



**HAL**  
open science

# Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse.

Patrick Amarelis

## ► To cite this version:

Patrick Amarelis. Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00011269

**HAL Id: tel-00011269**

**<https://theses.hal.science/tel-00011269>**

Submitted on 30 Dec 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

**Matière Condensée : Chimie et Organisation**

présentée par

**Patrick AMARELIS**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6**

Sujet de la thèse :

**Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires.**

*Influence de la nature de la charge et de l'interface  
sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse.*

soutenue le 5 octobre 2005

devant le jury composé de :

**Jean-Léopold LEBLANC**

**Alain VIDAL**

**Gérard VIGIER**

**Bertrand DELOCHE**

**Henri VAN DAMME**

**André DUBAULT**

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Directeur de Thèse**

**Invité**



Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la Ville de Paris. Sa direction a été assurée conjointement par André Dubault et Henri Van Damme.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur Jean-Léopold Leblanc qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, messieurs Alain Vidal et Gérard Vigier qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les rapporteurs de ce travail, et monsieur Bertrand Deloche qui a accepté d'y porter un regard critique.

Je remercie sincèrement Henri Van Damme pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Il a su me guider au cours de ce travail tout en me laissant souvent une belle autonomie.

Je salue ici André Dubault qui est en partie responsable de l'évolution de mes connaissances scientifiques, depuis notre rencontre en maîtrise et tout au long de cette thèse. Je le remercie également ici pour sa bonne humeur constante et sa culture.

Parmi les nombreuses jeunes têtes chercheuses qui sont passées dans le laboratoire ces dernières années, je remercie sincèrement ceux sont partis vers d'autres aventures, Gwendal, Alex, Arnaud, Fabrice, Katy, Gauthier et Ludivine, tous ont participé, surtout à l'ambiance, mais aussi quelquefois à la science, de notre petit laboratoire. J'ai également une pensée toute particulière pour mes voisins de bureau, Yann et Hugues, avec qui j'ai eu quelques discussions scientifiques amusantes "Tu vois des lignes, là, non ?", mais aussi Fred et Thomas. Enfin, un petit mot d'encouragement pour ceux qui passent actuellement l'épreuve de la rédaction, Eric et (les deux) Régis.

Parmi les non-moins jeunes chercheurs qui resteront au laboratoire, tous ont participé de près ou de loin à cette aventure tant scientifique qu'humaine que constitue le doctorat. Je garderai le souvenir des nombreuses et agréables discussions autour d'un verre ou d'un gâteau du bureau d'Hélène et Christian ainsi que celles, plus studieuses mais aussi agréables avec Nadège, ambassadrice de l'ATRP.

Enfin, je n'oublie pas mon amie et ma famille. Sans eux, rien de tout cela ne serait arrivé.



---

## Table des matières

---

<i>Introduction</i> . . . . .	11
<i>partie I État de l'art</i>	13
1. <i>Généralités</i> . . . . .	15
1.1 Nanocomposites. Hybrides. Définitions . . . . .	15
1.2 Quelle charge, dans quelle matrice, pour quels effets ? . . . . .	16
1.2.1 Objectifs . . . . .	16
1.2.2 Exemples de charges minérales . . . . .	17
1.2.3 Différentes voies de synthèse . . . . .	18
1.2.4 Quelques exemples de couple matrice/charge . . . . .	23
2. <i>Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle / phyllosilicates</i> . . . . .	25
2.1 Etat de dispersion . . . . .	26
2.2 Stabilité thermique et propriétés barrière . . . . .	28
2.3 Propriétés mécaniques . . . . .	29
<i>partie II Synthèse des nanocomposites à matrice PMMA</i>	33
3. <i>Les charges choisies</i> . . . . .	35
3.1 Phyllosilicates . . . . .	35
3.1.1 La laponite . . . . .	36
3.1.2 La cloisite . . . . .	38
3.2 Les silicates de calcium hybrides . . . . .	40

3.2.1	Silicates de calcium hydratés . . . . .	40
3.2.2	Silicates de calcium hybrides . . . . .	42
4.	<i>Echange cationique pour les nanocomposites à matrice PMMA</i> . . . . .	47
4.1	Pourquoi l'échange cationique ? . . . . .	47
4.2	Agents compatibilisants choisis . . . . .	48
4.2.1	Composés comportant une chaîne alkyle . . . . .	48
4.2.2	Composés comportant un groupement méthacryloyle . . . . .	50
4.2.3	Copolymère MMA/DEAEMA . . . . .	50
4.3	Cas MAETA/laponite . . . . .	55
4.3.1	Effet du temps et de la température d'échange . . . . .	57
4.3.2	Effet du nombre de rinçages . . . . .	59
4.3.3	Effet de la quantité introduite . . . . .	61
4.3.4	Conclusion . . . . .	63
4.4	Autres échanges . . . . .	64
4.4.1	Laponite . . . . .	64
4.4.2	Cloisite . . . . .	67
4.4.3	Conclusion . . . . .	67
4.5	Dispersion des argiles dans différents solvants organiques . . . . .	68
4.5.1	Solvants utilisés . . . . .	68
4.5.2	Étude de la dispersion et de la sédimentation . . . . .	69
5.	<i>Préparation des nanocomposites à matrice PMMA</i> . . . . .	75
5.1	Silanisation . . . . .	75
5.1.1	Nettoyage des plaques . . . . .	75
5.1.2	Silanisation des plaques . . . . .	76
5.2	Polymérisation sous UV . . . . .	76
<i>partie III Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PMMA</i>		77
6.	<i>Analyse Mécanique Dynamique</i> . . . . .	79
6.1	Reproductibilité des tests DMA . . . . .	79
6.2	Cloisite modifiée . . . . .	81
6.3	Silicates de calcium hybrides . . . . .	86
6.4	Laponite modifiée . . . . .	89
6.4.1	Laponite modifiée (C18) <sub>2</sub> . . . . .	89
6.4.2	Laponite modifiée copolymère . . . . .	95
6.4.3	Laponite modifiée MAETA . . . . .	97

---

7. Tests de Compression . . . . .	103
7.1 Cloisite modifiée . . . . .	103
7.2 Silicates de calcium hybrides . . . . .	106
7.2.1 Vinyl-silane de calcium . . . . .	106
7.2.2 Méthacryloyloxypropyl-silane de calcium . . . . .	110
7.3 Laponite modifié . . . . .	112
7.3.1 Laponite échangée MAPTA . . . . .	112
7.3.2 Laponite échangée (C18) <sub>2</sub> . . . . .	114
8. Discussion . . . . .	117
8.1 Zone de la transition vitreuse . . . . .	117
8.2 Comportement mécanique . . . . .	129
Conclusion . . . . .	133
Annexes . . . . .	135
A. Techniques expérimentales . . . . .	137
A.1 Caractérisation morphologique . . . . .	137
A.1.1 Diffraction de rayons X aux grands angles . . . . .	137
A.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET) . . . . .	140
A.2 Caractérisation physico-chimique . . . . .	143
A.2.1 Analyse thermogravimétrique . . . . .	143
A.3 Caractérisation mécanique . . . . .	144
A.3.1 Analyse dynamique mécanique . . . . .	144
A.3.2 Tests de compression uniaxiale . . . . .	146
B. Nanocomposites à base de gélatine . . . . .	149
B.1 État de l'art . . . . .	149
B.2 Matériaux et techniques expérimentales . . . . .	151
B.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice gélatine . . . . .	152
B.3.1 Gélatine seule . . . . .	152
B.3.2 Influence du % massique de gélatine à % de charge constant . . . . .	153
B.3.3 Influence du % massique de charge à % de gélatine constant . . . . .	156
C. Influence of clay content and nature on the gelation temperature of hybrid clay-gelatin gels . . . . .	159



PEO	polyoxyde d'éthylène
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PS	polystyrène
PVOH	alcool polyvinylique
C8	bromure de triméthyl-octylammonium
C12	bromure de dodécyltriméthylammonium
C18	bromure de triméthyl-octadécylammonium
(C18) <sub>2</sub>	bromure de diméthyl-dioctadécylammonium
CTAB	bromure de cetyltriméthylammonium
DEAEMA	diéthylaminoéthylméthacrylate
MAETA	[2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium
MAPTA	[3-(méthacryloylamino)propyl]triméthylammonium
CSH	silicates de calcium hydratés
CSH-V100	vinyl-silane de calcium
MP4-CSH	méthacryloyloxypropyl-silane de calcium
MMT	montmorillonite
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
BPO	di-benzoyle peroxyde
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylène tétramine
MMA	méthacrylate de méthyle
ATG	analyse thermogravimétrique
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes
DRX	diffraction de rayons X
RMN	résonance magnétique nucléaire
TEM	microscopie électronique à transmission
E'	module de conservation (traction)
E''	module de perte (traction)
G'	module de conservation (cisaillement)
G''	module de perte (cisaillement)
$E_y$	module d'Young
$\epsilon_y$	déformation au seuil de plasticité
$\sigma_y$	contrainte au seuil de plasticité
$R_g$	rayon de giration
$T_\alpha$	température de transition $\alpha$
$T_\beta$	température de transition $\beta$
$T_g$	température de transition vitreuse
cec	capacité d'échange cationique



---

## Introduction

---

Parmi les matériaux utilisés couramment, les matières plastiques occupent une place sans cesse grandissante. Depuis plusieurs décennies, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites, afin d'allier les qualités de chacun de leur constituant dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrière, etc.). Dans les microcomposites conventionnels, les charges minérales utilisées (silice, noir de carbone, fibre de verre...) ont des tailles de l'ordre du micron. Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux composites est remise au goût du jour, les nanocomposites, dont les charges élémentaires, des silicates lamellaires, ont une de leur dimension de l'ordre du nanomètre tandis que les deux autres varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns.

Ces charges ont la particularité de développer une surface interfaciale gigantesque, de l'ordre de  $800 \text{ m}^2$  par gramme pour l'argile laponite. Dix grammes de laponite contiennent ainsi une surface équivalente à celle d'un terrain de football. D'autre part, l'épaisseur des feuillets est inférieure à 1 nanomètre. Lorsque ces particules sont dispersées dans un milieu, à des fractions volumiques faibles – de l'ordre de 5 % – la distance moyenne les séparant est de l'ordre de quelques rayons de giration des chaînes de polymères. Ces deux particularités font des nanocomposites un milieu où les interactions entre charges et matrice gouvernent les propriétés macroscopiques du matériau final. L'état de dispersion des charges au sein de la matrice joue également un rôle prépondérant. On distingue deux structures extrêmes : l'exfoliation totale, où les feuillets sont dispersés à l'état élémentaire dans toute la matrice et l'intercalation, où les chaînes de polymères pénètrent en faible quantité entre les feuillets, ces derniers gardant une structure organisée à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

Afin de mieux comprendre le rôle de l'interface entre charges et matrice, nous avons choisi d'élaborer différents matériaux nanocomposites par polymérisation *in situ*, en utilisant comme matrice, un polymère thermoplastique usuel, le polyméthacrylate de méthyle. Les charges choisies sont deux argiles smectites, la laponite et la cloisite, ainsi qu'un silicate de calcium hybride, synthétisé au laboratoire. Ces trois charges présentent une forte anisotropie de forme. Ce sont des feuillets dont l'épaisseur est inférieure à 1 nanomètre, tandis que leur extension latérale varie de 10 nanomètres pour les silicates de calcium à 1 micron pour la cloisite. Selon les systèmes, le couplage entre charge et matrice va d'une liaison purement covalente, jusqu'à l'emploi d'agent lié ioniquement à la charge et par interaction Van der Waals avec la matrice.

Quel sera l'effet de la taille des charges sur les propriétés du matériau final? Une interface liée chimiquement conduit-elle à de meilleures propriétés mécaniques? Quel effet induit la modification de surface des particules sur ces propriétés? La dispersion fine des particules entraîne-t-elle de meilleures propriétés?

Ce travail a consisté à synthétiser, puis à caractériser, et enfin à comparer les comportements mécaniques des différents matériaux synthétisés.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à un état de l'art dans le domaine des nanocomposites, avec une présentation des charges, des différentes techniques utilisées, un aperçu des résultats obtenus pour quelques couples charge/matrice et plus particulièrement pour le couple polyméthacrylate de méthyle / argile.

Dans la seconde partie, nous présenterons notre travail sur la synthèse des nanocomposites polyméthacrylate de méthyle / argile. Nous décrirons tout d'abord les charges utilisées – cloisite, laponite, silicate de calcium hybride – puis les agents compatibilisants ajoutés – tensioactifs, copolymères – pour favoriser la dispersion des charges dans la matrice polyméthacrylate de méthyle. Enfin, nous exposerons le protocole de synthèse des nanocomposites PMMA/argile.

La troisième partie sera consacrée aux propriétés des matériaux composites synthétisés. Les comportements en analyse mécanique dynamique et en compression seront mis en regard avec la structure morphologique observée par microscopie électronique à transmission. Dans la discussion qui suivra, nous tenterons d'expliquer les résultats obtenus.

Enfin, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en donnerons les perspectives.

En fin de manuscrit, le lecteur trouvera une brève présentation des différentes techniques expérimentales utilisées ainsi qu'un travail complémentaire sur les nanocomposites à base de gélatine et d'argile.

Première partie

ÉTAT DE L'ART



Cette première partie comporte deux chapitres. Dans le premier, nous nous attacherons à définir quelques notions : composite, nanocomposite, hybride et charge. Nous présenterons ensuite les objectifs visés par l'ajout de particules dans une matrice polymère. Puis nous décrirons les différentes voies couramment mises en œuvre pour synthétiser des nanocomposites. Finalement, nous présenterons les résultats les plus marquants de quelques couples charge/matrice. Le second chapitre portera plus spécifiquement sur les systèmes polyméthacrylate de méthyle / phyllosilicates, où nous insisterons sur l'état de dispersion des argiles, puis sur les propriétés thermiques, barrière et mécaniques des composites obtenus.

### *1.1 Nanocomposites. Hybrides. Définitions*

Nanocomposite, le mot est excessivement utilisé en ce moment, presque galvaudé, et pourtant ces matériaux ne datent pas d'hier.

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en terme de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [1, 2]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères... Nous appellerons composite, un matériau créé à dessein, constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [3] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante :

"Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des *nanocomposites*, voire des *composites à l'échelle moléculaire*."

Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les *matériaux organiques ou minéraux dopés*, comportant une composante majoritaire, des *systèmes hybrides organiques-inorganiques* où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

- la classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique ;
- la classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

## 1.2 Quelle charge, dans quelle matrice, pour quels effets ?

### 1.2.1 Objectifs

Les matériaux plastiques utilisés dans l'industrie sont toujours modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. On appelle communément "charge" toute addition dans une matrice de particules plus ou moins sphéroïdales, par opposition aux fibres longues, appelées renforts (fibres de verre, de carbone...). Les charges sont le plus souvent des substances minérales, mais elles peuvent aussi être, elles-mêmes, des particules polymères synthétiques ou naturelles.

Cet ajout peut avoir différents objectifs :

L'incorporation d'une fraction volumique d'un matériau de faible coût dans une matrice polymère dont le coût est élevé peut baisser le prix de revient du matériau. Si cet ajout ne modifie pas les propriétés d'usage alors l'*intérêt* est purement *économique*. On peut citer, par exemple, l'emploi des hydrates d'aluminium dans les peintures à l'huile ou les carbonates de calcium dans les peintures acryliques.

L'ajout d'une charge dans un polymère peut "renforcer" ce dernier, c'est à dire *améliorer* une ou très rarement plusieurs de *ses propriétés mécaniques* : module d'Young, résistance aux chocs, résistance à l'usure ou à la déchirure. Dans le domaine des nanocom-

posites, l'exemple le plus connu est celui du nylon-6 : renforcé par 4 % de montmorillonite, le module augmente de 90 %, la contrainte à la rupture, de 55 % et la résistance aux chocs, de 22 % [4].

Un autre objectif souvent désiré est l'*augmentation de la résistance à la chaleur ou au feu*. Les polymères organiques supportent mal les températures élevées et se décomposent rapidement. Pour améliorer ce comportement, les charges doivent augmenter la tortuosité dans la matrice, diminuant ainsi la diffusion, ou bien réagir lors de la montée en température en subissant des transformations endothermiques. C'est le cas par exemple du polyamide 6 dont la tenue thermique a été améliorée de 87 °C par l'ajout de 4 % de montmorillonite organophile [5].

La charge peut également *apporter au polymère une propriété supplémentaire optique, électrique ou magnétique*. Par exemple, on ajoute des charges dans les peintures pour colorer, mais également pour améliorer la conduction électrique et permettre les dépôts par cataphorèse.

### 1.2.2 Exemples de charges minérales

La *craie broyée*, carbonate de calcium et de magnésium, est la charge la plus fréquente pour abaisser le coût ou opacifier le matériau.

Parmi les silicates à structure cristalline lamellaire, on peut citer par ordre d'affinité polaire, le *talc*, le *mica* et le *kaolin*. Les feuillets sont électriquement neutres dans le talc et le kaolin. Dans le mica, les feuillets sont chargés négativement et des ions  $K^+$  compensent leurs charges dans l'espace interfoliaire. Le talc est principalement utilisé dans les matrices peu polaires, le mica et le kaolin dans des matrices plus polaires. Les feuillets ont une épaisseur de moins d'un nanomètre, leur extension latérale peut atteindre plusieurs microns.

Les *smectites* (montmorillonite) sont également des silicates à structure lamellaire chargés négativement, nous décrirons leur structure et leurs propriétés dans la suite.

Dans les élastomères, deux types de charges spécifiques ont été utilisées, tout d'abord le noir de carbone et ensuite la silice colloïdale.

Le noir de carbone est formé d'agrégats de particules de carbone obtenus par combustion incomplète. La forme des particules élémentaires est sphérique. Leur structure est proche de celle du graphite, tandis qu'à l'échelle des agrégats (de 10 à 1000 nm), la structure est de type fractal, très ouverte et présentant une surface interfaciale élevée, de 10 à 300 m<sup>2</sup>/g. Utilisés principalement dans les pneumatiques, on les trouve également dans les encres liquides pour journaux et certaines peintures. Les noirs de carbone conducteurs sont également utilisés dans certains plastiques pour diminuer leur résistivité.

La silice est également une charge très employée. On distingue la silice pyrogénique

ou sublimée de la silice colloïdale ou précipitée selon son mode de synthèse. Les particules élémentaires se regroupent pour former des agrégats. La structure des particules élémentaires de silice sublimée est amorphe, leur surface est peu polaire, les agrégats sont poreux et ramifiés. Les particules de silice précipitée sont plus cristallines, leur surface est plus polaire. Selon la méthode de précipitation, il y a compétition entre croissance des particules et agrégation. Elle est utilisée, par exemple, dans la fabrication des pneus "verts".

Les nanotubes de carbone se présentent sous forme de tubes, enroulement d'un feuillet d'atomes de carbone, le graphène, ils peuvent être fermés à leurs extrémités par deux demi-sphères. Le diamètre est de l'ordre de 1 à 10 nm, tandis que la longueur varie de 18 nm à plusieurs microns. Il existe des nanotubes mono-paroi et multi-parois, dans ces derniers, plusieurs tubes concentriques (de 7 à 20) sont emboîtés. Certains sont conducteurs, d'autres isolants, selon leur mode d'enroulement. Les nanotubes présentent des caractéristiques uniques : module d'Young de l'ordre de 1 TPa, conductivité électrique équivalente à celle du cuivre pour les nanotubes conducteurs, conductivité thermique supérieure à celle du diamant, propriétés semi-conductrices. Pour le moment, la mise en oeuvre de ces charges est difficile, et limite leurs applications.

Citons enfin, les nanoparticules de polymères, lorsque les polymères ne sont pas miscibles, un mélange conduit à la formation de particules sphériques dans une matrice continue. Connaissant la température d'usage, on peut ainsi obtenir des billes vitreuses dans une matrice caoutchoutique ou, à l'opposé, incorporer des billes molles dans une matrice dure.

Parmi les nombreuses revues introductives à la synthèse et aux propriétés des nanocomposites, on peut citer celles de X. Kornmann [6], de M. Alexandre et P. Dubois [7], et de M. Biswas et S.S. Ray [8]. L'exhaustivité n'étant pas le but de ce chapitre, nous nous appuyerons sur leur travail avec, au besoin, un renvoi à d'autres articles plus spécifiques pour rappeler les principaux modes d'élaboration et quelques propriétés des nanocomposites.

### 1.2.3 Différentes voies de synthèse

On peut distinguer quatre stratégies pour synthétiser des nanocomposites :

- mélange argile et polymère en solution ;
- polymérisation *in situ* ;
- polymérisation en fondu ;
- synthèse des charges *in situ*.

Nous les décrivons brièvement dans la suite en donnant un exemple typique pour chaque cas.

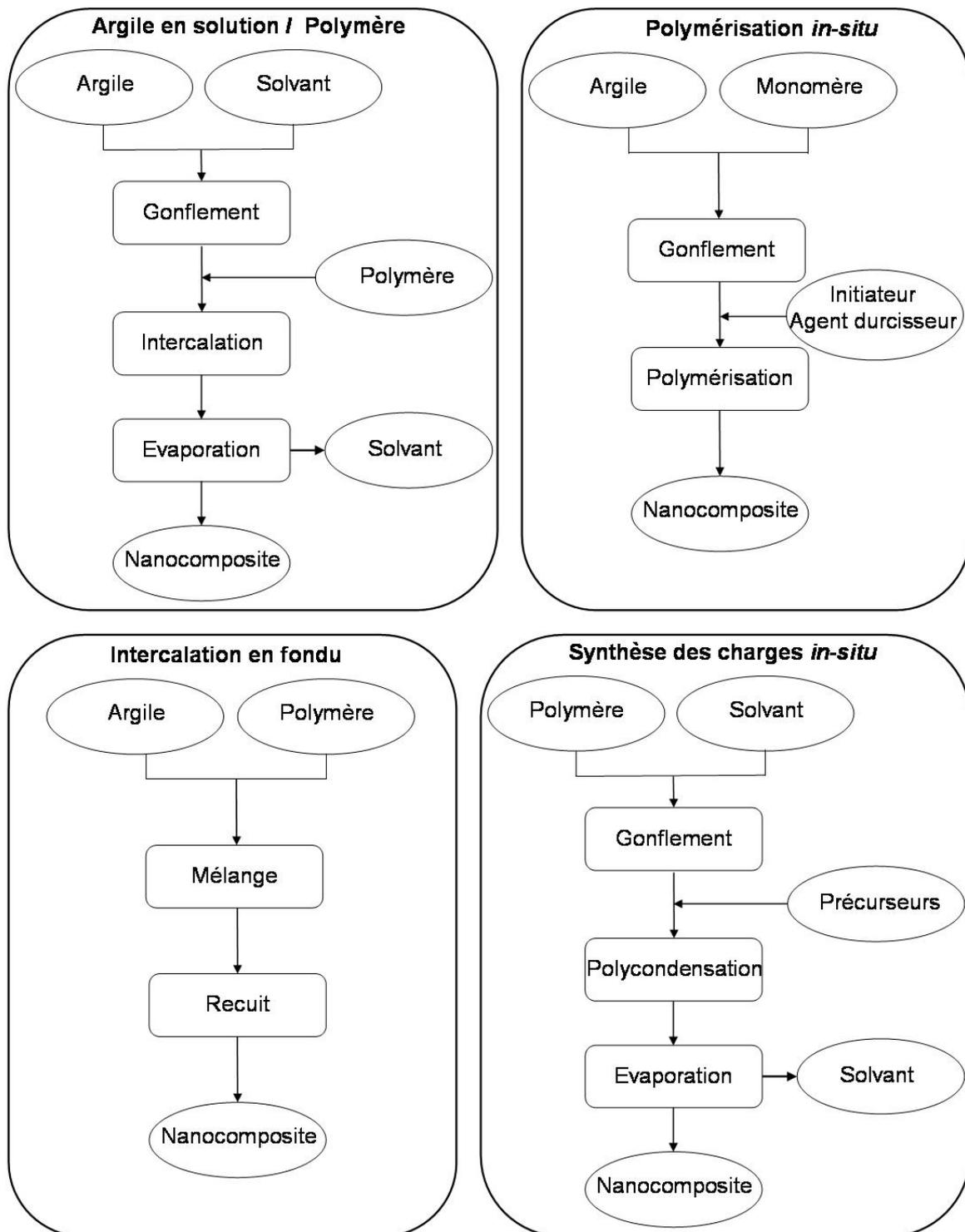


Figure 1.1 : Différentes voies de synthèse des nanocomposites.

### a) Mélange argile et polymère en solution

Quelquefois appelée exfoliation/adsorption, cette méthode comporte trois grandes étapes de synthèse (voir figure 1.1). L'argile est d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est évaporé. Il faut pour cela un solvant à la fois capable d'exfolier les plaquettes et de solubiliser le polymère. Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles et aux argiles smectites. Par exemple, Ogata *et al.* [9] ont ainsi réalisé des films de polyoxyde d'éthylène et d'alcool polyvinylique contenant entre 0 et 15 % de montmorillonite en utilisant comme solvant de l'eau et du chloroforme. Cette méthode présente au moins deux inconvénients. D'une part, il y a compétition entre trois affinités : argile/solvant, argile/polymère et polymère/solvant. D'autre part, lorsque le solvant est évaporé, on obtient le plus souvent un système intercalé ou interstratifié.

On peut également intégrer dans ce mode de préparation, la polymérisation en émulsion et la polymérisation à partir de précurseurs organiques ou d'oligomères en solution.

Lorsque le polymère n'est soluble dans aucun solvant organique, la polymérisation à partir de précurseurs est employée. Par exemple, Yano *et al.* [10] fabriquent des films de polyimide selon ce principe. Ils utilisent pour cela une montmorillonite dont les ions sodium ont été échangés préalablement par des ions dodécylammonium. L'argile est dispersée dans du diméthylacétamide, puis ajoutée à une solution d'acide polyamique dans le diméthylacétamide. La polymérisation du précurseur se fait à 300 °C, pendant 2 heures. Ils obtiennent ainsi des films de polyimide contenant jusqu'à 8 % massique de montmorillonite, dispersée de façon homogène dans la matrice.

