA-6/NB-DMHDIM-MMT exfolié est nettement supérieure à celle d'un même système intercalé.

Dans le cas de la résine époxy, de même, l'analyse quantitative des images confocales montre bien l'apport bénéfique du mélange par ultrasons (Figure 55 2a et 2b). Dans ce cas, un phénomène d'auto-extinction a lieu dans la matrice polymère. Les particules apparaissent alors plus brillantes que la matrice. Comme la valeur retenue est le bruit relatif le long des lignes d'intensité, cette technique est utilisable de la même façon. L'examen visuel de l'image montre de plus gros agglomérats dans le cas de l'échantillon mélangé manuellement (époxy_b) que dans l'échantillon mélangé avec les ultrasons (époxy_a), et confirme les résultats obtenus par analyses d'images où le bruit relatif est plus important dans le cas de l'époxy_b ($2\sigma/\bar{x} = 0,360$) que dans le cas de l'époxy_a ($2\sigma/\bar{x} = 0,099$).

La fluorescence dans le cas des résine époxy est beaucoup moins importante car le fluorochrome réagit avec la matrice polymère. De ce fait, la fluorescence n'a pas pu être détectée par le spectromètre de la confocale, mais par un spectromètre de fluorescence de type Ocean optic de résolution plus élevée. La lumière d'excitation est une lumière noire de longueur d'onde 395 nm. Les résultats sont présentés en Figure 57.

Pour le moment, aucune donnée sur la fluorescence du colorant Bleu de Nile A dans des système de résine époxy n'a encore été publiée. Cependant, selon nos propres mesures, le comportement ne semble pas être très différent du PA-6. L'auto extinction, due à la trop forte concentration en colorant, domine jusqu'à ce que les feuillets d'argile soient physiquement séparées lors de l'intercalation des chaînes de polymère.

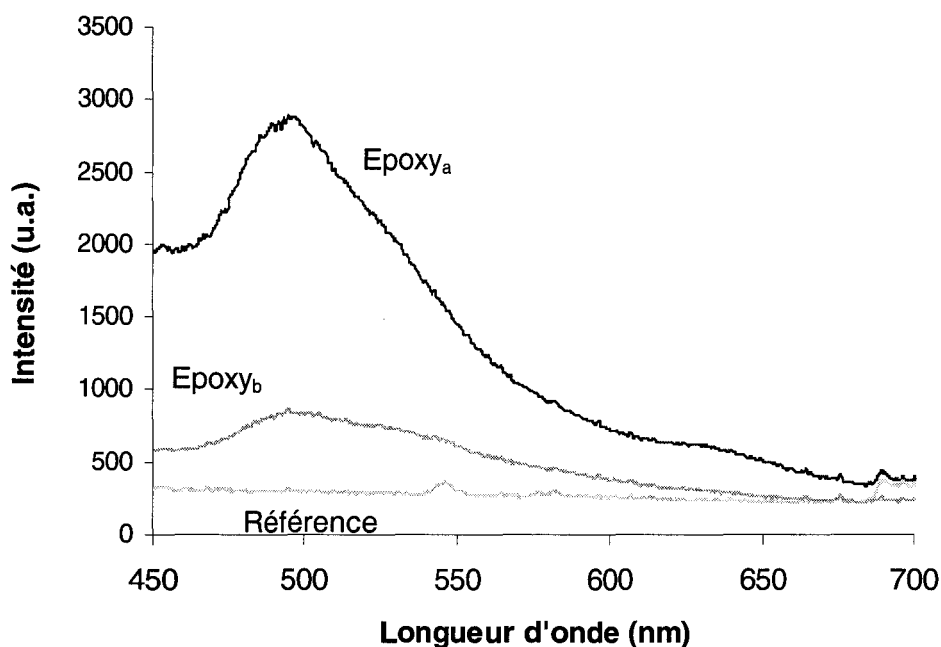


Figure 57. Spectres de fluorescence des deux échantillons époxy résine a et b.

II. 3 Discussion

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des différents nanocomposites par la méthode de microscopie confocale permettent de donner des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la dispersion des nanocharges à l'échelle du micromètre (tailles des tactoïdes, homogénéité). Cette méthode alliée à la spectrométrie de fluorescence permet de donner des renseignements sur la dispersion à l'échelle du nanomètre (intensité de fluorescence et allure du spectre). Les résultats obtenus par cette méthode sur les systèmes PA-6 et époxy concordent bien avec les résultats obtenus avec les méthodes traditionnelles (XRD et TEM). Or, cette nouvelle méthode ne nécessite pas de préparation préalable des échantillons, si ce n'est d'échanger un fluorochrome en même temps que le surfactant. Cet aspect est très important car les analyses TEM, elles, requièrent la découpe de sections très précises des échantillons par ultramicrotome ce qui est très long, laborieux et pas toujours aisé.

De plus, les analyses par microscopie à confocale permettent une analyse tridimensionnelle très rapide et quantitative d'un très grand volume d'échantillons, ce qui est

impossible en TEM. En effet, les analyses TEM doivent être alliées aux analyses XRD pour être validées.

Cette nouvelle méthode présente donc de très nombreux avantages par rapport aux méthodes conventionnelles car outre qu'elle permet d'analyser un large volume de matériau à différentes échelles, elle est très rapide d'utilisation. Celle-ci sera donc utilisée dans la suite de ce chapitre, lors de la synthèse des nouveaux surfactants plus stables à haute température, nécessaires pour répondre au cahier des charges du filage par voie fondue de fibres textiles. Cette technique permettra de vérifier rapidement la capacité de ces surfactants à former un nanocomposite.

III Application à des systèmes originaux polymère/argile

Nous avons développé et validé une nouvelle technique de caractérisation de la dispersion de feuillets d'argile à l'intérieur d'une matrice polymère. Nous allons maintenant appliquer cette méthode à l'évaluation d'un surfactant original pouvant supporter les hautes températures nécessaires à la formation de fibres nanocomposites par voie fondue.

III.1 Synthèse du surfactant et mise en œuvre des nanocomposites

L'emploi de liquides ioniques à température ambiante comme organomodifiants des argiles commence à émerger ; ceux-ci possèdent des caractéristiques de mise en œuvre supérieures à celles des surfactants conventionnels, ammonium quaternaire et sels de phosphonium.¹⁵

L'incorporation de polyhédral oligomérique silsesquioxanes (POSS) dans des polymères a aussi reçu une très forte attention depuis quelques années.^{16,17,18} Les nanocomposites polymère /POSS ont de nombreuses propriétés intéressantes, comparés aux autres composites et polymères purs. Contrairement aux composés à base de silice, chaque molécule de POSS contient un substituant organique sur sa surface extérieure ce qui les rend compatibles avec les polymères. Ces composés organiques peuvent être modifiés afin de les rendre réactifs ou non. Contrairement aux composés organiques traditionnels, les POSS ne dégagent aucune molécule organique volatile et sont donc sans odeur et sans danger pour l'environnement. De plus, les nanocomposites polymère/POSS ont une excellente stabilité thermique, de bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la flamme. Enfin, les POSS ont été incorporés avec succès dans des thermoplastiques et quelques thermodurcissables sans changer de manière importante leur procédé de mise en œuvre.

Jusqu'à maintenant, la majorité des recherches se sont portées sur des applications de nano-renforcement par incorporation des POSS dans la matrice polymère par copolymérisation, greffage ou mélange par voie fondue.¹⁹ Cependant, leur large surface, leur haute stabilité thermique, leur grande taille et leur pression de vapeur négligeable devraient leur permettre d'accroître l'espace entre deux feuillets d'argile et d'obtenir une complète exfoliation de l'argile lors de leur mélange dans une large variété de polymères en incluant ceux qui nécessitent de hautes températures de mise en œuvre comme le polyamide-6 (PA-6) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Pour rendre compatibles les

POSS et une argile hydrophile comme la montmorillonite, on peut faire réagir une molécule de POSS avec un imidazole ou une amine tertiaire. Dans cette partie, nous aborderons la synthèse de montmorillonite modifiée 1,2 diméthyle 3 (benzyl éthyle iso butyle polyhédral oligomérique silesquioxane) imidazolium chloride (DMIPOSS), et la mise en œuvre d'un nanocomposite incluant la montmorillonite échangée avec du DMIPOSS (DMIPOSS-MMT).

Le DMIPOSS-Cl (Figure 58) est préparé en faisant réagir 10g de Chlorobenzyléthylisobutyl-POSS avec du 1,2-diméthylimidazole (Aldrich), 30% en excès dans du THF (25 mL). Après dissolution, la solution est chauffée à reflux pendant 3 jours. Le produit de réaction est ensuite refroidi et dissous dans de l'acétate d'éthyle à chaud et précipité par addition d'acétonitrile. Le solide est enfin filtré et rincé avec un excès d'acétonitrile et laissé à sécher sous vide pendant 12h.²⁰

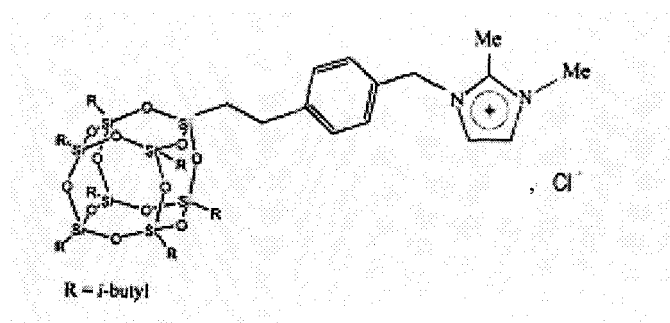


Figure 58. Formule chimique du DMIPOSS.

Les échantillons de DMIPOSS-Cl synthétisés ont été analysés et caractérisés par analyses élémentaires et RMN du proton, les résultats sont présentés en annexe 3.

L'argile organomodifiée a été préparée par réaction d'échange de cations. Les ratios appropriés DMIPOSS/NB sont dissous dans une solution eau-éthanol (25:75) et 3 g de NaMMT y sont ajoutés. Après 2 jours d'agitation mécanique, la solution est filtrée et l'argile modifiée est alors lavée par extraction au soxhlet puis séchée sous vide.

Les différents nanocomposites ont été préparés en utilisant la mini extrudeuse bivis DACA. La proportion en MMT est constante (5%) mais la proportion en surfactant (DMIPOSS) a été variée de 0 à 95%. Quatre échantillons ont été plus particulièrement étudiés :

- PA-6 + 5% (10%NB / MMT)
- PA-6 + 5% (5%NB + 20%DMIPOSS / MMT)
- PA-6 + 5% (5%NB + 40%DMIPOSS / MMT)
- PA-6 + 5% (5%NB + 95%DMIPOSS / MMT)

III.2 Caractérisation de la montmorillonite organo-modifiée

Comme nous avons pu le voir la stabilité thermique des argiles organomodifiées est limitée par la stabilité thermique des surfactants utilisés. Une analyse ATG a été réalisée pour comparer la stabilité thermique de la DMIPOSS-MMT à une montmorillonite organomodifiée de type Cloisite 30B, et à une montmorillonite échangée avec un imidazolium diméthyl hexadécyle chloride (DMHDIM-MMT) (Figure 59). Les composés POSS sont connus pour leur haute stabilité thermique, par conséquent, il n'est pas surprenant que l'argile modifiée DMIPOSS-MMT ait une stabilité thermique supérieure (température où la vitesse de dégradation est maximale $T_{vmd} = 500^{\circ}\text{C}$) à l'argile utilisant des surfactants conventionnels ($T_{vmd} = 290^{\circ}\text{C}$) ou les sels d'imidazolium à simple chaîne alkyle ($T_{vmd} = 400^{\circ}\text{C}$).

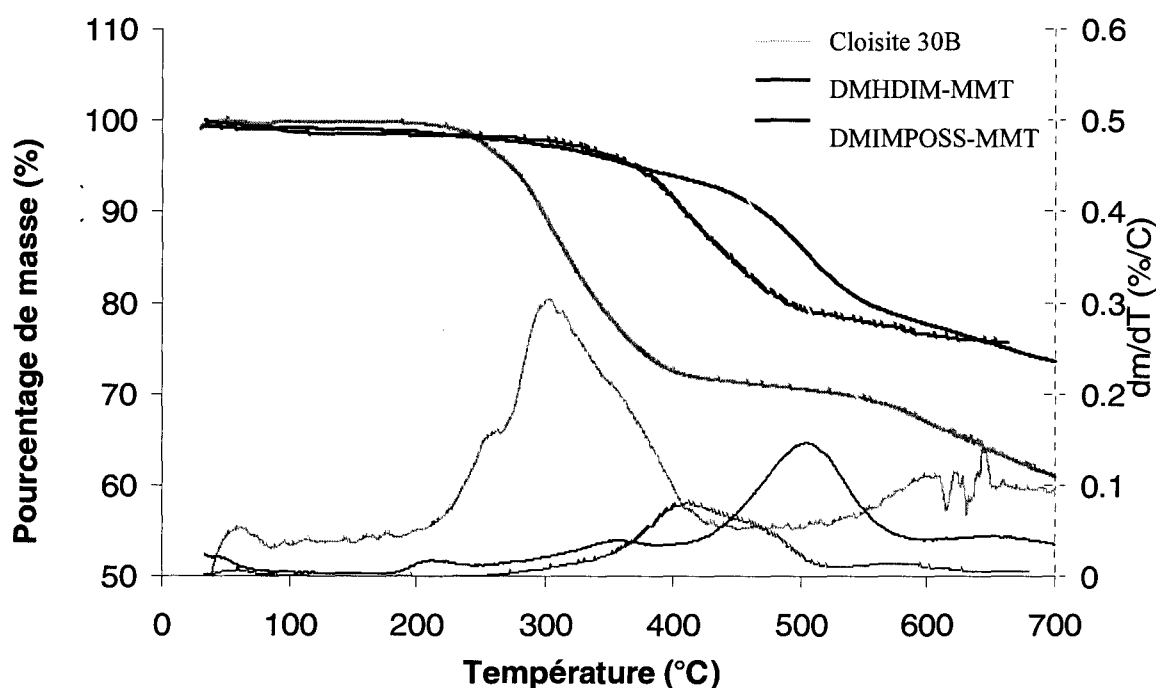


Figure 59. Courbes ATG des argiles organomodifiées et leurs courbes dérivées associées.

Quand on prépare un nanocomposite polymère/argile, il est important de choisir un surfactant organique qui a le potentiel d'accroître suffisamment l'espace inter-galeries afin

de minimiser le nombre d'interactions potentielles entre ces galeries et de maximiser le nombre potentiel de sites de remplacement sur les surfaces inter-galeries.²¹

L'espace entre les feuillets d'argiles mesuré par diffraction de rayons X est présentée en Figure 60. L'utilisation de DMIPOSS-Cl comme organomodifiant augmente l'espace inter-galeries de manière encore plus importante (3,60 nm) que ce que peuvent faire les sels d'imidazolium classiques, diméthyl hexadécyle (DMHDIM, $d_{001}=1,84$ nm) et diméthyl butyle (DMBIM, $d_{001}=1,38$ nm), ou même un ammonium quaternaire (type Cloisite, $d_{001}=2,49$ nm). Le pic d_{001} s'est déplacé de manière plus importante vers la région des petits angles dans le cas de l'argile modifiée DMIPOSS. La nette augmentation de l'espace inter-galeries suggère un réarrangement en deux couches. De plus, le pic à $2\theta = 8,3^\circ$ est caractéristique de l'organisation cristalline des POSS^{22,23,24}. Cela suggère donc une réorganisation de la fonction POSS à l'intérieur des galeries et la présence de très fortes interactions POSS-POSS.

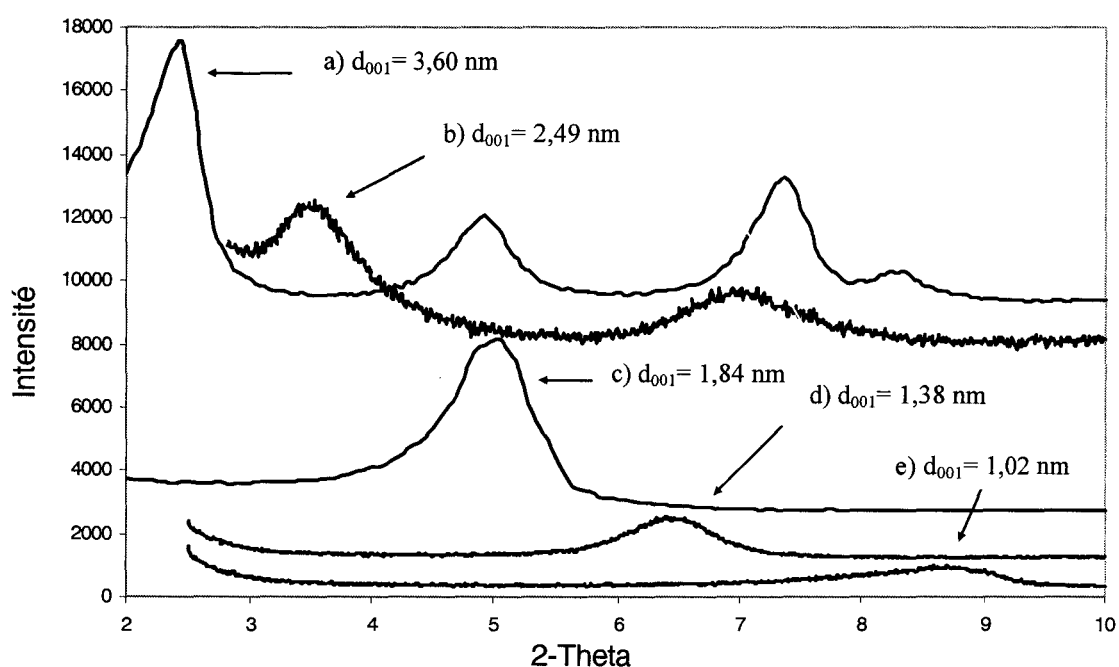
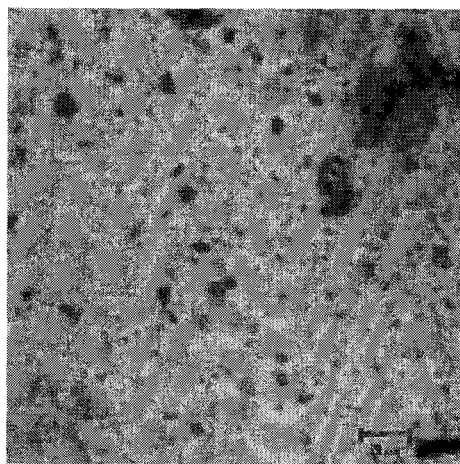


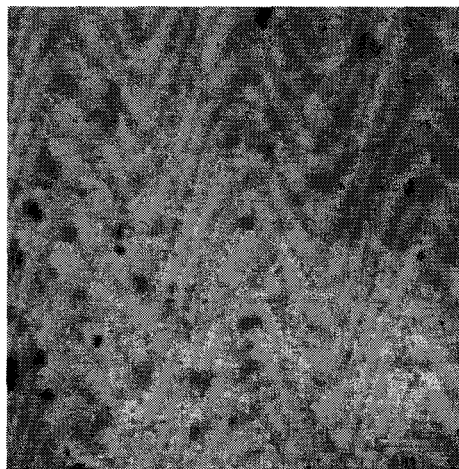
Figure 60. Courbes XRD de différentes MMT organomodifiées, a) DMIPOSS-MMT, type b) type Cloisite, c) DMHDI-MMT, d) DMBI-MMT, et e) Na-MMT.

III.3 Caractérisation des différents nanocomposites par microscopie à confocale

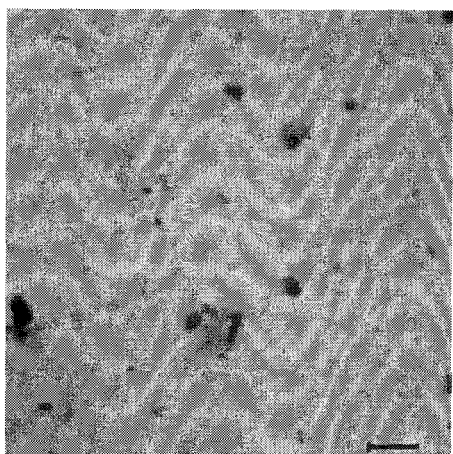
Afin de faire une sélection des différents échantillons et de ne pas avoir à faire une complète caractérisation de ceux-ci par XRD et TEM, la méthode de microscopie à confocale a été utilisée. Les images LSCM de chacun des nanocomposites PA-6/NB-DMIPPOSS-MMT sont montrées en Figure 61. Sur chacune de ces images une analyse d'intensité de fluorescence comme expliquée dans le paragraphe a été réalisée. Un exemple est donné en Figure 62.