Pour la polymérisation en émulsion, plusieurs auteurs ont travaillé sur du PMMA avec l'utilisation de surfactants : Huang *et al.* [11] ou Lee *et al.* [12]. A la synthèse du PMMA par émulsion, procédé usuel appliqué industriellement, est simplement ajoutée une étape de mise en solution de l'argile dans un solvant approprié.

Pour la polymérisation à partir d'oligomères cycliques, on peut citer, la synthèse du polyéthylène téréphtalate chargé avec une montmorillonite modifiée par des ions triméthyl-octadécylammonium effectuée dans du dichlorométhane [13].

### b) Polymérisation in situ

Cette voie de synthèse, *a contrario* de la précédente, ne nécessite pas d'employer un solvant. L'argile est ajoutée au monomère (liquide ou solide). Par diffusion, le monomère pénètre entre les feuillets. Lors de la polymérisation, les chaînes de polymère se forment alors entre les feuillets. La polymérisation est amorcée avec un initiateur réactif à la chaleur ou aux ultraviolets. L'initiateur peut être ajouté au mélange ou avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique. Dans cette stratégie, pour améliorer l'affinité

entre monomère et argile, cette dernière est souvent modifiée par échange cationique pour la rendre organophile, mais aussi pour faciliter la diffusion du monomère et des chaînes en croissance en augmentant la distance interfoliaire avec des molécules de taille importante. La réaction de polymérisation peut être accélérée en ajoutant au mélange des catalyseurs. Parfois, l'argile joue elle-même le rôle de catalyseur.

Parmi les nombreux travaux réalisés selon cette méthode, on peut citer l'un des premiers, celui de Usuki et Kojima sur la polymérisation *in situ* de l' $\epsilon$ -Caprolactam dans la montmorillonite. Les auteurs ont ainsi élaboré des nanocomposites Nylon 6 / montmorillonite exfoliés donnant lieu à plusieurs dépôts de brevets par Toyota dès 1993 [14, 15].

Cette technique a ensuite été utilisée pour synthétiser des composites avec la plupart des polymères usuels dont le polyméthacrylate de méthyle [16–18] sur lesquels nous reviendrons par la suite.

Plusieurs groupes ont travaillé sur la polymérisation *in situ* du polystyrène dans la montmorillonite après fonctionnalisation de cette dernière. Des nanocomposites présentant des feuillets exfoliés ont été obtenus en échangeant l'argile avec des ions N,N-diméthyl-N-dodécyl-N-vinylbenzyl ammonium [19] ou N-méthyl-N-dodécyl-N,N-divinylbenzyl ammonium [20]. La liaison vinyle réagissant lors de la polymérisation du polystyrène, une partie des chaînes de polystyrène se forment à partir de l'ammonium adsorbé à la surface de l'argile.

De nombreux travaux ont été publiés sur les systèmes époxyde-amine / argile utilisant la polymérisation *in situ*. Dans ces matrices réticulées, la vitesse de polymérisation à l'intérieur des feuillets doit être égale ou supérieure à celle extérieure pour arriver à un ensemble exfolié. Parmi les facteurs influençant l'état de dispersion final, Pinnavaia et son équipe ont étudié l'influence de la capacité d'échange cationique (notée *cec*, voir 3.1.1) de l'argile [21]. Ils en concluent qu'une *cec* élevée empêche l'exfoliation totale : la densité de contre-ions adsorbés diminuant à la fois la diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire et la vitesse de polymérisation entre les feuillets. Ils ont également étudié l'influence de la longueur des chaînes d'ions ammonium adsorbés [22] : plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus la diffusion des espèces réactives dans l'espace interfoliaire est favorisée. D'autre part, dans les systèmes époxy-amine, Lan *et al.* [23] ont mis en évidence que l'homopolymérisation des époxy était catalysée par la présence des ions ammonium dans l'interfeuille. Les températures de polymérisation et de recuit doivent alors être ajustées pour minimiser ce facteur.

### c) Intercalation en fondu

Ce type de mise en oeuvre revêt un intérêt particulier au niveau industriel. En effet, il permet de ne pas modifier les procédés de synthèse des polymères ; il ajoute simple-

ment une étape supplémentaire, le malaxage avec l'argile, avant la fabrication du produit. L'argile est mise en contact directement avec le polymère à l'état fondu. L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion, puis recuit. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution.

Parmi les groupes les plus actifs dans cette voie de synthèse, on peut citer celui de Giannelis qui, dès 1993, synthétise un nanocomposite intercalé à base de polystyrène et de montmorillonite organo-modifiée [24]. Ce groupe développe ensuite un modèle basé sur le champ moyen [25] et le confronte à l'expérience [26]. Ce modèle stipule que la différence d'énergie libre par unité de volume,  $\Delta F$ , est égale à la différence d'énergie interne due aux différentes interactions entre les trois constituants du système moins la contribution entropique associée au changement de configuration. La diffusion du polymère au sein des galeries entraîne une perte d'entropie importante pour les chaînes, compensée en partie par l'augmentation de la liberté conformationnelle des chaînes alkylammonium adsorbées à la surface de l'argile lorsque la distance interfoliaire augmente. L'énergie interne est la somme des interactions de paires des différents constituants multipliée par l'aire de contact entre ces mêmes constituants. Pour minimiser l'énergie interne, et favoriser la délamination totale de l'argile, il faut donc diminuer au maximum les interactions défavorables entre argile et agents compatibilisants et maximiser les interactions favorables entre argile et polymère. L'aire de contact entre l'argile et le polymère doit aussi être la plus grande possible. Selon les valeurs de chaque paramètre, l'évolution du système peut donc aller de l'immiscibilité à l'exfoliation totale.

En pratique, l'intercalation en fondu a été mise en oeuvre pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polystyrène [24] ou le polyéthylène [27]. Le polypropylène requiert l'utilisation de greffons anhydride maléïque sur la chaîne principale [28] afin d'améliorer la compatibilité avec les ions ammonium contenant des groupements hydroxyéthyle. Pour le polyméthacrylate de méthyle, l'obtention de nanocomposites requiert l'incorporation simultanée de polyoxyde d'éthylène en faible proportion (1 pour 9) [29] pour obtenir un nanocomposite exfolié de montmorillonite .

Enfin, il est important de noter que cette voie n'est pas accessible pour les nanocomposites à matrice époxy et autres réseaux.

#### *d) Synthèse des charges in situ*

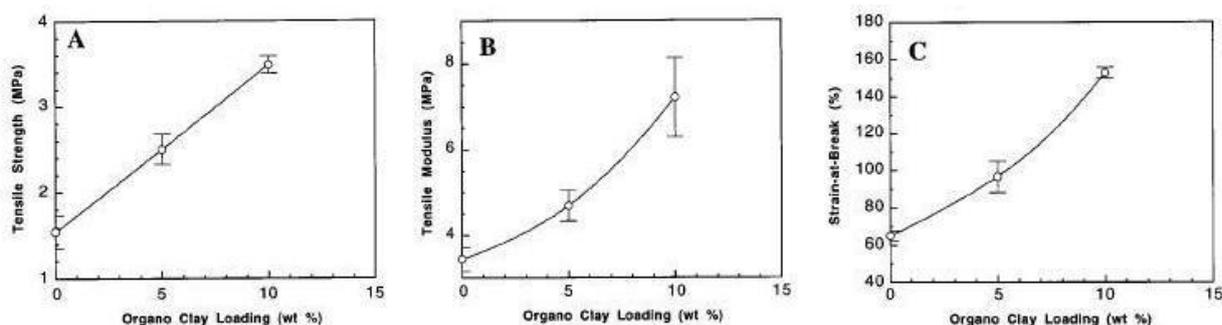
La dernière méthode pour fabriquer des nanocomposites à base de phyllosilicates est de synthétiser les cristaux d'argile à l'intérieur de la matrice polymère. Ici, les précurseurs de l'hectorite (hydroxyde de magnésium, fluorure de lithium, silice) sont introduits en proportion adéquate dans une solution aqueuse contenant le polymère. Différents po-

lymères hydrosolubles ont été étudié par Carrado *et al.* : polyaniline, polyacrylonitrile, polyvinylpyrrolidone et hydroxypropylméthylcellulose [30]. Cette méthode ne permet pas d'obtenir des pourcentages d'argile inférieurs à 15 % dans le meilleur des cas.

#### 1.2.4 Quelques exemples de couple matrice/charge

Les premiers à constater les propriétés uniques d'une dispersion de charges de taille nanoscopique au sein d'une matrice polymère sont les chercheurs de Toyota en 1993 [5]. Sur des tests de traction d'un composite polyamide 6 avec 4 % de montmorillonite, ils observent une augmentation de 55 % de la contrainte à la rupture et un module d'Young augmenté de 90 %.

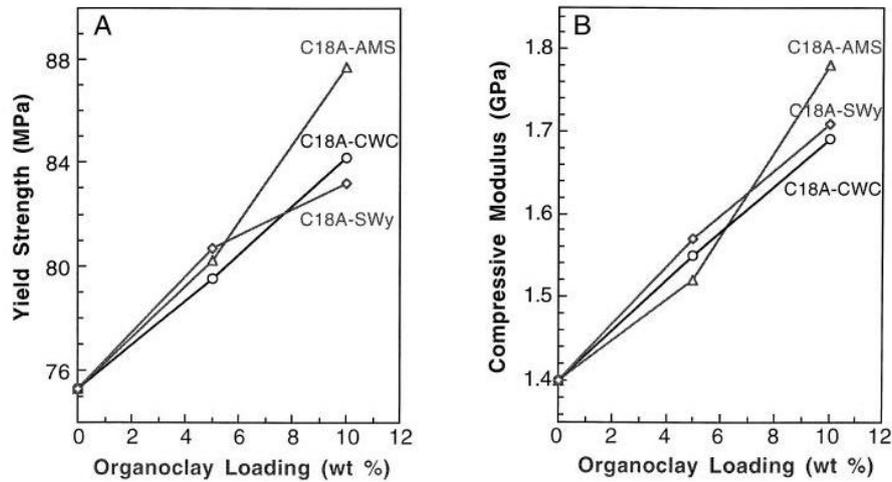
Wang *et al.* [31] ont observé que l'ajout de montmorillonite modifiait énormément les propriétés en traction d'une matrice élastomère polyuréthane : 10 % de montmorillonite organo-modifiée améliore à la fois la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'Young de plus de 100 % (voir figure 1.2).



**Figure 1.2 :** Evolution des propriétés en tension en fonction du pourcentage de charge pour des nanocomposites polyuréthane/montmorillonite échangée triméthyl-octadécylammonium. (A) contrainte à la rupture, (B) module d'Young, (C) déformation à la rupture (d'après [31]).

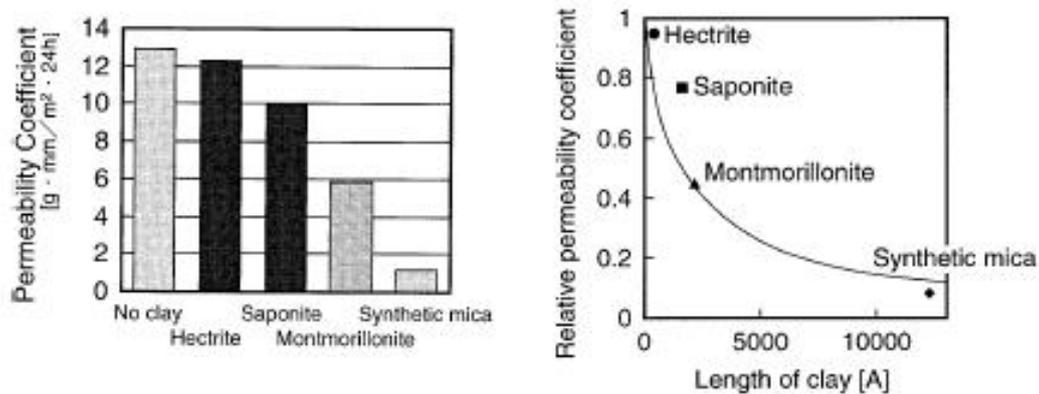
Massam *et al.* ont également obtenus d'excellents résultats en testant les propriétés en compression dans le domaine vitreux de nanocomposites à base de résine époxy (Epon 826 et Jeffamine D230) et de montmorillonite échangées avec différents ammonium [32]. Ils observent une augmentation linéaire de la contrainte au seuil de plasticité et du module en compression avec le pourcentage d'argile. Ces deux propriétés augmentant respectivement de 17% et 28 % pour 10 % de charge introduite (voir figure 1.3).

La perméabilité aux gaz est une propriété essentielle dans le cas des membranes. Yano *et al.* montrent que l'incorporation de feuillets de mica dans une matrice polyimide diminue nettement la perméabilité à la vapeur d'eau de films d'une épaisseur de 60 microns. Ainsi



**Figure 1.3 :** *Contrainte au seuil de plasticité et module en compression en fonction du pourcentage massique de charge pour un nanocomposite préparé avec une matrice époxy et trois montmorillonites organophiles (d'après [32]).*

2 % en masse de mica réduit par 10 la perméabilité, tandis que 2 % de montmorillonite la divise par deux (voir figure 1.4). Cet effet est fortement dépendant de l'état de dispersion des feuillets au sein de la matrice, plus ils sont exfoliés, plus la perméabilité est faible. D'autre part, le facteur de forme des feuillets apparaît comme un paramètre important, la perméabilité diminuant à mesure que celui-ci augmente [33].



**Figure 1.4 :** *Coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau en fonction du type d'argile et coefficient de perméabilité relatif en fonction de la longueur des feuillets (d'après [33]).*

---

## Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle / phyllosilicates

---

Depuis une dizaine d'années, les articles traitant des nanocomposites à base de polymères sont de plus en plus nombreux. Près de trois cents références traitent des nanocomposites à base de polyméthacrylate de méthyle. Si l'on réduit la recherche bibliographique aux argiles smectites, montmorillonite ou hectorite, il en reste près de quatre-vingts. La moitié traite de nanocomposites à matrice PMMA pure, tandis que les autres ont pour sujet des matrices copolymères, des matrices composées de PMMA et d'un autre polymère (polyoxyde d'éthylène [34], polyfluorure de vinylidène [35], styrène-acrylonitrile [36], polycarbonate [37]) ou portent essentiellement sur d'autres polymères faisant, au cours de la discussion, référence au PMMA. Parmi les nombreuses références traitant des nanocomposites à matrice PMMA, environ une moitié portent sur ceux chargés en argile et l'autre moitié est consacrée aux silices, oxydes de zinc, particules d'or, etc. Pourtant, presque aucun article ne porte sur des systèmes PMMA/laponite ou hectorite synthétique.

Le but ici n'est pas de faire une revue exhaustive de chacun des articles parus. Cependant il est intéressant de faire quelques remarques générales sur les méthodes de synthèse et les agents compatibilisants retenus, ainsi que sur l'état de dispersion obtenu.

Les trois grands axes d'élaboration des nanocomposites, décrits précédemment, sont représentés, la polymérisation en solution (dans l'eau [11, 38, 39], le toluène [40, 41], ou l'acétonitrile [42, 43]) ou en émulsion en ajoutant un stabilisant/surfactant dans l'eau [11, 12, 39, 41, 44–47], la polymérisation *in situ* sans solvant tiers par voie thermique, l'amorceur étant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) [17, 41, 48–51] ou le di-benzoyle peroxyde (BPO) [48, 52], par irradiation  $\gamma$  [18, 53], par photo-polymérisation UV [54] ou par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP) [55] et enfin l'intercalation dans le

polymère fondu [41, 56–58].

## 2.1 Etat de dispersion

Concernant l'état de dispersion des différents nanocomposites PMMA/montmorillonite obtenus, la majorité des auteurs concluent à une intercalation du polymère à l'intérieur des feuillets [11, 12, 16–18, 38–54, 56, 57, 59–61]. En effet, ils observent, par diffraction de rayons X, un pic plus ou moins large se décalant vers les petits angles par rapport à l'argile seule. L'augmentation de l'espace interfoliaire<sup>1</sup> varie de 0,3 nm à 5 nm suivant la nature de l'agent compatibilisant employé. La borne supérieure vient des limites de cette technique expérimentale (voir A.1.1).

La plus petite variation de distance interfoliaire est observée dans le cas où la montmorillonite est échangée avec de petits contre-ions. Dans le cas de la montmorillonite sodique, Lee *et al.* [12] observent une distance  $d_{001}$  variant de 1,73 nm pour 9 % en masse de montmorillonite à 1,28 nm pour 33 % en masse de montmorillonite (au lieu de 1,15 nm pour l'argile sodique), soit une distance entre les feuillets allant de 0,76 à 0,31 nm. Porter [59] observe également dans différentes hectorites échangées  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{VO}^{2+}$ , une augmentation du même ordre lors de l'intercalation du MMA, la distance entre les feuillets étant, respectivement de 0,31 nm, 0,7 nm et 0,73 nm. Il est important de noter qu'une modélisation de la structure chimique du MMA donne une longueur de l'ordre de 0,65 nm [12] et une épaisseur minimum d'environ 0,2 nm. La molécule adopte donc une conformation plane à la surface de l'argile.

Concernant les argiles préalablement échangées avec des agents compatibilisants, on relève plusieurs stratégies : soit une molécule de taille importante, comportant une ou plusieurs chaînes alkyles, soit une molécule comportant une fonction capable de réagir avec le monomère, soit les deux.

Ainsi, le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) est souvent employé lors de l'échange cationique, la distance de répétition des feuillets de l'argile échangée varie alors de 1,8 à 2,2 nm [18, 43, 47, 52, 53] et augmente jusqu'à 3 nm après polymérisation du MMA. Ce type d'ions ammonium quaternaire est utilisé dans différentes argiles organophiles fabriquées industriellement : la cloisite 20A (diméthylodioctadécylammonium), la cloisite 25A (éthylhexyldiméthylodioctadécylammonium) ou la cloisite 30B (bis-2-hydroxyéthylméthylodioctadécylammonium). Jash *et al.* [51] et Kum *et al.* [56] ont obtenu pour l'argile échangée, des distances  $d_{001}$  de l'ordre de 2,5 nm pour la première et 1,9 nm pour les deux dernières. Après polymérisation, les plaquettes dans le nanocomposite présentent une distance  $d_{001}$  de 3,2 nm. Pour un PMMA de masse molaire de 150 kg/mol, le

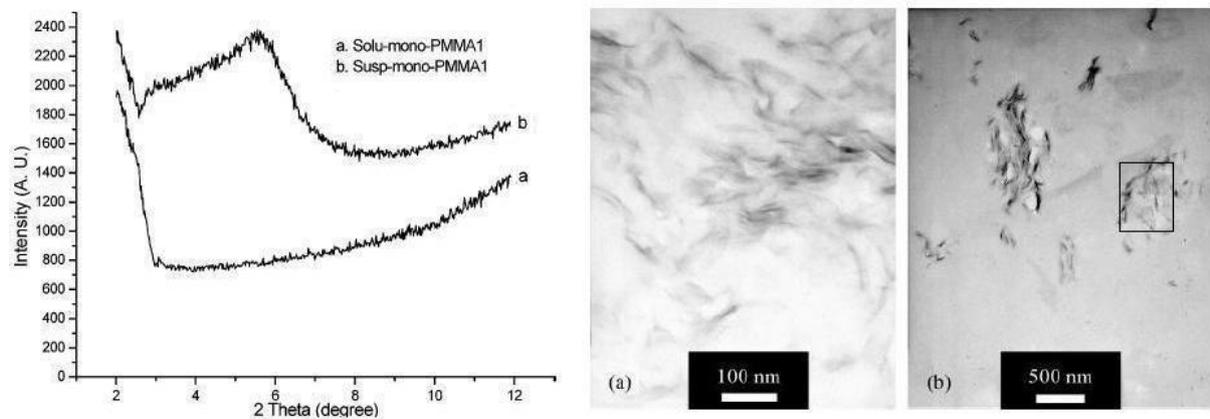
<sup>1</sup> L'augmentation de distance interfoliaire est égale à la distance  $d_{001}$  du système PMMA/Argile soustrait de l'épaisseur d'un feuillet d'argile ( $9,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$ ).

rayon de giration  $R_g$  en bon solvant est d'environ 10 nm, les chaînes de PMMA intercalées sont donc fortement confinées.

L'autre stratégie consiste à fonctionnaliser l'agent. Ainsi, Biasci *et al.* [42] sont les premiers à avoir utilisé une molécule compatibilisante de petite taille contenant à la fois une fonction ammonium et une fonction acrylate, iodure de 2-[(N,N-diéthyl-N-méthyl) ammonium]acrylate d'éthyle. Entre l'argile échangée et le nanocomposite, ils constatent une augmentation de 0,3 nm de l'espace entre deux feuillets, soit une distance  $d_{001}$  de 1,78 nm pour le composite.

Des ions ammonium quaternaire portant une liaison vinyle ont également permis la réalisation de nanocomposites intercalés et exfoliés. Zhu *et al.* [60], en utilisant le diméthylhexadécylvinylammonium ou le benzyldiméthylhexadécylammonium, obtiennent une distance égale à 2,08 nm ou 2,52 nm dans le PMMA.

Quelques auteurs montrent, par l'absence de raies dans le domaine de petits angles ( $2^\circ$  à  $10^\circ$ ), une exfoliation de l'argile dans la matrice [11, 16, 44, 45, 47, 48, 50, 55]. La microscopie électronique en transmission est souvent utilisée pour compléter cette première observation. En effet, la diffraction de rayons X est souvent limitée, par le faisceau direct, à  $1,5$  ou  $2$  degrés en  $2\theta$  vers les petits angles, soit, d'après la loi de Bragg, une distance maximale de 5,8 nm ou 4,4 nm. L'observation par TEM permet alors d'observer ces objets dans une gamme de taille supérieure, entre 1 et 1000 nm.



**Figure 2.1** : Nanocomposites PMMA/Montmorillonite élaborés selon deux voies de synthèse : spectres de diffraction de rayons X et clichés TEM correspondants (d'après [50]).

D'autre part, l'absence de raies de diffraction peut être liée à une quantité trop faible d'argile dans la matrice ou d'un ordre suffisamment faible (un faible nombre de plaquettes par empilement). Parmi les différents nanocomposites PMMA/argile exfoliés de ces études, la fraction massique de charge varie de 0,5 % à 10 %. Fan *et al.* [50], par exemple, montrent une correspondance intéressante entre les études DRX et TEM (figure 2.1). Le système

synthétisé en solution (a) ne montre pas de raies de diffraction et l'image TEM révèle, à cette échelle, une bonne dispersion. En revanche, le système synthétisé en suspension (b) présente un massif vers  $6^\circ$  sur le diagramme de diffraction, correspondant à une distance de 2 nm et la présence d'agrégats sur le cliché TEM. Cependant, l'échelle entre les images de gauche et de droite est différente (le rectangle noir sur l'image de droite correspond à la taille de l'image de gauche), on peut alors considérer que les deux systèmes présentent une structure similaire, à la fois exfoliée et intercalée. Dans le composite synthétisé en solution, les feuillets présentent une organisation beaucoup plus désordonnée et leur nombre par agrégat est plus faible, ce qui explique l'absence de diffraction.

## 2.2 Stabilité thermique et propriétés barrière

Parmi les propriétés testées, la stabilité thermique des composites a été contrôlée par analyse thermogravimétrique. Même si les protocoles de tests diffèrent légèrement, vitesse de chauffe de 5, 10 ou 20 °C par minute, flux d'air ou d'azote, les différents auteurs constatent une amélioration de la tenue en température du matériau, quel que soit le mode de synthèse et l'agent de couplage employé. Ainsi la température à laquelle le composite perd 10 % de sa masse de départ augmente de 15 °C à plus de 50 °C selon la fraction massique de charge incorporée. La température à 50 % de perte de masse augmente également de 20 à 50 °C. Cette augmentation pourrait être simplement due à la stabilité thermique des argiles sur la gamme de température où le PMMA se dégrade, entre 200 °C et 600 °C, (voir figures 4.17 et 4.19 du chapitre 4). Cependant, compte tenu des pourcentages incorporés, cela ne permet pas d'expliquer une telle augmentation.

La plupart des auteurs justifient l'augmentation de la stabilité thermique du nanocomposite par l'effet barrière de l'argile. L'oxygène et la chaleur diffusant plus lentement, la dégradation est retardée. La dégradation thermique du PMMA peut se décomposer en trois étapes suivant la température : coupure au niveau des liaisons faibles (obtenues lors de la polymérisation radicalaire lors d'une réaction de terminaison chaîne-chaîne) à  $T < 200^\circ\text{C}$ , dégradation des liaisons vinyloxy situées en queue de chaîne entre 200 et 300 °C et enfin coupure aléatoire en milieu de chaîne de 300 à 400 °C [62].

Xu *et al.* [45] avancent une autre explication : la réactivité des métaux présents au sein de l'argile avec les composés radicalaires obtenus lors de la dégradation conduirait à la formation de complexes plus stables thermiquement qui ralentiraient la dégradation finale. Cette hypothèse s'inspire des travaux de Peterson [62] sur la dégradation du PMMA sous flux d'azote ou d'oxygène. Sous oxygène, le départ de masse est retardé de plus de 50 °C, mais la cinétique de décomposition est ensuite plus rapide. Peterson l'attribue à la double fonction de l'oxygène, à des températures inférieures à 270 °C, l'oxygène réagit avec les radicaux polymères pour former un peroxyde plus stable. La réaction étant réversible, à

une température supérieure à 270 °C, ce radical est décomposé et la cinétique est accélérée par l'énergie libérée. Selon Xu *et al.*, les métaux contenus dans les argiles, fer et aluminium en particulier, pourraient engendrer le même mécanisme en piégeant, puis en libérant les radicaux formés lors de la décomposition.

Les propriétés barrière des nanocomposites à base de montmorillonite à matrice PMMA ont été étudiées par Yeh *et al.* [47]. Dans tous les composites, indépendamment du protocole de synthèse (émulsion, solution de polymère, *in situ*), la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène diminue nettement, respectivement de 13 à 50 % pour H<sub>2</sub>O et de 18 % à 34 % pour O<sub>2</sub>. En comparant les clichés de microscopie électronique et les diagrammes de diffraction de rayons X, Yeh montre que les composites contenant le plus de feuillets exfoliés, présentent la perméabilité la plus faible, grâce à une tortuosité du matériau plus importante.

### 2.3 Propriétés mécaniques

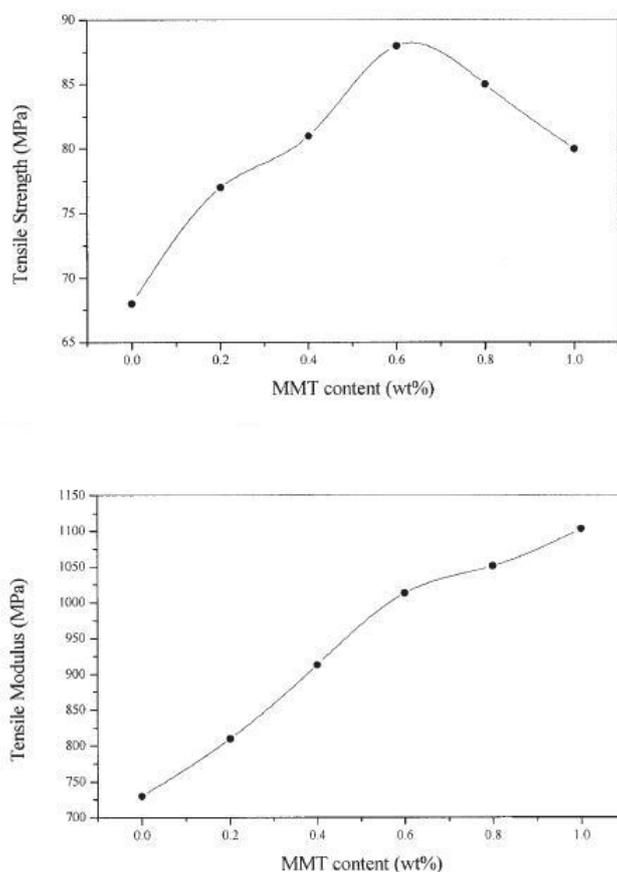
Quelques auteurs ont étudié le comportement mécanique des nanocomposites synthétisés, par analyse mécanique dynamique (DMA) [18, 38, 41, 43, 44, 53] et par des tests de traction [12, 41, 60, 61].

En analyse mécanique dynamique, tous observent une augmentation du module vitreux par rapport à celui de la matrice pure, de l'ordre de 20 à 50 % suivant la quantité de charges. L'évolution du module de conservation en fonction du pourcentage de charges n'est pas linéaire. Zha *et al.* [53], par exemple, observent une augmentation du module à 50 °C d'environ 25 % et 50 % pour les composites respectivement chargés à 3 et 5 %, puis un plateau où le module reste constant jusqu'à 10 % de montmorillonite.

Les tests de traction montrent la même tendance. Le module d'Young augmente de 30 à 50 % dès l'ajout d'argile dans la matrice quel que soit l'agent de couplage employé. La contrainte à la rupture augmente également de 15 à 30 %, tandis que la déformation à la rupture reste constante [12] ou diminue de 20 à 30 % [60]. Pour des pourcentages de charge allant de 0 à 1 %, Qu *et al.* [61] observent un pourcentage de charge optimum pour la contrainte à la rupture, tandis que la déformation à la rupture diminue continûment et que le module augmente continûment (voir figure 2.2).

La température de transition vitreuse,  $T_g$  est classiquement déterminée par DSC, ou sa signature mécanique, la transition  $\alpha$ , notée  $T_\alpha$ , par DMA. Indépendamment des systèmes étudiés et de la méthode de mesure, la plupart des auteurs constatent une augmentation de la température de transition vitreuse du PMMA lorsque des feuillets d'argile sont ajoutés. L'augmentation est de 5 à 10 °C dès 1 % de montmorillonite, et peut atteindre 30 °C pour 10 % de montmorillonite.

Lorsque le système est intercalé, les chaînes sont prises entre deux feuillets, tandis que,



**Figure 2.2 :** Evolution de la contrainte à la rupture et du module de traction en fonction du pourcentage massique de montmorillonite dans le PMMA (d'après [61]).

la surface en contact avec le polymère est extrêmement importante lorsque les feuillets sont exfoliés. L'explication avancée pour expliquer l'augmentation de la température de transition vitreuse est, de manière systématique, le confinement du polymère à l'interface des feuillets, les interactions entre feuillets et chaînes étant très fortes, la dynamique des chaînes est diminuée et la température de transition vitreuse augmentée.

Quelques auteurs observent cependant l'effet inverse. Kumar *et al.* observent une diminution de la température de transition vitreuse avec 10 % d'argile organophile [56]. Il émet plusieurs hypothèses : l'existence d'une couche interfaciale qui serait plus mobile pour des interactions neutres ou faiblement attractives ou bien une réduction locale de la densité des chaînes à la surface de l'argile par rapport aux chaînes dans la masse. Il indique également que l'équipe de Giannelis a observé le même phénomène dans des nanocomposites PMMA élaborés en fondu, ainsi que dans deux autres systèmes [63]. Par une étude RMN, ils montrent que dans les nanocomposites polystyrène/montmorillonite, le polymère présente un comportement à la fois liquide et solide quelle que soit la température.

Dans le système polyméthylphénylsiloxane / montmorillonite / diméthyl dioctadécylammonium [64], une étude par spectroscopie diélectrique de relaxation met en évidence deux modes de relaxation distincts, un mode lent commun à la matrice non chargée et au composite et un mode plus rapide, présent seulement dans le composite.

La dynamique des chaînes de polymères en milieu confiné est un phénomène complexe, dépendant fortement du système étudié. Plus particulièrement, l'évolution des températures de transition vitreuse dans les composites à base d'argile semble donc conditionnée à la fois par la nature des interactions entre charge modifiée ou non par des agents compatibilisants et matrice, ainsi que par la distance moyenne entre les feuillets ou encore la concentration volumique en argile. La résultante de tous ces paramètres peut mener à un accroissement de la dynamique et donc une diminution de la  $T_g$  ou au contraire un ralentissement de la dynamique et une augmentation de la température de transition vitreuse, lorsque les interactions sont fortes ou la quantité d'argile introduite élevée.



Deuxième partie

SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES À MATRICE PMMA



---

## Les charges choisies

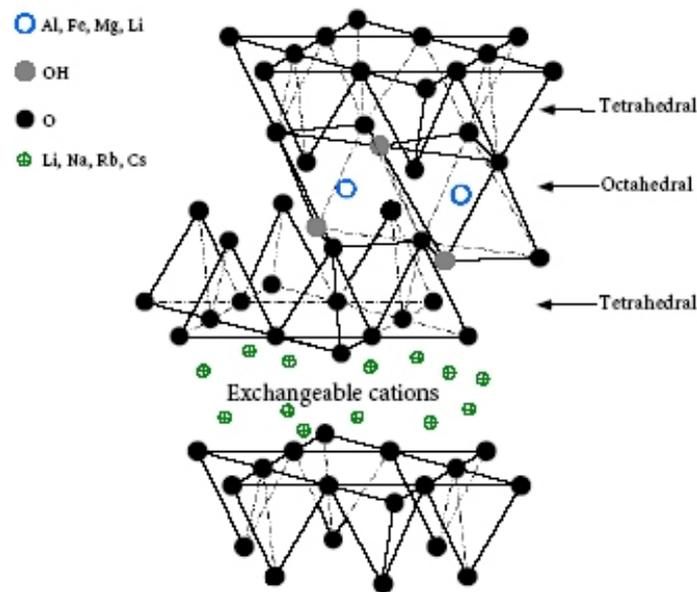
---

Cette partie est consacrée à la synthèse des nanocomposites à matrice polyméthacrylate de méthyle. Dans le premier chapitre, nous présentons les différentes charges choisies, cloisite, laponite et silicates de calcium hybride. Le second chapitre porte sur l'échange cationique réalisé sur les phyllosilicates afin de les rendre organophiles. Le dernier chapitre est spécifiquement consacré à la synthèse des nanocomposites, par polymérisation *in situ* sous irradiation UV.

### 3.1 *Phyllosilicates*

Les phyllosilicates (ou silicates lamellaires) sont des cristaux bidimensionnels dans lesquels les oxydes de silicium tétraédriques forment des feuillets plans qui sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les feuillets 2:1 sont constitués de 4 plans atomiques (O, OH). L'arrangement de ces plans fait apparaître deux plans de cavités tétraédriques occupées par les atomes de silicium et un plan central de cavités octaédriques occupées par des atomes d'aluminium, de fer, de magnésium ou de lithium.

Appartenant au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (**T**étra-**O**rtho-**T**étra), les smectites forment une famille de minéraux dont l'équidistance (00l) varie en fonction du degré d'hydratation du minéral [65]. Dans cette famille, les sites octaédriques peuvent être tous occupés (cas de l'hectorite) ou bien seulement 2 sur 3 (cas de la montmorillonite). Nous les appellerons respectivement smectites trioctaédrique et dioctaédrique.



**Figure 3.1** : Structure cristalline des phyllosilicates 2:1, d'après [66].

### 3.1.1 La laponite

La laponite est une argile de synthèse de type hectorite, appartenant à la famille des smectites trioctaédriques. Elle est fabriquée par Southern Clay Products et disponible selon différents degrés de pureté. Les particules que nous utiliserons, laponite RD, sont les plus pures disponibles chez ce fournisseur. La structure cristallographique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 est schématisée sur la figure 3.1. Dans le cas de la laponite, les sites tétraédriques sont tous occupés par des atomes de silicium. La majorité des sites octaédriques sont occupés par des cations magnésium divalents ( $Mg^{2+}$ ). Toutefois, quelques ions lithium monovalents ( $Li^+$ ) remplacent les ions  $Mg^{2+}$ . Cette substitution de l'atome Mg par l'atome Li a lieu pendant la synthèse de l'argile. Elle n'entraîne pas de modification de la structure cristalline (substitution isomorphique), mais provoque un déficit de charges positives à l'intérieur du feuillet. Globalement, la surface d'une plaquette apparaît alors chargée négativement. Pour maintenir l'électroneutralité de l'ensemble, des cations  $Na^+$  occupent l'espace interfoliaire.

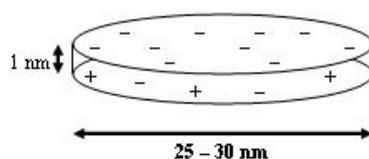
D'après E. Lecolier [67], la composition chimique en % de la laponite RD est la suivante :  $SiO_2$ , 65,8 ;  $MgO$ , 30,2 ;  $Na_2O$ , 3,2 ;  $Li_2O$ , 0,8. La formule structurale correspondante est :  $Si_8[Mg_{5,45}Li_{0,4}H_4O_{24}]Na_{0,75}$  en supposant qu'il y ait 22 atomes d'oxygène par maille [68].

Cette formule diffère très peu de celle de J.F. Ramsay, obtenue 8 ans auparavant [69] :  $Si_8[Mg_{5,5}Li_{0,4}H_4O_{24}]^{0,7-}Na_{0,7}^{+}$ .

Ces formules très précises montrent que la synthèse est parfaitement contrôlée et reproductible. De plus, les particules de laponite RD sont chimiquement très pures. Une analyse chimique de B. Gherardi [70] montre que les métaux comme le fer, le titane et l'aluminium se trouvent en quantités négligeables (traces).

Les particules élémentaires de laponite se présentent sous forme de disques de 9,6 Å d'épaisseur avec un diamètre d'environ  $25 \pm 5$  nm (figure 3.2). Si l'épaisseur est parfaitement déterminée puisqu'elle ne dépend que des paramètres de la maille cristalline, l'extension latérale l'est moins. R.G. Avery et J.D.F. Ramsay [71] l'ont estimée à 30 nm par diffusion de neutrons aux petits angles, tandis que M. Morvan *et al.* [72] ont obtenu 25 nm par diffusion de rayons X aux très petits angles.

La densité de charge surfacique est égale à 0,7 électron par maille, soit  $0,014 e^-/\text{Å}^2$ , compte tenu des paramètres cristallographiques de la maille de laponite ( $a = 5,25$  Å ;  $b = 9,09$  Å ;  $c = 9,6$  Å). Une particule élémentaire porte environ 700 charges élémentaires  $e^-$ .



**Figure 3.2 :** Feuillet élémentaire de laponite.

La capacité d'échange cationique d'une argile (cec) est définie comme la quantité molaire de cations nécessaire à assurer l'électroneutralité du système. Elle s'exprime en milli-équivalent par 100 grammes d'argile. Dans le cas de la laponite, elle vaut 50 à 55 meq / 100 g selon le constructeur Southern Clay products, d'autres auteurs la situent vers  $75 \pm 5$  meq / 100 g [70, 73].

Le facteur de forme qui correspond au rapport entre le diamètre et l'épaisseur du feuillet est de l'ordre de 30. La densité est égale à  $2,68 \text{ g/cm}^3$ . Selon la méthode de mesure utilisée, la surface spécifique varie entre 300 et  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . Par exemple, Qi *et al.* [74] obtiennent  $373 \text{ m}^2/\text{g}$  par adsorption d'azote (BET).

Lorsque la laponite est dispersée en solution, il peut apparaître des charges sur la surface latérale du disque. D'après la structure de la maille cristalline, les groupes fonctionnels en bordure sont des atomes à liaisons non compensées : silicium, magnésium et lithium. Ces atomes ont un caractère amphotère puisqu'ils peuvent, suivant le pH de la solution, fixer des groupes hydroxyles ou libérer des protons. A un pH d'environ 9 à 10, les bords des feuillets sont très faiblement chargés positivement, soit 4 à 5 meq / 100 g. On peut

l'expliquer par l'ionisation des groupes  $\text{OH}^-$  puisque les sites magnésium sont chargés positivement  $\text{Mg}^{2+}$  à  $\text{pH} < 11$  [67]. En revanche, à  $\text{pH} > 11$ , la bordure est principalement constituée de  $\text{MgO}_2^-$  et  $\text{SiO}^-$ .

### 3.1.2 La cloisite

La cloisite est une argile naturelle de type montmorillonite, fournie par Southern Clay Products, appartenant à la famille des smectites dioctaédriques. La structure cristallographique de la cloisite est aussi celle d'un phyllosilicate (Figure 3.1) où tous les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de silicium. Elle se différencie de la laponite par l'occupation des sites octaédriques : deux sur trois sont occupés par des cations aluminium trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ). Quelques substitutions isomorphiques sont présentes à l'intérieur de ces feuillets : les atomes d'aluminium trivalents sont remplacés par des atomes de magnésium divalents. Cette substitution entraîne un déficit de charges positives à l'intérieur du feuillet et une surface chargée négativement. Les contre-ions positifs sont des cations sodium hydratés situés dans l'espace interfoliaire. Selon les lots, la cec oscille de 70 à 120 meq/100 g. La composition chimique est la suivante :  $\text{Si}_8[\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_y$  avec  $0,3 \leq y \leq 0,7$ .

Le feuillet élémentaire de cloisite peut être assimilé à un disque de 1 nm d'épaisseur et de 100 à 1000 nm de diamètre. Cette dispersion importante du diamètre est due à l'origine naturelle de cette argile, contrairement à la laponite dont la taille est fixée par le mode de synthèse. Le facteur de forme est donc de l'ordre de 100 à 1000. Comme pour la laponite, la surface spécifique diffère selon le mode de détermination. La surface "géométrique" théorique, égale à la somme des surfaces de tous les feuillets pris individuellement, est de l'ordre de 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . Contrairement aux disques rigides de laponite, les feuillets de cloisite sont flexibles et souples, comme le montrent les images de microscopie électronique (voir la figure 3.3).

Ces deux argiles, comme toute la famille des phyllosilicates, présentent un mode d'organisation multi-échelle : en général, on les décrit à partir de trois unités structurales : le feuillet, la particule et l'agrégat. Les feuillets sont groupés par 5 ou 10 au sein d'une particule élémentaire. L'agrégat est composé d'un ensemble de particules, orientées dans différentes directions (voir figure 3.4).

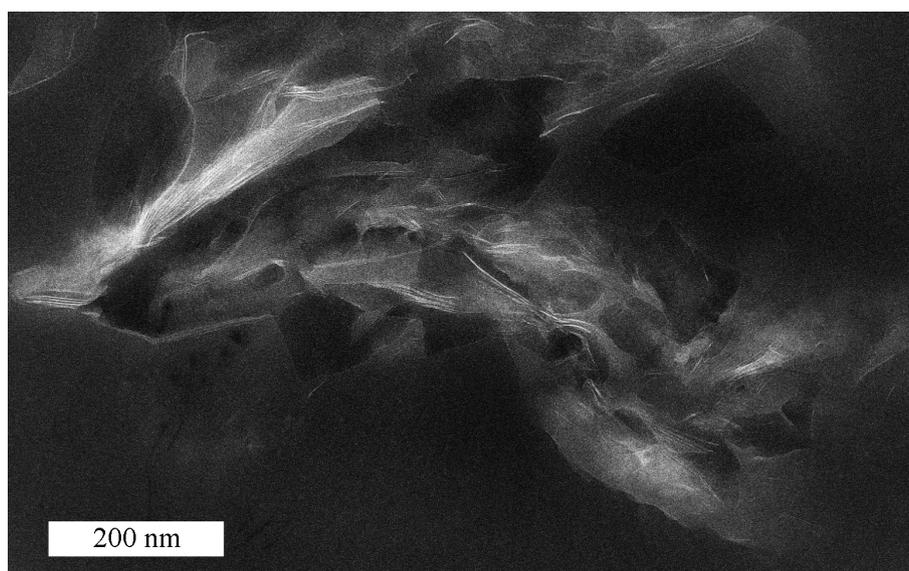


Figure 3.3 : Négatif d'une image TEM, 4 % cloisite (C18)<sub>2</sub> - PMMA.

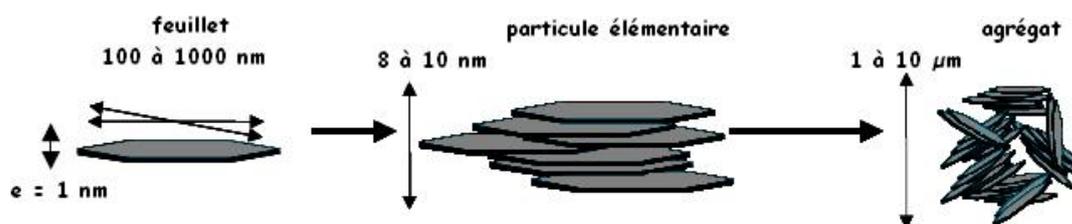


Figure 3.4 : Organisation multi-échelle des phyllosilicates, adaptée de [75].

### 3.2 Les silicates de calcium hybrides

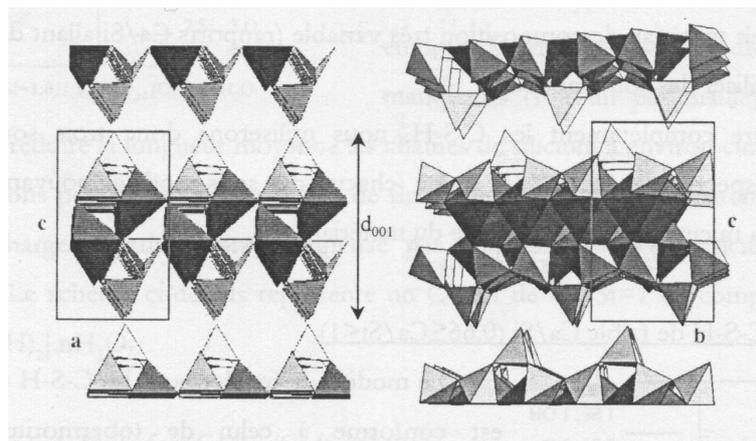
Les silicates de calcium hybrides sont synthétisés par une méthode développée par J. Minet [76]. Elle permet, à partir d'une technique sol-gel adaptée, de fonctionnaliser des feuillets de silicates de calcium *ab initio*. Nous décrirons donc préalablement les silicates de calcium hydratés, puis les silicates de calcium hybrides.

#### 3.2.1 Silicates de calcium hydratés

##### a) Synthèse

*A contrario* des phyllosilicates, les silicates de calcium hydratés (CSH) n'existent pas à l'état naturel. Pour les synthétiser, différentes méthodes sont utilisées : tout d'abord, par hydratation des ciments, constitués principalement de silicate di- et tri-calcique. Cette méthode conduit à des CSH de composition et de pureté variables. Ils peuvent aussi être synthétisés par réaction pouzzolanique. Les CSH se forment dans ce cas par un mécanisme de type dissolution/précipitation à partir d'une solution de chaux et de silice vitreuse. La composition des CSH est alors contrôlée par la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ . Enfin, les CSH peuvent être synthétisés par précipitation. Les précurseurs sont alors des sels hydratés et des alcoxyloxanes dissous. La solution est précipitée en augmentant le pH par ajout de soude. La composition des CSH est également déterminée par la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

##### b) Structure

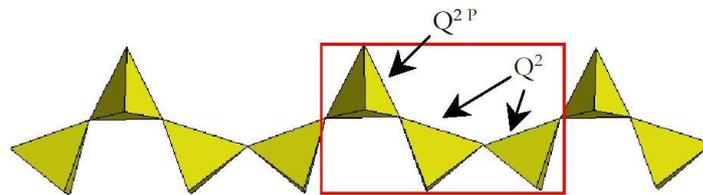


**Figure 3.5** : Feuillet et mailles idéaux de silicates de calcium hydratés vus selon l'axe  $[010]$  à gauche et  $[100]$  à droite, d'après la référence [76].

La structure cristalline idéale des silicates de calcium hydratés est présentée sur la

figure 3.5. Une double couche pseudo octaédrique (heptaédrique) de calcium,  $Oc$ , est encadrée par deux couches de silicium tétraédrique,  $Te$ . Cette structure est notée<sup>1</sup>  $Te(Q^1Q^2)OcOcTe(Q^1Q^2)$ .

Les tétraèdres de silicium ne sont pas tous liés à trois voisins par leur sommet comme dans le cas des phyllosilicates (configuration  $Q^3$ ). La plupart des tétraèdres sont liés à 2 voisins par leur sommet, on les nomme classiquement "dimère  $Q^2$ ". Il en existe deux sortes, selon la position des deux autres sommets du tétraèdre : soit ils sont dirigés vers l'espace interfoliaire, le dimère est alors pontant, noté  $Q^{2p}$ , soit ils sont dirigés vers la couche octaédrique, on le note alors dimère  $Q^2$  (voir figure : 3.6). Quelques tétraèdres ne sont liés qu'à un seul autre tétraèdre, lorsqu'il manque un  $Q^{2p}$  par exemple. Ils sont alors en configuration  $Q^1$ .



**Figure 3.6** : Modèle de chaîne de tétraèdres de silicium dans les silicates de calcium hydratés, d'après la référence [76].

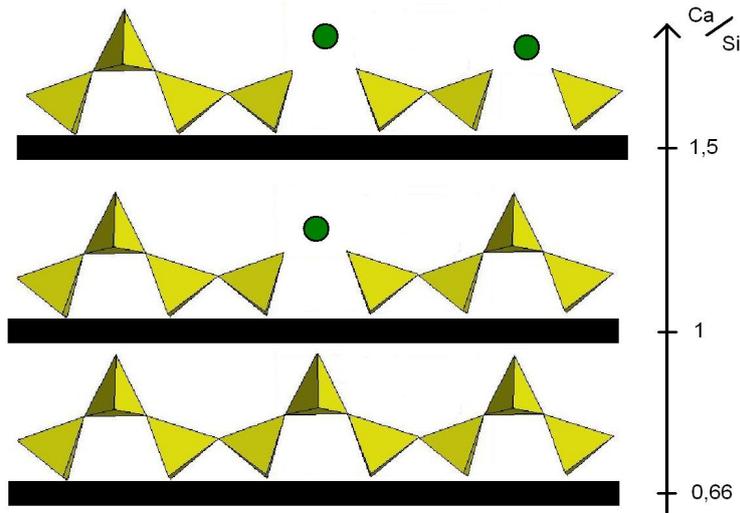
### c) Composition

La structure des feuillets élémentaires de silicates de calcium hydratés dépend du rapport entre atomes de calcium et atomes de silicium. Ce rapport varie entre 0,66 et 1,5. La longueur moyenne des chaînes de silicium liées diminue de 39 à 2,7 à mesure que le rapport Ca/Si augmente tandis que la charge passe de 0 à 4 électrons par maille [77]. La figure 3.7 présente l'évolution de la structure du feuillet lorsque le rapport Ca/Si augmente, il manque de plus en plus de dimères pontants et des groupes  $SiO^-$  apparaissent, compensés par des ions  $Ca^{2+}$  dans l'espace interfoliaire.

### d) Forme des particules

Comme les argiles, les CSH ont un mode d'organisation multi-échelle. Le minéral est formé d'assemblages d'agglomérats à l'échelle macroscopique. Chaque agglomérat est

<sup>1</sup> Les environnements des atomes de silicium sont notés  $L^n$ .  $L$  dépend du nombre d'oxygènes reliés au silicium,  $Q$  pour 4 liaisons oxygène,  $T$  pour 3,  $D$  pour 2 et  $M$  pour un seul oxygène.  $n$  dépend de l'environnement de chacun des oxygènes,  $n$  est incrémenté de 1 pour chaque oxygène relié à un autre silicium. Exemple : le silicium est en environnement  $Q^0$  dans  $Si(OH)_4$ ,  $Q^1$  dans  $Si-O-Si(OH)_3$  ...