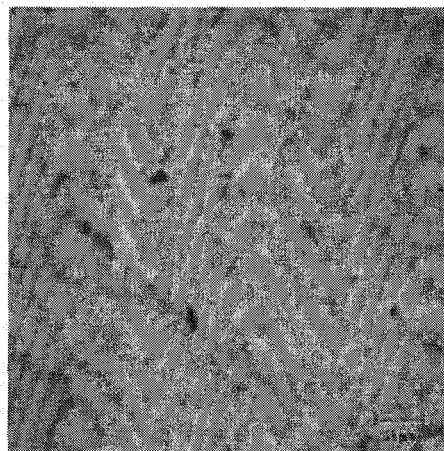
(a) PA-6 + 5%(10%NB)-MMT



(b) PA-6 + 5%(5%NB+20%DMIPPOSS)-MMT



(c) PA-6 + 5%(5%NB+40%DMIPPOSS)-MMT



(d) PA-6 + 5%(5%NB+95%DMIPPOSS)-MMT

Figure 61. Images LSCM des nanocomposites PA-6 utilisant l'argile échangée NB. Respectivement, a, b, c, et d sont les images du PA-6 + 5%(10%NB)-MMT, PA-6 + 5%(5%NB + 20%DMIPPOSS)-MMT, PA-6 + 5%(5%NB + 40%DMIPPOSS)-MMT, et PA-6 + 5%(5%NB + 95%DMIPPOSS)-MMT.

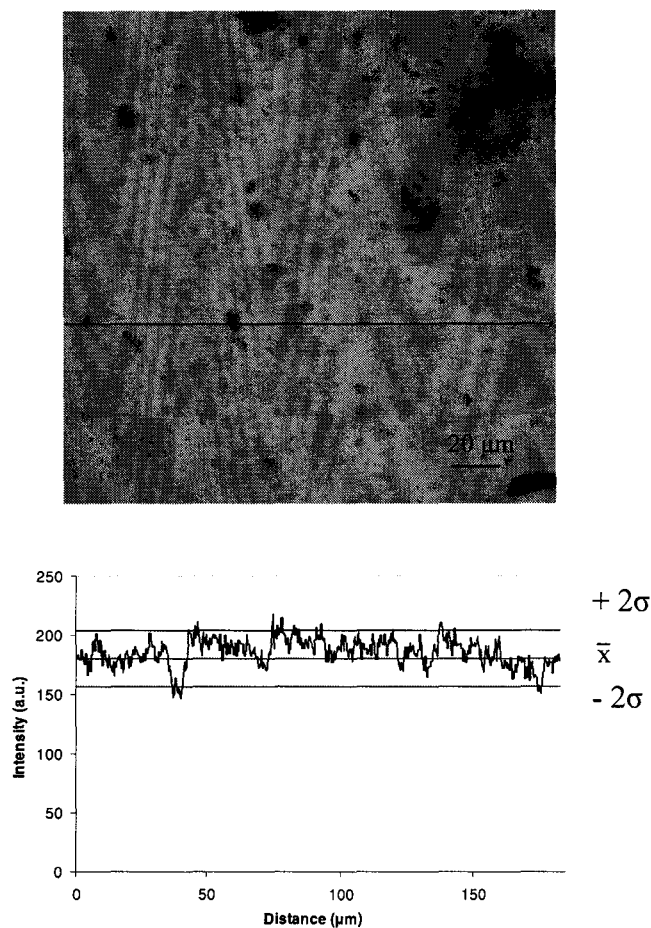


Figure 62. Exemple de mesure de l'intensité sur l'échantillon PA-6 + 5%(10%NB)-MMT.

Pour chacun des échantillons les mesures de l'intensité moyenne de fluorescence ($\bar{x}$) et de l'écart-type (σ) ont été effectuées sur 20 différentes lignes horizontales prises à travers les images (projections deux dimensions de l'échantillon). Les résultats pour les quatre échantillons sont donnés ci-dessous :

- PA-6 + 5% (5%NB+95%DMIPPOSS / MMT) : $2\sigma/\bar{x} = 0,103$
- PA-6 + 5% (5%NB+40%DMIPPOSS / MMT) : $2\sigma/\bar{x} = 0,127$
- PA-6 + 5% (5%NB+20%DMIPPOSS / MMT) : $2\sigma/\bar{x} = 0,134$
- PA-6 + 5% (10%NB / MMT) : $2\sigma/\bar{x} = 0,174$

Comme nous l'avons mentionné au II.3 de ce chapitre, plus le bruit relatif ($2\sigma/\bar{x}$) est faible, plus l'échantillon est homogène, à contrario l'augmentation du bruit est révélatrice de particules de tailles plus importantes.

Dans l'expérience présente, on peut visuellement remarquer que la présence de DMIPOSS aide à distribuer et à diminuer la taille des tactoïdes, par comparaison avec le nanocomposite formé par la simple argile non organomodifiée. L'analyse d'images confirme cette observation puisque le bruit relatif diminue avec l'ajout de DMIPOSS. Celle-ci montre même qu'un abaissement en concentration en DMIPOSS fait augmenter le nombre et la taille des tactoïdes puisque le bruit relatif augmente.

Cette expérience nous permet donc de conclure que le mélange PA-6 + 5%(5%NB+95%DMIPOSS)-MMT présente le meilleur potentiel pour l'élaboration d'un nanocomposite. Notre intérêt s'est alors porté sur cet unique nanocomposite pour une analyse fine à l'échelle du nanomètre.

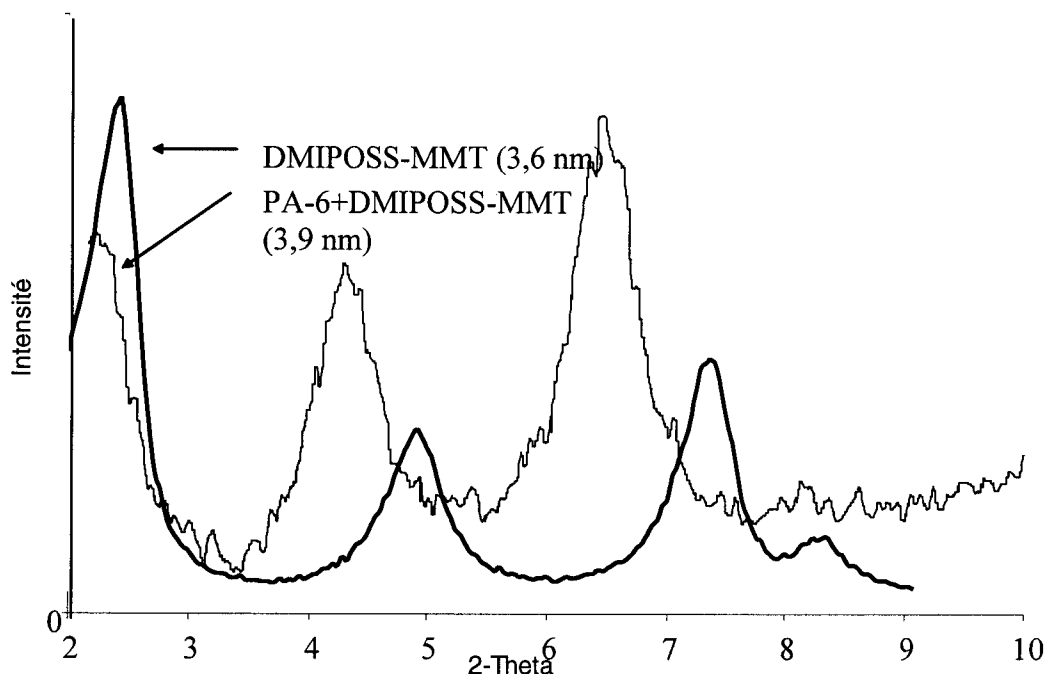


Figure 63. Courbes XRD de la DMIPOSS-MMT et du nanocomposite formé PA-6/DMIPOSS-MMT.

La morphologie des nanocomposites et l'état de dispersion des particules ont été étudiés par XRD et TEM. Comme montré sur la Figure 63, le pic d_{001} de la DMIPOSS-MMT

se décale vers les plus petits angles une fois incorporée dans le polymère, indiquant ainsi une expansion des galeries et une structure intercalée. Les images TEM du PA-6 nanocomposite sont présentées en Figure 64a et 64b. Bien qu'une exfoliation partielle ait pu être obtenue, des tactoïdes sont toujours présents (10-15 feuillets).

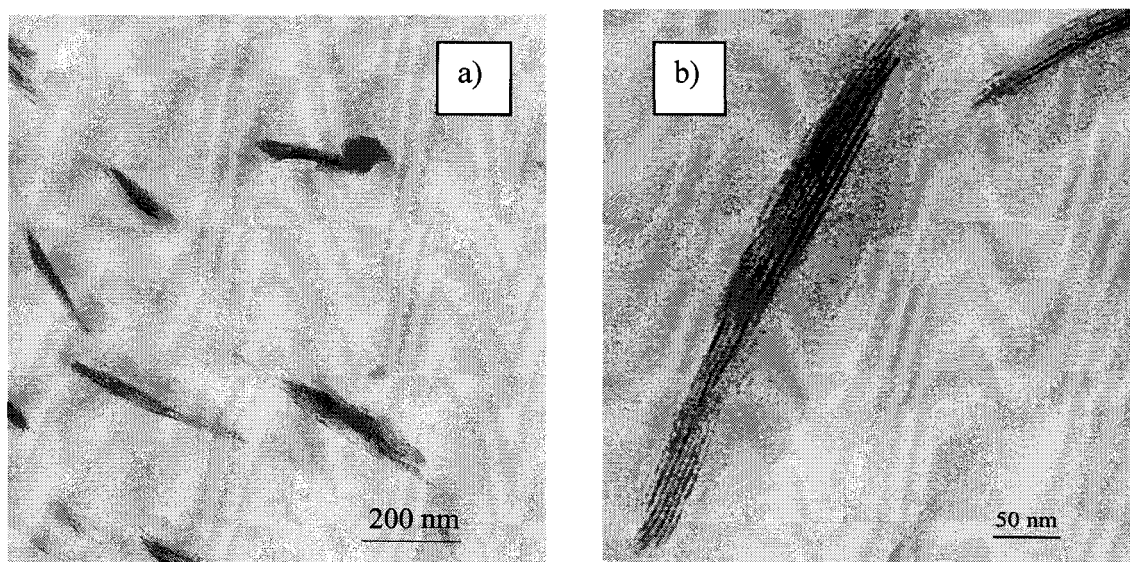


Figure 64. Images TEM du PA-6/DMIPPOSS-MMT à faible a) et fort b) grossissements.

III.4 Discussion

Après avoir développé et validé une nouvelle méthode de caractérisation des nanocomposites par microscopie confocale, celle-ci a été appliquée avec succès pour caractériser une MMT organomodifiée par des surfactants originaux.

Ces surfactants résultent de l'association de POSS et d'imidazolium. Ils ont été synthétisés pour être thermiquement plus stables que les surfactants utilisés actuellement (Cloisite, imidazolium). La proportion de DMIPPOSS à échanger dans la MMT n'étant pas connue, l'argile a été échangée suivant différents ratios en surfactant. Après mélange des différentes argiles organomodifiées dans un PA-6, les différents nanocomposites formés ont été caractérisés par imagerie confocale. Le nanocomposite montrant la meilleure dispersion (PA-6 + 5%(5%NB+95%DMIPPOSS)-MMT) a alors été sélectionné pour des caractérisations fines. Comme on a pu le voir dans les images confocales, cet échantillon apparaît mélangé de manière homogène et peu ou pas d'agglomérats apparaissent dans l'image. Cependant,

les spectres XRD et les images TEM révèlent la présence de petits tactoïdes d'argile d'une dizaine de feuillets.

Cela nous permet donc de confirmer les limites de notre nouvelle méthode de caractérisation qui ne permet pas d'analyser les nanocomposites à l'échelle du nanomètre de manière directe, mais permet de donner une réponse rapide quant à la morphologie d'un mélange à l'échelle du micromètre.

Cette méthode étant très efficace et rapide pour l'analyse d'un nanocomposite polymère/argile à l'échelle du micromètre, celle-ci serait très intéressante à adapter au nanocomposite polymère/NTC pour les analyses préliminaires de dispersion.

IV/ Analyse de la morphologie d'un nanocomposite polymère/MWNT par microscopie confocale.

IV.1 Préparation des échantillons de référence

La technique d'échange de cations utilisée pour la préparation des échantillons polymère/argile/NB, ne peut s'appliquer pour développer une nouvelle méthode de caractérisation de la nanodispersion des nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT). Une autre méthode a été utilisée. Dans ce deuxième cas, les MWNT n'ont pas été modifiés, le colorant fluorescent a directement été incorporé dans la matrice polymère pendant le mélange des MWNT.

Les MWNT utilisés dans cette partie sont des MWNT multifeuillets commercialisés par Seldon Lab (USA). Ces MWNT ont un diamètre moyen de 20 nm et une longueur moyenne entre 1 et 2 μm . Ils ont la particularité de s'agglomérer entre eux et de former des amas tubulaires de 50 μm de long. Pour des facilités de mise en oeuvre, les tests de dispersion ont été effectués avec une matrice polystyrène, PS 663 commercialisée par Dow chemicals, de MFI égal à 1 g/10min. Le colorant fluorescent utilisé est le bleu de Nile A (NB).

Deux échantillons tests ont été réalisés afin de pouvoir mettre en évidence une possible amélioration de dispersion.

Les deux échantillons tests ont été extrudés dans la mini extrudeuse DACA Instruments présenté au Chapitre 2 III.1. 0,5% de NTC et 1 mg de colorant fluorescent Nile Blue A ont été mélangés à 4g d'une matrice polystyrène. La température d'extrusion et la vitesse des vis ont été respectivement fixées à 195°C et 250 t/min ; seul le temps d'extrusion a été modifié. Un premier échantillon a été prélevé après seulement 1 min d'extrusion et un autre après 10 min d'extrusion.

La composition et les conditions de mise en oeuvre ont donc été fixées comme suit :

- PS + 0.5% MWNT (NB), 1 min,
- PS + 0.5% MWNT (NB), 10 min

IV.2 Caractérisation des échantillons nanocomposites polymère/MWNT par microscopie confocale

Afin d'évaluer le taux de dispersion à l'échelle du micromètre, les échantillons de PS/MWNT ont été analysés en utilisant le microscope LSCM en fluorescence, comme indiqué au paragraphe I.3.3 de ce chapitre.

Chacune des images est munie d'une courbe correspondant à l'intensité de fluorescence en fonction de la distance, prise selon une ligne centrale à l'intérieur de l'image. Comme dans le cas des nanocomposites polymère/argile, ces graphes donnent une indication quantitative des variations de l'intensité de fluorescence dans l'image. L'intensité moyenne ($\bar{x}$) ainsi que l'incertitude relative ($2\sigma/\bar{x}$) ont été calculées selon cette ligne ; plus cette valeur est faible, plus l'échantillon est homogène. Les images sont codées en intensité par de fausses couleurs : la couleur verte est une forte intensité de fluorescence et le bleu une faible intensité de fluorescence. Les régions de faible intensité sont attribuées aux MWNT ; en effet, ceux-ci affectent la fluorescence du colorant par un mécanisme d'autoextinction à leur voisinage.

Les Figures 65 et 66 sont respectivement celles du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 1 min ($\bar{x} = 89,93 \pm 38,24$), et du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 10 min ($\bar{x} = 86,68 \pm 18,41$).

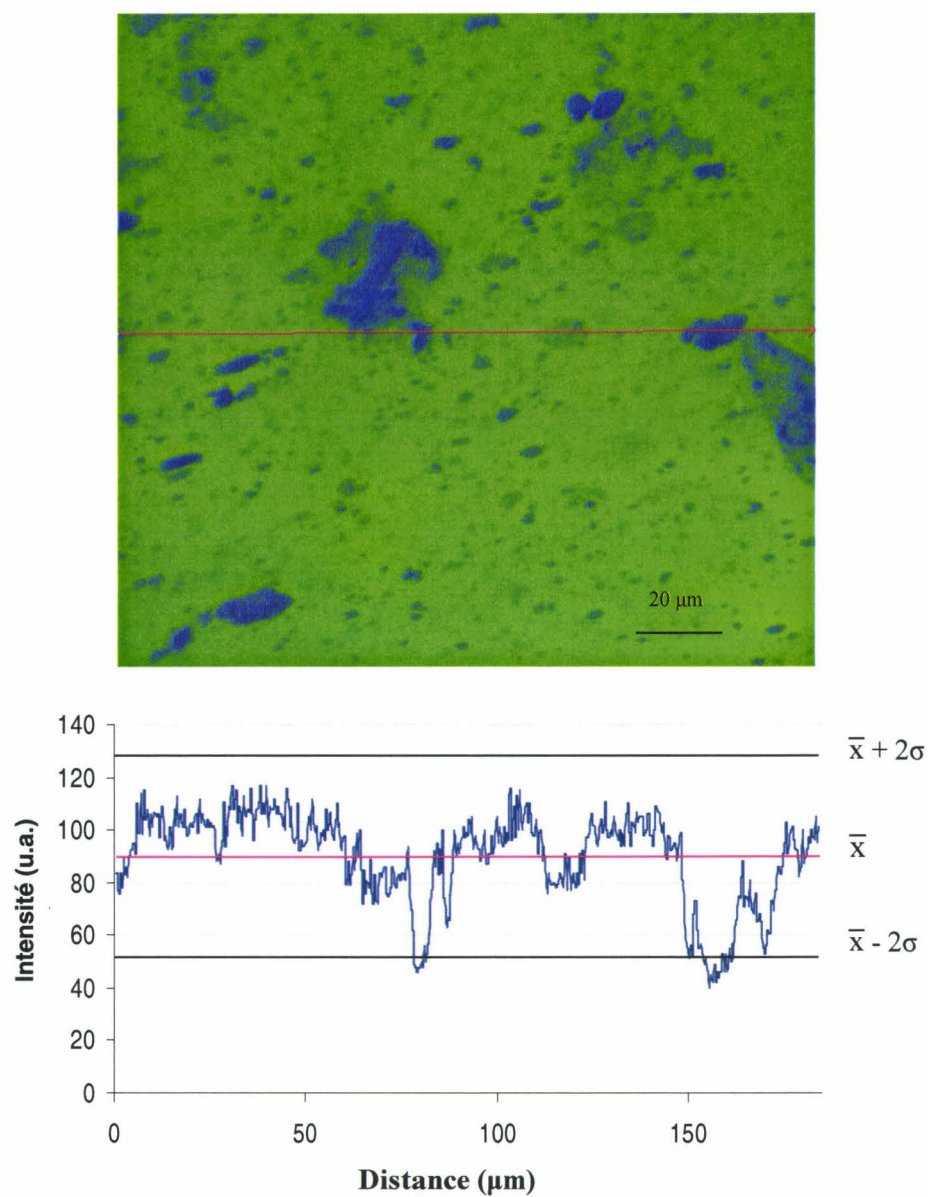


Figure 65. Image confocale du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 1 min et de son graphe d'intensité associé ($\bar{x} = 89,93 \pm 38,24$)

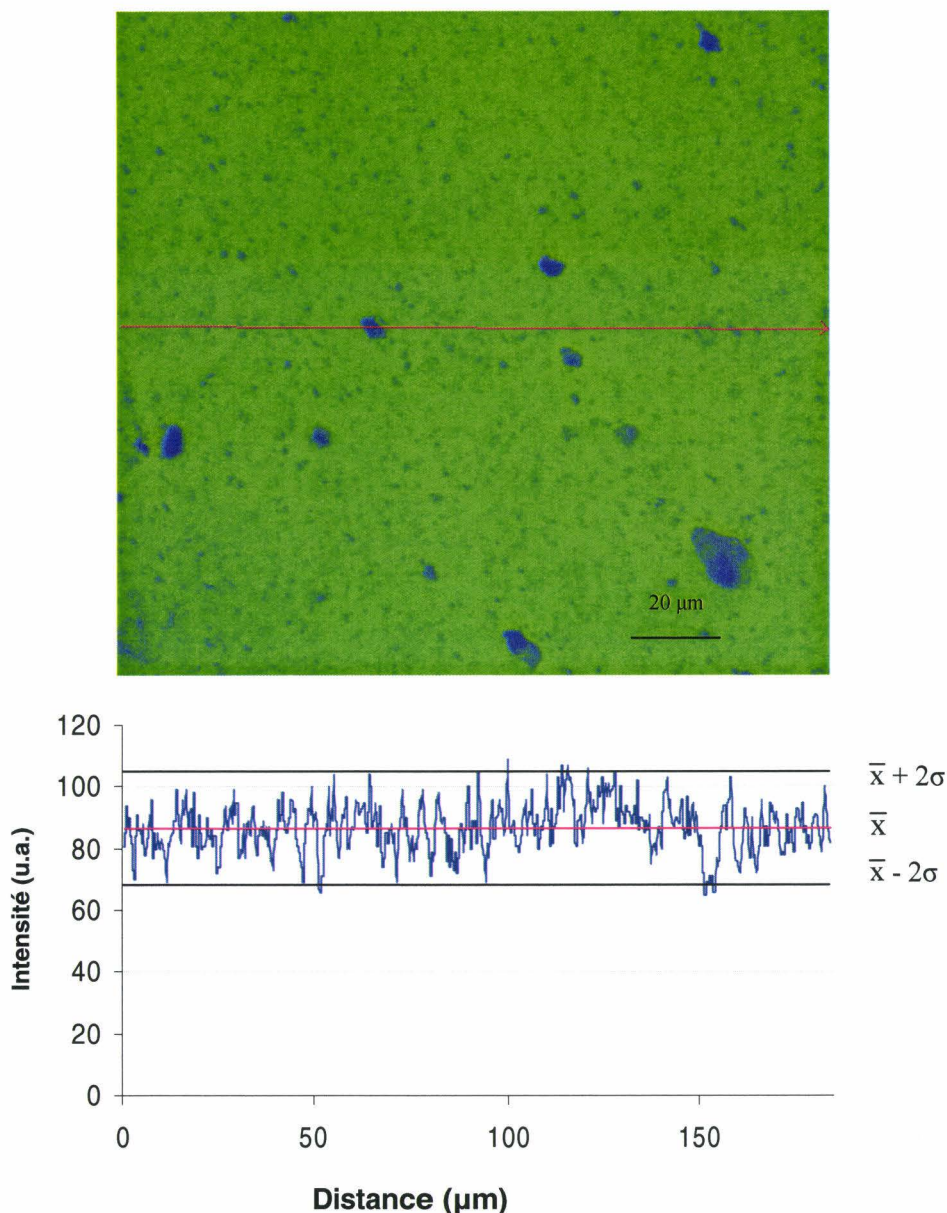


Figure 66. Image confocale du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 10 min et de son graphe d'intensité associé ($\bar{x} = 86,68 \pm 18,41$).