**Figure 3.7 :** Structure des silicates de calcium hydratés en fonction du rapport  $Ca/Si$ .

composé de particules, ces particules contenant entre 3 et 10 feuillets de CSH arrangés en empilement désordonné. L'épaisseur d'un feuillet est de  $9,4 \text{ \AA}$ . La distance basale varie de 10 à  $14 \text{ \AA}$  selon le degré d'hydratation, la longueur de cohérence étant de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

### 3.2.2 Silicates de calcium hybrides

Nous décrirons d'abord cette synthèse avec deux organosiloxanes différents menant à deux charges lamellaires fonctionnalisées. Ensuite nous présenterons la structure de ces charges telle que l'on peut la déduire des expériences de diffraction de rayons X et de résonance magnétique nucléaire du silicium.

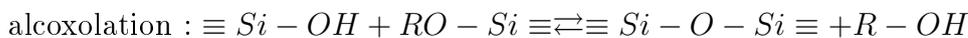
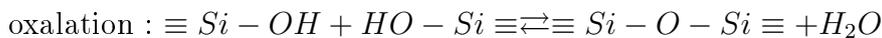
#### a) Synthèse

La stratégie de synthèse, basée sur la chimie sol-gel, est calquée sur la méthode employée par M.G. Fonseca [78] pour réaliser des phyllosilicates hybrides interstratifiés. Elle consiste à faire précipiter des oxydes, à partir d'une suspension colloïdale de précurseurs moléculaires.

Deux étapes réactionnelles la composent : hydrolyse puis condensation/précipitation.

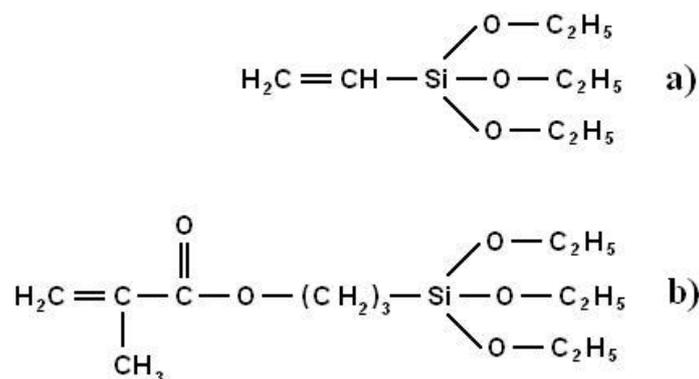


– condensation :



où  $R$  est un radical organique méthyle ou éthyle.

Pour permettre la solubilisation des précurseurs hydrophobes, le milieu réactionnel est composé d'environ 45 % d'éthanol (EtOH). Les précurseurs, présentés sur la figure 3.8, sont le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et l'organo-trialcoxysilane choisi ((triéthoxy)vinylsilane ou ([3-(méthacryloyloxy)propyl]triéthoxy-silane)(REOS). Les rapports molaires des précurseurs EtOH / REOS /  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{CaCl}_2$  / NaOH sont les suivants : 20 / 1 / 26 / 0,833 / 2,5. Ceci permet de synthétiser un feuillet avec un rapport Si/Ca égal à 0,83. Le mode opératoire est résumé dans le tableau 3.1.



**Figure 3.8** : Précurseurs des silicates de calcium hybrides : a) (triéthoxy)vinyl-silane et b) [3-(méthacryloyloxy)propyl]triéthoxy-silane.

### b) Structure

Une fois la synthèse effectuée, le matériau est caractérisé par diffraction de rayons X et par RMN du silicium.

#### Cas du vinyl-silane de calcium (CSH-V100)

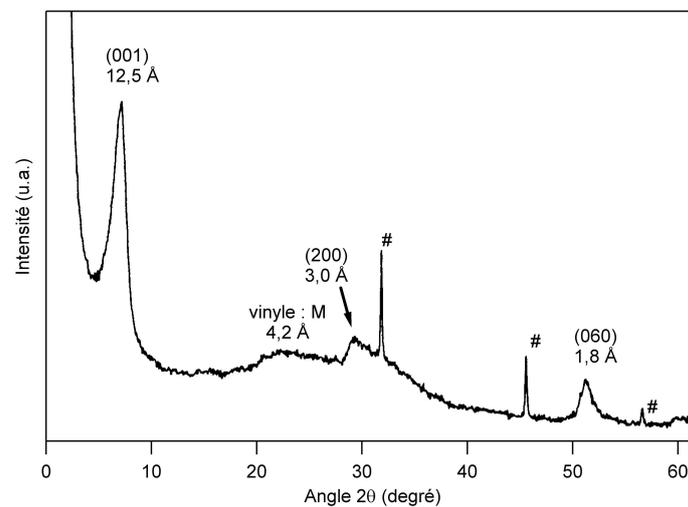
Le diagramme de diffraction (figure 3.9) montre un pic à 12,5 Å, un épaulement vers 4,2 Å, un pic à 3 Å et un pic à 1,8 Å. La  $^{29}\text{Si}$  SPE MAS NMR (figure 3.10) permet d'observer les environnements des siliciums<sup>2</sup>. Elle indique 75 % en environnement  $T^2$  et 25 % en  $T^1$ . La spectroscopie infrarouge montre la présence des liaisons vinyles intactes après la synthèse.

Le vinyl-silane de calcium présente une structure lamellaire, la raie à 12,5 Å correspondant au plan (001), distance de répétition des feuillets dans l'empilement. D'après la loi de Sherrer (voir l'annexe A.1.1), la longueur de cohérence  $L_{001}$  est d'environ 60 Å, soit 5 feuillets. Les raies à 3 et 1,8 Å sont attribués respectivement aux plans (200) et (060)

<sup>2</sup> notation  $T$  : silicium relié à 1 chaîne carbonée et 3 atomes d'oxygène, ces derniers étant reliés à un silicium et 2 atomes d'hydrogène pour le  $T^1$  et 2 atomes de silicium et 1 hydrogène pour le  $T^2$ .

étape	opération	durée	conditions
1	dissolution du chlorure de calcium (tel que le rapport Ca/Si final du solide soit de 0,83) dans une solution aqueuse acide (pH 1)	3 minutes	$[\text{CaCl}_2] = 0,05$ $[\text{H}_2\text{O}] = 0,95$
2	ajout d'éthanol	2 minutes	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1,2$
3	ajout de l'organo-trialcoxysilane et hydrolyse acide des fonctions éthoxy	1 heure	$[\text{REtOH}] = 0,06$
4	précipitation des C-S-H par ajout d'une solution de NaOH, sous forte agitation magnétique	2 minutes	$[\text{NaOH}] = 0,15$ $[\text{H}_2\text{O}] = 0,64$
5	maturation de la solution avec agitation magnétique modérée	24 heures	température ambiante
6	3 cycles de centrifugation/rinçage avec un mélange éthanol:eau 3:1 v/v	3 fois 20 minutes	à 10000 tours par minute
7	séchage ou lyophilisation ou dialyse EtOH vers MMA	variable	

**Tableau 3.1 :** Mode opératoire de la synthèse des CSH hybrides en milieu alcoolique.



**Figure 3.9 :** Diagramme de diffraction de rayons X du vinyl-silane de calcium. Le signe # correspond à la signature du NaCl, d'après la référence [76].

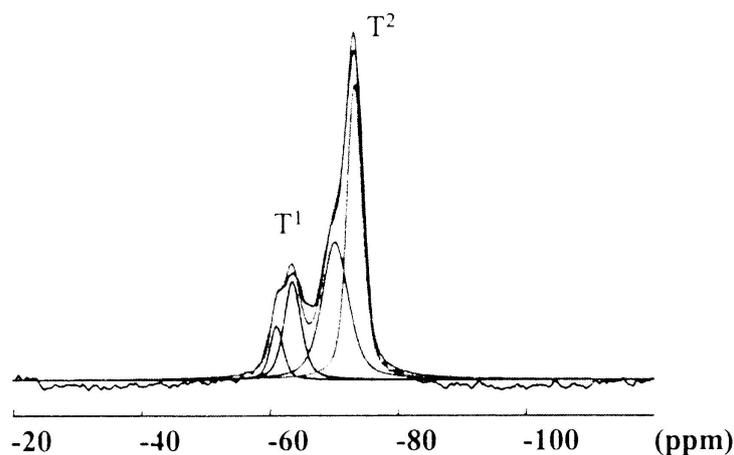


Figure 3.10 : Spectre de RMN du vinyl-silane de calcium, d'après la référence [76].

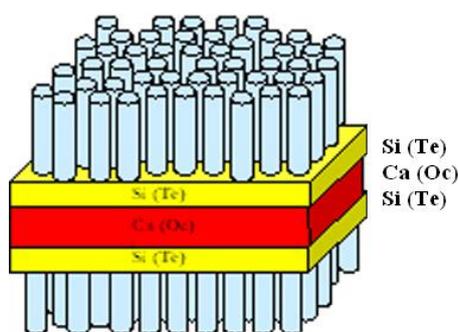
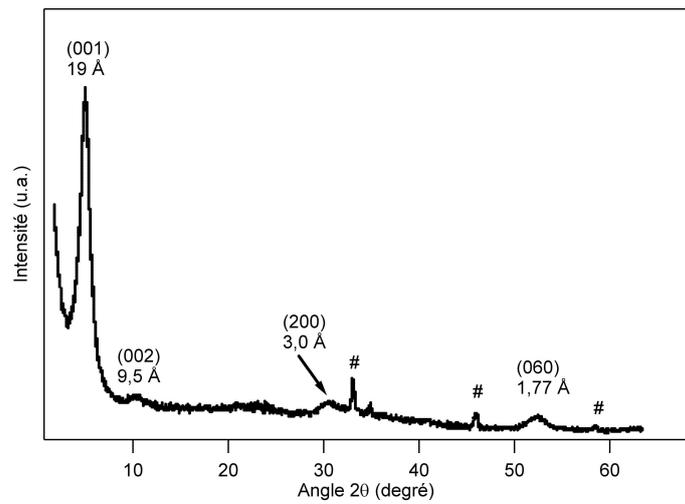


Figure 3.11 : Représentation d'un feuillet de vinyl-silicate de calcium.

dans une structure  $\text{TeOcTe}$ . L'épaule vers  $4,2 \text{ \AA}$  est associée aux radicaux vinyliques en configuration monoclinique. L'analyse du spectre RMN permet de compléter cette structure :  $\text{Te}(\text{T}^1\text{T}^2)\text{Oc}(\text{Ca})\text{Te}(\text{T}^1\text{T}^2)$  et de déterminer la longueur moyenne des chaînes de silicium,  $\langle L \rangle \approx 9$ . La figure 3.11 donne une représentation schématique de la structure déterminée.

#### Cas du méthacryloyloxypropyl-silane calcium (MP4-CSH)

Le diagramme de diffraction (figure 3.12) montre des pics à  $19 \text{ \AA}$ , à  $9,5 \text{ \AA}$ , à  $3,02 \text{ \AA}$  et  $1,77 \text{ \AA}$ . Les pics à  $3,02 \text{ \AA}$  et  $1,77 \text{ \AA}$  correspondent à l'organisation cristalline à l'intérieur du feuillet : (200) et (060). Nous sommes en présence de feuillets de type phyllosilicate de calcium  $\text{TeOcTe}$ . Le premier pic est attribué à la réflexion du plan (001), avec une harmonique (002) plus faible mais visible. Cette seule information ne nous permet pas de conclure sur la façon dont les chaînes organiques s'arrangent à la surface de feuillets inorganiques. Néanmoins, compte tenu de l'épaisseur d'un feuillet (environ  $9 \text{ \AA}$ ), la distance restante de  $11 \text{ \AA}$  est inférieure à la longueur de deux chaînes aliphatiques de 5 carbones



**Figure 3.12 :** Diagramme de diffraction de rayons X du méthacryloyloxypropyl-silane. Le signe # correspond à la signature du NaCl, d'après la référence [76].

en conformation anti et en vis à vis [76]. La longueur du radical organique greffé est de l'ordre de 7 ou 8 Å. Les chaînes ne sont pas en vis à vis les unes des autres, la distance de répétition selon l'axe 001 serait alors comprise entre 21 et 24 Å. On peut supposer soit un arrangement incliné des chaînes organiques, d'environ 40 degrés par rapport à la normale, soit une interpénétration des chaînes.

---

## Echange cationique pour les nanocomposites à matrice PMMA

---

Comme nous l'avons évoqué dans la partie 3.1, les argiles smectites sont hydrophiles. L'eau, en pénétrant dans l'espace interfoliaire, peut écarter les feuillets. C'est cette propriété que l'on cherche à reproduire dans les solvants ou les matrices organiques en remplaçant par échange les cations sodium de l'interfeuillelet par des ions compatibles avec le milieu organique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous verrons pourquoi les argiles doivent être échangées. Ensuite, nous décrirons les agents compatibilisant employés, d'abord les plus classiques, ammonium quaternaire avec une chaîne alkyle de longueur variable, de 8 à 18 carbones, puis ammonium quaternaire portant deux longues chaînes alkyles, ensuite les agents plus spécifiquement destinés à la matrice PMMA, qui comportent une fonction pouvant réagir avec le monomère MMA lors de la polymérisation. Enfin, nous présenterons la synthèse réalisée au laboratoire d'un copolymère MMA/MAETA.

Nous présenterons également les différents échanges caractérisés par analyse thermogravimétrique et diffraction de rayons X.

La dernière partie sera consacrée à l'effet de l'échange sur la dispersion des argiles dans différents solvants.

### 4.1 Pourquoi l'échange cationique ?

Les argiles à feuillets neutres sont des composés inorganiques hydrophobes. En effet, leur surface est composée uniquement de groupes siloxanes  $Si - O - Si$ , sauf sur leur tranche mais le rapport épaisseur/longueur est négligeable dans le cas des montmorillonites (MMT) et faible pour la laponite. *A contrario*, les silices ont un comportement en solution

guidé par les groupements silanol qui peuvent interagir avec l'eau par liaison hydrogène. Dans le cas des argiles smectites, leur caractère hydrophile est lié au déficit de charges négatives dans la structure interne du feuillet et à la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. Ces cations sont facilement hydratés lorsque l'argile est en milieu aqueux.

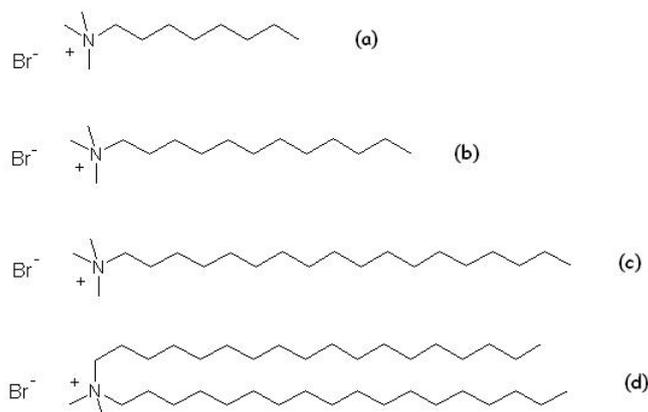
Les argiles ont la propriété de gonfler lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau. La distance interfoliaire augmente à mesure que les cations assurant l'électroneutralité s'hydratent. Dans certains cas, comme la laponite, l'eau peut pénétrer dans l'espace interfoliaire jusqu'à provoquer l'individualisation de chacune des plaquettes élémentaires. Cette propriété de gonflement conduit le système laponite/eau à former un gel physique dès que la concentration en argile dans l'eau dépasse  $0,22 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans l'eau, il y a exfoliation complète des particules de laponite, elles offrent alors toute leur surface interne aux interactions. Cet état de dispersion ultime est souvent recherché lorsque ces charges sont utilisées pour renforcer des matériaux organiques. Cependant le caractère hydrophile des smectites sodiques empêche souvent toute exfoliation dans les solvants hydrophobes, les feuillets restant groupés en formant des agrégats dont la taille peut atteindre une dizaine de microns.

L'un des moyens pour éviter la formation d'agrégats est l'échange cationique. Étape supplémentaire avant l'incorporation des charges dans la matrice organique, cet échange consiste à rendre l'argile organophile en remplaçant les ions sodium, situés entre les feuillets, par des molécules cationiques, en général des ions ammonium. Ces ammoniums quaternaires peuvent porter différents groupements fonctionnels : alkyle, vinyle, allyle ou cycle aromatique. Le moteur de l'échange est la différence de concentration entre le milieu aqueux semi-infini et l'espace interfoliaire. Outre leur caractère hydrophobe qui permet de rendre compatible l'argile avec la matrice, ces molécules peuvent jouer deux autres rôles. En effet, elles peuvent réagir en formant des liaisons ioniques ou covalentes avec la matrice et/ou augmenter la distance interfoliaire et faciliter la pénétration du polymère entre les feuillets.

## 4.2 *Agents compatibilisants choisis*

### 4.2.1 *Composés comportant une chaîne alkyle*

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec les agents compatibilisants couramment employés pour rendre les argiles organophiles. Le choix s'est donc porté sur les ammoniums quaternaires monocaténaires ou bicaténaires (Figure 4.1). Les azotes étant substitués quatre fois, ils portent une charge positive. Les premiers (a, b et c) portent trois groupes méthyles et une chaîne alkyle dont la longueur varie de 8 à 18 carbones. Le dernier



**Figure 4.1** : Structures chimiques des ammoniums quaternaires pour l'échange cationique  
 (a) bromure de triméthyl-octylammonium (noté C8),  
 (b) bromure de dodécyltriméthylammonium (noté C12),  
 (c) bromure de triméthyl-octadécylammonium (noté C18),  
 (d) bromure de diméthyl-dioctadécylammonium (noté (C18)<sub>2</sub>).

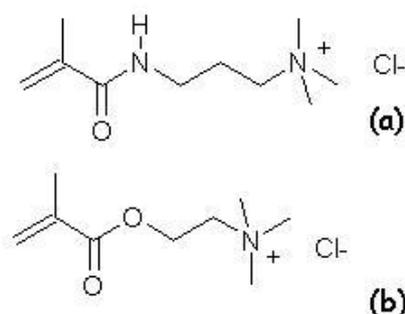
(d) porte deux chaînes aliphatiques en C18 et deux groupements méthyles. Le tableau 4.1 rappelle quelques unes des propriétés de ces tensio-actifs. La température de Krafft reflète à la fois la solubilité des monomères dans le milieu aqueux et la stabilité des cristaux à l'état solide. C'est la limite de température entre les phases solide hydraté et solution micellaire. Plus le nombre de carbone de la chaîne alkyle est important, plus la température de Krafft est élevée. Pour le monocaténaire C18 et le bicaténaire (C18)<sub>2</sub>, les échanges cationiques seront effectués à une température supérieure à cette température afin de solubiliser les cations. Dans la suite, nous nous placerons toujours dans des conditions de concentrations supérieures à la concentration micellaire critique.

notation	formule chimique	masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	T <sub>Krafft</sub> (°C)	T <sub>fusion</sub> (°C)
C8	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> BrN	252,23	<0	<0
C12	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> BrN	308,34	<0 [79]	246
C18	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> BrN	392,50	37 [80]	207
(C18) <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> BrN	630,95	≈ 40 [81]	160

**Tableau 4.1** : Principales caractéristiques des tensio-actifs étudiés.

#### 4.2.2 Composés comportant un groupement méthacryloyle

Pour rendre l'argile organophile et augmenter la distance interfoliaire, nous avons également choisi des molécules compatibles avec le monomère méthacrylate de méthyle. Elles doivent avoir une fonction capable de former une liaison covalente avec le monomère de méthacrylate de méthyle lors de la polymérisation. Le choix s'est porté sur le chlorure de [3-(méthacryloylamino)propyl]triméthylammonium, appelé MAPTAC dans la suite et sur le chlorure de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium, abrégé en MAETAC (figure 4.2). Ces deux produits se présentent sous forme liquide à température ambiante et sont livrés respectivement à 50 % et à 75 % dans l'eau. Lors de l'échange cationique, le chlorure de sodium est éliminé. Les deux ammoniums précédents seront notés MAPTA et MAETA lorsque leur contre-ion associé n'est plus présent.



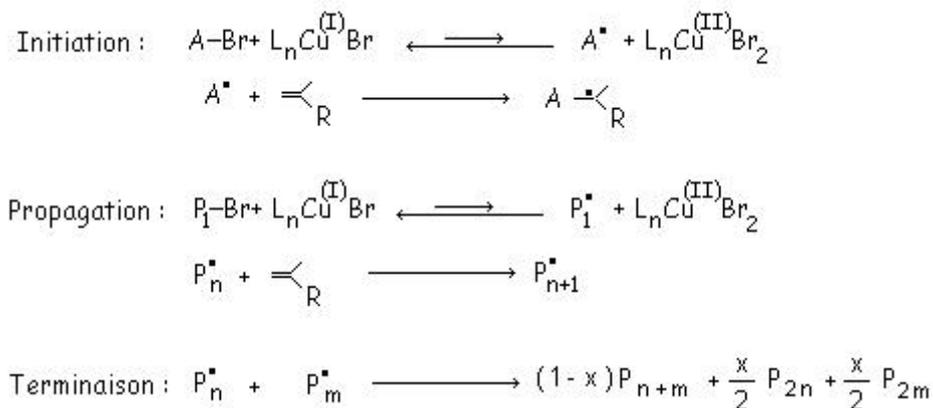
**Figure 4.2** : Structures des ammoniums fonctionnels utilisés lors des échanges cationiques :  
 (a) chlorure de [3-(méthacryloylamino)propyl]triméthyl ammonium (MAPTAC),  
 (b) chlorure de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthyl ammonium (MAETAC).

notation	formule chimique	masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )
MAPTAC	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	220,74
MAETAC	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	207,70

**Tableau 4.2** : Ammoniums fonctionnels utilisés lors de l'échange cationique.

#### 4.2.3 Copolymère MMA/DEAEMA

Après avoir utilisé des molécules disponibles dans le commerce, nous avons également tenté d'améliorer la compatibilité de la laponite avec le monomère méthacrylate de méthyle en synthétisant, au laboratoire, un copolymère statistique composé de motifs méthacrylate de méthyle et (méthacryloylaminoéthyl)diéthylméthylammonium. La stratégie de synthèse choisie est la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). Elle



**Figure 4.3 :** Étapes de la polymérisation radicalaire contrôlée.

permet d'obtenir des chaînes de composition bien définie et de faible indice de polymolécularité ( $1 < M_w/M_n < 1,5$ ).

#### a) Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire classique conduit à des polymères dont la structure est mal contrôlée et dont la distribution en masse est large, les réactions irréversibles de type terminaison ou transfert de chaîne étant fréquentes. Pour limiter les réactions de terminaison, l'ATRP utilise un processus d'activation/désactivation de l'espèce réactive. On utilise pour cela un complexe de métal de transition. Comme les autres polymérisations radicalaires, on peut décomposer la réaction en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. La figure 4.3 présentent les différentes étapes : l'amorceur choisi (noté A-Br) est la seule espèce capable de débiter une chaîne.

Le point clé du mécanisme réactionnel est l'équilibre de transfert d'atomes depuis un halogénure organique jusqu'à un complexe de métal de transition. Le complexe de métal subit une oxydation simultanée au retrait d'un atome d'halogénure du substrat. Cette réaction conduit à un radical organique et à un complexe de métal de valence plus élevée. L'équilibre est fortement déplacé vers l'espèce dormante. Ainsi, les réactions de terminaison parasites sont limitées, les chances que deux radicaux se rencontrent étant faibles.

La longueur moyenne des chaînes formées est contrôlée par le rapport amorceur/ monomère, (degré de polymérisation, noté DP). Le  $DP_{exp}$  tient compte du rendement (taux de conversion) de la réaction (noté  $\pi$ ).

$$DP_{exp} = DP_{th} \times \pi = \frac{[M]_{tot}}{[amorceur]} \times \pi$$

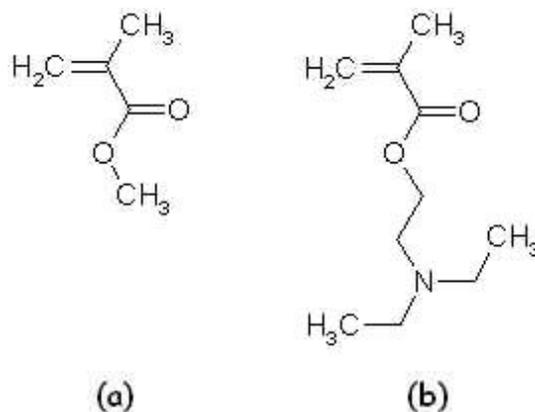
La concentration finale des chaînes en solution est contrôlée par les concentrations initiales en amorceur et en monomère.

#### b) Réactifs

Notre objectif étant d'améliorer la compatibilité entre la laponite et le PMMA, nous avons donc choisi comme monomères, le méthacrylate de méthyle (MMA) et le diéthylaminoéthylméthacrylate (DEAEMA) (figure 4.4), l'amine sera quaternisée lors d'une seconde étape après la synthèse du copolymère.

L'amorceur choisi est le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (figure 4.5) de structure proche du monomère.

Le complexe catalytique choisi est le Cuivre(I) ligandé par le 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA)(figure 4.5). Le ligand améliore la solubilité du Cuivre dans le solvant et facilite son oxydation.



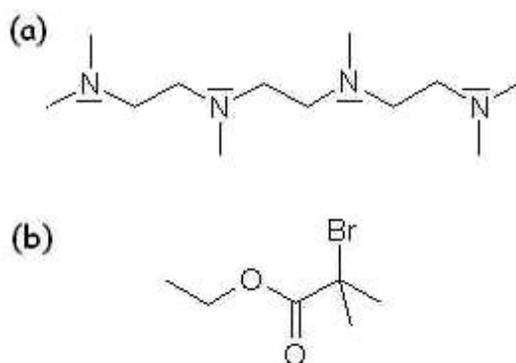
**Figure 4.4 :** Structures chimiques des monomères MMA (a) et DEAEMA (b).

#### c) Mode opératoire

Nous présentons ici le mode opératoire de la polymérisation et de la quaternisation du copolymère MMA/DEAEMA avec un rapport 50:50 molaire et un DP de 28, soit une masse molaire de 2850 g mol<sup>-1</sup>.