L'analyse d'image de l'échantillon Figure 64 révèle la faible dispersion des MWNT dans la matrice polymère (domaines de faible intensité de fluorescence de 5 μm à 100 μm et une incertitude relative $(2\sigma/\bar{x}) = 38,24$). L'échantillon Figure 65 révèle une meilleure dispersion des MWNT ainsi que de plus petits agrégats (domaine de 1 à 10 μm et incertitude relative $(2\sigma/\bar{x}) = 18,41$). Un temps de séjour trop court (1 min) ne permet donc pas d'obtenir une dispersion homogène des MWNT dans le polymère, mais un temps relativement long (10 min) donne une dispersion acceptable. Puisque les deux images LSCM sont un composite de 150 images prises tous les 10 μm suivant l'axe z, ces données fournissent des réponses quantitatives d'un volume important de l'échantillon.

Cette méthode permet donc de donner une réponse rapide quant à la dispersion des MWNT dans une matrice polymère à une échelle microscopique. Elle a d'ailleurs mis en évidence de manière très nette la propension qu'ont les MWNT à s'agglomérer entre eux.

Cependant, on peut facilement s'apercevoir que, comme dans le cas des nanocomposites polymère/argile, la résolution ne permet pas une analyse de la dispersion des nanotubes de carbone à l'échelle du nanomètre. Une analyse TEM serait nécessaire pour obtenir une analyse fine à l'échelle du nanomètre.

Conclusion

Les techniques classiques de caractérisation des matériaux nanocomposites (TEM, XRD...) sont efficaces à l'échelle du laboratoire, mais d'utilisation peu envisageable en industrie. En effet, il faut cumuler plusieurs de ces techniques pour qu'elles soient efficaces, ce qui est souvent long, laborieux et coûteux.

L'apparition de l'utilisation des traceurs fluorescents pour suivre et étudier la mise en œuvre d'un polymère a été une avancée très intéressante, et permet maintenant de caractériser l'intercalation et l'exfoliation dans la mise en œuvre par voie fondue des nanocomposites polymère/argile. Nous avons donc développé une méthode originale de caractérisation des nanocomposites basée, sur le couple fluorochrome/microscopie confocale. Un laser induit la fluorescence du traceur optique (Bleu de Nile A) dans le nanocomposite polymère/argile. L'auto extinction du colorant fluorescent due à une trop forte concentration domine jusqu'à ce que les feuillets d'argile soient physiquement séparés par l'intercalation des chaînes de polymère. Une plus importante séparation des feuillets d'argile conduit alors à une structure exfoliée et à une très forte augmentation de l'intensité de fluorescence. La fluorescence est observée par microscopie confocale. La microscopie confocale utilise de fines ouvertures (iris) pour limiter le plan focal à un volume confiné d'approximativement 1 micromètre. Des échantillons relativement épais ont donc été observés par acquisition d'une série de sections le long de l'axe optique du microscope. Ces images successives ont été combinées afin de construire une image tri-dimensionnelle. Des données quantitatives de dispersion basées sur l'homogénéité et l'intensité de la fluorescence dans les images ont alors été obtenues.

Cette nouvelle méthode a été validée par la caractérisation complète des échantillons nanocomposites de référence et appliquée de manière efficace et rapide lors de la synthèse de nanocomposites polymère/argile contenant un nouveau surfactant. Ce nouveau surfactant a été synthétisé pour être thermiquement plus stable que ceux échangés dans les argiles commerciales. Ce surfactant résulte du greffage d'un imidazolium et d'une molécule POSS, et est déjà connu pour former des nanocomposites stables thermiquement. Ce nouveau surfactant a été incorporé dans l'argile par échange de cations en même temps que le traceur fluorescent et a été mélangé dans du PA-6. Le mélange a démontré un grand potentiel à former un nanocomposite thermiquement stable.

La dernière partie de ce chapitre a permis d'élargir cette méthode à l'étude de nanocomposites polymère/NTC. Dans ce cas, le NB n'est plus intégré à la nanoparticule, mais à la matrice polymère. Cette méthode a mis en évidence de manière très rapide la propension des NTC à s'agglomérer entre eux et sera donc appliquée dans le chapitre

suivant, lorsqu'on essaiera d'améliorer et de faciliter la dispersion des NTC dans une matrice polymère.

Cette méthode ne donne pas de réponse quant à la dispersion des argiles ou des MWNT à l'échelle du nanomètre et une analyse TEM reste nécessaire dans le cas d'échantillons apparaissant bien dispersés à l'échelle du micromètre. Cependant, elle est représentative d'un large volume de matériau et présente l'avantage d'être très rapide, efficace et fiable.

Bibliographie

- ¹ M. Minsky, "microscopy apparatus", US Patent 3013467, **1957**.
- ² M. Minsky, *Scanning*, 10, **1988**, 128-138.
- ³ J.R. Lakowick, "Introduction to fluorescence" in *Principle of fluorescence*, Plenum Press New York, **1983**, Chap3, 3-15
- ⁴ J.R. Lakowick, "Introduction to fluorescence" in *Principle of fluorescence*, Plenum Press New York, **1983**, Chap10, 303-339
- ⁵ L-P Sung, J. Jasmin, X. Gu, T. Nguyen, J.W. Martin, *JCT Research*, **2004**, 1, (4), 267-276.
- ⁶ C.C. White, K.B.Migler, W.L.Wu, *Polymer Engineering and Science*, **2001**, 41, 9, 1497-1505.
- ⁷ A.Bur, S.Roth, *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44, 4, 805-813.
- ⁸ A.Bur, S.Roth, *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44,5, 898-908.
- ⁹ P.Cassagneau, F.Melis, V.Bounor-Legare, *Polymer Engineering and Science*, **2003**, 43, 4, 923-932.
- ¹⁰ A.J. Bur, M.G. Vangel, S.Roth, *Applied Spectroscopy*, **2002**, 56, 2, 174-181.
- ¹¹ K.Migler, A.Bur, *Polymer Engineering and Science*, **1998**, 38,1, 213-219.
- ¹² S.Mani, M.F. Malone, H.H.Winter, J.L.Halary, L.Monnerie, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5451-5458.
- ¹³ P.H. Maupin, J.W. Gilman, R.H. Harris Jr., S. Bellayer, A.J. Bur, S.C. Roth, M. Murariu, A.B. Morgan, J.D. Harris, *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, 25, 788-792.
- ¹⁴ T. Endo, T. Sato, M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solid*, **1986**, 47, 799.
- ¹⁵ W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, Jr., T. E. Sutto, J. H. Callahan, P. C. Trulove, H. C. De Long, and D. M. Fox, *Thermochim. Acta*, 2004, 409, 3.
- ¹⁶ G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. U. Pittman Jr., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2001**, 11, 123.
- ¹⁷ R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, and H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 675.
- ¹⁸ G. Cardoen and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, 2004, 37, 5123.
- ¹⁹ G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. U. Pittman Jr., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2001**, 11, 123.
- ²⁰ D. Fox, S. Bellayer, M. Murariu, J. Gilman, P. Maupin, H. Delong, P. Trulove, "Application of trialkylimidazolium liquids and salts to the preparation of polymer-layered silicate nanocomposites and polymer-carbon nanotube nanocomposite", "Ionic liquids in polymer systems", Edité par C. Brazel et R. Rogers, Publié par "American Chemical Society, Washington, DC, **2005**.
- ²¹ R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8000.

²² J. B. Carroll, A. J. Waddon, H. Nakade, and V. M. Rotello, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6289.

²³ L. Zheng, A. J. Waddon, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **2002**, 35, 2375.

²⁴ A. J. Waddon and E. B. Coughlin, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4555.

Chapitre IV

Fonctionnalisation et Dispersion de Nanotubes de Carbone dans une Matrice Polymère

Fonctionnalisation et Dispersion de Nanotubes de Carbone dans une Matrice Polymère

Le chapitre 3 a montré le potentiel de la méthode de microscopie confocale à fluorescence pour la caractérisation de la morphologie de dispersion des nanocomposites polymère/argile et polymère/nanotubes de carbone (NTC). Ce chapitre a en particulier mis en évidence la propension des NTC à s'agglomérer entre eux.¹ Or, l'utilisation de ces NTC de façon efficace dans les nanocomposites dépend de leur homogénéité de dispersion à travers la matrice polymère.² Les problèmes de dispersion sont notamment la cause de la diminution des propriétés mécaniques des fibres étudiées dans le chapitre 2. En effet, de larges interactions interfaciales sont requises pour atteindre un haut transfert de charge entre la surface des NTC et la matrice polymère et ainsi améliorer les propriétés du nanocomposite.³

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, des recherches se sont portées sur la manière d'améliorer l'affinité des NTC avec les monomères ou les polymères en les fonctionnalisant.^{4,5} Les procédés de fonctionnalisation par liaisons covalentes peuvent perturber la surface des NTC, créer des défauts et ainsi diminuer leurs propriétés mécaniques et électriques. Pour éviter ces effets indésirables, différents groupes ont travaillé sur une approche de compatibilisation par fonctionnalisation non-covalente.⁶

Notamment, très récemment, Aida et al.⁷ ont rapporté que des liquides cationiques imidazolium, connus pour être utilisés comme agents compatibilisants des argiles,⁸ peuvent aussi interagir avec des NTC.

Ce chapitre, sera consacré à améliorer la dispersion des NTC dans un polymère ; l'étude portera sur le potentiel des imidazolium à la formation de nanocomposites polymère/NTC. La première partie sera consacrée à présenter les matières premières et les techniques de fonctionnalisation et de caractérisation. La dispersion des NTC fonctionnalisés dans une matrice polymère sera ensuite étudiée et caractérisée dans une deuxième partie, avant de finir par l'analyse des interactions mises en jeu.

I Matériaux et techniques expérimentales

Les sels de trialkylimidazolium ont été exposés au chapitre 1 et utilisés au chapitre 3 pour organomodifier les argiles. Ces mêmes imidazolium seront ici utilisés pour modifier de manière non covalente la surface des NTC. La première partie de ce chapitre consistera donc à présenter cette technique de fonctionnalisation en précisant les matières premières, les instruments et les conditions expérimentales utilisés. Nous continuerons ensuite avec la présentation des diverses techniques de caractérisation nécessaires, dans la suite de ce chapitre, pour l'analyse des échantillons préparés dans cette première partie.

I.1 Procédé de fonctionnalisation

I.1.1 Matières premières

Les NTC purifiés (98% pur) utilisés dans cette étude sont des NTC multifeuillets (MWNT) fournis par le laboratoire Seldon, LLC, dont les principales caractéristiques sont un diamètre externe de 10 à 50 nm et une longueur de l'ordre du μm (Figure 67). Ceux-ci ont déjà été présentés au chapitre III, IV.1.

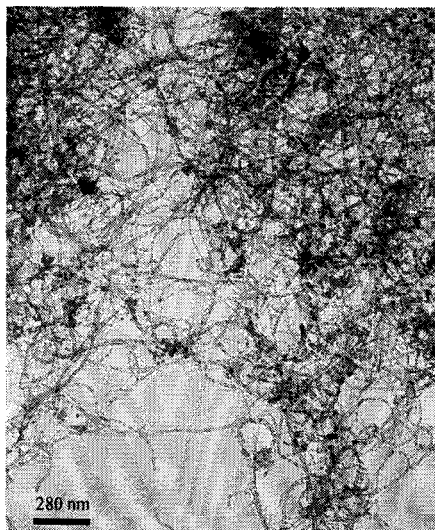


Figure 67. Image TEM des NTC.

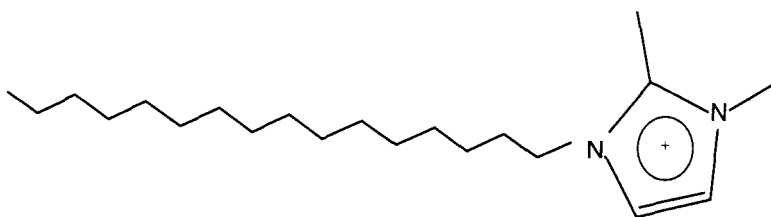


Figure 68. Molécule de 1,2 diméthyl-3-hexadécylimidazolium.

Le sel d'imidazolium a été choisi afin de pouvoir résister aux températures des procédés de mélange au fondu des polymères (température de dégradation supérieure à 300°C). Il s'agit du 1,2 diméthyl-3-hexadécylimidazolium tétrafluoroborate (Figure 68). Cet

imidazolium a été synthétisé en laboratoire selon la littérature⁹ et résiste à des températures allant jusqu'à 325°C.

Le trialkylammonium a été synthétisé à partir des 1,2-diméthylimidazole. Le sel de diméthylimidazole est solubilisé dans de l'acétonitrile en présence de chlorure de n-hexadécyle et placé dans un ballon à reflux pendant 7-10 jours sous flux d'azote. La réaction terminée, un large excès d'acétate d'éthyle est ajouté pour faire précipiter le sel d'imidazolium. Ce solide est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle afin d'enlever tout résidu de 1,2-diméthylimidazole. Le solvant est finalement évaporé sous vide à 80°C.

Pour des facilités de mise en oeuvre, les tests de dispersion ont été effectués avec une matrice polystyrène, Styron 663 commercialisé par Dow chemicals, de MFI égal à 1g/10min.

1.1.2 Technique de fonctionnalisation et instrumentation

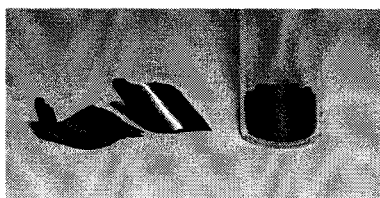


Figure 69. Le MWNT modifié (1:1) DMHDIIm-TFB après refroidissement dans la mini-extrudeuse (à gauche) et après l'avoir réduit en poudre (à droite).

Trois mélanges différents de MWNT modifiés DMHDIIm-TFB ont été réalisés et contiennent différentes proportions en DMHDIIm-TFB, les proportions en poids de MWNT et DMHDIIm-TFB sont respectivement de (1:1), (1:4) et (1:19). Le DMHDIIm-TFB présente une transition cristaux liquides à 175°C. Par conséquent, le DMHDIIm-TFB et les MWNT ont été mélangés par voie fondue dans la mini-extrudeuse bi-vis DACA décrite au chapitre 2 III.1 et mélangés à 185°C et 50 tr/min pendant 2 min. Après refroidissement, le mélange MWNT/DMHDIIm-TFB donne un matériau solide pouvant être réduit en poudre (Figure 69) et ensuite facilement ajouté au polymère durant son extrusion.

Les trois mélanges MWNT/DMHDIIm-TFB obtenus ont été mélangés au polystyrène à 195°C, à 250 tr/min pendant 5 min dans la mini-extrudeuse DACA. La proportion de MWNT est maintenue constante dans tous les mélanges nanocomposites et est fixée à 0,5%.

Les 3 mélanges sont alors composés comme suit :

- PS + 0,5% MWNT (référence)
- PS + 0,5% MWNT + 0,5%DMHDIIm-TFB (proportion (1:1))
- PS + 0,5% MWNT + 2%DMHDIIm-TFB (proportion (1:4))
- PS + 0,5% MWNT + 10%DMHDIIm-TFB (proportion (1:19))

I.2 Techniques d'analyses et de caractérisation

1.2.1 Techniques d'analyses d'images TEM

Comme on a pu le voir dans le chapitre 3, l'analyse par microscopie à confocale ne permet pas d'analyse de la dispersion des MWNT à l'échelle du nanomètre et celle-ci nécessite donc une analyse complémentaire en TEM. Tous les échantillons ont été ultramicrotomés et analysés en TEM comme expliqué dans le chapitre 2, I.5.2.

Cependant, afin de permettre une meilleure comparaison de la dispersion des MWNT dans les échantillons, une méthode d'analyse d'images quantitative a été développée. Pour chaque échantillon les valeurs sont une moyennes obtenues sur quatre images TEM ayant toutes le même grossissement (X20000). Cette valeur de grossissement permet de distinguer les MWNT individuellement. Au minimum 100 μm séparent chacune de ces images. L'analyse d'images a ensuite été réalisée en utilisant le logiciel Adobe Photoshop 6.0 et le « plug-in » Fovea Pro 2.0.

Une des étapes les plus largement utilisées pour exploiter une image et en extraire le maximum d'information est sa segmentation : c'est à dire diviser l'image en deux régions qui correspondent aux différentes unités structurales de l'image ou qui met en relief les objets à analyser. La segmentation est souvent décrite par analogie à un procédé visuel qui distingue un premier plan, d'un arrière plan, et qui implique la sélection préférentielle de l'un ou de l'autre.

La sélection des objets à l'intérieur de l'image est une pré-étape requise pour la majeure partie des mesures ou de la compréhension de la scène. Traditionnellement, une voie facile de binarisation d'une image est de définir une gamme de valeurs de brillance dans l'image originale, qui appartienne au premier plan, et de rejeter tous les autres pixels en arrière plan. Une telle image est ensuite affichée comme une image binaire en noir et blanc (ou autres couleurs servant à distinguer les deux régions).

Un exemple de résultat est montré en Figure 70 et 71 :

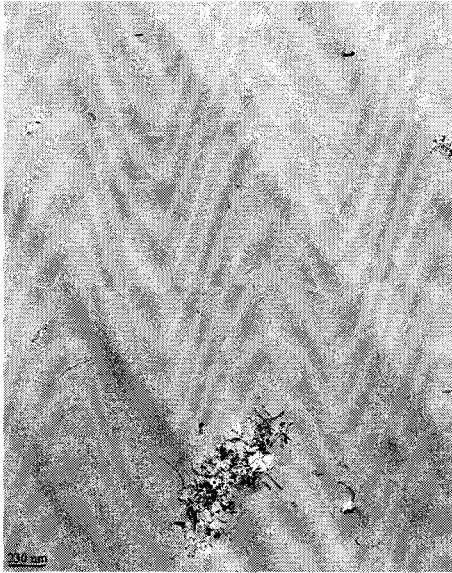


Figure 70. Image TEM de 0.5 % de MWNT pur dans une matrice polymère polystyrène.



Figure 71. Image TEM de 0.5 % de MWNT pur dans une matrice polymère polystyrène après binarisation.

Les coordonnées (x,y) du milieu d'un objet peuvent être simplement déterminées en considérant le point équidistant aux plus petites et plus grandes extrémités de l'objet. Cependant pour des objets de tailles irrégulières, il est préférable de prendre en compte la forme totale de l'objet et la localisation de tous les pixels présents. Les coordonnées de ce point sont alors déterminées en moyennant les coordonnées de chaque pixel de l'objet.¹⁰

$$C.G._x = \sum x_i / \text{Surface}$$

$$C.G._y = \sum y_i / \text{Surface}$$

Où, « C.G. » est le centre de gravité et la « Surface » est le nombre de pixels formant l'objet.

La localisation d'un objet individuel peut être dans certains cas moins pertinente que la distance entre voisins lorsqu'on cherche à caractériser un état de dispersion. L'idée est de savoir comment une distribution de points peut être décrite et révéler une distribution aléatoire, régulière ou une tendance à l'agglomération.¹¹

La distance au plus proche voisin pour chaque objet peut apporter une réponse. Une fois que les coordonnées du centre de gravité, ou point centroïde, représentant chaque objet ont été déterminées, la plus petite distance entre chaque point est calculée et utilisée

pour construire un histogramme. Par celui-ci, on peut déterminer des valeurs caractéristiques, l'écart type par exemple. Une précaution doit être prise avec ce mode de calcul. Si la bordure de l'image est plus proche que la distance du plus proche voisin, cette distance sera prise en compte et des erreurs seront commises. Il faut donc enlever ces valeurs du calcul.