##### Polymérisation

Dans un ballon bicol, on introduit le CuBr (0,3292 g / 2,29 10<sup>-3</sup> mol) et on procède à trois cycles de dégazage sous vide et sous azote pour éliminer l'oxygène. Dans un ballon monocol, on introduit le MMA (2,53 g / 2,52 10<sup>-2</sup> mol), le DEAEMA (4,06 g / 2,37 10<sup>-2</sup> mol), le tétrahydrofurane (THF) et le HMTETA (1,16 g / 5,04 10<sup>-3</sup> mol). Pour éliminer l'oxygène, on dégaze en faisant barboter de l'azote quelques minutes dans



**Figure 4.5** : Structures chimiques du ligand HMTETA (a) et de l'amorceur 21-bromoisobutyrate d'éthyle (BriBuEt) (b).

le ballon. Ce mélange est injecté sur le CuBr par l'intermédiaire d'une cannule métallique. On place ensuite le ballon contenant tout le mélange dans un bain d'huile à 60 °C. Cette étape permet la formation du complexe CuBr/HMTETA. Le CuBr doit se solubiliser dans le mélange réactionnel afin de former un milieu homogène (coloration verte).

En parallèle, on prépare un ballon contenant l'amorceur (0,332 g /  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol) et 3,5 ml de THF et on fait barboter de l'azote dans cette solution afin d'éliminer tout l'oxygène.

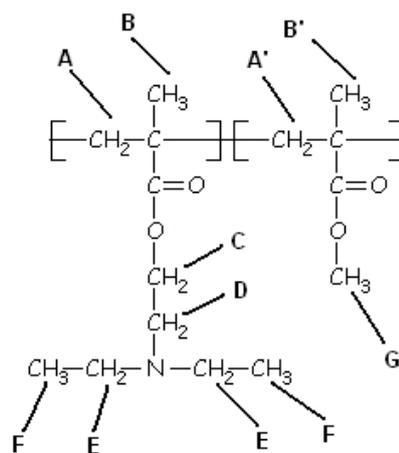
Finalement, on transvase cette solution d'amorceur dans le mélange réactionnel et on laisse la réaction pendant 24 heures à 60 °C.

On arrête la réaction en refroidissant le ballon par un courant d'eau froide. On précipite le produit dans un grand volume d'heptane. Le polymère obtenu se présente sous la forme d'un précipité verdâtre collant. Après séchage sous vide, le composé (5 g) est solubilisé dans le THF. Le rendement de la réaction est de 71 %. La solution est ensuite filtrée sur colonne d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  activée basique pour éliminer le catalyseur CuBr. La solution résultante est condensée au rotavapeur et précipitée dans l'heptane froid. Après séchage sous vide, on récupère le copolymère (3,5 g) qui peut ensuite être quaternisé.

### Quaternisation

La quaternisation du copolymère obtenu s'effectue de la façon suivante : les 3,5 g de copolymère sont solubilisés dans le THF, puis on ajoute, goutte à goutte, une solution d'iodure de méthane  $\text{CH}_3\text{I}$  (1,5 ml /  $1,05 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 10 ml de THF. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Ensuite le mélange est porté à 60 °C à reflux pendant une nuit. On récupère le précipité obtenu par filtration. Il est lavé au THF puis séché sous vide. Le produit final se présente sous forme d'une poudre de couleur blanc-jaune. La masse finale du copolymère quaternisé est de 4 g.

index.	dépl. chim. (ppm)	intégrale	nombre
A/A'	1,89/1,79	1,3	3,94
B/B'	0,87	1,95	5,91
C	4,0	0,6	1,81
D	2,68	0,58	1,75
E	2,56	1,2	3,63
F	1,03	1,89	5,73
G	3,58	1	3



**Figure 4.6 :** Caractérisation  $^1\text{H}$ -RMN du copolymère MMA-DEAEMA 50/50 avant quaternisation avec indexation des atomes d'hydrogène, déplacement chimique, intégrale des pics, nombre d'atomes d'hydrogène.

d) Caractérisation par  $^1\text{H}$ -RMN et chromatographie par exclusion stérique

Avant et après la quaternisation, on caractérise le produit par  $^1\text{H}$ -RMN. Cette caractérisation est effectuée en dissolvant 30 mg du produit obtenu dans 3 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Les résultats obtenus, pour le copolymère avant et après quaternisation, sont respectivement présentés sur les figures 4.6 et 4.7.

L'analyse RMN, figure 4.6, permet de contrôler le rapport final MMA/DEAEMA à partir de l'intégrale des pics C et G, on obtient 52,36 / 47,64. D'après les quantités initiales mises en solution, on avait 51,5 / 48,5.

L'analyse RMN, figure 4.7 permet de contrôler la quaternisation avec l'apparition du pic correspondant aux protons du méthyle.

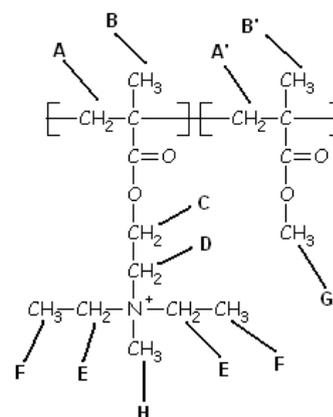
Pour accéder à la longueur des chaînes par chromatographie d'exclusion stérique, il est nécessaire de saturer la colonne par un ajout de triéthyle amine avant de passer le copolymère synthétisé, sans quoi ce dernier s'adsorbe sur les colonnes. A partir de la chromatographie d'exclusion stérique, on trouve une masse molaire de  $2800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nous obtenons la masse à partir du rendement ( $\pi$ ) de la réaction, estimé à 71 % :

$$\begin{aligned}
 M_n &= \pi \times DP_{th}(\%(MMA) \times M(MMA) + \%(DEAEMA) \times M(DEAEMA)) \\
 &= 0,71 \times 28(0,524 \times 100,11 + 0,476 \times 171,26) \\
 &\cong 2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Deux autres copolymères ont également été synthétisés, le premier avec un rapport MMA/DEAEMA de 90:10 et le second avec un rapport 70:30, le degré de polymérisation

index.	dépl. chim. (ppm)	intégrale	nombre
A/A'	1,9/1,8	2,44	4
B/B'	0,8/1	3,6	6
C	4,4	1	2
D+G	3,7	3,3	5
E	3,4	2,6	4
F	1,3	3,6	6
H	3	2	3



**Figure 4.7 :** Caractérisation  $^1H$ -RMN du copolymère MMA-DEAEMA 50/50 après quaternisation avec indexation des atomes d'hydrogène, déplacement chimique, intégrale des pics, nombre d'atomes d'hydrogène.

fixé étant de 200 dans les deux cas, soit une masse moyenne de  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'analyse RMN réalisée avant quaternisation indique les rapports effectifs suivants : pour le 90:10, 89,6 % de MMA et 10,4 % de DEAEMA, pour le 70:30, 68,8 % et 31,2 %.

### 4.3 Cas MAETA/laponite

Afin d'optimiser le protocole d'échange en phase aqueuse, une étude a été menée sur le système MAETA/laponite. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur un système dit de référence, puis les effets d'un certain nombre de paramètres jugés pertinents pour ce système : la température et le temps d'échange, le nombre de rinçages, la quantité initiale d'agent compatibilisant.

Pour notre référence, nous nous sommes placés dans les conditions suivantes : la concentration en argile dans l'eau est de  $16 \text{ g.L}^{-1}$ , la concentration en MAETAC est de  $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les deux réactifs sont dissous séparément pendant 3 heures sous agitation magnétique, puis mélangés. Lors de la phase d'échange, le rapport MAETA/laponite est fixé à  $10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . La solution est placée sous agitation magnétique pendant 3 heures, puis centrifugée et rincée 3 fois (le surnageant est jeté, remplacé par de l'eau millipore, le culot est redispersé pendant 24 heures). Le produit obtenu est placé sous vide à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. Le protocole général est résumé dans le tableau 4.3.

Les matériaux échangés ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction de rayons X (DRX). L'ATG permet de quantifier la quantité de composé organique adsorbé à la surface de l'argile. Les conditions opératoires sont les suivantes : une rampe de température de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous un flux d'azote de

étape	description	conditions
1	solubilisation des produits dans deux ballons	3 heures, sous agitation magnétique, 5 g de laponite / 250 ml d'eau, 0,005 mol de MAETAC / 50 ml d'eau
2	échange cationique	3 heures sous agitation magnétique, à température ambiante
3	centrifugation	9000 T/min, 30 minutes
4	rinçage	24 heures
5	étape 3 et 4 répétées 3 fois	
6	séchage	48 heures, sous vide, à 60 °C

**Tableau 4.3 :** Mode opératoire de l'échange cationique MAETAC/laponite.

50 ml/min. La DRX permet d'accéder à la distance interfeuillelet en utilisant la loi de Bragg et renseigne sur la taille de l'objet diffractant en utilisant la formule de Scherrer (voir annexe A.1.1). La gamme des angles observés s'étend de  $1,1^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ , par pas de  $0,02^\circ$  avec 10 secondes de pose pour chaque angle.

La figure 4.8 permet d'observer la perte de masse en fonction de la température pour notre échantillon de référence. On remarque 3 domaines :

- de 0 à 200 °C une perte de l'ordre de 3 %
- de 200° à 700 °C une perte de 10 %
- au-dessus de 700 °C une perte de 3 %

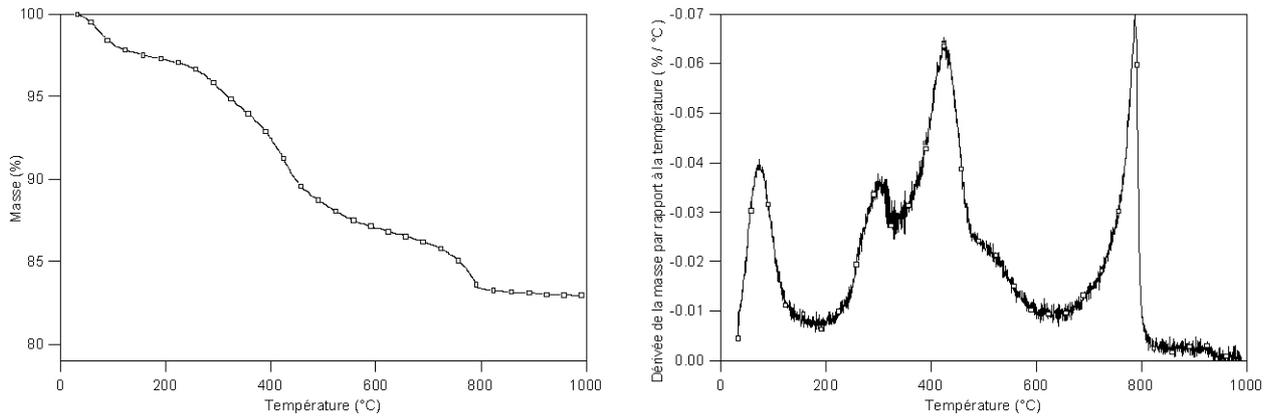
Ces différentes pertes de masses sont plus visibles en traçant la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (figure 4.8).

On remarque 2 pics étroits à 100 °C et 800 °C et un massif comportant 2 pics entre 200 °C et 600 °C.

La perte de masse vers 100 °C est attribuée à la vaporisation de l'eau contenue dans l'argile, processus endothermique.

Le massif de 200 °C à 600 °C correspond à la décomposition du MAETA. Deux pics principaux composent ce massif, le premier vers 300 °C, le second vers 420 °C. Ils sont attribués à la décomposition du MAETA et correspondent à la destruction de deux types de liaisons : une interaction entre les ions MAETA et leurs contre-ions adsorbés sur la première couche d'ions (liaison faible, température 300 °C) et une interaction de type électrostatique entre les feuillettes d'argile et l'ammonium quaternaire (liaison forte, température 420 °C).

Le pic à 800 °C semble être une signature de la laponite, il n'est pas présent dans



**Figure 4.8 :** Masse (à gauche) et dérivée de la masse (à droite) en fonction de la température pour l'argile échangée MAETA à 100 meq / 100 g, échange réalisé à température ambiante pendant 3 heures.

les analyses thermogravimétriques des différentes cloisites (échangées ou naturelles) (voir figure 4.19). En revanche, il est visible dans celles des laponites (voir figure 4.17), quel que soit le cation ammonium. Il pourrait correspondre à la décarbonatation de  $MgCO_3$ , soit la réaction :  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ . Le magnésium étant présent en teneur plus importante dans la laponite<sup>1</sup> que dans la cloisite<sup>2</sup>, le carbonate de magnésium proviendrait d'une réaction à plus basse température de type :  $MgSiO_3 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + SiO_2$

La fraction organique contenue dans l'argile échangée est évaluée selon le protocole décrit en annexe A.2.1. Dans le cas de la référence, la fraction organique calculée est de 10,46 %. La laponite échangée contient donc 57 meq de MAETA ( $M = 172$  g/mol) pour 100 g de laponite.

#### 4.3.1 Effet du temps et de la température d'échange

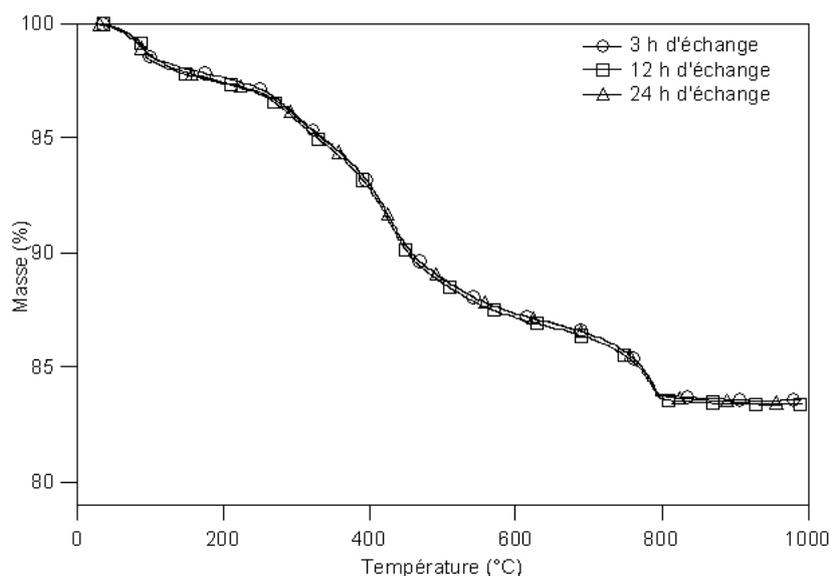
##### a) Effet du temps d'échange

La figure 4.9 montre la perte de masse en fonction de la température pour les trois durées d'échange étudiées. La perte de masse totale entre 30 °C et 900 °C est de l'ordre de 17 % quel que soit le temps d'échange.

La première variation de masse entre 30 et 200 °C correspond à la déshydratation de l'argile. On constate que la durée de l'échange ne modifie pas la quantité d'eau piégée à l'intérieur des feuillets, elle reste de l'ordre de 3 % de la masse totale. Entre 200 °C et

<sup>1</sup>  $(Si_8Mg_{5,45}Li_{0,4}H_4O_{24}Na_{0,7})$

<sup>2</sup>  $(Si_4O_{10}Al_{2-x}Mg_x(OH)_2Na_xnH_2O)$



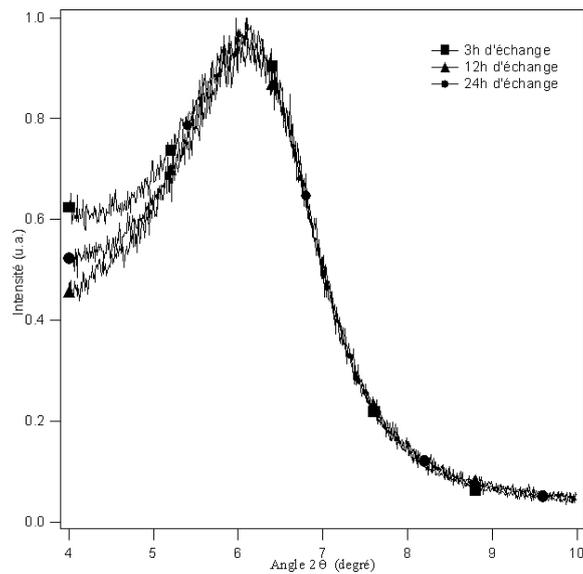
**Figure 4.9 :** Influence de la durée de l'échange.

700 °C, les composés organiques se désorbent et se décomposent. La durée de l'échange n'a pas d'effet sur l'adsorption des molécules à la surface de la laponite. D'après la quantité restante à 900 °C, le paramètre temps d'échange n'a pas d'influence sur la composition du système MAETA/laponite. La quantité adsorbée est de 57 meq / 100 g d'argile dans les trois cas étudiés, soit environ la moitié de la quantité introduite initialement.

La figure 4.10 présente les spectres de diffraction de poudres des argiles échangées MAETA aux trois temps d'échange. Elle ne montre pas de variation notable dans la position ou la largeur du "pic de diffraction" correspondant à la distance interfoliaire, 14,5 - 14,8 Å. On en conclut que, quelle que soit la durée de l'échange, les ammoniums adoptent la même conformation à la surface de l'argile et que le degré d'organisation des feuillets ne varie pas.

#### b) Effet de la température d'échange

L'influence de la température d'échange a été étudiée en respectant le protocole indiqué dans le tableau 4.3. La température pendant l'échange a été fixée à  $\pm 1$  °C par un bain thermostaté. La figure 4.11 présente la perte de masse en fonction de la température. Le taux d'hydratation est identique pour les trois températures d'échange. La quantité de MAETA adsorbé est la même pour l'échange à 30 et à 50 °C, mais elle diminue légèrement pour l'échange à 80 °C. La figure 4.12 ne montre aucune influence de la température d'échange sur la distance interfoliaire. La température d'échange ne semble pas avoir d'influence sur la conformation des ions ammonium à la surface de la laponite, ni sur le



**Figure 4.10** : Influence de la durée de l'échange sur le spectre de diffraction.

degré d'organisation des feuillets.

#### 4.3.2 Effet du nombre de rinçages

Pour observer l'influence du nombre de rinçages sur la quantité de molécules MAETA adsorbées à la surface de la laponite, le mode opératoire a été modifié après l'étape d'échange : lors de la première centrifugation, une partie du culot est prélevée et mise à sécher sous vide à 60 °C, le reste est rincé et redispersé pendant 24 heures. A chacune des centrifugations suivantes, une nouvelle partie du culot est prélevée, jusqu'à la cinquième et dernière centrifugation. On obtient ainsi les échantillons de laponite échangée rincés une, deux, trois et cinq fois.

La figure 4.13 permet d'observer la perte de masse en fonction de la température pour les quatre argiles ayant subi 1, 2, 3, ou 5 rinçages. On distingue une diminution de l'hydratation à mesure que le nombre de rinçages augmente, ainsi qu'une augmentation de la masse finale. La figure 4.13 présente également la dérivée par rapport à la température de la perte de poids pour les argiles rincées 1, 2, 3 et 5 fois. Ainsi, malgré des conditions de séchage équivalentes, la perte de masse correspondant à la déshydratation (entre 30 °C et 200 °C) est plus faible pour l'argile n'ayant subi qu'un rinçage. Deux hypothèses peuvent être avancées : on peut supposer une réhydratation de l'argile lors du stockage dans un dessiccateur après le séchage. Toutefois, elle n'explique pas l'aptitude d'un seul type d'échantillon à s'hydrater alors qu'il est stocké dans les mêmes conditions que les autres. La deuxième hypothèse est basée sur le fait que l'argile rincée une seule fois contient

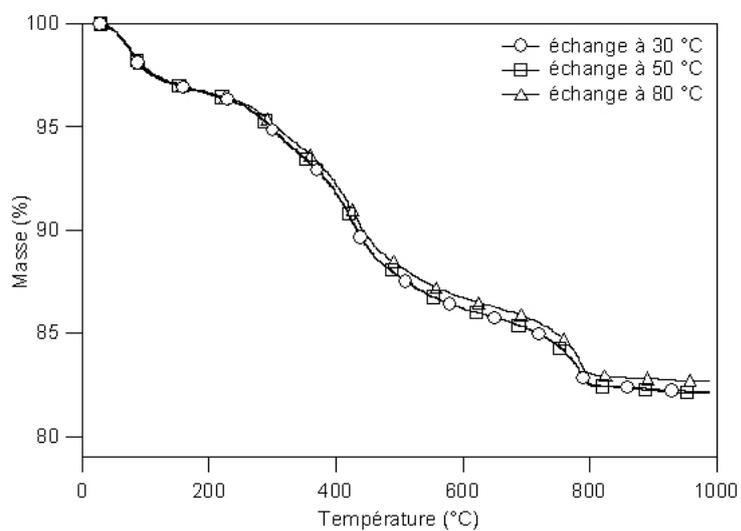


Figure 4.11 : Influence de la température d'échange.

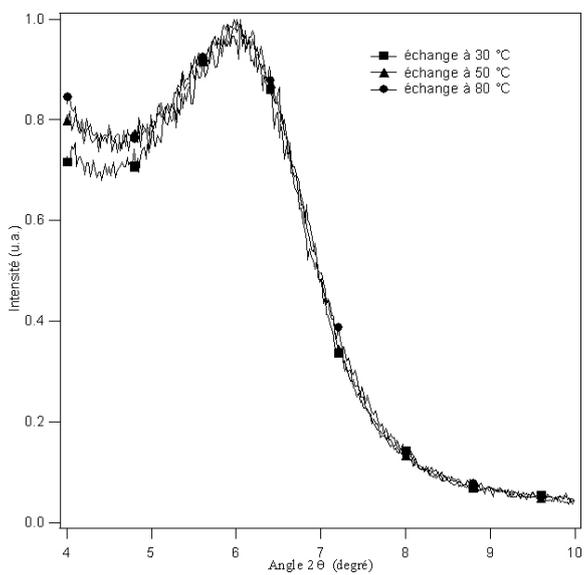
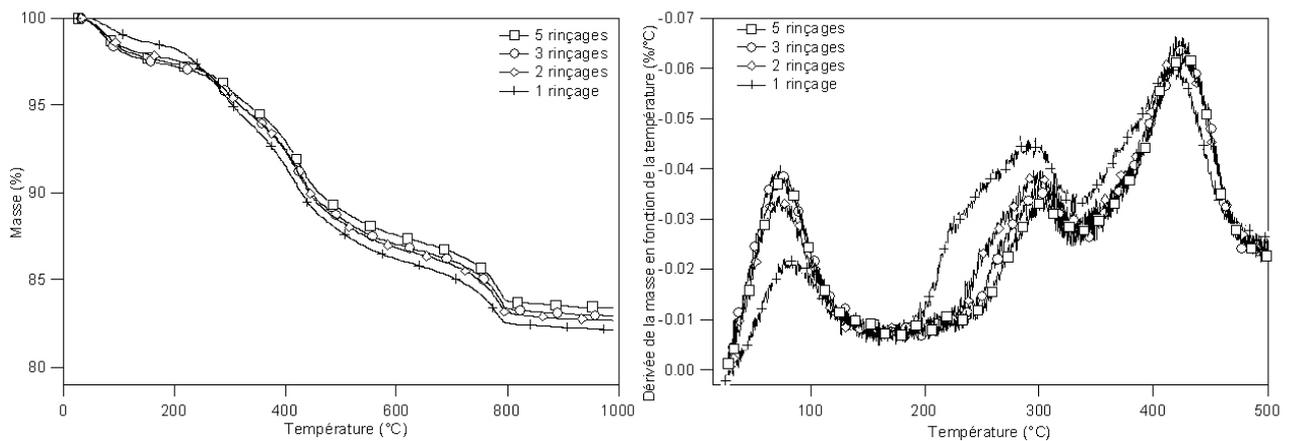


Figure 4.12 : Influence de la température d'échange sur le spectre de diffraction.



**Figure 4.13 :** Influence du nombre de rinçages sur la perte de masse (à gauche) et sur la dérivée par rapport à la température de la masse (à droite).

plus d'agents compatibilisants que les autres (masse finale inférieure et dégradation à une température inférieure), les ions ammonium supplémentaires pourraient réduire la quantité d'eau présente entre les feuillets en "protégeant" l'argile (double couche adsorbée) réduisant ainsi son caractère hydrophile.

Cette figure 4.13 présente également les désorptions des composés à 300 °C et 425 °C. On constate que le pic à 425 °C ne présente pas d'évolution en fonction du nombre de rinçages, tandis que celui à 300 °C diminue lorsque le nombre de rinçages passe de 2 à 5. Le nombre de rinçages ne semble donc pas avoir d'effet sur les ions fortement adsorbés (adsorption ionique à la surface), tandis que les ions faiblement adsorbés sont éliminés lors des rinçages successifs.

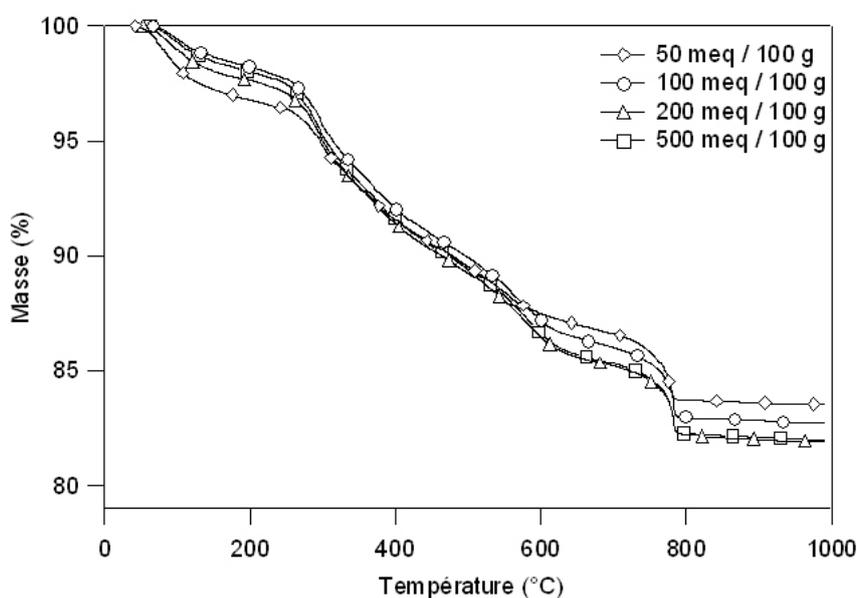
#### 4.3.3 Effet de la quantité introduite

Le protocole de synthèse de cette série d'échantillons diffère de celui présenté dans le tableau 4.3. Après dispersion de la laponite dans un ballon à la concentration de  $2 \text{ g.l}^{-1}$  pendant 3 heures, on ajoute une quantité préalablement pesée d'une solution de MAETAC diluée à 75 % dans l'eau. Le tableau 4.4 présente les masses de MAETAC introduites ainsi que le rapport MAETA/laponite escompté (exprimé en meq / 100 g). Après 3 heures d'échange, les solutions sont centrifugées et rincées 3 fois. Le produit final est séché 48 heures à 60 °C sous vide.