L'histogramme décrivant la distance du plus proche voisin dans une distribution aléatoire de points est en fait une distribution de Poisson. Elle sera donc décrite par une équation du type :

$$\text{moyenne} = 0,5/(N/\text{aire})$$

où N est le nombre de points à l'intérieur de l'image.

Pour une distribution de Poisson, la variance est égale à la moyenne. Dans une distribution de points qui tendent à s'agglomérer, la plupart des points ont au moins un voisin qui est très proche. Par conséquent, la distance du plus proche voisin est largement diminuée.

1.2.2 Techniques d'analyse par microscopie à confocale

Le microscope à confocale à balayage laser (LSCM) décrit au chapitre 3, paragraphe I.1.4, ainsi que la méthode d'analyse d'images mise en place au chapitre 3, paragraphe IV, ont été utilisés pour caractériser la dispersion des échantillons à l'échelle du micromètre.

Deux autres échantillons ont été réalisés afin d'être comparés aux échantillons tests du chapitre 3, paragraphe IV.2. Les deux échantillons (4g), chacun contenant le traceur fluorescent Bleu de Nile A (NB), ont été extrudés dans la mini extrudeuse DACA. La composition et les conditions de mise en œuvre ont été fixées comme suit :

- PS + 0.5% MWNT + 0.5 DMHDI-TFB (NB), 1 min, 20 rad/s, 195°C
- PS + 0.5 DMHDI-TFB (NB), 10 min, 20 rad/s, 195°C.

1.2.3 Caractérisation des propriétés thermiques des MWNT et des mélanges

- Analyses DSC et ATG

Etant donné que les imidazolium présentent différentes transitions endothermiques, l'analyse des flux de chaleur lors du chauffage des MWNT fonctionnalisés ainsi que des

mélanges PS/MWNT modifié DMHDI-TFB, est un moyen de vérifier que le DMHDI-TFB a bien interagi avec les MWNT.

Les analyses DSC ont été faites sur une DSC 2910 TA Instruments et les analyses thermogravimétriques sur un appareil Q500, TA instruments comme précédemment décrit dans le chapitre 2, paragraphe I.5.1.

La courbe de référence de masses résiduelles pour les différentes formulations des nanocomposites a été tracée. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale des nanocomposites considérés (soit PS avec MWNT non fonctionnalisés, soit PS avec MWNT fonctionnalisés) et l'ATG déduite des ATG des différents constituants des nanocomposites MWNT et DMHDI-TFB, pondérées par leur concentration en considérant que chacune des concentrations est indépendante des autres. Cela permet de mettre en évidence les interactions potentielles entre les différents composants.

La différence des masses résiduelles pour les deux formulations de nanocomposites est calculée de la même manière qu'au paragraphe I.5.1 du chapitre 2, mais en ajoutant un constituant de plus :

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T)_{[\text{nanocomposites}]} - M_{\text{théo}}(T)_{[\text{PS/MWNT/DMHDI-TFB}]}$$

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{nanocomposites}]}$: masse résiduelle des nanocomposites PS/MWNT ou PS/MWNT modifiés DMHDI-TFB en fonction de la température.

$M_{\text{théo}}(T)_{[\text{PS/MWNT/DMHDI-TFB}]}$: masse résiduelle des mêmes nanocomposites calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère PS, des MWNT et de DMHDI-TFB en fonction de la température et pondérées par leurs concentrations.

$$M_{\text{théo}}(T)_{[\text{PS/MWNT/DMHDI-TFB}]} = (1-X-Y) \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{PS}]} + X \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{MWNT}]} + Y \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{DMHDI-TFB}]}$$

X, Y : taux massique en MWNT et DMHDI-TFB

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{PS}]}$: masse résiduelle de la matrice polymère PS enregistrée en fonction de T

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{MWNT}]}$: masse résiduelle des MWNT enregistrée en fonction de T

$M_{\text{exp}}(T)_{[\text{DMHDI-TFB}]}$: masse résiduelle du DMHDI-TFB enregistrée en fonction de T

- Analyse par gazéification

Les expériences ont été réalisées sur un appareillage à gazéification construit au NIST (National Institute of Standards and Technology), Gaithersburg, MD (annexe 3), dont un schéma est présenté en Figure 72.¹²

La chambre de gazéification est cylindrique, de 0,61 m de diamètre et de 1,70 m de haut. Les parois de la chambre sont refroidies par circulation d'eau à 25°C. Les gaz produits sont évacués par l'intermédiaire d'une conduite d'évacuation, et un flux constant d'azote est injecté dans la chambre (7,67 L/s, 25°C). La température de l'élément chauffant en forme de cône est fixée à 808°C afin de maintenir un spectre d'émission constant durant tout le test. Un volet refroidi par circulation d'eau froide a été installé afin de protéger l'échantillon du flux incident radiant pendant le temps de purge par l'azote avant l'expérience. Le niveau du flux varie d'à peu près 8 à 10% dans un échantillon de 0,1 m de diamètre. Les expériences ont été conduites sur des échantillons de 7,5 cm de diamètre et 0,8 cm d'épaisseur sous atmosphère d'azote, avec un flux de chaleur de 50 kW/m². L'échantillon a été placé dans un porte-échantillon en aluminium ayant le même diamètre que celui de l'échantillon mais avec des parois de 13 mm de haut. La masse de l'échantillon est mesurée par l'intermédiaire d'une balance ; les données sont enregistrées tous les 0,5 s. Le système par gazéification permet la pyrolyse, sous atmosphère d'azote, d'échantillons identiques à ceux utilisés par le calorimètre à cône mais sans les complications de la combustion en phase gaz, telles que obscurcissement de la surface de l'échantillon à cause de la flamme.

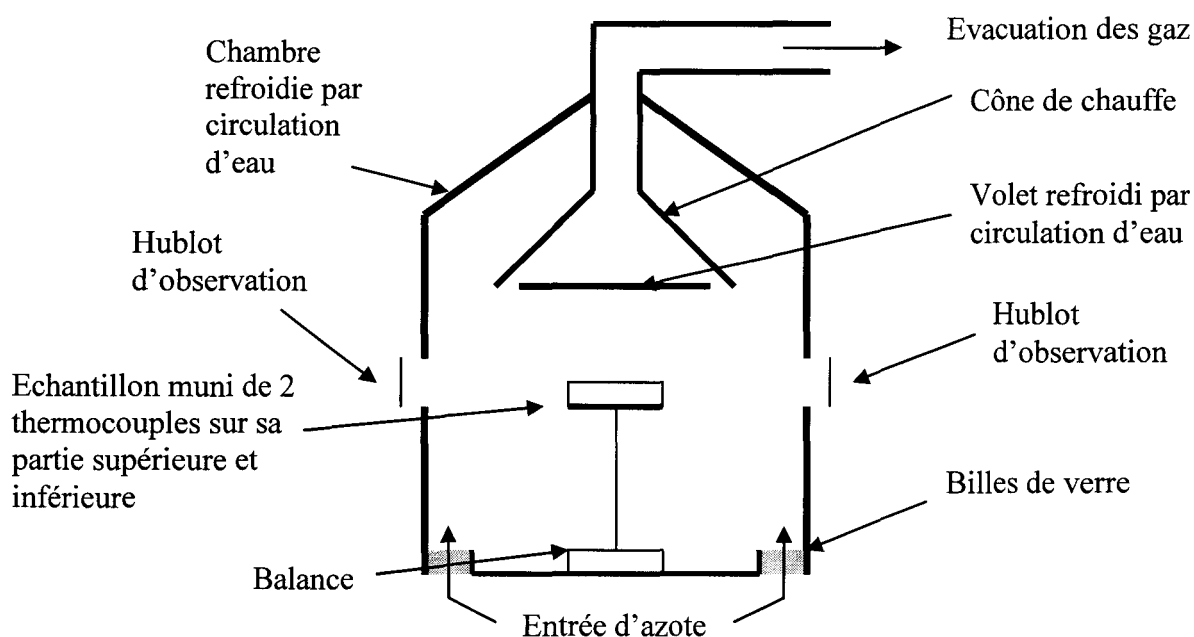


Figure 72. Schéma de la chambre de gazéification.

Tous les échantillons utilisés dans cette expérience ont été mélangés par voie fondue dans la mini-extrudeuse DACA pendant 10 min, à 250 t/min à 295°C.

Six types d'échantillons ont été préparés :

- PS pur
- PS/DMHDIIm-TFB
- PS/MWNT
- PS/MWNT-DMHDIIm-TFB, proportion (1:1) entre les MWNT et le DMHDIIm-TFB
- PS/MWNT-DMHDIIm-TFB, proportion (1:4) entre les MWNT et le DMHDIIm-TFB

Tous les échantillons contiennent 1% en MWNT sauf l'échantillon de PS/DMHDIIm-TFB (4% en DMHDIIm-TFB) et l'échantillon de PS pur.

Les échantillons extrudés ont été granulés et pressés à chaud dans un moule adapté aux dimensions requises par l'appareil de gazéification.

1.2.4 Analyses chimiques et structurales

Des analyses chimiques infra rouge à transformée de Fourier combinées à des analyses structurales par diffraction de rayons X permettent de caractériser à la fois : le type d'interactions présentes entre les MWNT et les imidazolium et le réarrangement des liquides ioniques à la surface des MWNT. Les liquides ioniques présentent des organisations caractéristiques en couches successives et donc facilement analysables par diffraction de rayons X.

Les analyses FTIR ont été réalisées sur les échantillons MWNT/(1:1) DMHDIIm et DMHDIIm (entre 0,7 et 0,9 mg) mélangés et pressés avec du bromure de potassium anhydre afin d'obtenir une pastille transparente (400 mg, 13 mm de diamètre, 1 mm d'épaisseur). Le spectre infra rouge a été mesuré entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en utilisant un spectromètre FTIR Nicolet Nexus 670TM (Nicolet Instrument Corporation, Madison, WI, USA), sous un flux constant d'air sec exempt de dioxyde de carbone. Le nombre de balayages est fixé à 256 avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées sur les échantillons de MWNT pur et DMHDIImTFB pur ainsi que sur deux mélanges MWNT/DMHDIImTBF avec un diffractomètre Bruker AXS D8 de radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$). Le spectre de diffraction a été mesuré de $2\theta = 2,5$ à $2\theta = 30^\circ$ et la distance entre couches différentes a été calculée en utilisant la loi de Bragg.

II Caractérisation de la dispersion des MWNT dans une matrice polymère polystyrène après fonctionnalisation de la surface des MWNT

Nous venons de présenter les techniques de préparation et d'analyses des échantillons ; leur caractérisation fera donc l'objet de ce paragraphe. Nous effectuerons cette analyse une caractérisation complète de la nanodispersion des MWNT à travers la matrice polymère par microscopie TEM et confocale.

II.1 Morphologie de dispersion à l'échelle du nanomètre : étude par microscopie électronique à transmission

Une série de mélanges polystyrène/MWNT a été préparée en utilisant des MWNT modifiés ou non modifiés avec différentes proportions en DMHDI-TFB (Chapitre IV, I.1.2). Le mélange par voie fondue des MWNT modifiés avec du DMHDI-TFB dans le polystyrène donne des nanocomposites avec différents niveaux de dispersion des MWNT. Cela est qualitativement observable sur les images obtenues par microscope électronique à transmission (Figures 73 à 76). Sur l'image TEM du PS/MWNT (Figure 73) très peu de MWNT individuels sont observables, les agrégats de MWNT dominant et présentent des tailles moyennes de l'ordre de 1 μm . Contrairement à cela, lorsque des MWNT modifiés DMHDI-TFB sont utilisés, une distribution homogène de MWNT individuels est observable. Une hypothèse est que le DMHDI-TFB augmente l'affinité des MWNT pour la matrice polymère et diminue, de ce fait, la tendance naturelle des MWNT à s'agglomérer entre eux.¹³ Nous allons donc tenter de démontrer que le DMHDI-TFB agit comme un surfactant.

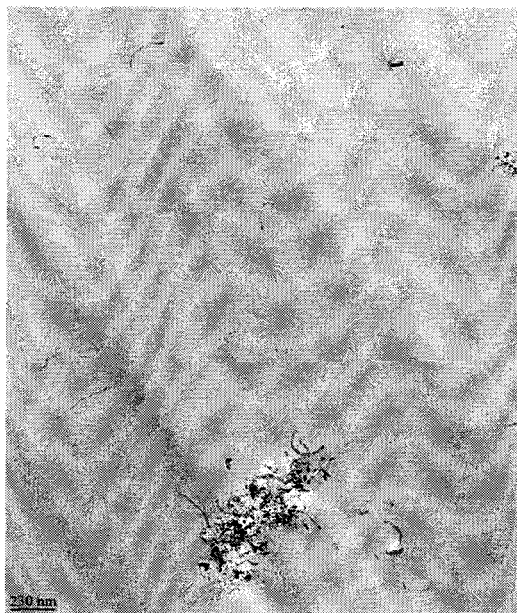


Figure 73. Image TEM de 0.5 % de MWNT non modifiés dans une matrice polymère PS.

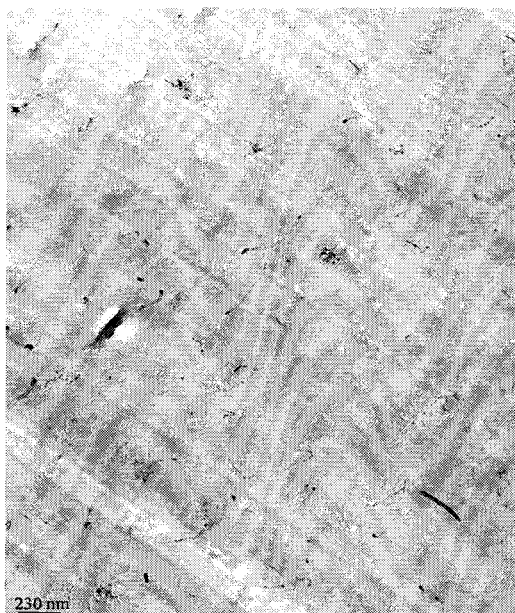


Figure 74. Image TEM de 0.5 % de MWNT modifiés (1:1) DMHDI-m-TFB dans une matrice polymère PS.

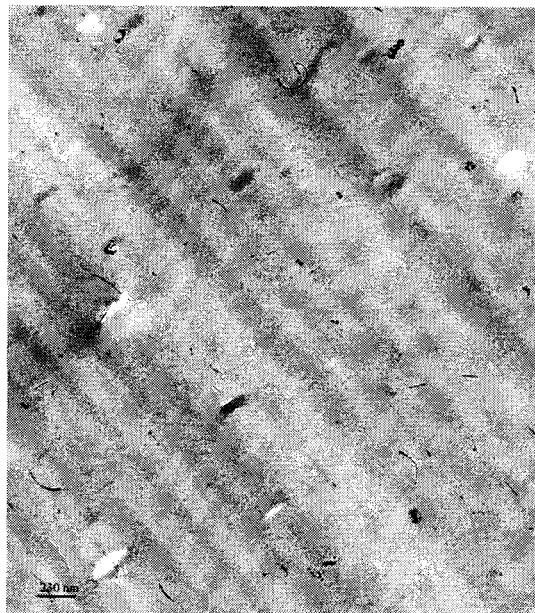


Figure 75. Image TEM de 0.5 % de MWNT modifiés (1:4) DMHDI-m-TFB dans une matrice polymère PS.

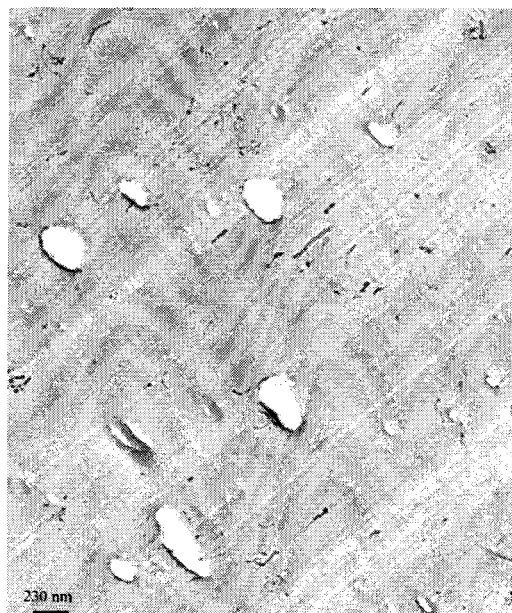


Figure 76. Image TEM de 0.5 % de MWNT modifiés (1:19) DMHDI-m-TFB dans une matrice polymère PS.

La quantification de la nanodispersion des MWNT dans le PS est fondamentale pour caractériser les méthodes de préparation. A cette fin, une technique d'analyse d'images a été développée (voir chapitre 4, paragraphe I.2.1). Cette méthode sera reprise dans ce paragraphe.

Entre chaque nanocomposite formé par l'addition du DMHDI-TFB, aucune différence notable de dispersion des MWNT n'est observable. Par contre, la section microtomée présente un nombre d'irrégularités (trous) grandissant avec l'addition du DMHDI-TFB. Ce type d'irrégularités apparaît lors de l'étape de découpe de l'échantillon au microtome si la matrice polymère n'est pas homogène. Cette observation est très importante car elle est peut être le témoin de la dégradation d'un composé du mélange ou de la séparation de phase entre les différents composants. Les analyses d'images nécessitent des échantillons homogènes, les échantillons comprenant une proportion en DMHDI-TFB supérieur à 1 n'ont donc pas été analysés car présentant trop d'imperfections (trous).

Les images des échantillons contenant des MWNT non modifiés et des MWNT modifiés DMHDI-TFB avec une proportion (1:1) ne présentent pas de défaut apparent (Figure 73 et 74), ces deux images ont donc été binarisées (Figure 77 et 78).

	PS/MWNT non modifiés	PS/MWNT modifiés
Surface maximum (µm²)	15.1	14.49
Surface des MWNT (µm²)	0.27	0.39
Nb de MWNT	259	272
Surface occupée par les MWNT (%)	1.78	2.67
Longueur Totale (µm)	18.43	27.21
Fraction volumique (%)	0.23	0.35
Distance médiane du plus proche voisin (µm)	0.038	0.109
Distance médiane du plus proche voisin dans une distribution aléatoire (µm)	0.120	0.132

Tableau 11. Analyse des images TEM des nanocomposites PS/MWNT et PS/MWNT (1:1) DMHDI-TFB.

Les résultats de l'analyse d'images sont présentés en tableau 11. Les valeurs importantes sont la fraction volumique représentée par les MWNT dans l'image ainsi que les valeurs de dispersion. La fraction volumique de MWNT permet de connaître l'homogénéité

de la dispersion dans l'échantillon. Si la fraction volumique est plus élevée ou plus faible que la fraction volumique théorique, l'image TEM n'est pas représentative de l'échantillon dans son ensemble et l'échantillon n'a donc pas une dispersion homogène en MWNT.



Figure 77. Image TEM de 0,5 % de MWNT non modifiés dans une matrice polymère PS.



Figure 78. Image TEM de 0,5 % de MWNT modifiés (1:1) DMHDI-TFB dans une matrice polymère PS.

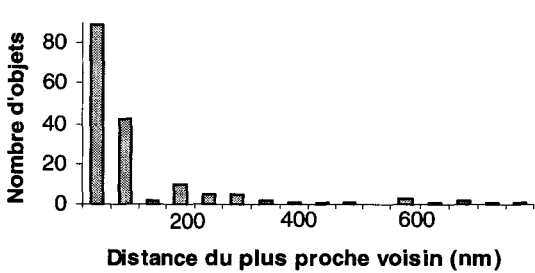


Figure 79. Histogrammes de distribution de la plus petite distance entre chaque NTC voisin dans l'image 77.

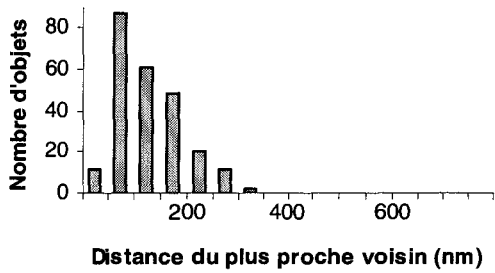


Figure 80. Histogrammes de distribution de la plus petite distance entre chaque NTC voisin dans l'image 78.

La densité des MWNT est de 1,9 et conduit à une fraction volumique théorique de 0,27% pour une concentration en MWNT de 0,5 %. Pour les deux échantillons, la fraction volumique de MWNT correspond à la valeur théorique calculée en tenant compte de la surface recouverte par chacun des composants dans l'image et de l'épaisseur de la section (100 nm). Respectivement on obtient : 0,23% pour l'échantillon PS/MWNT et 0,35% pour l'échantillon comportant du DMHDI-TFB. La principale différence entre ces deux échantillons apparaît lors du calcul de dispersion, c'est à dire le calcul de la distance moyenne du plus proche MWNT voisin dans chacun des échantillons. Les MWNT sont

considérés comme dispersés de manière aléatoire quand la valeur moyenne calculée est proche de la valeur théorique d'un même nombre de MWNT dispersés aléatoirement ou supérieure à celle-ci. Quand les MWNT sont non traités et directement incorporés dans la matrice de polymère, une faible dispersion est obtenue (médiane de la distance du plus proche voisin = $38 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$) (Figure 79). Cependant, l'utilisation de DMHDI-TFB améliore grandement la dispersion des MWNT (médiane de la distance du plus proche voisin = $109 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$) (Figure 80). La distance théorique du plus proche voisin, pour un échantillon parfaitement bien mélangé est de $120 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ pour PS/MWNT non traité et de $132 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$, pour l'échantillon PS/MWNT(1:1)DMHDI-TFB, ce qui est proche de la valeur obtenue.

Ces résultats reflètent la tendance naturelle des MWNT à s'agglomérer entre eux, comme cela a déjà pu être rapporté dans la littérature,¹⁴ et montre que l'addition DMHDI-TFB diminue le nombre d'agrégats. Il apparaît que le DMHDI-TFB agit comme un compatibilisant, accroissant l'affinité des MWNT pour le polystyrène, et l'homogénéité de la dispersion des MWNT.

On peut facilement noter sur les images TEM que la longueur moyenne des MWNT (de 10 à 500 nm) est plus faible que la longueur théorique ($1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$) donnée par le fournisseur. Cette observation a donc attiré notre attention. Deux causes peuvent être à l'origine de ces différences : la première est que l'extrusion par voie fondue conduit à la rupture des MWNT,¹⁵ et la deuxième, que le microtome sectionne les MWNT en même temps que le polymère (section de 100 nm d'épaisseur). Les MWNT sont coupés par la lame en diamant ce qui empêche l'observation de leur longueur réelle.

Pour vérifier la longueur réelle des MWNT après extrusion dans la mini extrudeuse DACA, aucune découpe des échantillons au microtome ne doit être réalisée car cela risquerait de sectionner les MWNT. Par conséquent, un échantillon de PS/MWNT a été dilué dans du toluène et une goutte de cette solution a été déposée sur une grille TEM. Après évaporation dans l'air du solvant, un fin film PS/MWNT se dépose sur la grille. Celui-ci peut être analysé en TEM et la longueur réelle des MWNT mesurée après traitement de l'image. Afin d'avoir un échantillonnage représentatif, 100 mesures ont été réalisées pour la construction de l'histogramme. Le graphe en Figure 81 montre la distribution de la longueur réelle des MWNT après extrusion dans la mini extrudeuse DACA, dans les fins films de PS non microtomés.

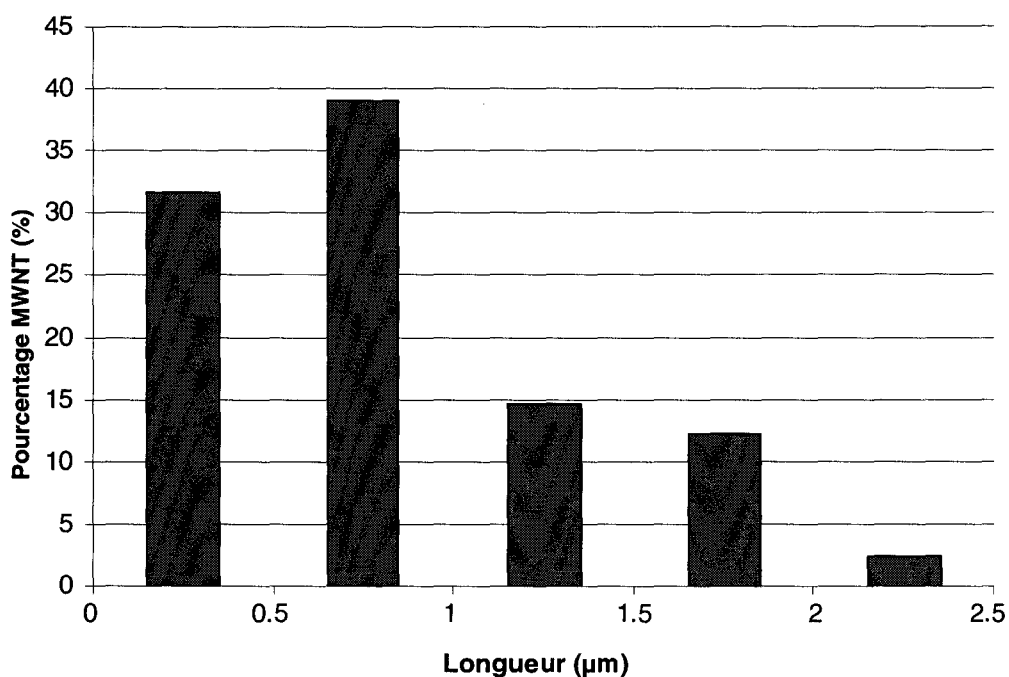


Figure 81. Histogramme de répartition de la longueur des MWNT après extrusion.

La longueur moyenne des MWNT après extrusion se situe entre 0,5 et 1 μm . Cette valeur est très nettement supérieure à celle mesurée sur les images TEM après que les échantillons aient été ultramicrotomés. Les MWNT sont donc sectionnés par la lame en diamant du microtome et apparaissent plus courts sur les images TEM. Nous pouvons remarquer que cette valeur moyenne est inférieure à celle donnée par le fabricant (1-2 μm). La longueur moyenne des MWNT avant extrusion n'ayant pas été vérifiée, aucune conclusion n'a pu être tirée quant à la rupture éventuelle des MWNT lors du mélange mécanique par extrusion.

II.2 Morphologie de dispersion à l'échelle du micromètre : étude par microscopie à confocale

Afin d'évaluer le degré de mélange des MWNT à l'échelle du micromètre, une analyse par microscopie confocale (LSCM) a été réalisée sur deux échantillons différents, PS/MWNT modifiés DMHDI-m-TFB (proportion (1:1)) et PS/DMHDI-m-TFB, préparés selon le protocole développé et validé au chapitre 3.

Cette méthode requiert la présence d'un colorant fluorescent, le Bleu de Nile A (NB), dans la matrice polymère. Celui-ci a donc été ajouté lors de la préparation des échantillons. Les images confocales obtenues après l'analyse du jonc d'extrusion (Figures 82, 83, 84 et

85) sont codées en intensité : les parties vertes représentent une forte intensité de fluorescence et les parties bleues une faible intensité de fluorescence. Les régions de faible intensité sont les MWNT. La faible intensité de fluorescence dans ces régions étant probablement due à un phénomène d'auto-extinction du fluorochrome au voisinage des MWNT. Chaque image est présentée avec un profil d'intensité de fluorescence. Il est obtenu en relevant l'intensité de fluorescence le long d'une ligne horizontale centrale comme présenté sur chacune des images, et donne une indication quantitative du niveau de variation de fluorescence dans l'image. L'intensité moyenne ($\bar{x}$) et l'incertitude relative ($2\sigma/\bar{x}$) ont été calculées le long de cette ligne centrale ; plus l'incertitude relative est faible, plus l'échantillon est homogène.

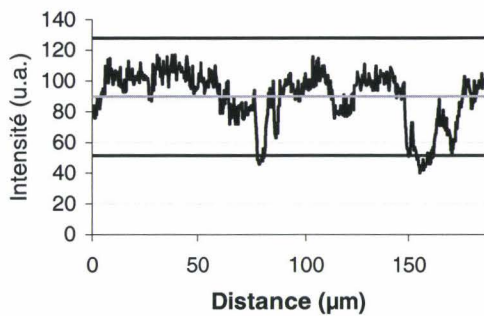
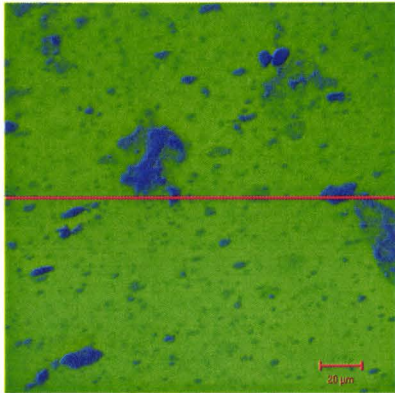


Figure 82. Image confocale du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé 1 min et son graphe de variation d'intensité ($2\sigma/\bar{x} = 0,38$).

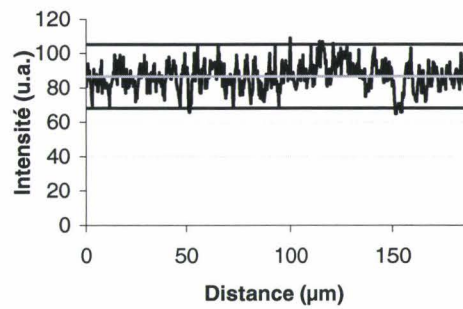
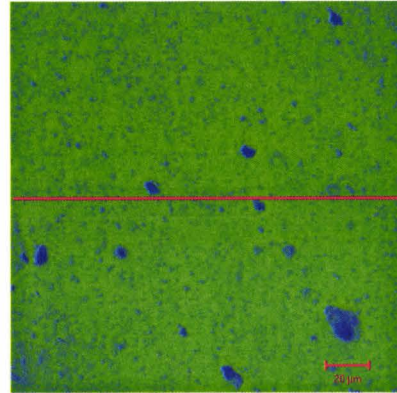


Figure 83. Image confocale du PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé 10 min et son graphe de variation d'intensité ($2\sigma/\bar{x} = 0,18$).

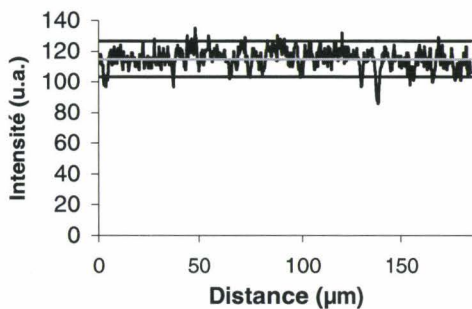
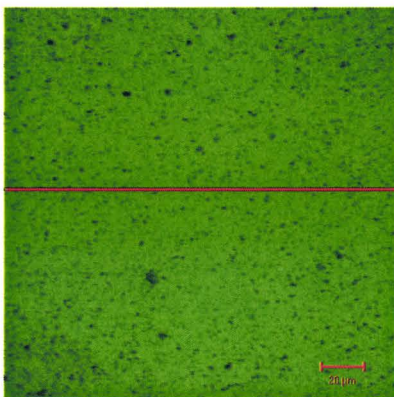


Figure 84. Image confocale du PS + 0.5% MWNT + 0,5% DMHDI-TFB (NB) extrudé 10 min et son graphe de variation d'intensité ($2\sigma/\bar{x} = 0,09$).

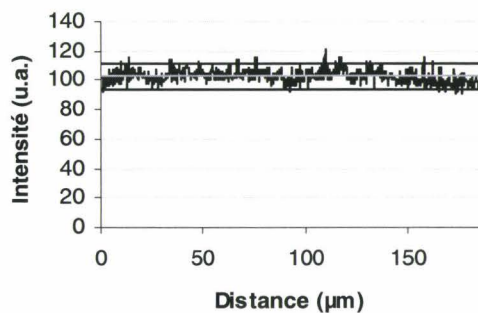
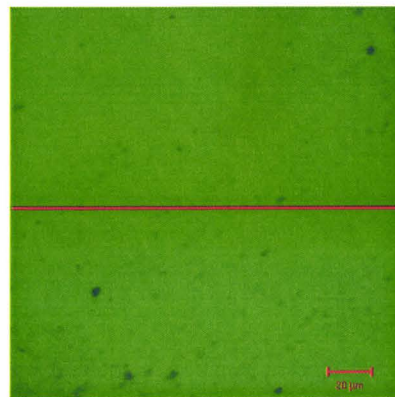


Figure 85. Image confocale du PS + 0,5% DMHDI-TFB (NB) extrudé 10 min et son graphe de variation d'intensité ($2\sigma/\bar{x} = 0,08$).

Les Figures 82 à 85 sont respectivement celles des échantillons de PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 1 min ($\bar{x} = 89,93$; $2\sigma/\bar{x} = 0,38$), PS + 0,5% MWNT (NB) extrudé pendant 10 min ($\bar{x} = 86,68$; $2\sigma/\bar{x} = 0,18$), et PS + 0,5% MWNT + 0,5% DMHDIIm-TFB (NB) extrudé pendant 10 min ($\bar{x} = 141,99$; $2\sigma/\bar{x} = 0,09$). La Figure 85 est un échantillon de contrôle sans MWNT et composé de PS (NB) avec 5% DMHDIIm-TFB extrudé pendant 10 min ; il indique le niveau d'inhomogénéité du mélange PS/DMHDIIm-TFB (NB) ($\bar{x} = 102,69$; $2\sigma/\bar{x} = 0,089$).

Les deux premiers échantillons (Figure 82 et 83) révèlent la faible dispersion des MWNT à travers la matrice polymère (domaines de faible intensité de fluorescence de 5 μm à 100 μm , incertitude relative ($2\sigma/\bar{x}$) = 0,38 et 0,18 respectivement) en l'absence de traitement avec de l'imidazolium même après 10 min d'extrusion. Au contraire, l'image LSCM du PS avec 0,5% MWNT + 0,5% DMHDIIm-TFB (NB) (Figure 84) fournit une preuve évidente de l'effet dispersant de l'imidazolium sur les MWNT dans le PS (incertitude relative : $2\sigma/\bar{x} = 0,09$).

Plus spécifiquement, la Figure 83 LSCM correspond à la Figure 73 TEM et la Figure 84 LSCM correspond à la Figure 74 TEM. Par conséquent, à toutes les échelles, on a une claire évidence de l'effet des imidazolium pour compatibiliser les MWNT et le PS.

III Etude des mécanismes d'amélioration de la dispersion des MWNT dans la matrice polymère

Les échantillons dans lesquels les MWNT ont été modifiés avec des imidazolium présentent une meilleure dispersion des MWNT, autant à l'échelle du nanomètre qu'à celle du micromètre. Nous consacrerons donc cette partie à la compréhension des mécanismes permettant l'amélioration de leur dispersion, ainsi qu'à la mise en évidence des interactions mises en jeu et leurs effets sur la stabilité thermique des échantillons.

III.1 Etude des interactions entre imidazolium et MWNT

Les imidazolium présentent différentes transitions endothermiques, l'analyse des flux de chaleur lors du chauffage des MWNT fonctionnalisés ainsi que des mélanges PS/MWNT modifiés DMHDIIm-TFB est un moyen de vérifier que le DMHDIIm-TFB interagit effectivement avec les MWNT. Des tests en DSC ont donc été effectués sur ces échantillons afin de mieux comprendre le comportement de chacun des composants (Figure 86).

En terme de dispersion de MWNT, l'utilisation d'une proportion en DMHDIIm-TFB supérieur à 1 produit un résultat similaire ; on obtient une morphologie dispersée des MWNT. Cependant, comme il a été précisé précédemment (paragraphe II.1.1), des défauts (trous) apparaissent sur les images TEM et un pic endothermique clair apparaît à 70°C en DSC pour les échantillons PS/MWNT modifiés DMHDIIm-TFB proportion (1:4) et (1:19). Ce pic endothermique est le point de fusion caractéristique d'un excès de sels d'imidazolium ; il y a séparation de phase entre le PS et l'imidazolium. La deuxième transition cristal liquide de cet imidazolium se produit à 175°C, et se retrouve également sur les graphes DSC de l'échantillon PS/MWNT modifiés DMHDIIm-TFB proportion (1:19). Les résultats DSC ne montrent pas de pic endothermique pour l'échantillon ayant un ratio (1:1) en MWNT et DMHDIIm-TFB. Cela suggère donc que les molécules d'imidazolium se maintiennent à l'interface MWNT/PS, soit parallèlement, soit perpendiculairement à la surface des MWNT par l'intermédiaire d'interactions π comme nous l'avons décrit sur le schéma Figure 87.

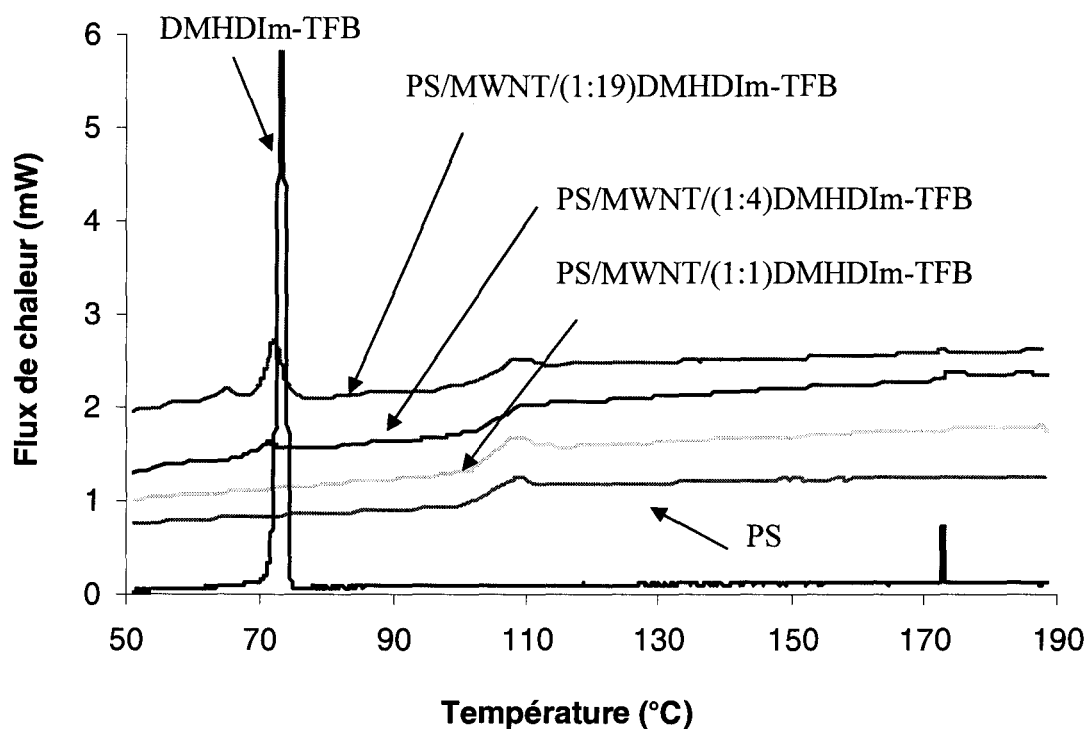


Figure 86. Courbes DSC du PS pur, du PS/MWNT/DMHDIIm-TFB modifié (1:1), (1:4) (1:19), et du DMHDIIm-TFB pur à 10°C/min sous flux d'azote.

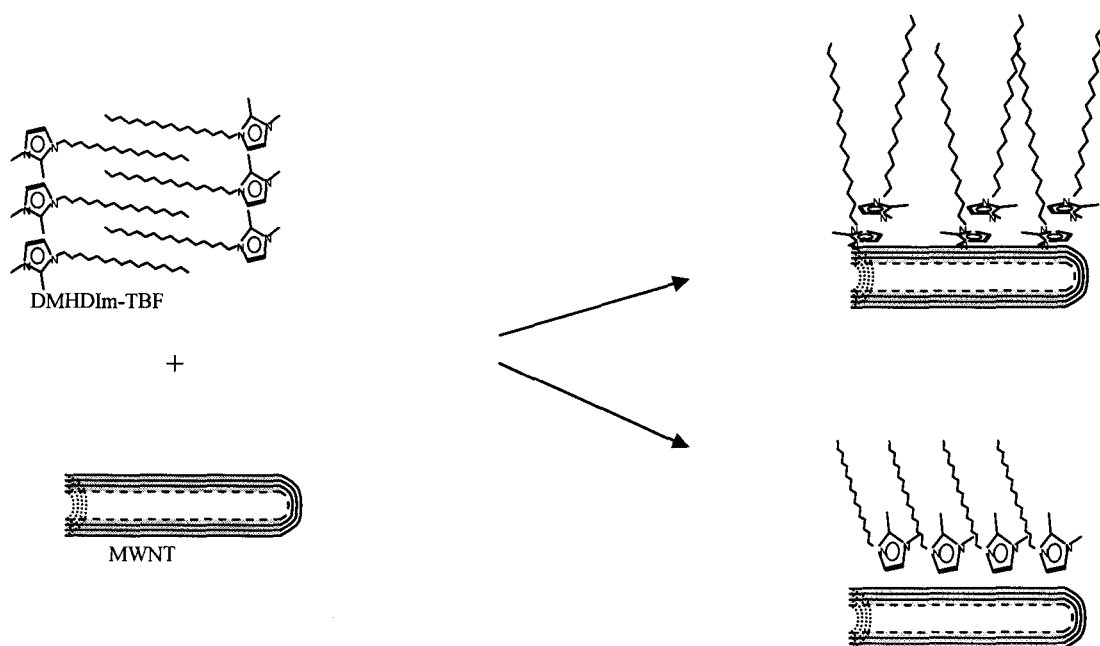


Figure 87. Schéma du positionnement des molécules de DMHDIIm-TFB autour des MWNT.