La figure 4.14 présente la variation de masse en fonction de la température pour la laponite échangée avec le MAETA pour quatre solutions de concentrations différentes.

rapport (meq/100g)	eau	argile	MAETAC
50	100 ml	2 g	0,2077 g
100	100 ml	2 g	0,4154 g
200	100 ml	2 g	0,8308 g
500	100 ml	2 g	2,077 g

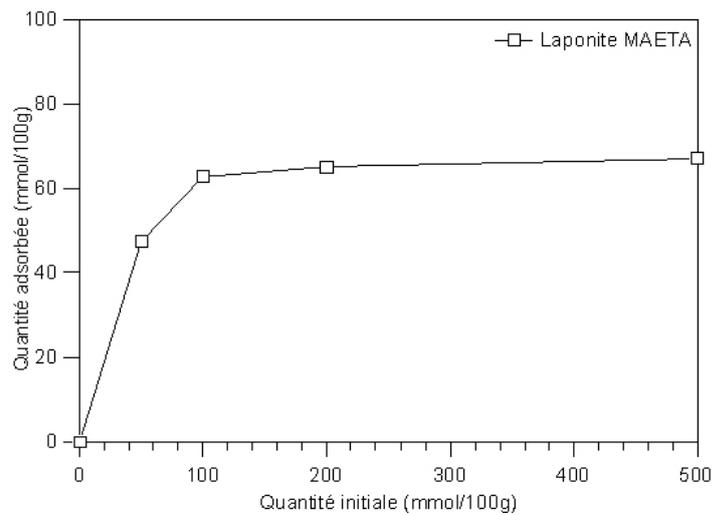
**Tableau 4.4 :** Concentrations des solutions pour la laponite échangée à différentes concentrations de MAETAC.



**Figure 4.14 :** Influence de la quantité initiale d'agents.

On remarque un taux d'hydratation supérieur pour l'argile échangée à 50 meq / 100 g. La perte de masse due à la déshydratation est de 3 % pour la concentration de 50 meq / 100 g, tandis qu'elle est de 2 % pour les trois autres concentrations. Le taux de dégradation de l'agent compatibilisant n'est pas affecté par la déshydratation. A 900 °C, la quantité d'argile restante diminue quand la quantité de MAETA introduit initialement augmente. Le traitement indiqué en annexe A.2.1 permet d'obtenir la quantité adsorbée pour chaque concentration initiale en MAETA. La figure 4.15 présente l'évolution de la concentration adsorbée en fonction de la concentration initiale en MAETA.

On remarque que l'adsorption est quasi complète pour la plus faible concentration (47 pour 50). Ensuite, la courbe d'adsorption atteint un plateau avec une quantité adsorbée de l'ordre de 65 meq pour 100 g d'argile.



**Figure 4.15 :** Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la quantité initiale de MAETA.

La figure 4.16 présente les spectres de diffraction obtenus pour les concentrations initiales de 50, 100 et 500 meq / 100 g. La position du pic (001) ne varie pas ; elle correspond à une distance de 14,5 Å. On remarque un élargissement important du pic de diffraction pour l'argile échangée à 50 meq / 100 g, indiquant une longueur de cohérence plus faible dans l'axe normal aux plaquettes. La structure est moins régulière et organisée que dans le cas des argiles ayant atteint le maximum d'absorption.

#### 4.3.4 Conclusion

Nous avons étudié l'échange du cation sodium initialement contenu dans la laponite RD par le cation MAETA. L'étude de l'influence des différents paramètres nous permet de tirer quelques conclusions :

- la cinétique d'échange est rapide, un équilibre est atteint au bout de trois heures et il n'y a pas relargage des ions adsorbés ;
- dans le domaine de températures allant de 30 °C à 80 °C, l'échange n'est pas piloté par la température ;
- après trois rinçages, la quantité adsorbée ne diminue plus, l'échange est donc irréversible ;
- dès la concentration de 100 meq pour 100 grammes, la quantité adsorbée atteint une valeur maximale de 65 meq/100 g.

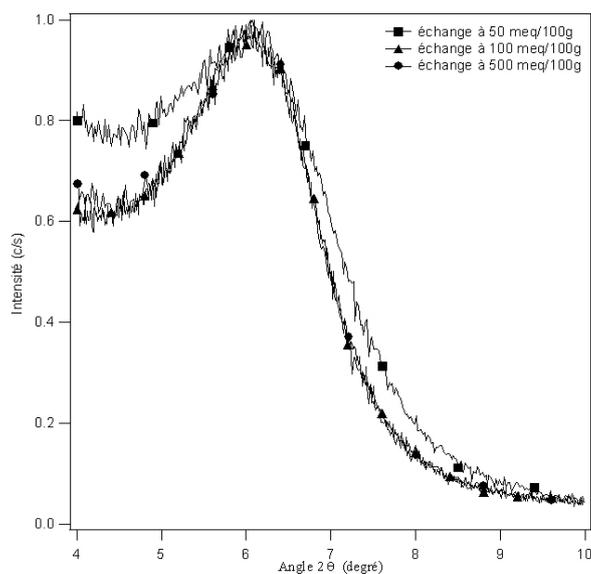


Figure 4.16 : Influence de la quantité initiale de MAETA sur le spectre de diffraction.

## 4.4 Autres échanges

### 4.4.1 Laponite

La figure 4.17 présente les thermogrammes obtenus pour les différents agents utilisés pour rendre la laponite compatible avec le MMA. Les échanges ont tous été effectués à 100 mmol d'ions ammonium pour 100 g d'argile. Les quantités adsorbées, indiquées dans le tableau 4.5 mettent en évidence deux comportements différents. Pour le MAETA et le MAPTA, la quantité adsorbée est inférieure à la quantité initiale mise en solution. Elle correspond à la cec donnée par le fabricant et observée par d'autres méthodes qui montrent l'existence d'un plateau atteint dès la concentration de 100 meq / 100 g. Pour les agents comportant une ou deux longues chaînes alkyles, dans le régime de concentrations étudiées, la quantité adsorbée est égale à la quantité mise en solution ou même légèrement supérieure, ce qui est a priori impossible. Cela vient du mode de calcul de la quantité adsorbée présenté en annexe A.2.1. Ce dernier prend en compte la masse molaire de l'agent compatibilisant sans son contre-ion associé. Si lors de l'échange, certains ions bromure restent associés, la fraction massique organique finale mesurée sera supérieure à la fraction massique correspondant au cation échangé seul. Ce phénomène peut se produire lorsque le cation sodium reste dans l'interfeuillet ou bien lorsque la première couche adsorbée est complète.

La figure 4.18 illustre cette différence de comportement. L'adsorption du MAETA atteint un plateau dès la concentration en solution de 100 meq / 100 g. L'adsorption du

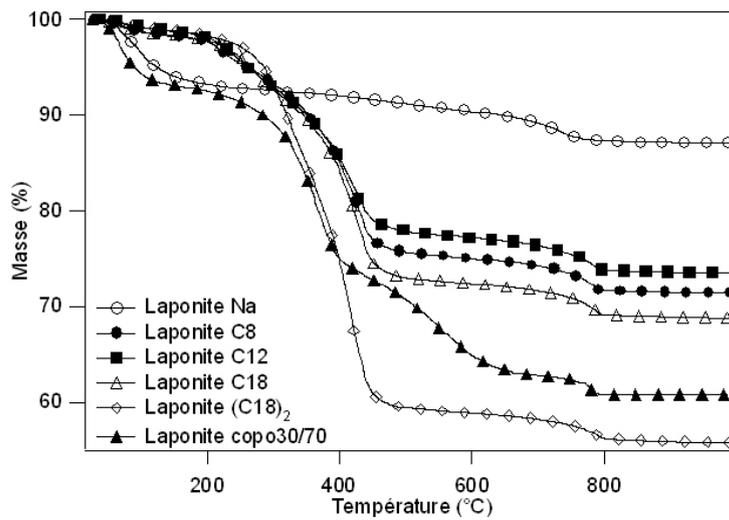


Figure 4.17 : Perte de masse de la laponite échangée avec différents cations ammonium.

(C18)<sub>2</sub> est plus forte que celle du MAETA lorsque la concentration initiale est inférieure à 100 meq / 100 g. Au-delà de 1 meq/g, la quantité adsorbée d'ammonium bicaténaire dépasse la capacité d'échange cationique de la laponite. Il n'y a pas de plateau dans la gamme observée. Cette différence s'explique par la nature des ions ammonium quaternaires à longues chaînes alkyles qui leur confèrent un comportement de type tensio-actif, avec une tête polaire constituée par le cation ammonium et une queue hydrophobe. Ces tensio-actifs peuvent adopter une structure de type bicouche avec leur contre-ions associés entre les feuillets d'argile. La quantité adsorbée atteint 260 meq / 100 g.

agents	argile	rapport initial (meq/100g)	rapport final (meq/100g)
C8	laponite	100	108
C12	laponite	100	106
C18	laponite	100	103
(C18) <sub>2</sub>	laponite	100	102
MAPTA	laponite	100	57
MAETA	laponite	100	60

Tableau 4.5 : Quantité adsorbée pour chaque agent compatibilisant.

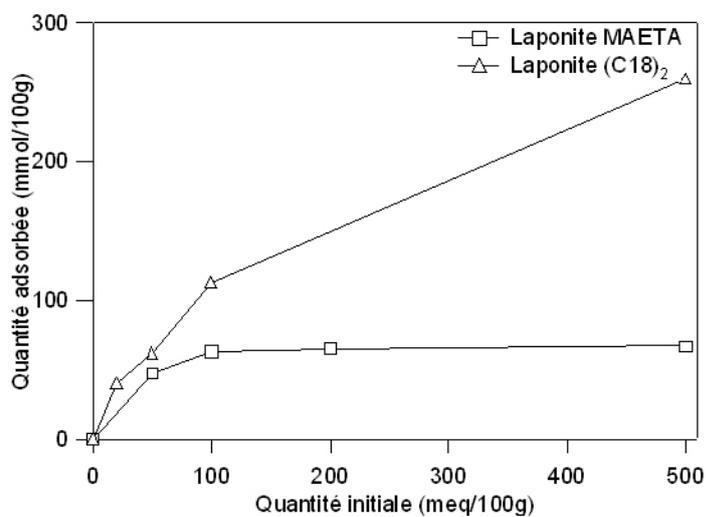


Figure 4.18 : Evolution de la quantité adsorbée à la surface de la laponite en fonction de la quantité initiale en agent (C18)<sub>2</sub> et MAETA.

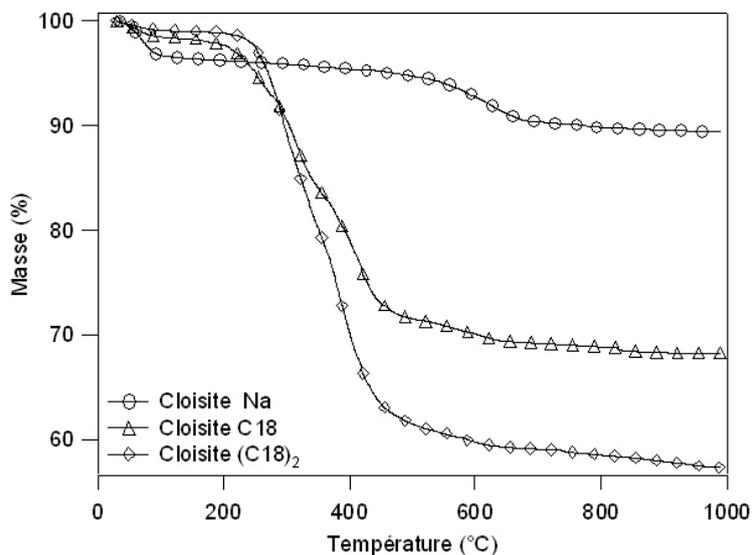


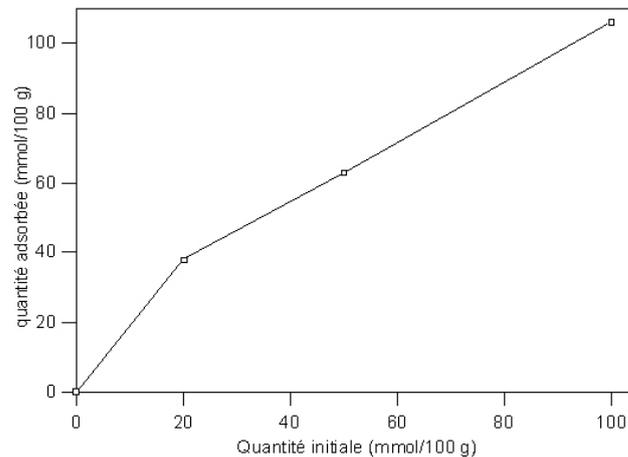
Figure 4.19 : Perte de masse de la cloisite échangée avec différents cations ammonium.

#### 4.4.2 Cloisite

La figure 4.19 présente la perte de masse en fonction de la température pour la cloisite sodique et les cloisites échangées avec les ions ammonium. La quantité initiale en agents compatibilisants est fixée à 100 meq / 100 g.

La perte de masse correspondant à l'eau est de 5% pour la cloisite sodique. Lorsque l'ion sodium est remplacé par des ions ammonium quaternaire, le pourcentage d'humidité diminue, il est de l'ordre de 1 à 2 pour cent.

La perte de masse correspondante à la fraction organique augmente avec la masse molaire de l'agent compatibilisant. Cependant, ramenée à une quantité molaire, la quantité absorbée est de l'ordre de 100 meq / 100 g d'argile pour chacun des agents compatibilisants étudiés.



**Figure 4.20 :** Evolution de la quantité adsorbée à la surface de la cloisite en fonction de la quantité initiale en  $(C18)_2$ .

Lorsque l'on fait varier la quantité initiale en bromure de diméthyl-dioctadécylammonium, l'adsorption sur la cloisite suit le même comportement que sur la laponite échangée avec le même agent. L'adsorption est très forte dès la concentration initiale la plus faible et augmente sans atteindre de plateau (figure 4.20).

#### 4.4.3 Conclusion

L'adsorption des agents polymérisables, MAETA et MAPTA sur les deux argiles testées, laponite et cloisite, ne dépassent pas la monocouche. En revanche, l'adsorption du tensio-actif bicaténaire semble pouvoir la dépasser. Les tensio-actifs s'organisent alors en

couches successives. Dans la première couche, les têtes ammonium sont orientées vers la surface de l'argile et les queues alkyles vers l'extérieur. Dans la seconde couche, les têtes ammonium pointent vers l'extérieur tandis que les queues alkyles s'orientent vers la première couche. De ce fait, l'état de surface des nanoparticules est mieux défini dans le premier cas. Dans le cas des tensio-actifs, le voisinage de la surface peut être constitué d'une ou plusieurs couches de tensio-actifs.

#### 4.5 Dispersion des argiles dans différents solvants organiques

L'étape d'échange précédemment décrite a pour but d'obtenir une dispersion plus aisée de l'argile dans le monomère de méthacrylate de méthyle. Afin de vérifier que cet échange favorisait la stabilité des argiles dans le solvant organique, nous avons étudié la dispersion des argiles dans différents solvants communs. La comparaison avec deux argiles commerciales a également été effectuée. Il s'agit de bentonites organophiles, commercialisées sous le nom de B27 et B38, produites industriellement par la société Rheox. Elles servent comme gélifiants dans différents secteurs de l'industrie : peintures, encres, cosmétique, lubrifiants ... Ce sont des argiles organophiles obtenues par échange cationique d'ions ammonium quaternaire avec des hectorites, diméthylbenzylalkylammonium pour la B27 et dimethyldialkylammonium pour la B38.

##### 4.5.1 Solvants utilisés

Comme solvants, nous avons testé plusieurs alcools (solvants protiques et polaires : méthanol, éthanol, propanol et éthylène glycol), le chloroforme (aprotique et apolaire) et le méthacrylate de méthyle. Leurs principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau 4.6.

solvant	formule brute	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	viscosité à 20 °C (mPa.s)	constante diélectrique $\epsilon$	moment dipolaire $\mu$ (Debye)	paramètre de solubilité $\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>
Méthanol	CH <sub>4</sub> O	0,79	0,52	33	1,7	29.6
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,79	1,2	24,3	1,69	26.2
Propan-1-ol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	0,80	2,3	20,1	1,68	24.9
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	1,49	0,56	4,8	1,01-1,15	18.7
Ethane-1,2-diol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,11	21	37,7	2,2	34.9
MMA	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,93	0,58	(2,7-3,2)	(1,7-2,3)	18

**Tableau 4.6** : Principales caractéristiques des solvants employés.

#### 4.5.2 Étude de la dispersion et de la sédimentation

Le protocole est le suivant : pour les différents couples argile/solvant testés, l'argile est dispersée dans le solvant à la concentration de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ g.ml}^{-1}$ . L'ensemble est laissé à température ambiante pendant 24 heures sous agitation magnétique. Ensuite, on verse la solution dans un tube à essai. Le tube est retourné deux fois et à l'instant  $t=0$ , puis laissé au repos. On mesure à différents temps la distance  $z$  entre le fond du tube et l'interface solvant pur/argile gonflée.

##### a) Mesure après 24 heures

On considère que le système est à l'équilibre après 24 heures au repos. Tous les systèmes étudiés présentent deux phases au repos, une phase dense, argile gonflée dans le solvant en dessous, et une phase de plus faible densité au-dessus, solvant pur. Aucune des argiles organophiles synthétisées par nos soins ou commerciales ne présente de stabilité colloïdale dans les différents solvants. Néanmoins, la fraction volumique occupée par le sédiment donne une indication du degré d'affinité entre l'argile et le solvant. La fraction volumique de la phase dense est d'autant plus importante que le solvant pénètre entre les feuillets.

Les figures 4.21 et 4.22 présentent, pour les différentes argiles, la fraction volumique de la phase argileuse en fonction de la constante diélectrique et du paramètre de solubilité des différents solvants. Le moment dipolaire étant, en première approximation, proportionnel à la racine carrée de la constante diélectrique, il n'est pas représenté.

La constante diélectrique et le moment dipolaire du méthacrylate de méthyle n'étant pas tabulés, nous avons pris les valeurs données pour le PMMA ; ces valeurs ne sont donc qu'indicatives.

On constate que la fraction volumique occupée par les argiles organophiles diminue avec la constante diélectrique et le paramètre de solubilité. Toutefois, l'évolution n'est pas monotone ; d'une argile à l'autre, il semble que les paramètres de constante diélectrique et de moment dipolaire ne suffisent pas à caractériser l'affinité entre argile échangée et solvant.

C'est dans le chloroforme, solvant aprotique et apolaire, que le volume occupé par les argiles échangées est le plus grand. Seule la Bentone 38 reste stable après 24 heures de repos. Le volume occupé par toutes les autres argiles sédimentées est d'environ 20 %.

Dans les alcools, solvants polaires et protiques, les argiles occupent un volume d'autant plus faible que la constante diélectrique est élevée. Dans ce type de solvant, la laponite échangée triméthyl octadécyl ammonium, notée (C18), présente toujours le meilleur gonflement. Les argiles industriellement échangées ne présentent pas un meilleur comportement en terme d'occupation du volume dans les différents solvants étudiés, elles occupent environ 30 % du volume des solutions.

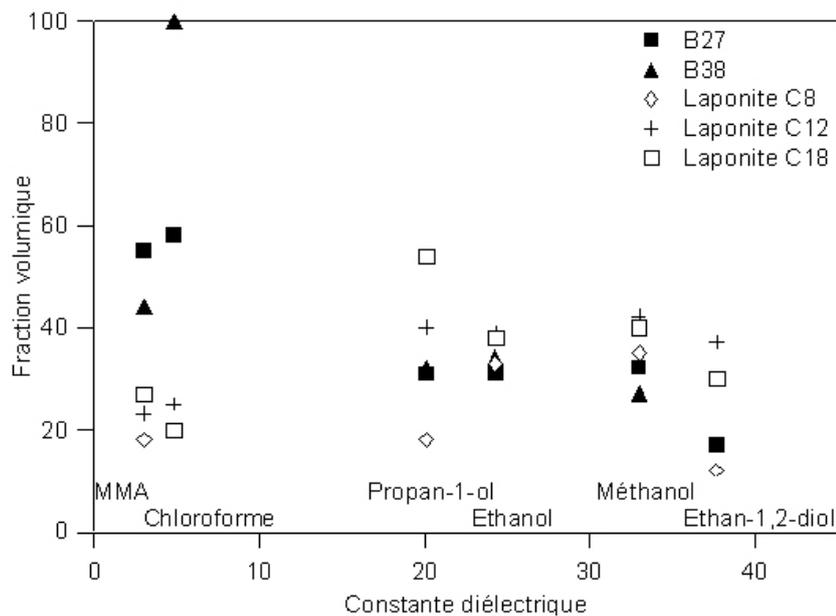


Figure 4.21 : Fraction volumique en fonction de la constante diélectrique du solvant.

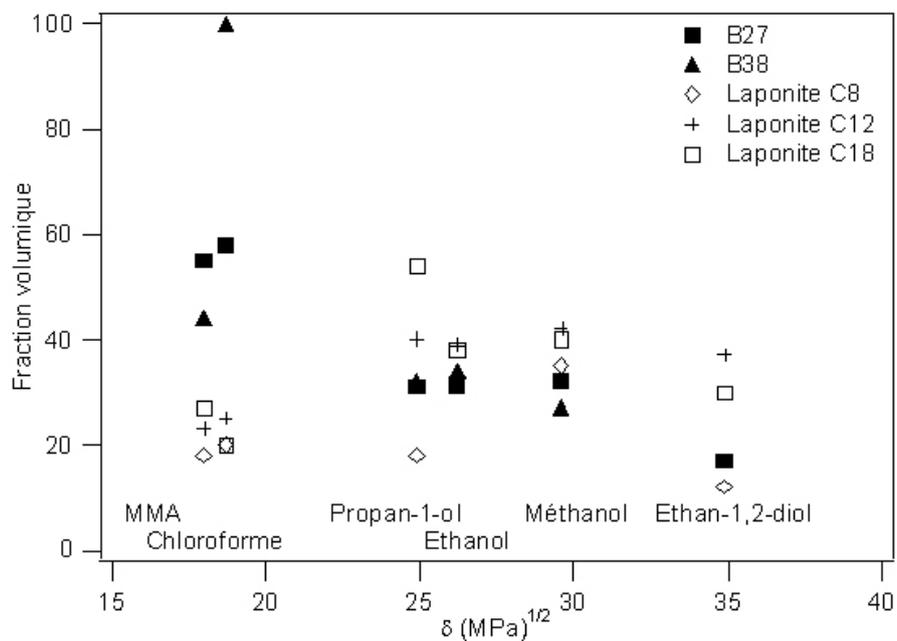


Figure 4.22 : Fraction volumique en fonction du paramètre de solubilité  $\delta$  du solvant.

L'échange du contre-ion sodium initial par un cation ammonium possédant une longue chaîne alkyle entraîne deux effets. D'une part, l'augmentation de la distance basale facilite la migration du solvant entre les feuillets qui gonflent. D'autre part, l'interfeuillet devient de plus en plus apolaire à mesure que le nombre de carbone de la chaîne alkyle augmente.

#### b) Dynamique de sédimentation

La figure 4.23 présente l'évolution du rapport  $z/z_0$  en fonction du temps, avec  $z_0$  la hauteur initiale et  $z$  la hauteur de l'interface solvant seul / argile avec solvant. Pour chaque solvant, on observe des comportements différents suivant l'argile. D'autre part, chaque argile présente un comportement différent selon le solvant dans lequel elle est dispersée. Ainsi, il n'apparaît pas de corrélation simple entre le type de comportement, l'argile et le solvant.

Dans tous les cas, on observe une sédimentation des argiles, la gravité l'emportant sur la diffusion brownienne des particules et la viscosité du solvant. Les particules d'argiles se regroupent pour former des agrégats dont le diamètre est supérieur au micron et dont la densité varie suivant la proportion d'eau emprisonnée. La vitesse de sédimentation initiale varie de  $10^{-4} \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  à  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ . Dans les cas les plus favorables, le volume de sédiment occupe plus de 90 % du volume initial.

La vitesse de sédimentation et la hauteur finale donnent des indications sur ces agrégats. À partir d'une relation de type Stokes modifiée qui tient compte de l'agrégation des particules et qui suppose les agrégats sphériques, on peut obtenir un rayon hydrodynamique [82]. Dans le régime dilué, on peut écrire :

$$V = \frac{2\bar{a}^2(\rho_p - \rho_s)g}{9\eta_s \frac{\phi_a}{\phi_p}} (1 - \phi_a)^{4,65}$$

où  $\bar{a}$  est le rayon moyen des agrégats,  $\rho_p$  et  $\rho_s$  les densités des particules d'argile et du solvant,  $\eta_s$  la viscosité du solvant,  $\phi_a$  et  $\phi_p$  les fractions volumiques des agrégats et des particules.

On obtient alors un diamètre des agrégats de l'ordre de 60 à 100 microns pour le type de comportement (a) et 100 à 160 microns pour le type (b).