Les études sur le réarrangement des cristaux de sels d'imidazolium¹⁶ ont montré une préférence de ceux-ci pour l'empilement parallèle de la tête cationique imidazolium par l'intermédiaire d'interactions π .

Il a été observé dans la littérature que la transition vitreuse du PS ($T_g = 108^\circ\text{C}$) peut augmenter de quelques degrés Celsius (environ 3°C) avec l'introduction de MWNT¹⁷. Ici, la différence n'est pas assez significative pour permettre de conclure.

Afin de déterminer la nature des interactions entre imidazolium et MWNT, différents mélanges MWNT/DMHDIIm-TFB ont été caractérisés en utilisant la diffraction de rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier. Les d'interactions entre MWNT et DMHDIIm-TFB sont mise en évidence par analyse XRD. Il n'a pas été possible d'étudier les effets des MWNT sur la structure cristal liquide en fonction de la température, l'appareil ne disposant pas de cette fonction. L'analyse en diffraction de rayons X a donc été réalisée à température ambiante (Figure 88). La courbe XRD du DMHDIIm-TFB affiche trois pic de diffractions dans la région des petits angles ($2\theta = 3.2^\circ, 6.4^\circ, 12.8^\circ$). Ces pics sont caractéristiques de la phase solide et cristalline de l'imidazolium et sont vraisemblablement les pics de diffractions (00/) provenant de la structure en doubles couches successives de l'imidazolium.¹⁸ Cette distance, calculée avec la loi de Bragg, est de 2,75 nm entre deux couches consécutives.

Ces trois pics tendent à disparaître lorsque l'imidazolium est ajouté aux MWNT ; plus particulièrement, cette organisation disparaît totalement pour une proportion (1:1) en MWNT et DMHDIIm-TFB. Ce résultat est donc cohérent avec le fait qu'aucune phase séparée n'apparaît plus en DSC pour cet échantillon.

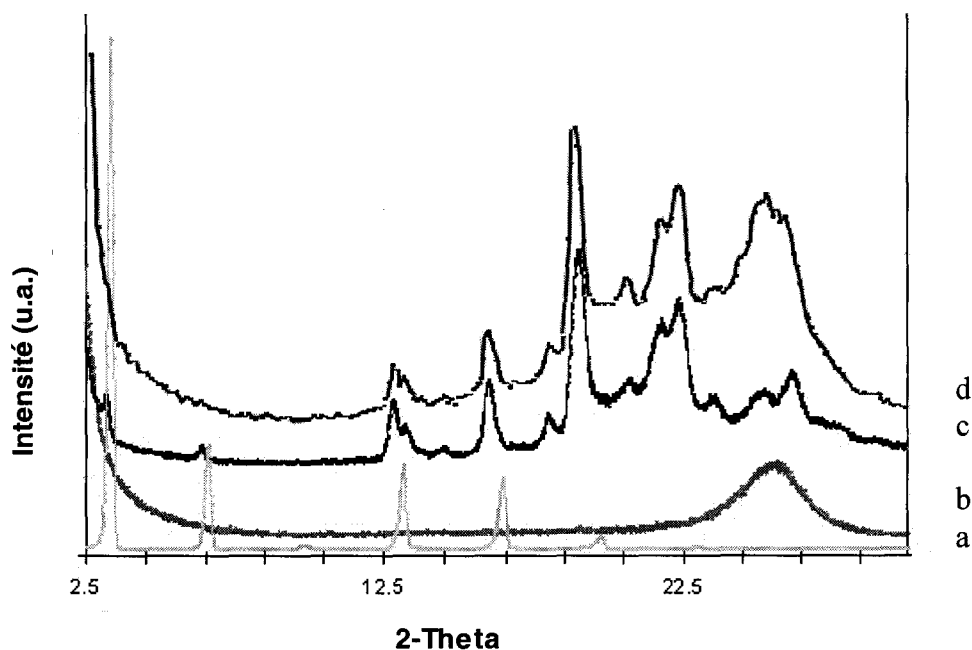


Figure 88. Spectres de diffraction de rayons X des poudres de a) DMHDIIm-TFB, b) MWNT, c) MWNT/(1:4)DMHDIIm-TFB et d) MWNT/(1:1)DMHDIIm-TFB.

Différentes expériences ont été effectuées pour évaluer l'effet de l'anion ; comme pour le DMHDIIm-TFB, les sels $\text{DMHDIIm}^+ \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ et Cl^-) ont été mélangés par voie fondue avec les MWNT à 185°C et 170°C, respectivement. Le sel d'hexafluorophosphate a donné des résultats similaires à ceux du DMHDIIm-TFB, c'est à dire la disparition des pics caractéristiques de la structure en bicouche dans la région des petits angles (Figure 89). Ces résultats indiquent que la structure en lamelles est indépendante de l'anion associé au DMHDIIm^+ , et que c'est la tête cationique de l'imidazolium qui réagit avec la surface des MWNT. Des résultats similaires ont été obtenus avec le chlorure ; cependant, contrairement aux autres mélanges, des pics résiduels étaient toujours observables dans la région des petits angles pour la proportion (1:1). Le chlorure a été mélangé à 170°C avant sa deuxième transition endothermique à cause de sa température de dégradation faible (180°C). Cette faible température de mise en œuvre a conduit à un mélange incomplet et à une conversion incomplète des doubles couches de $\text{DMHDIIm}^+ \text{Cl}^-$ en complexe $\text{DMHDIIm}^+ \text{Cl}^-$ MWNT.

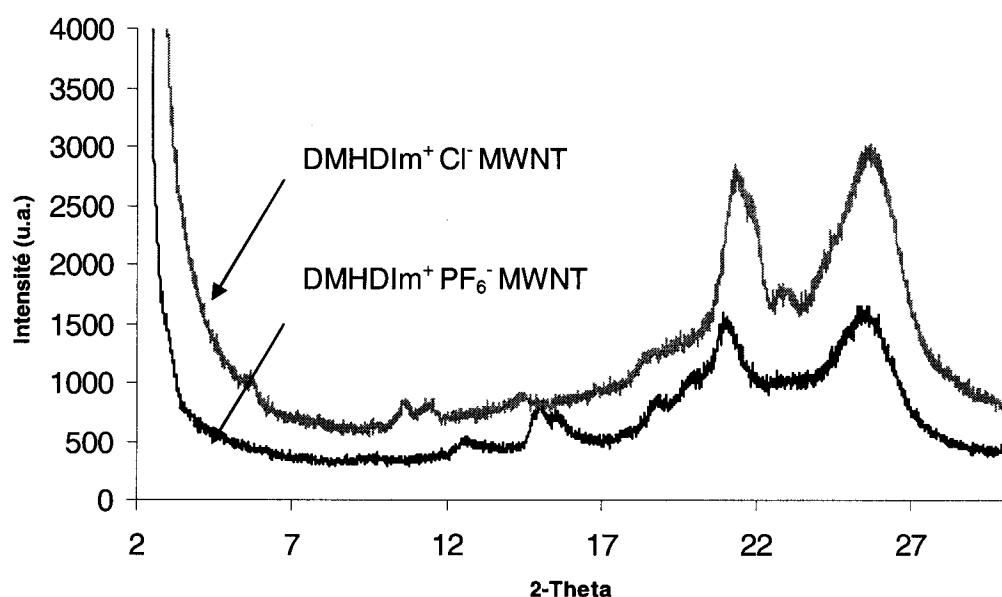


Figure 89. Courbes XRD du DMHDIIm⁺ Cl⁻ MWNT et DMHDIIm⁺ PF₆⁻ MWNT.

Pour chacun des mélanges, un pic apparaît dans la région des grands angles du spectre XRD ($2\theta = 19.8^\circ$). Ce pic a été identifié dans la littérature comme le réarrangement de la tête cationique par empilement d'interactions π . Des calculs de recouvrement des imidazolium à la surface des MWNT ont montré que même avec une proportion (1:1), il y a excès de sels d'imidazolium, comparé à la surface active des MWNT.

Par conséquent, le spectre XRD indique que l'excès de DMHDIIm-TFB se réarrange autour des MWNT.

Afin d'essayer d'avoir une détection directe des interactions entre imidazolium et MWNT, l'analyse FTIR a été employée. La Figure 90 montre les spectres IR du DMHDIIm-TFB pur ainsi que de l'échantillon de MWNT/DMHDIIm-TFB proportion (1:1). Deux pics à 3050 cm^{-1} et 3150 cm^{-1} présents sur le spectre de DMHDIIm-TFB disparaissent (ou se décalent) sur le spectre du mélange MWNT/DMHDIIm-TFB. Ces deux pics sont attribués aux liaisons hydrogènes $\text{CH}\cdots\text{F}$ entre l'anion $[\text{BF}_4]^-$ et les hydrogènes en position 4 et 5 de l'anneau cationique imidazolium.¹⁹ Le fait que ces deux pics se décalent sur le spectre du mélange avec les MWNT apporte une preuve importante que des interactions existent entre le cation imidazolium DMHDIIm-TFB et les MWNT.²⁰ Sutto et al,²¹ ont montré que la « tête » cationique d'un imidazolium peut se tenir parallèle à un feuillet de graphite, ce résultat obtenu en FTIR est donc en accord avec leur observation. Il est probable que les interactions « cations- π » perturbent les liaisons hydrogènes $\text{CH}\cdots\text{F}$ normalement présentes dans les sels de DMHDIIm-TFB. Par conséquent, il est raisonnable de penser que le DMHDIIm-TFB se tient

à l'interface entre les MWNT et la matrice PS et contrôle la dispersion des MWNT dans le PS.

Ainsi, l'imidazolium rend compatibles les MWNT et le PS, et produit l'effet inverse des surfactants utilisés en solution aqueuse. En effet, dans cet autre cas, la chaîne carbonée du surfactant interagit avec les MWNT et la tête polaire, avec le polymère hydrosoluble.²²

On a donc montré, ici, l'existence d'interactions « cations- π » entre les imidazolium et les MWNT.

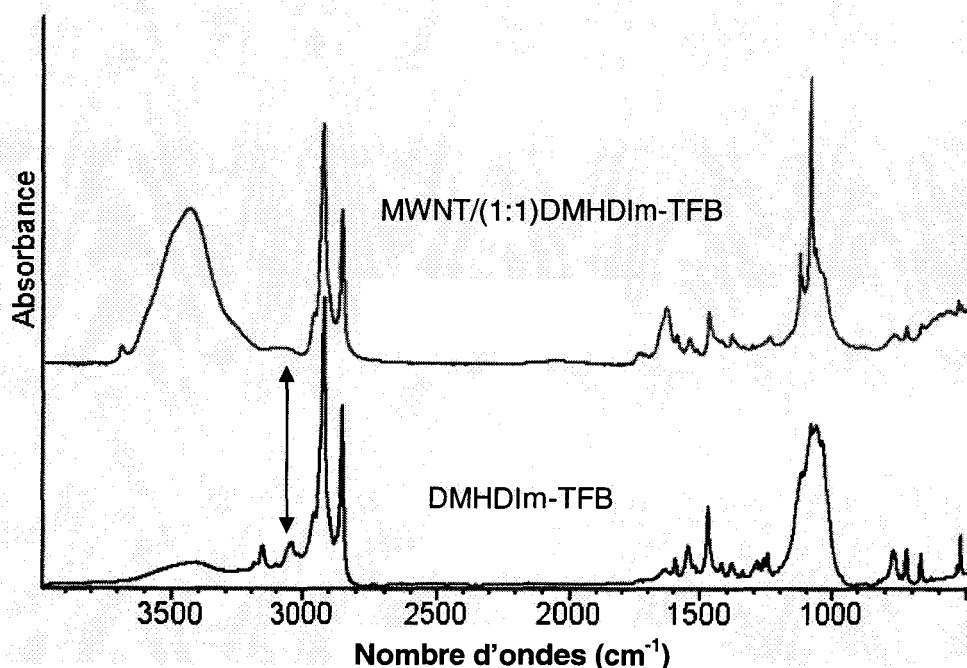


Figure 90. Spectres Infra-Rouge de l'échantillon pur DMHDIIm-TFB et de l'échantillon MWNT/DMHDIIm-TFB modifié (1:1).

En conclusion, sur la base de nos analyses, la Figure 91 montre une représentation schématique de la disposition des molécules d'imidazolium autour des MWNT ainsi que leurs espacements caractéristiques.

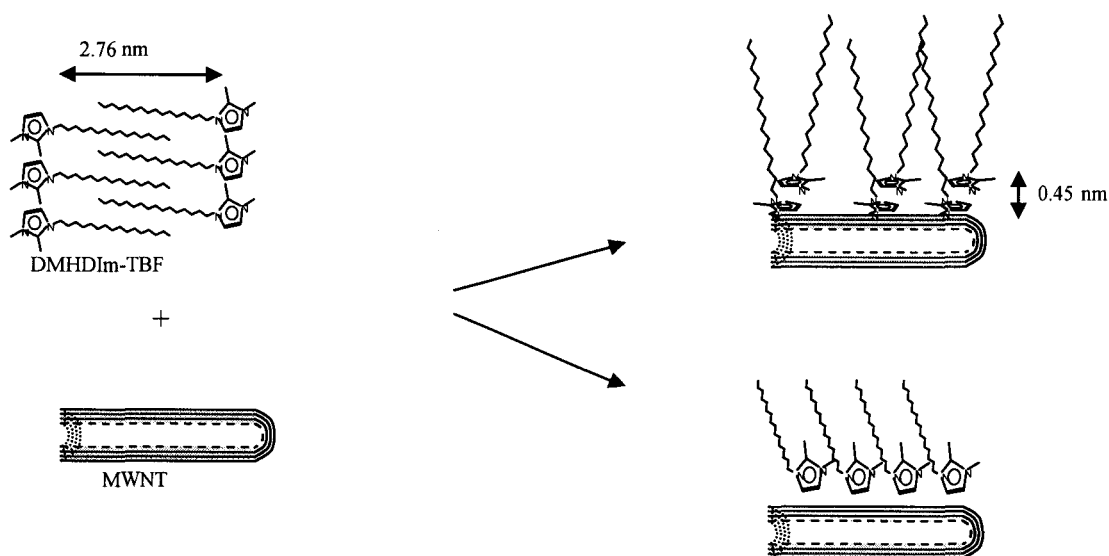


Figure 91. Schéma du positionnement des molécules de DMHDIIm-TBF autour des NTC.

III.2 Etude de la stabilité thermique des différents mélanges

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les échantillons de PS, PS/MWNT, PS/MWNT modifié DMHDIIm-TBF (1:1) et PS/DMHDIIm-TBF pour évaluer leur stabilité thermique (Figure 92). La température de début de dégradation ainsi que la

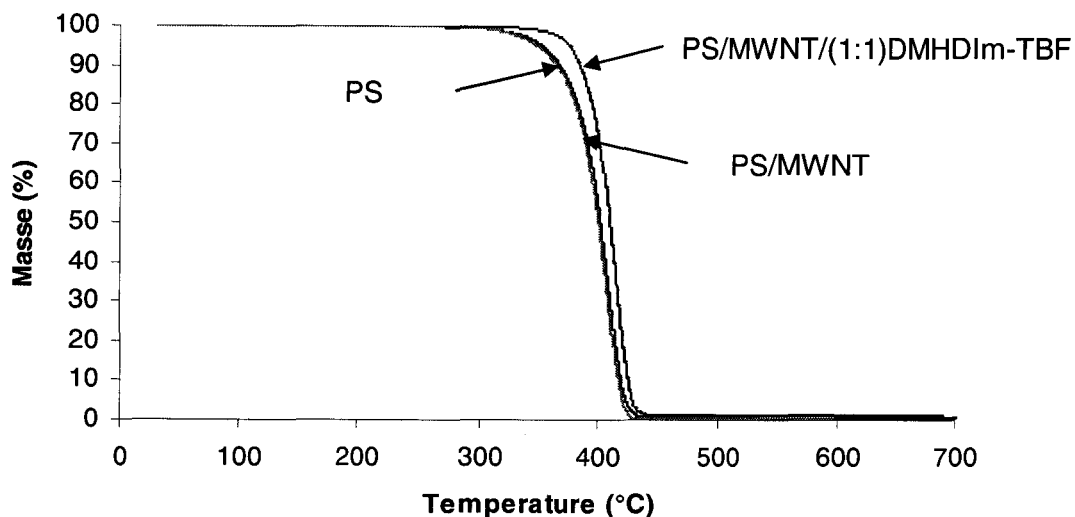


Figure 92. Courbes ATG du PS pur, des PS/MWNT non modifiés et du mélange PS/MWNT/(1:1)DMHDIIm-TBF à 10°C/min sous flux d'azote.

température du maximum de la vitesse de dégradation sont inchangées par rapport à celles du PS pur, le mélange de MWNT non traité ou de DMHDIIm-TBF avec le PS ne semble pas

affecter la stabilité thermique du PS. Un tel comportement a déjà été observé dans la littérature, où un ajout de nanotubes de carbone n'affectait pas non plus la stabilité thermique d'une matrice PS²³ ou poly(méthacrylate de méthyle).²⁴ Il n'est donc pas surprenant que la température de dégradation du PS soit ici, inchangée avec l'ajout de MWNT. Cependant, quand les MWNT modifiés DMHDI-TFB sont ajoutés au PS, la température de début de dégradation ainsi que la température de vitesse de dégradation maximale sont sensiblement augmentées ($10^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) (Tableau 12).

	PS pur	PS/MWNT	PS/MWNT (1:1) modifié DMHDI-TFB
Début de dégradation (°C)	366,6 $\pm$ 3	371,9 $\pm$ 3	377,3 $\pm$ 3
Température de vitesse de dégradation maximale (°C)	408,0 $\pm$ 2	410,7 $\pm$ 2	416,6 $\pm$ 2

Tableau 12. Températures de début et de maximum de dégradation pour le PS pur, et les nanocomposites PS/MWNT, et PS/MWNT (1:1) DMHDI-TFB sous flux d'azote.

La stabilisation de l'échantillon de PS/MWNT modifié DMHDI-TFB (1:1) peut facilement être expliquée par l'amélioration de dispersion des MWNT dans la matrice polymère. L'augmentation de la surface de contact entre les MWNT et la matrice polymère produit de meilleures liaisons interfaciales entre les deux constituants stabilisant les chaînes de polymères et retardant ainsi leur dégradation.

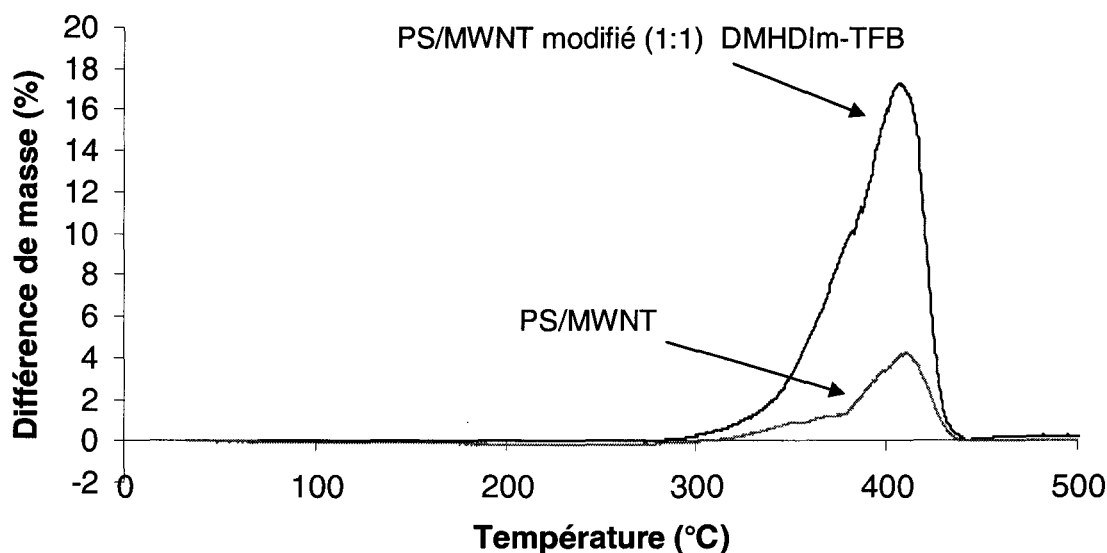


Figure 93. Courbes de différence de masses résiduelles des nanocomposites PS/MWNT non modifiés et PS/MWNT (1:1) DMHDI-TFB modifiés.

Il est facile de vérifier que l'amélioration n'est pas due au simple fait de l'amélioration de la dispersion, en traçant la courbe de différence de masses résiduelles des différents mélanges en fonction de la température.

Les courbes de différence de masses résiduelles de l'échantillon de PS/MWNT et de PS/MWNT modifié DMHDI-TFB (1 :1) ont été tracées (Figure 93).

Les courbes ne présentent pas de différences notables, ni positives, ni négatives, jusqu'à 300°C. Cependant, après 300°C, une grande différence positive apparaît, plus importante pour le PS/MWNT modifié DMHDI-TFB (1:1), avec un maximum à 400°C, dans les deux cas. Cela signifie donc que le DMHDI-TFB améliore bien les liaisons interfaciales entre les différents composants et accroît la stabilité thermique de l'échantillon.

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites PS/MWNT-DMHDI-TFB a montré une résistance à la dégradation supérieure à celle du PS pur ou même du simple PS/MWNT. Un appareil de gazéification permet de simuler la dégradation d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un flux extérieur de chaleur dans des conditions de pyrolyse. Cet appareil a alors été utilisé pour compléter cette analyse (Figure 94).

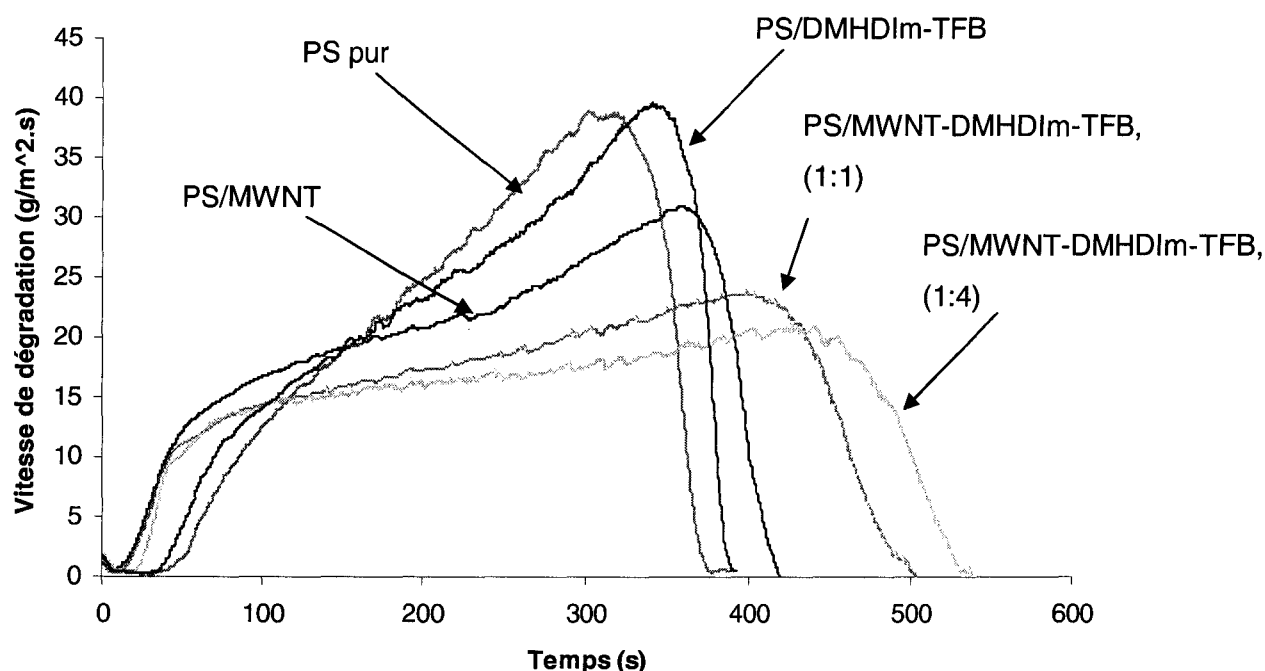


Figure 94. Vitesse de dégradation des échantillons de PS, PS/MWNT, PS/DMHDI-TFB et PS/MWNT-DMHDI-TFB lors de l'expérience de gazéification.

Les vitesses de perte de masse minimale sont observables pour les deux échantillons contenant des MWNT modifiés avec du DMHDI-TFB, respectivement 20 et 24

$\text{g/m}^2.\text{s}$ pour les proportions (1:4) et (1:1) en MWNT et DMHDIIm-TFB. Afin de pouvoir définir les rôles de chacun des composants dans ce comportement, les échantillons de PS pur, de PS/MWNT et de PS/DMHDIIm-TFB ont été testés. Ceux-ci présentent des vitesses de dégradation maximales plus importantes, près de $40 \text{ g/m}^2.\text{s}$ pour le PS pur et le PS/DMHDIIm-TFB ; le PS/MWNT affiche, lui, une vitesse de dégradation maximale intermédiaire à ces deux groupes, d'environ $30 \text{ g/m}^2.\text{s}$. L'ajout de DMHDIIm-TFB au PS pur n'a donc aucun effet sur son comportement de dégradation contrairement au MWNT qui le stabilise légèrement. Cependant, cette stabilisation devient encore plus importante quand la surface des MWNT est traitée par le sel d'imidazolium.

Takashi et al.²⁵ ont montré dans le cas du PMMA que cette stabilisation est directement liée à l'état de dispersion des MWNT. Plus les MWNT sont dispersés moins la perte de masse est élevée.

Ce résultat est donc une preuve supplémentaire de l'efficacité du traitement des imidazolium pour disperser les MWNT. De plus, cela permet de montrer que les propriétés FR du nanocomposite ne sont pas détériorées mais au contraire améliorées par la présence de l'imidazolium.

Conclusion

Cette partie de l'étude avait pour but de trouver une solution pour améliorer la dispersion des nanotubes de carbone dans les matrices polymères. Ce but a été atteint grâce à la fonctionnalisation des MWNT avec un liquide ionique de type diméthyle hexadécyl imidazolium tétrafluoroborate (DMHDI^m-TfB). En effet, après leur mélange par voie fondue des MWNT modifiés imidazolium dans du polystyrène, les analyses TEM et confocales ont révélé une structure exfoliée des MWNT à travers la matrice polymère (dispersion homogène proche de la valeur optimale).

Le mécanisme d'amélioration de la dispersion a été étudié et les interactions présentes dans cette fonctionnalisation non-covalente ont été mises en évidence par analyse XRD et Infra-rouge. Nous avons montré qu'elle sont de type « cations - π ». La tête cationique de l'imidazolium se maintient à la surface des MWNT, tandis que la longue chaîne carbonée s'oriente vers l'extérieur et permet alors d'améliorer l'affinité avec les polymères.

Les propriétés thermiques de ce nouveau matériau s'en sont trouvées augmentées de manière très significatives, ce qui semble montrer que l'amélioration de l'état de nanodispersion à travers la matrice polymère joue un rôle important sur la vitesse de dégradation du matériau. Ce résultat est important et suggère des propriétés feu améliorées pour ce matériau.

Bibliographie

- ¹ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.-H. Lee, S.-G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, *273*, 483-487.
- ² R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, *Science*, **2002**, *297*, 787-792.
- ³ L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 26, 3842-3844.
- ⁴ S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes, *Carbon*, **2003**, *41*, 797-809.
- ⁵ J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952-1958.
- ⁶ A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J. Fraser-Stoddart, D. W. Steuerman, M. R. Diehl, A. Boukai, J. R. Heath, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 553-560.
- ⁷ T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, T. Aida, *Science*, **2003**, *300*, 2072-2074.
- ⁸ J. W. Gilman, W. H. Awad, R. D. Davis, J. Shields, R. H. Harris Jr, C. Davis, A. B. Morgan, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. DeLong, *Chem. Mater*, **2002**, *14*, 3776-3785.
- ⁹ J. W. Gilman, W. H. Awad, R. D. Davis, J. Shields, R. H. Harris Jr, C. Davis, A. B. Morgan, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. DeLong, *Chem. Mater*, **2002**, *14*, 3776-3785.
- ¹⁰ J.C. Russ, *The Image Processing Handbook, third Edition*, CRC Press LLC, **1999**, Boca Raton, Florida.
- ¹¹ H. Schwarz and H. E. Exner, *J. Microsc.* **1983**, *129*, 155
- ¹² J. W. Gilman, R. H. Harris Jr, J. Shields, , T. Kashiwagi, A. B. Morgan, *Polymer for advanced technology*, accepté, **2005**.
- ¹³ T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2794-2809.
- ¹⁴ A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 11.
- ¹⁵ H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, (2), 12.
- ¹⁶ T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, T. Aida, *Science*, **2003**, *300*, 2072-2074.
- ¹⁷ J. Pham, C. Mitchell, J. Bahr, J. Tour, R. Krishnamoorti, P. Green, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **2003**, *41*, 3339-3345.
- ¹⁸ F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *338*, 51-58
- ¹⁹ J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133-2139.
- ²⁰ T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, T. Aida, *Science*, **2003**, *300*, 2072-2074.
- ²¹ T. E. Sutto, P. C. Trulove, H. C. De Long, *Electrochem. Sol. State Lett.* **2003**, *6*, 3, A50-A52.

- ²² O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 13357 – 13367.
- ²³ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 761-765.
- ²⁴ S. Yang, J. R. Castilleja, E. V. Barrera, K. Lozano, *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, *83*, 383-388.
- ²⁵ T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S. Bellayer, H. Kim, J.F. Douglas, *Polymer*, **2005**, Vol. 46, 2, 471-481.

CONCLUSION GENERALE

L'industrie textile manifeste dans le contexte actuel un urgent besoin de renouvellement, en explorant des pistes techniques innovantes. Les nanocomposites à matrice polymère argile et nanotubes de carbone (NTC) ayant déjà démontré leur potentiel et même permis des avancées non négligeables dans des domaines tels que l'automobile ou l'emballage, on peut espérer les adapter à la fabrication industrielle de nouvelles fibres et étoffes qui bénéficieront des propriétés particulières de ce matériau : une grande résistance mécanique et une faible inflammabilité.

Toutefois, bien que quelques fibres aient été produites auparavant en laboratoire, aucune véritable étoffe nanocomposite polymère/NTC n'avait encore été produite. Le présent travail a consisté à analyser les causes de ces difficultés, puis à déterminer des moyens d'y remédier, et à les mettre en oeuvre.

Les quatre chapitres retracent la progression de nos travaux :

Le premier chapitre a été consacré à un état de l'art sur les nanocomposites à matrice polymère, d'abord de manière générale, puis plus particulièrement dans le domaine textile.

Il a été fait un bilan aussi complet que possible des synthèses et propriétés de deux nanoparticules argile et NTC, ainsi que de leurs possibles modifications chimiques. La synthèse proprement dite d'un nanocomposite a ensuite été abordée avec la présentation des différentes méthodes de mise en œuvre (« in-situ », en solution, par voie fondue...) et de caractérisation (XRD, TEM, AFM, RMN...), ainsi que leurs morphologies (microcomposite, intercalée ou exfoliée) et propriétés.

Les nanocomposites offrent un réel potentiel dans le domaine des textiles techniques, par leurs propriétés mécaniques mais aussi thermiques. La présentation des rares fibres nanocomposites récemment produites en laboratoire souligne que les méthodes de mise en œuvre et caractérisation de ces quelques fibres diffèrent grandement les unes des autres (filage par voie fondue, en solution, par coagulation, par électrospinning...). Notre étude ayant pour but de faciliter la production de fibres nanocomposites, une seule et même méthode de mise en œuvre a alors été choisie et se trouve au centre de la suite de cette recherche : le filage par voie fondue. En effet, celui-ci est le procédé le plus répandu dans l'industrie textile pour le filage de polymères thermoplastiques (polyester, polyamide, polypropylène...).

Dans le chapitre 2, notre attention s'est portée sur l'identification des causes des difficultés rencontrées lors de la production de fibres nanocomposites et leurs effets sur le produit final. La méthode de filage ayant été choisie, l'étape suivante a été d'intégrer ce procédé à un protocole de fabrication de nanocomposites et ainsi obtenir des fibres nanocomposites.

Ce protocole s'est alors composé comme suit :

- le mélange des différents constituants par extrusion,
- la granulation du « jonc » obtenu
- le filage par voie fondue des granulés nanocomposites
- l'étirage et le bobinage du multifilament obtenu en sortie de filage
- la formation d'une étoffe maillée par machine automatique.

Dans la littérature, le même type de protocole avait déjà été utilisé pour produire une étoffe textile polyamide-6/MMT avec des propriétés de retard au feu améliorées. Notre travail a donc été de le généraliser à d'autres polymères. Les fibres PET sont les fibres textiles les plus utilisées sur le marché, ce polymère a donc été testé pour la production de fibres nanocomposites polymère/argile. Cependant, les propriétés mécaniques du multifilament nanocomposite obtenu en sortie de filage étaient insuffisantes pour supporter un étirage. La caractérisation des matières premières montre une bonne dispersion des feuillets d'argile mais des argiles commerciales inadaptées aux hautes températures nécessaires au filage par voie fondue. En effet, les argiles nécessitent d'être organo-modifiées pour faciliter leur mélange à la matrice polymère, mais les seules argiles organomodifiées actuellement sur le marché ne sont pas stables à haute température et se dégradent.

Dans le cas des nanocomposites polymère/NTC, aucune étoffe n'avait jamais été produite, une matrice polymère polypropylène a alors été préférée pour sa facilité de filage. Après avoir été mélangés, les granulés nanocomposites PP/NTC ont été filés et un multifilament nanocomposite a été produit. L'obtention de la première structure maillée a alors été possible sur machine automatique. Les produits finis ont été testés, l'étoffe nanocomposite a révélé des propriétés FR améliorées. Cependant, un aspect des propriétés mécaniques a été diminué (la résistance à la rupture). Après caractérisation, la propension des NTC à s'agglomérer entre eux est apparue comme étant la cause principale de la diminution des propriétés mécaniques.

Les causes expliquant les difficultés rencontrées lors de la production de fibres textiles par voie fondue ont été mises en évidence (surfactants inadaptés, mauvaise dispersion des NTC). Résoudre ces problèmes requiert la modification des matières premières et la formation de nouveaux nanocomposites. Cependant, ceux-ci nécessitent de

nouvelles, complètes et entières, caractérisations, ce qui est souvent long et laborieux en utilisant les méthodes actuelles (TEM, XRD, AFM,...). Ces méthodes sont utilisables à l'échelle du laboratoire mais pas à une échelle industrielle.

L'étape suivante, qui fait l'objet du troisième chapitre, a donc été consacrée à la mise en place d'une nouvelle méthode de caractérisation rapide, quantitative et multidimensionnelle des nanocomposites. Cette méthode originale utilise un traceur fluorescent et la microscopie confocale pour caractériser l'état de dispersion des nanoparticules à travers la matrice polymère. Cette méthode innovante a été développée et utilisée, pour la première fois, dans la caractérisation nanocomposite. Dans le cas des argiles, le fluorochrome (Nile Blue) est incorporé dans l'argile par échange de cations en même temps que le surfactant. Un phénomène d'auto-extinction du colorant domine jusqu'à ce que les feuillets d'argiles soient physiquement séparés par l'intercalation des chaînes de polymère. L'intensité de fluorescence augmente avec l'exfoliation de l'argile. Ainsi les analyses d'images par microscopie à confocale basées sur l'intensité de fluorescence permettent de quantifier la dispersion obtenue. En utilisant cette méthode, un nouveau surfactant apte à supporter les hautes températures nécessaires au filage a pu être très rapidement évalué et validé. Celui-ci résulte du greffage d'un imidazolium et d'un POSS.

Cette même méthode a été adaptée pour caractériser des nanocomposites polymère/NTC. Le fluorochrome est, dans ce cas, incorporé directement à la matrice polymère. Cette méthode a permis de quantifier la dispersion des NTC et de mettre rapidement en évidence la propension des NTC à former des agglomérats.

Dans le quatrième et dernier chapitre de cette étude, les NTC ont été modifiés afin d'améliorer leur affinité pour la matrice polymère et de faciliter leur mise en oeuvre. Les sels d'imidazolium sont de très bons compatibilisants entre les argiles et les polymères et présentent aussi des affinités pour les NTC. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des polymères cristaux liquides de type trialkylimidazolium a donc été étudiée. La méthode de traitement de surface des NTC utilisée dans cette étude est une fonctionnalisation non covalente de la surface des NTC. En effet, celle-ci est préférable pour ne pas perturber les propriétés particulières des NTC. Les NTC fonctionnalisés ont été ensuite incorporés par voie fondue dans une matrice polymère et la différence de dispersion a été évaluée à l'échelle du micromètre et du nanomètre par microscopie à confocale et TEM. Ces analyses ont montré la complète dispersion des NTC fonctionnalisés à travers la matrice polymère et a démontré l'efficacité des imidazolium pour améliorer la dispersion des NTC dans une matrice polymère. Cette fonctionnalisation s'effectue à travers des

interactions « cations – π » entre la tête cationique des imidazolium et la surface des NTC. Elle a notamment permis l'augmentation des propriétés thermiques du nanocomposite, ce qui laisse espérer l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau.

Toutes les pistes envisageables n'ont pas encore été explorées et de nombreuses perspectives s'ouvrent maintenant à nous.

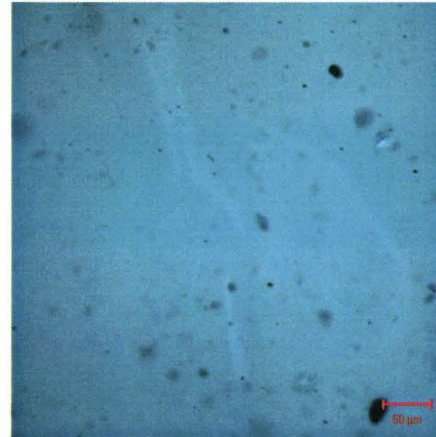
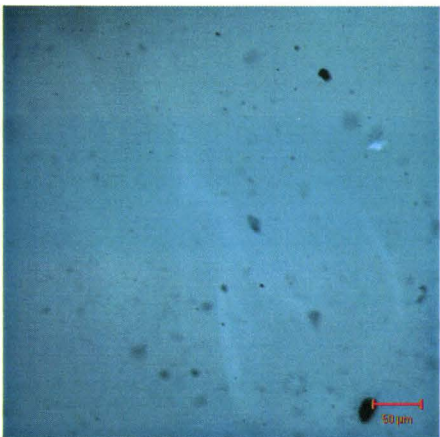
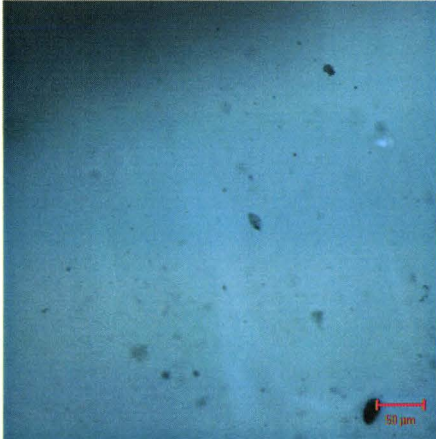
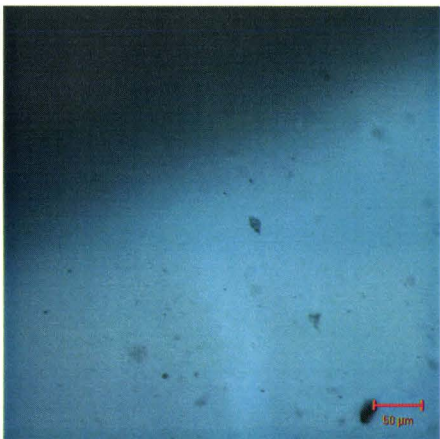
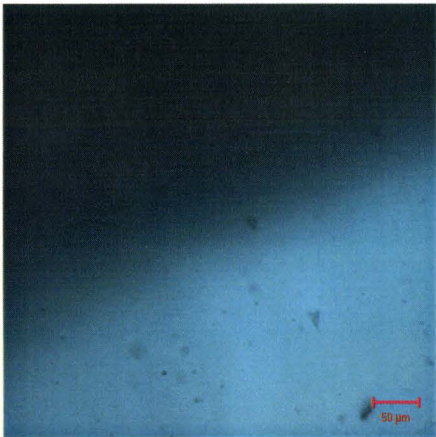
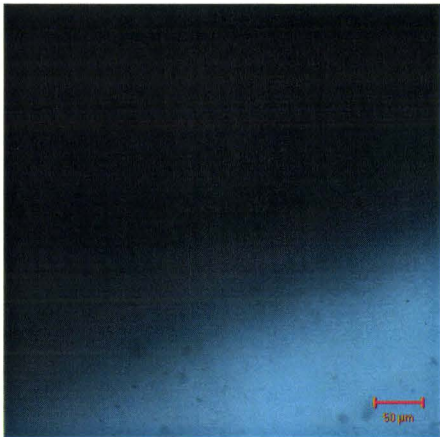
Il serait par exemple très intéressant de pouvoir suivre en temps réel la dispersion des charges à l'intérieur de la matrice polymère lors de l'extrusion ou du filage des nouveaux nanocomposites synthétisés. En effet, cela permettrait de pouvoir repérer les défauts du matériau plus rapidement et ainsi de modifier les paramètres de mise en œuvre (température, vitesse d'extrusion ...) lors de la production du matériau lui-même. Cela peut être réalisé par l'intermédiaire d'un spectromètre de fluorescence ou d'une caméra digitale. D'ailleurs, une expérience a été mise en place dans les laboratoires du NIST en prévision d'une future application industrielle de notre nouvelle méthode de caractérisation. Une caméra digitale a été placée à la sortie de l'extrudeuse et reliée à un ordinateur pour suivre, « on line », l'évolution de la coloration de l'échantillon.