Il existe peu de travaux dans la littérature sur la dispersion d'argile dans un monomère avant la polymérisation de ce dernier. On peut citer cependant les travaux de Moraru *et al.* [83] sur la dispersion de montmorillonite organo-modifiée dans du toluène et ceux de Zhong *et al.* [84] dans du xylène. Burgentzlé *et al.* [85] ont mesuré pour trois montmorillonites, le volume occupé par la phase dense dans une quinzaine de solvants et l'ont comparé à la distance interfoliaire mesurée en diffraction de rayons X. Il n'apparaît pas de corrélation directe entre la hauteur du sédiment et la distance  $d_{001}$ . Récemment, Choi

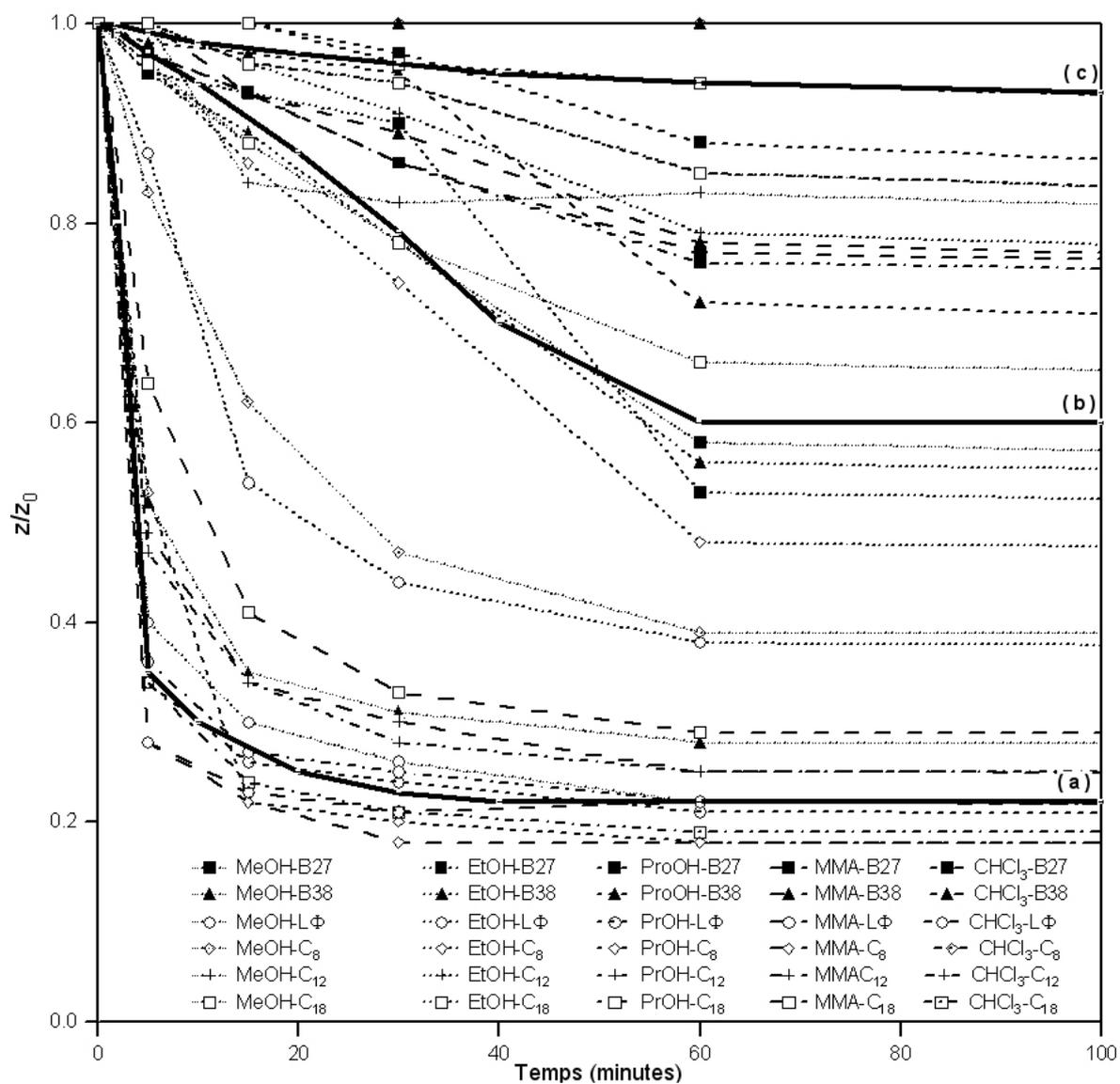


Figure 4.23 : Évolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps, du solvant et de la nature de l'argile.

*et al.* [46] ont apporté un début de réponse à ce problème en utilisant la décomposition du paramètre d'Hildebrand en trois contributions (dispersion, polaire et liaison hydrogène). La dispersion d'argile dans un solvant se fait en deux étapes, d'abord une diffusion du solvant entre les particules élémentaires puis à l'intérieur de ces empilements pour disperser les feuillets. Le solvant doit donc à la fois interagir favorablement avec les liaisons hydrogène des groupements -OH situés sur les tranches et avec les chaînes alkyles des agents compatibilisants employés.

De notre point de vue, nous pouvons dire que la dispersion d'argile organo-modifiées est un phénomène complexe, qui ne dépend pas uniquement de la constante dipolaire ou du paramètre de solubilité d'Hildebrand et que la fraction volumique occupée par le sédiment ne donne qu'une information partielle sur l'affinité du solvant pour l'argile. Pour obtenir un nanocomposite totalement exfolié par polymérisation *in situ*, il sera préférable de ne pas compter uniquement sur la dispersion de l'argile par le solvant en ajoutant un apport d'énergie supplémentaire de type mélangeage mécanique ou ultra-sons.



---

## Préparation des nanocomposites à matrice PMMA

---

La voie de synthèse choisie pour obtenir des composites à matrice PMMA est la polymérisation *in situ* du mélange monomère-charge. Pour cela, nous utilisons un moule constitué de deux plaques de verres et d'une entretoise en téflon. Ces plaques de verre subissent préalablement un traitement afin de rendre leur surface inactive vis-à-vis du monomère MMA.

### 5.1 Silanisation

Cette étape a pour but de préparer les plaques de verre pour la polymérisation. Leur surface est rendue inactive par le greffage covalent d'une monocouche de silane.

#### 5.1.1 Nettoyage des plaques

Le nettoyage dans un bain de Piranha permet d'enlever les impuretés organiques présentes à la surface des plaques et de rendre les fonctions silanols réactives.

Les plaques sont placées dans un bain de Piranha, mélange de 70 % d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (pureté : 95 %) et de 30 % d'eau oxygénée  $H_2O_2$  (dilué à 30 % dans l'eau). Le mélange est porté à 150 °C, jusqu'à évaporation de l'eau oxygénée, soit environ 20 minutes.

Les plaques sont ensuite rincées abondamment à l'eau distillée, puis séchées sous un flux d'azote.

### 5.1.2 Silanisation des plaques

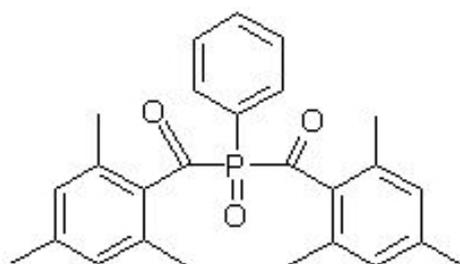
Juste après le séchage, afin d'éviter que la surface réactive ne soit polluée, les plaques sont immergées durant une demi-heure dans une solution de dichlorodiméthylsilane à 0,5 % en volume dans le toluène. A la fin de la réaction, elles sont rincées au toluène, puis séchées sous azote. Lors de cette étape, les molécules de silane sont greffées par liaison covalente sur la surface des plaques.

## 5.2 Polymérisation sous UV

Le mode d'élaboration choisi est la polymérisation radicalaire du monomère méthacrylate de méthyle. La polymérisation est initiée par voie photochimique en utilisant l'Irgacure 819, molécule industrielle dont la formule est indiquée sur la figure 5.1.

Le protocole utilisé est le suivant :

- mise en solution de l'argile échangée dans un volume connu de monomère, en général 50 ml ;
- agitation pendant 24 heures ;
- ajout de 0,2 % en masse d'Irgacure et solubilisation de l'amorceur pendant quelques heures ;
- la solution de monomères contenant les charges et l'amorceur est injectée entre deux plaques de verre séparées d'une entretoise en téflon de 3 mm d'épaisseur ;
- l'ensemble est placé sous irradiation UV pendant 6 heures ;
- afin d'éliminer les monomères qui n'auraient pas réagi, les plaques sont placées sous vide à 90°C, pendant 24 heures. L'entretoise est enfin retirée et un recuit à 150 °C sous vide est effectué afin de terminer la polymérisation par voie thermique.



**Figure 5.1** : Irgacure 819, oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine .

Troisième partie

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES  
DES NANOCOMPOSITES À MATRICE PMMA



---

## Analyse Mécanique Dynamique

---

Dans la précédente partie, nous avons présenté les différentes charges introduites dans la matrice PMMA, ainsi que la voie de synthèse retenue. Nous allons, à présent, mesurer l'effet de ces charges sur les propriétés mécaniques du matériau final.

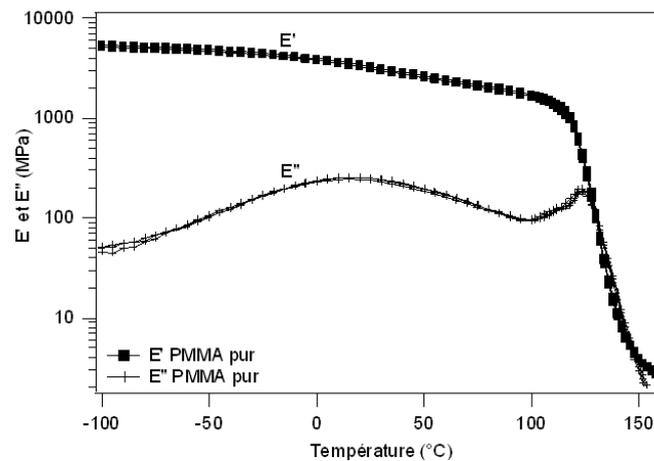
L'analyse mécanique dynamique (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) permet de mesurer, dans le domaine élastique, la réponse d'un échantillon à une sollicitation mécanique oscillatoire de faible amplitude. Grâce à ce test mécanique, nous pouvons déterminer l'évolution des transitions primaire et secondaire de la matrice PMMA, selon le type et la quantité de charge, et accéder aux modules de conservation et de perte du matériau sur une large gamme de température, allant de  $-100\text{ °C}$  à  $160\text{ °C}$ . Au-delà de  $160\text{ °C}$ , le matériau est trop mou, le test mécanique ne peut pas se poursuivre. Le protocole utilisé est décrit en annexe A.3.1.

### 6.1 *Reproductibilité des tests DMA*

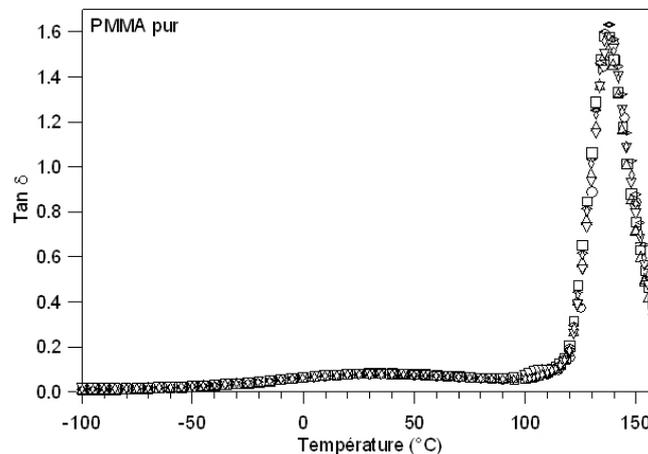
Afin de tester la reproductibilité des mesures de DMA, nous avons effectué plusieurs expériences sur différents échantillons de PMMA pur : d'une part deux éprouvettes découpées dans la même plaque, et d'autre part des éprouvettes provenant de différentes plaques obtenues lors de synthèses de PMMA non chargé.

La figure 6.1 présente le module de conservation  $E'$  et le module de perte  $E''$  pour les différents échantillons de PMMA non chargé testés entre  $-100\text{ °C}$  et  $160\text{ °C}$ .

Sur la courbe  $E'$ , on distingue entre  $-100\text{ °C}$  et  $100\text{ °C}$  le plateau vitreux. A partir de  $110\text{ °C}$ , le module de conservation chute brutalement. Sur la courbe  $E''$ , on distingue deux maxima : l'un situé à  $15 \pm 5\text{ °C}$ , l'autre à  $124 \pm 2\text{ °C}$ . Le premier est le maximum d'un



**Figure 6.1 :** Test de reproductibilité des mesures DMA : Module de conservation  $E'$  et module de perte  $E''$ .



**Figure 6.2 :** Test de reproductibilité des mesures DMA : tangente  $\delta$ .

massif très large en température : la transition secondaire  $\beta$ , impliquant des mouvements des groupes pendants de la chaîne principale. Le deuxième maximum correspond à la relaxation principale (transition  $\alpha$  ou transition vitreuse) impliquant des mouvements coopératifs d'une vingtaine d'unités monomères de la chaîne principale.

On peut constater que les mesures sont parfaitement reproductibles entre les échantillons issus de synthèses successives et entre deux échantillons de même synthèse. La précision sur le module de conservation et le module de perte est de l'ordre de 2 %.

La figure 6.2 présente la variation du rapport  $E''$  sur  $E'$ , notée tangente  $\delta$ , en fonction de la température. On retrouve la transition  $\beta$ , sur un domaine de température large de -50 à 90 °C et centrée autour de  $T_\beta = 30$  °C et la transition vitreuse avec un pic à  $T_\alpha = 138 \pm 2$  °C.

Le décalage entre les valeurs de  $T_\alpha$  données par le maximum de  $E''$  et par le maximum de tangente  $\delta$  est de 14 °C. La plupart des auteurs prennent le maximum de  $E''$ , nous choisirons donc cette référence dans la suite du chapitre.

## 6.2 Cloisite modifiée

La figure 6.3a présente l'évolution des modules de conservation et de perte pour les échantillons chargés en cloisite échangée  $(C18)_2$ , pour des fractions massiques allant de 0 à 3 %.

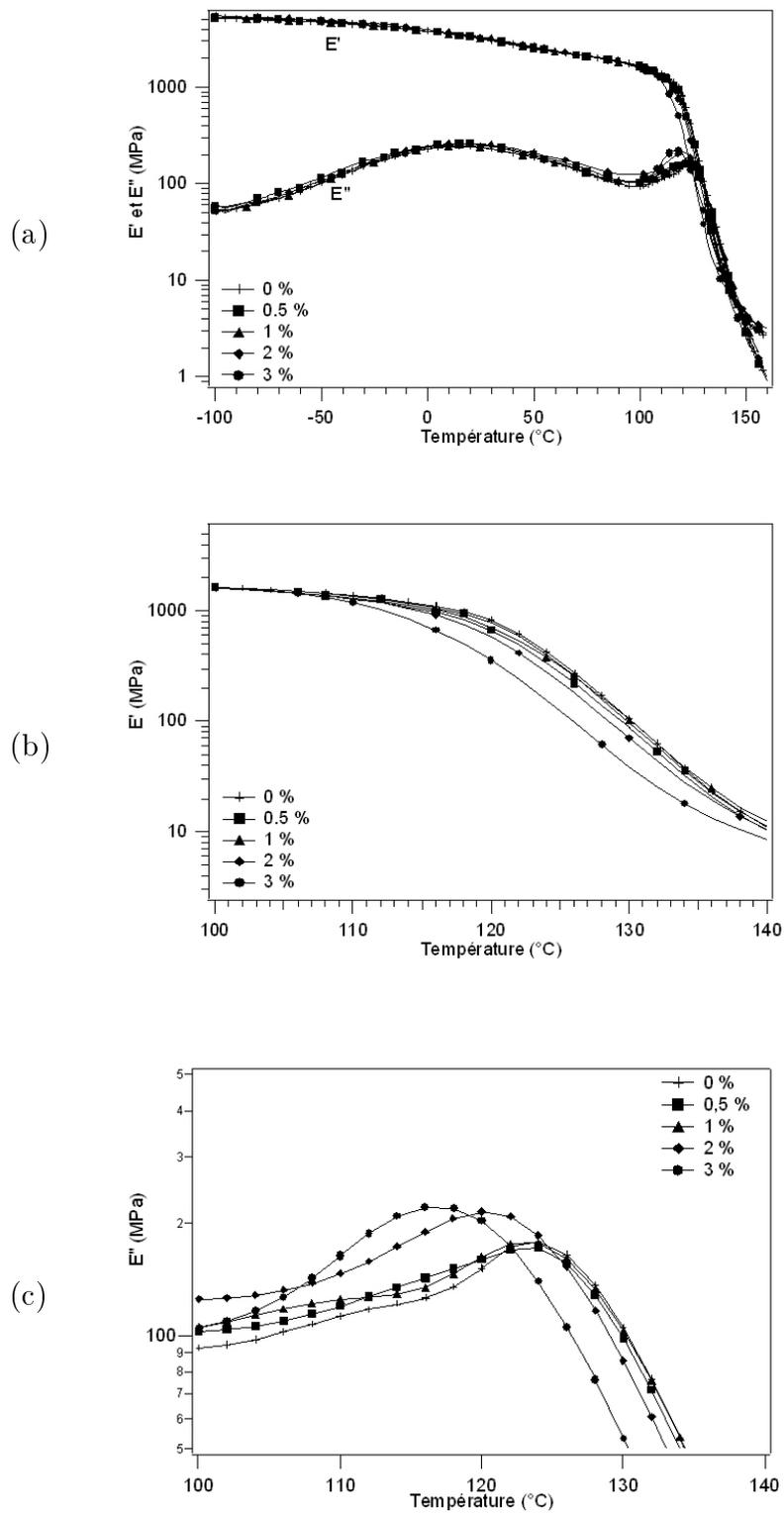
Le pourcentage massique de charge n'a pas d'influence sur la valeur des modules de conservation et de perte au plateau vitreux. En revanche, à l'approche de la transition vitreuse, on note un comportement évoluant avec le pourcentage massique de charge : lorsque le pourcentage de charge augmente, l'inflexion du module de conservation commence à une température plus basse (voir figure 6.3b), tandis que le maximum du module de perte se décale progressivement vers les basses températures (voir figure 6.3c).

La figure 6.4 montre la diminution régulière de la température de transition  $\alpha$ . Elle devient significative dès 2 % massique de charge cloisite  $(C18)_2$  et atteint 8 °C pour 3 %.

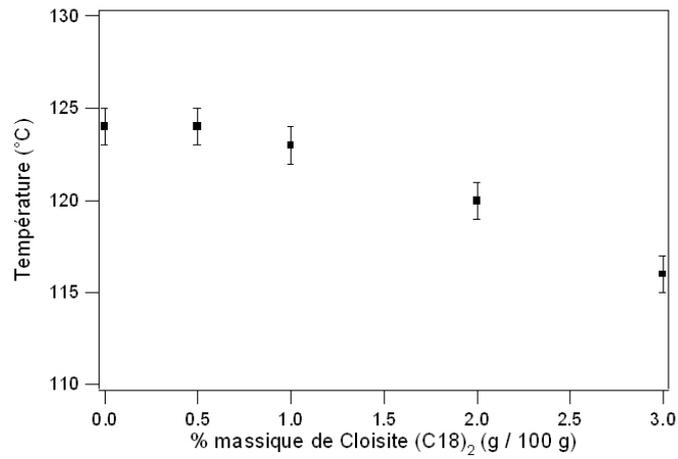
En-dessous de la température de transition vitreuse, le module de conservation et le module de perte ne sont pas influencés par l'ajout de charges minérales de cloisite échangées  $(C18)_2$ . Les figures 6.5a et 6.5b présentent le module de conservation et le module de perte pris à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge. Compte tenu de l'incertitude des mesures, on en conclut qu'à température ambiante (25 °C), le module de conservation (module élastique) n'est pas affecté par la présence de charges jusqu'à des fractions massiques de 3 %.

Enfin, la diminution de la température de transition vitreuse, provoque une diminution du domaine d'utilisation utile du composite. Cet effet est visible sur la figure 6.6 qui présente, pour les différentes fractions massiques de charge, la température à laquelle le matériau présente un module de conservation de 1 GPa . L'ajout de 3 % de cloisite échangée entraîne une baisse de 6 °C de cette température. On peut remarquer que cette diminution est légèrement inférieure à celle de la  $T_\alpha$  : - 9 °C (figure 6.4).

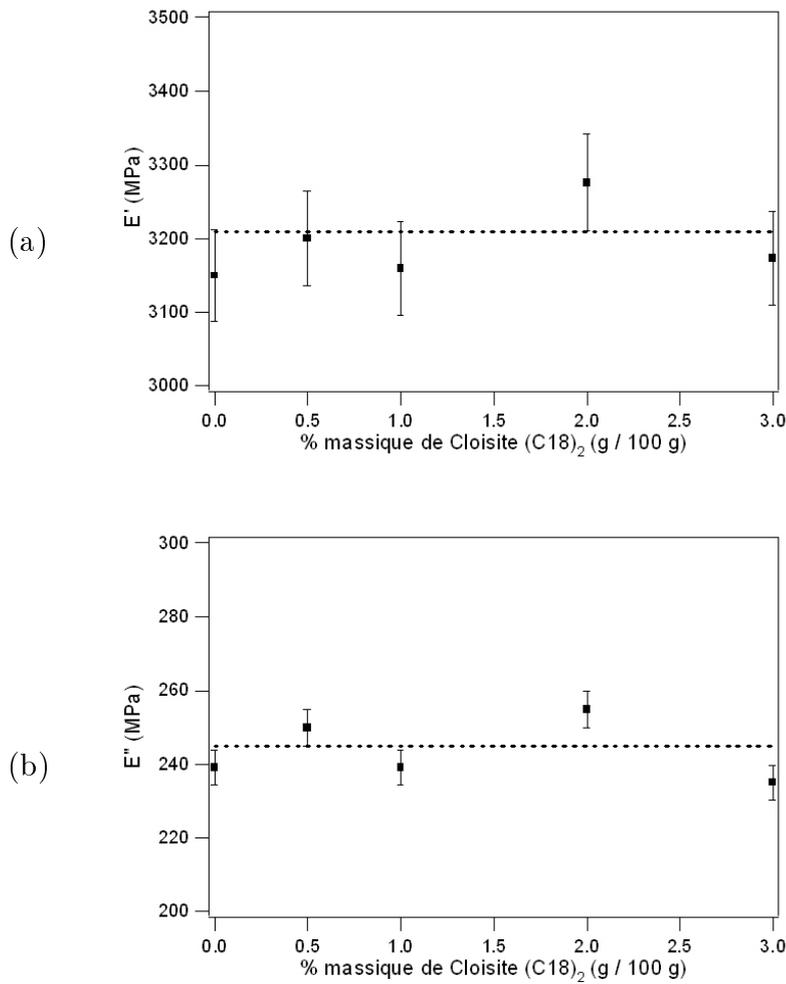
Les clichés de microscopie électronique obtenus avec les échantillons de PMMA chargé en cloisite  $(C18)_2$  à 2 % et 3 % sont présentés sur les figures 6.7, 6.8 et 6.9. Le grandissement 6300 permet d'observer la morphologie du composite à l'échelle du micron, donc à l'échelle des agrégats, alors que le grandissement 120000 permet l'observation à l'échelle des feuillettes. On constate que les empilements de feuillettes sont dispersés uniformément dans la matrice, il n'y a pas d'orientation préférentielle. Sur l'image au plus fort grandissement, la structure est plutôt intercalée, les feuillettes sont groupés par paquet de 10, chaque paquet présentant une orientation différente.



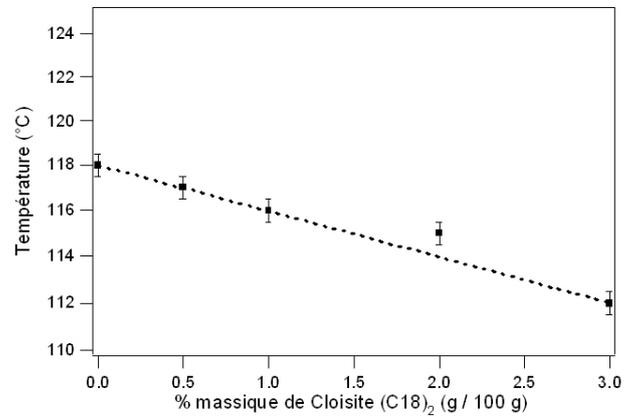
**Figure 6.3 :** (a) Evolution du module de conservation  $E'$  et du module de perte  $E''$  pour le PMMA chargé à différents pourcentages massiques de cloisite (C18)<sub>2</sub>.  
 (b) Module de conservation  $E'$  entre 100 °C et 140 °C.  
 (c) Module de perte  $E''$  pour des températures comprises entre 100 °C et 140 °C.



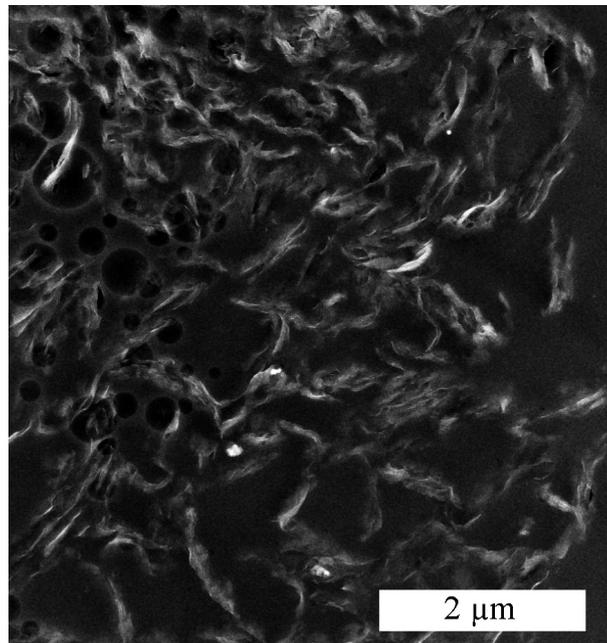
**Figure 6.4 :** Evolution de la  $T_{\alpha}$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-cloisite (C18)<sub>2</sub>.