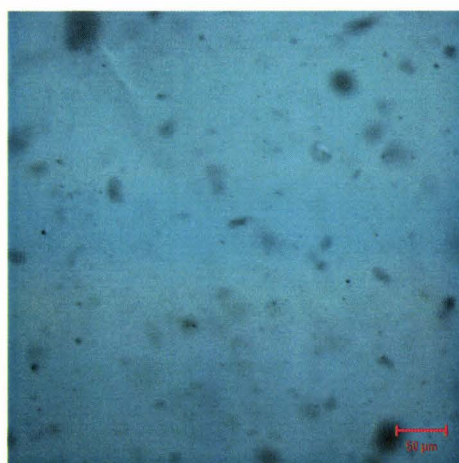
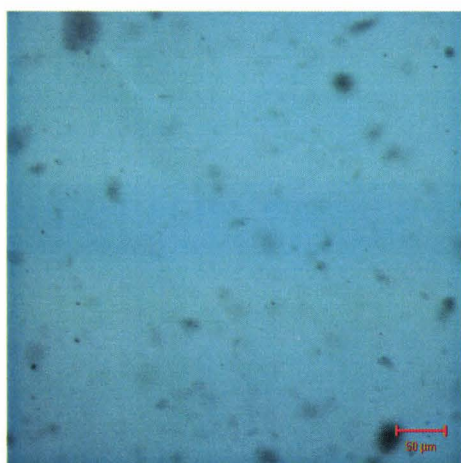
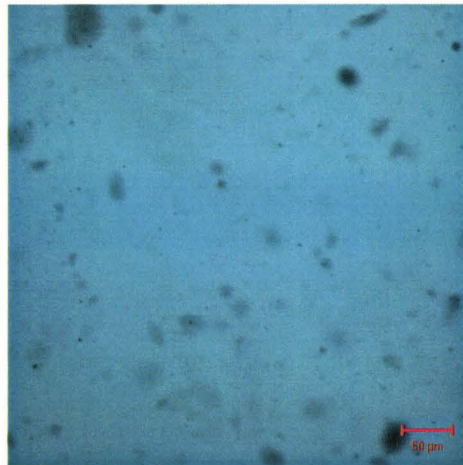
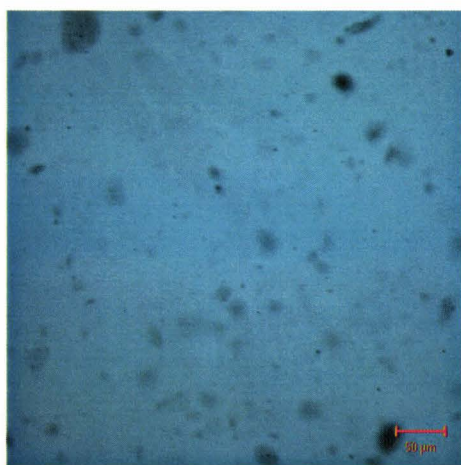
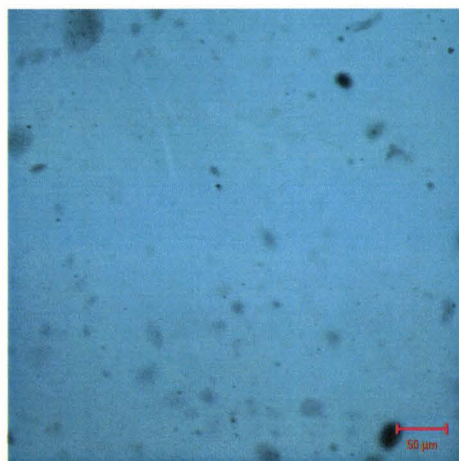
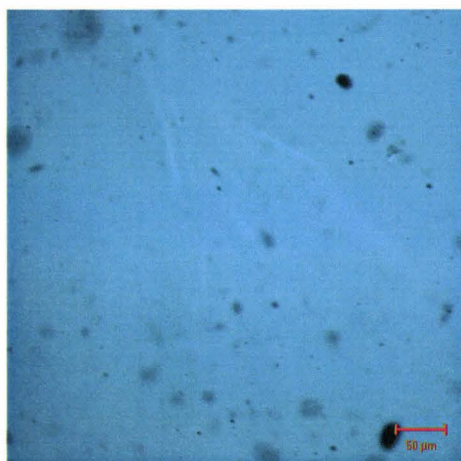
Pour modifier l'argile avec l'agent fluorescent nous avons utilisé une méthode classique d'échange de cations. L'argile ainsi modifiée permettant de teindre le polymère dans lequel elle est incorporée, cette méthode peut avoir une application directe dans le domaine des colorants et de la teinture en général.

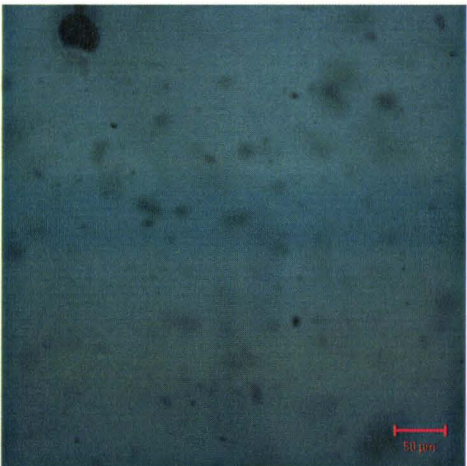
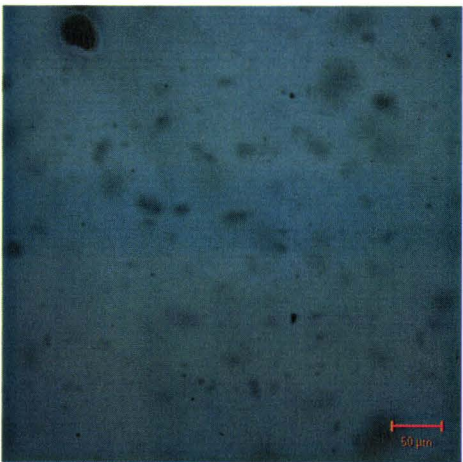
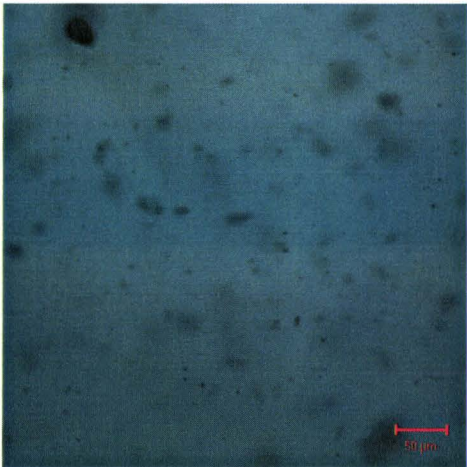
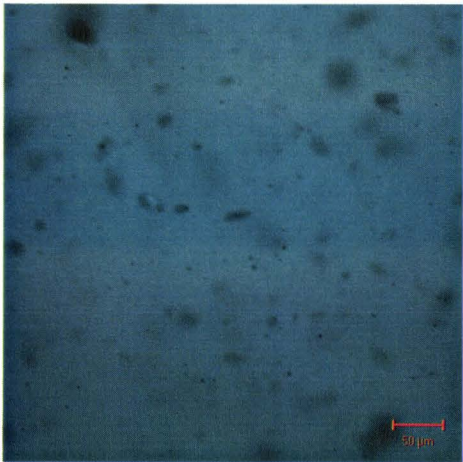
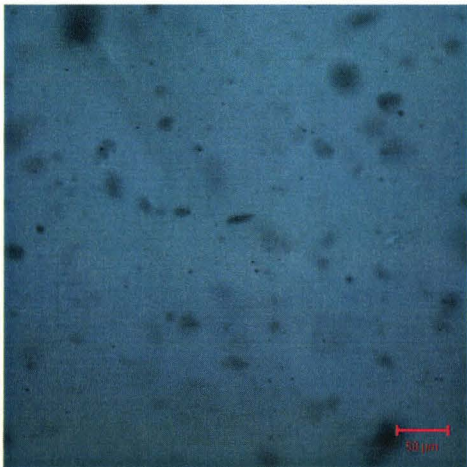
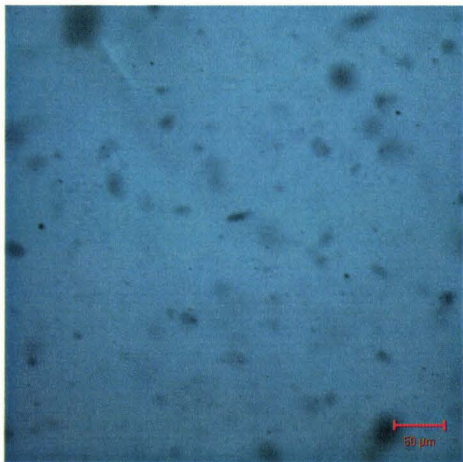
D'autre part, dans le cas des nanotubes de carbone, nous avons développé une méthode originale pour compatibiliser les nanotubes de carbone avec les polymères. Celle-ci est basée sur l'utilisation de sels d'imidazolium. Dans notre étude, cette méthode a été utilisée avec un seul polymère, le PS. Il serait maintenant possible, et utile, d'élargir l'utilisation de ces sels avec d'autres polymères, ce qui permettrait la synthèse de nouveaux matériaux, dont les propriétés restent à explorer. Un champ très large s'ouvre à la réalisation de fibres et étoffes aux caractéristiques variées et innovantes.

ANNEXES

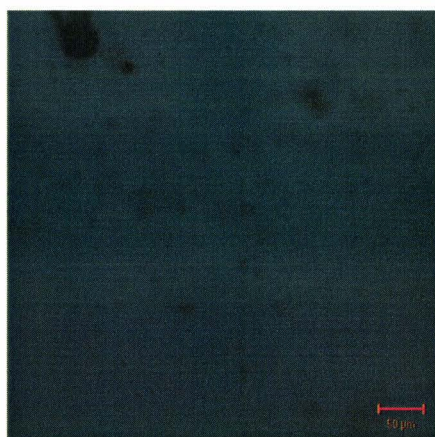
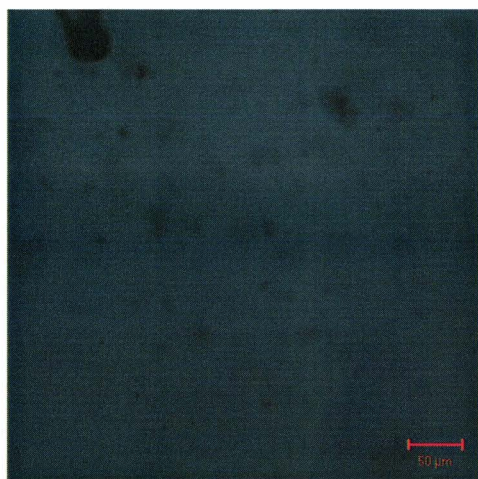
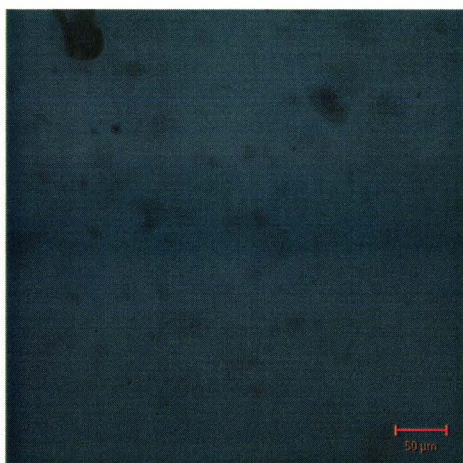
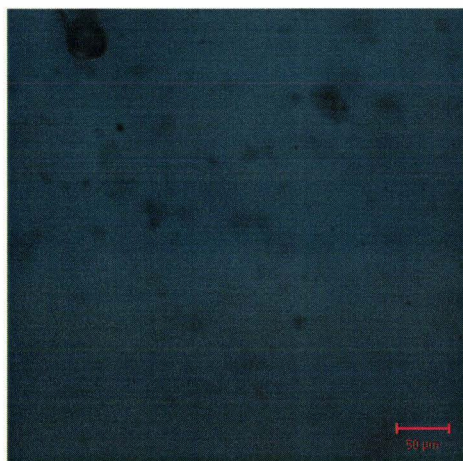
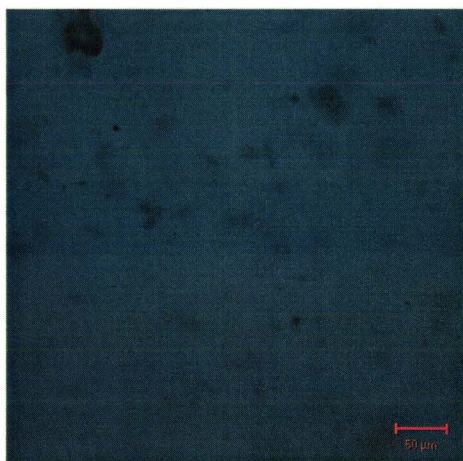
Annexe 1







Annexes



Annexe 2

Analyses élémentaires du DMIMPOSS

Concentration en éléments carbone, hydrogène et azote :

	Pourcentage mesuré (%)	Pourcentage théorique (%)
C	46,55	47,3
H	7,86	7,7
N	2,45	2,6

RMN du proton (CDCl_3 , 300 MHz)

La caractérisation a été réalisée par la disparition de la résonance du chlorure de méthylène dans le produit de départ, $\sigma = 4,5$ ppm (2H,s) et l'apparition de nouvelles résonances à $\sigma = 2,7$ ppm (3H,s), $\sigma = 3,9$ ppm (3H,s), $\sigma = 5,4$ ppm (2H,s), $\sigma = 7,5$ (1H,s) et $\sigma = 7,7$ ppm (1H,d) correspondant respectivement à l'imidazolium 2-méthyle, l'imidazolium 1-méthyle, l'imidazolium 3-méthyle benzène, et la position 4 et 5 de l'hydrogène imidazolium.

La désignation des pics s'est faite par comparaison avec les spectres mis à disposition par Aldrich pour les produits simples et composés imidazolium.

Annexe 3

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY

Fondé en 1901, le NIST (National Institute of Standards and Technology) est une agence gouvernementale des Etats-Unis dépendant de l'Administration technologique du Département du Commerce. La mission du NIST est de développer et de promouvoir les mesures, les normes et la technologie pour améliorer la productivité des entreprises, faciliter le commerce et améliorer la qualité de vie. Le NIST réalise sa mission par quatre programmes de coopération :

- Les laboratoires du NIST, il poursuit des recherches conduisant à l'avancée des infrastructures technologiques Américaines et dont l'industrie a besoin pour continuellement améliorer ses produits et services.
- Le Baldrige National Quality Program, il promulgue l'excellence parmi les entreprises, les sociétés de services, les institutions éducatives et les assureurs des Etats-Unis. Il supervise l'annuel Malcolm Baldrige National Quality Program Award qui récompense l'excellence des performances et de la qualité des accomplissements.
- Le Manufacturing Extension Partnership est un réseau national de centres locaux offrant une assistance technique et de service pour les petites entreprises.
- L'Advanced Technology Program, il accélère le développement et l'innovation technologique et permet de larges bénéfices nationaux par des partenariats de R&D avec le secteur privé.

Le NIST comprend deux sites : Gaithersburg, Maryland (le campus principal, 234 hectares) et Boulder, Colorado (campus de 84 hectares). Le NIST emploie environ 3000 scientifiques/ingénieurs, techniciens et personnels administratifs et environ 1800 chercheurs invités complètent ce staff. De plus, le NIST est en contact direct avec 2000 spécialistes travaillant en entreprises, celles-ci réparties à travers tout le pays.

Les laboratoires du NIST, localisés à Gaithersburg, Maryland et Boulder, Colorado, conduisent des recherches dans toutes sortes de domaines des sciences physiques et de l'ingénieur. Les laboratoires répondent chacun aux besoins des industries en termes de normes, méthodes, outils, données et technologies de mesures. Les chercheurs du NIST ont de nombreux collaborateurs dans l'industrie, dans les institutions universitaires et autres agences gouvernementales.

Annexe 4

PUBLICATIONS ET BREVET

- M. Lewandowski, M. Rochery, S. Bellayer, and S. Fourdrin, "Rheology of the Curing Process of Acrylic Latexes Used as Chemical Binders", *Appl. Rheol.* 12:4, 174-181, 2002.
- S. Bellayer, E. Devaux, S. Chlebicki, S. Bourbigot, A. Fonseca, J. Al-Asswad, J.B. Nagy, , "Continuous textile fibers made from a spinnable nanocomposite", *Brevet International* WO 2004/090204, April 9, 2003.
- P. Maupin, J. W. Gilman, R. H. Harris, S. Bellayer, A. J. Bur , S. C. Roth , M. Murariu , A. B. Morgan, J. D. Harris, « Optical probes for monitoring intercalation and exfoliation in melt-processed polymer nanocomposites », *Macromolecul. Rapid. Commun.*, vol. 25 , no 7 , pp. 788 – 792, 2004
- S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz et D.L. Paul, "Solid State NMR characterization and flammability of Styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite Nan composite", *Polymer*, 45 7627-7638, 2004.
- T. Kashiwagi, F. Du, K. Winey, K. Groth, J. Shields, S. Bellayer, H. Kim, J. Douglas, "Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes" : effects of nanotube dispersion and concentration", *Polymer*, 46, 471-481, 2005.
- S. Bellayer, J. W. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. M. Fox, H. C. De Long, and P. C. Trulove, "Preparation of homogeneously dispersed trialkyl imidazolium compatibilized multiwalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion", *Advanced Functional Materials*, 15, 5, 2005.
- D.L. VanderHart, S. Bourbigot, J.W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz et D.L. Paul, Styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite : Processing, characterization and Flammability, « *Fire retardancy of Polymers* », Edité par M. Le Bras, C.A. Wilkie et S. Bourbigot, Publié par : Royal Society of Chemistry, 2005, p:177.
- D. Fox, S. Bellayer, M. Murariu, J. Gilman, P. Maupin, H. Delong, P. Trulove, "Application of trialkylimidazolium liquids and salts to the preparation of polymer-layered silicate nanocomposites and polymer-carbon nanotube nanocomposite", "Ionic liquids in polymer systems", Edité par C. Brazel et R. Rogers, Publié par "American Chemical Society, Washington, DC, 2005

COMMUNICATIONS

Orales avec actes

- S. Bellayer, S. Bourbigot, X. Flambard, M. Rochery, J. W. Gilman, E. Devaux, "POLYMER/MWNTs NANOCOMPOSITE YARNS AND FABRICS : Processing, Characterization, Flammability and Thermal Properties" AUTEX04 –World Textile Conference, Roubaix, France, 22 -24 June 2004.
- S. Bellayer, J. Gilman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. Fox, P. Maupin, H. De Long, P. Trulove, N. Eidelman, "Trialkylimidazolium-Tetrafluoroborate Compatibilized, Multiwalled Carbon Nanotubes", 2004 Joint International Meeting : 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), 2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ), Honolulu, Hawaii, 3-8 October 2004.

Orales sans acte

- S. Bellayer, S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, Etude et caractérisation de textiles nanocomposites, Journées Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France, Feb. 2003.
- Douglas M. Fox, Séverine Bellayer, Walid H. Awad, Marius Murariu, Rick D. Davis, Jeffrey W. Gilman, Paul H. Maupin, Hugh C. De Long, and Paul C. Trulove, "The Use of Imidazolium Based Ionic Liquids for the Preparation of Polymer - Layered Silicate and Polymer - Carbon Nanotube Nanocomposites," EUCHEM Molten Salts Conference, Piechowice, Poland, 20 - 25 June 2004 (Invited Presentation).

Posters

- S. Bellayer, S. Bourbigot, X. Flambard, E. Devaux, M. Rochery, J. Gilman, Flame retardancy textile: Polymer/clay nanocomposite yarns, FRPM'03 9th European meeting on fire retardancy and protection of materials 17 - 19 September 2003
- S. Bourbigot, J. W. Gilman, D. L. Vanderhart, R. D. Davis, S. Bellayer, M. Murariu, W. H. Awad, C. A. Wilkie, A. B. Morgan, H. Stretz and D. R. Paul, Recent advances in the development of polymer nanocomposite : processing, characterization, thermal stability and flammability, FRPM'03, 9th European meeting on fire retardancy and protection of materials, 17 - 19 September 2003
- S. Bellayer, J. W. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. M. Fox, H. C. De Long, and P. C. Trulove, Preparation of homogeneously dispersed trialkyl imidazolium compatibilized multiwalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion, 2nd NIST and NASA Joint Workshop on measurement issues in single wall carbon nanotubes : Purity and dispersion part II, Gaithersburg, MD, USA, January 26-28, 2005