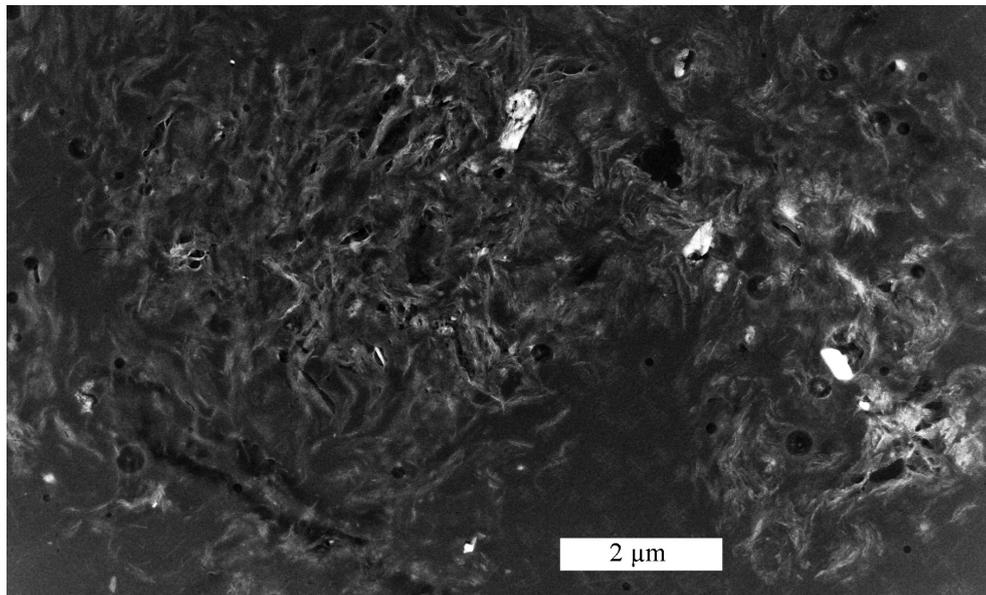
**Figure 6.5 :** Evolution du module de conservation (a) et du module de perte (b) pris à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-cloisite (C18)<sub>2</sub>.



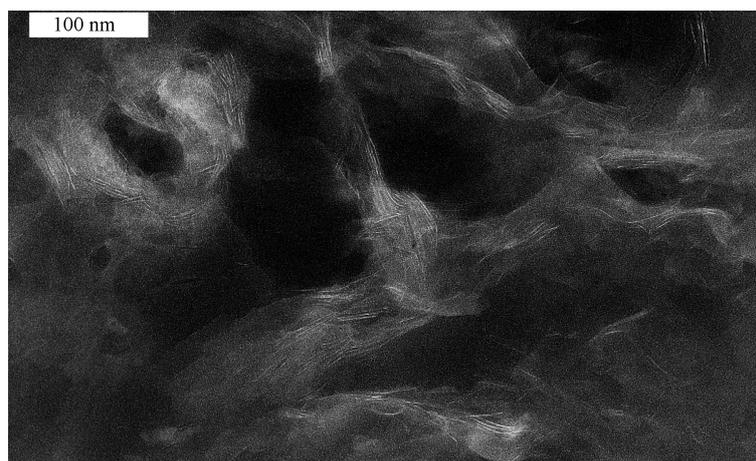
**Figure 6.6 :** Evolution de la température pour laquelle  $E' = 1$  GPa en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-cloisite (C18)<sub>2</sub>.



**Figure 6.7 :** Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 2 % cloisite (C18)<sub>2</sub>, grandissement 6300.



**Figure 6.8** : Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 3 % cloisite (C18)<sub>2</sub>, grandissement 6300.



**Figure 6.9** : Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 3 % cloisite (C18)<sub>2</sub>, grandissement 120000.

*D'après les expériences d'analyse mécanique dynamique, l'ajout de 0 % à 3 % de cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> à une matrice PMMA entraîne :*

- une diminution de la température de transition vitreuse (- 8 °C pour 3 %) qui se traduit par un déplacement vers les basses températures du point d'inflexion du module de conservation à l'approche de la transition vitreuse, cette diminution est fonction du pourcentage massique de charge ;*
- peu d'effet sur le module de conservation ( $3200 \pm 100$  MPa ) et de perte au plateau vitreux ( $245 \pm 10$  MPa) à 25 °C.*

### 6.3 Silicates de calcium hybrides

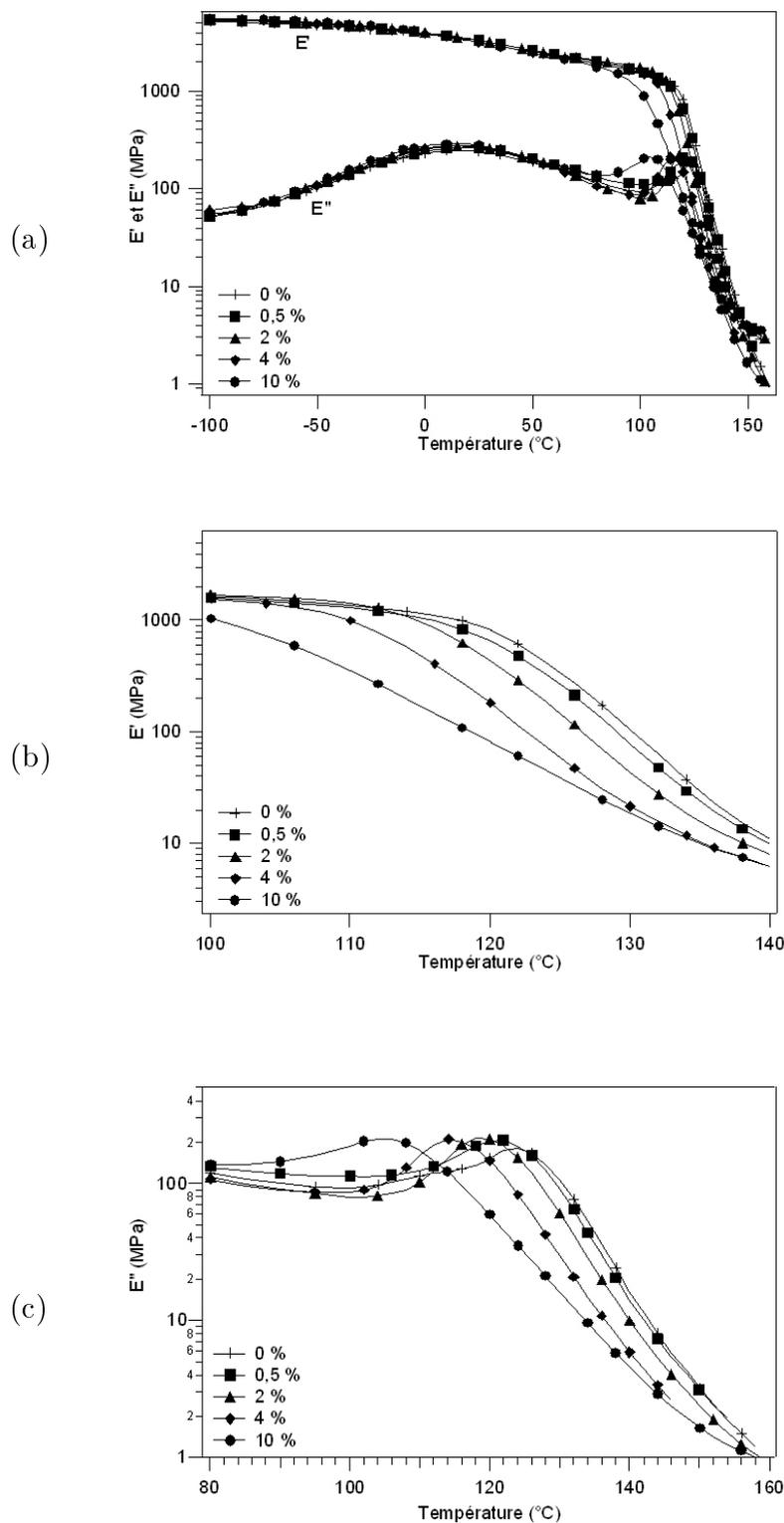
Sur la figure 6.10a, on a présenté l'évolution du module de conservation et du module de perte pour les échantillons chargés en particules de CSH (présentées en 3.2.1) entre 0 et 10 % massique. On retrouve un comportement identique à celui observé pour la cloisite (C18)<sub>2</sub>.

L'ajout de particules de vinyl-silane de calcium entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. Cela se traduit par l'apparition de l'inflexion du module de conservation à une température d'autant plus basse que le pourcentage de charges augmente (figure 6.10b). Le maximum du module de perte est également décalé progressivement vers les basses températures (voir figure 6.10c). La température  $T_\alpha$  diminue régulièrement passant de 124 °C pour le PMMA pur à 104 °C pour le PMMA contenant 10 % massique de CSHV100 (figure 6.11).

Dans le domaine vitreux, l'ajout de charges ne modifie pas la valeur du module de conservation. Par exemple, à 25 °C, le module de conservation (figure 6.12a) évolue entre un minimum de 3130 MPa pour le 4 %-CSH et un maximum de 3250 MPa pour le 0,5 %-CSH, soit un écart de 4 %, la barre d'erreur expérimentale étant de  $\pm 2\%$ .

L'évolution du module de perte, présentée sur la figure 6.12b, montre que l'ajout d'un faible pourcentage de CSH (0,5 % massique) provoque une augmentation de 8 % du module. L'ajout de charges en quantité supérieure amène une augmentation systématique du module de perte, mais dans des proportions inférieures : + 8 % lorsque le pourcentage passe de 0,5 % à 10 %.

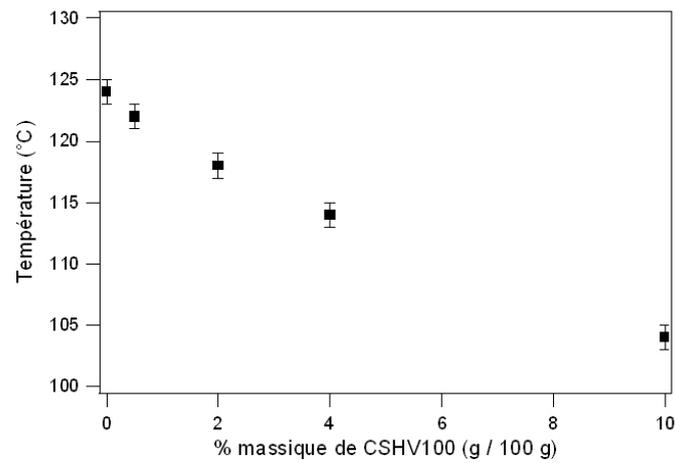
La figure 6.13 représente la température à laquelle le module de conservation vaut 1 GPa pour les différents pourcentages de charges. L'ajout de 10 % massique de charge CSH abaisse cette température de 18 °C.



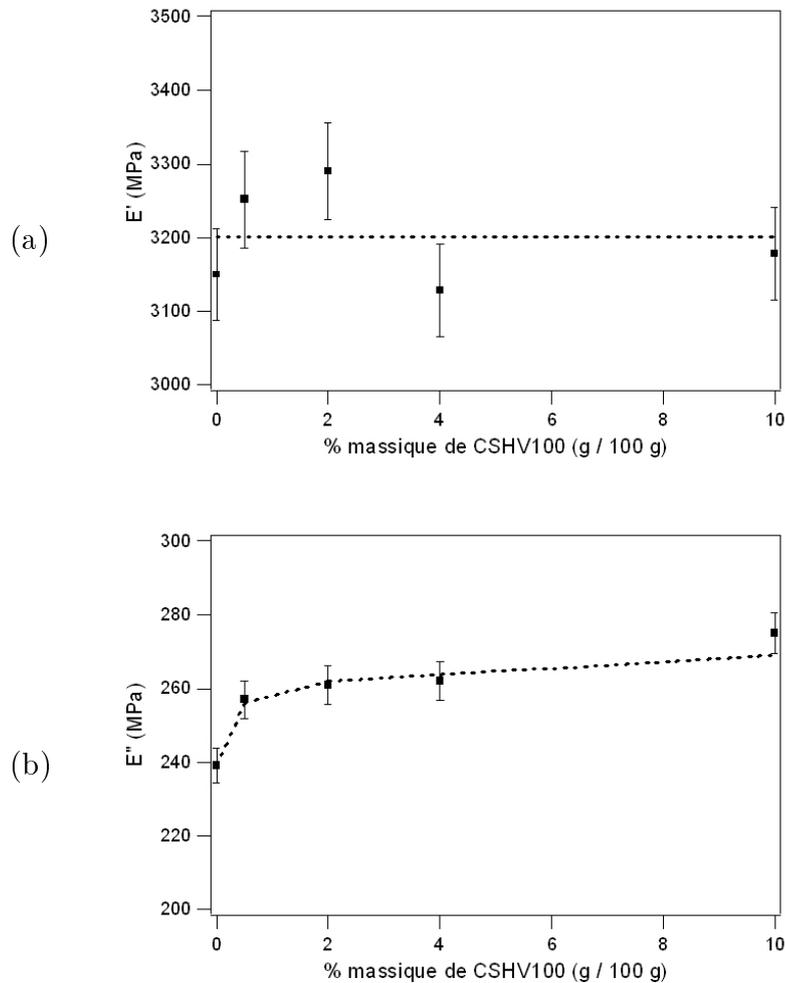
**Figure 6.10 :** (a) Evolution du module de conservation  $E'$  et du module de perte  $E''$  pour le PMMA chargé à différents pourcentages massiques de vinyl-silane de calcium (CSHV100).

(b) Module de conservation  $E'$  dans la zone de transition vitreuse.

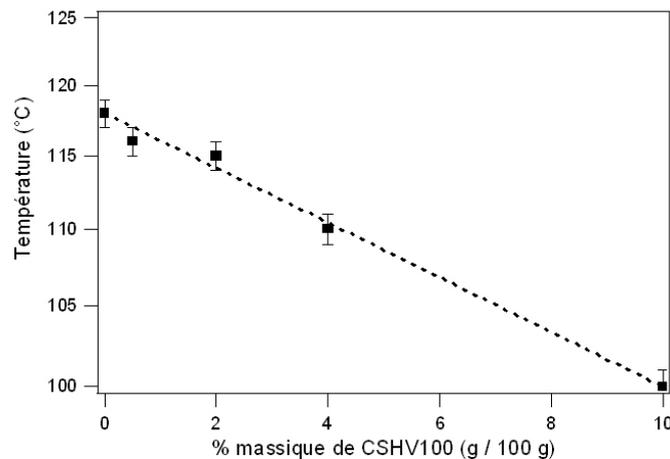
(c) Module de perte  $E''$  pour des températures comprises entre 80 °C et 160 °C.



**Figure 6.11 :** Evolution de  $T_{\alpha}$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-CSHV100.



**Figure 6.12 :** Evolution du module de conservation (a) et du module de perte (b) pris à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-CSHV100.



**Figure 6.13** : Evolution de la température pour laquelle  $E' = 1$  GPa en fonction du pourcentage massique de charge de CSHV100 dans le PMMA.

*D'après les expériences d'analyse mécanique dynamique, l'ajout de 0 % à 10 % de CSHV100 à une matrice PMMA entraîne :*

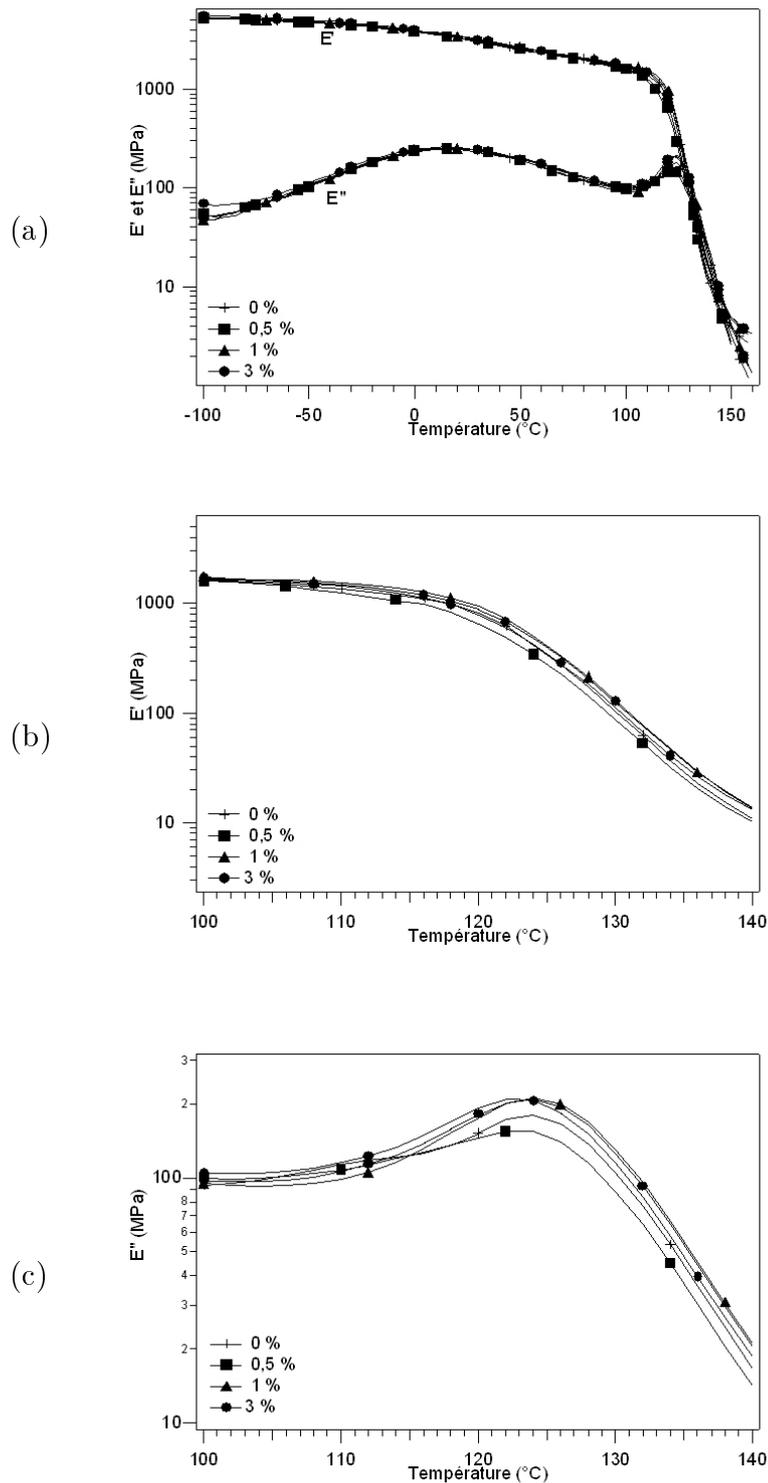
- *une diminution de la température de transition vitreuse (- 20 °C pour 10 %) qui se traduit par un déplacement vers les basses températures du point d'inflexion du module de conservation à l'approche de la transition vitreuse, cette diminution est fonction du pourcentage massique de charge ;*
- *très peu d'effet sur le module de conservation au plateau vitreux, environ  $3200 \pm 100$  MPa à 25 °C ;*
- *une augmentation importante du module de perte à 25 °C pour 0,5 % de CSV100 (+ 8% par rapport au PMMA pur pour 0,5 % de charges), puis une augmentation plus lente (+ 13 % pour 10 % de charges).*

## 6.4 Laponite modifiée

### 6.4.1 Laponite modifiée (C18)<sub>2</sub>

L'évolution du module de conservation et du module de perte avec la température, obtenus par DMA pour les échantillons contenant jusqu'à 3 % de laponite modifiée avec l'ammonium bicaténaire (C18)<sub>2</sub> est présentée sur la figure 6.14a.

Contrairement aux deux composites précédents, la transition vitreuse est peu affectée par l'ajout des charges. Les figures 6.14b et 6.14c présentent, respectivement, l'évolution du module de conservation et du module de perte dans la gamme de température correspondant à la transition vitreuse du PMMA. L'inflexion du module de conservation



**Figure 6.14 :** (a) Evolution du module de conservation  $E'$  et du module de perte  $E''$  pour le PMMA chargé à différents pourcentages massiques de laponite (C18)<sub>2</sub>.  
 (b) Module de conservation  $E'$  dans la zone de transition vitreuse.  
 (c) Module de perte  $E''$  pour des températures comprises entre 100 °C et 140 °C.

commence à la même température, quel que soit le pourcentage de charges introduites, tandis que le maximum du module de perte se situe toujours à la même température (voir figure 6.15).

Les figures 6.16 présentent les modules de conservation et de perte à 25 °C, on constate une augmentation faible mais régulière lors de l'ajout des charges, avec un gain de 6% sur le module de conservation et le module de perte pour 3 % de laponite (C18)<sub>2</sub>. Dans le domaine vitreux, l'ajout de laponite échangée (C18)<sub>2</sub> a donc peu d'influence sur les modules E' et E''.

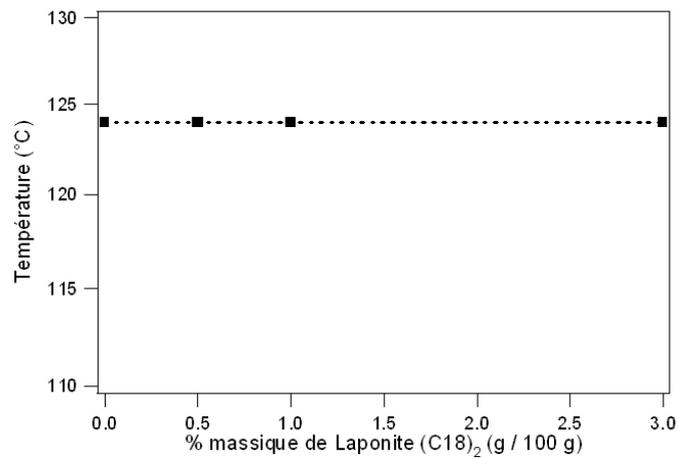
La tenue mécanique n'est pas non plus modifiée par l'ajout de laponite (C18)<sub>2</sub> dans la matrice PMMA : jusqu'à 3 % de charges, la température pour laquelle le module de conservation vaut 1 GPa n'est pas affectée (figure 6.17).

L'ajout de la laponite échangée avec le diméthylidioctadécylammonium, malgré sa haute surface spécifique, 800 m<sup>2</sup>/g, a peu d'effet sur les propriétés mécaniques testées.

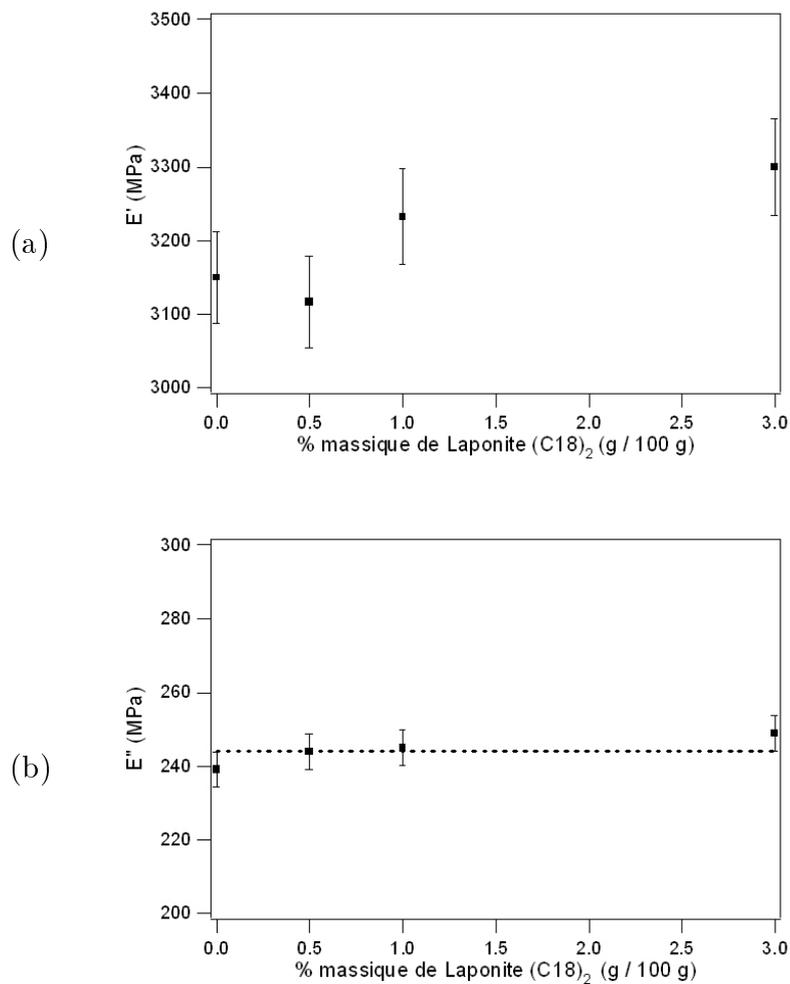
Les figures 6.18, 6.19 et 6.20 présentent les clichés de microscopie électronique obtenus avec les échantillons de PMMA chargé en laponite échangée (C18)<sub>2</sub> à 3 % pour différents grossissements, respectivement 33300, 63000 et 120000. La figure 6.18 met en évidence des agrégats d'une taille d'environ 1 micron. A l'intérieur des agrégats, on distingue les plaquettes de laponite qui ne présentent pas d'orientation préférentielle.

*D'après les expériences d'analyse mécanique dynamique, l'ajout de 0 % à 3 % de laponite échangée (C18)<sub>2</sub> à une matrice PMMA a peu d'effet :*

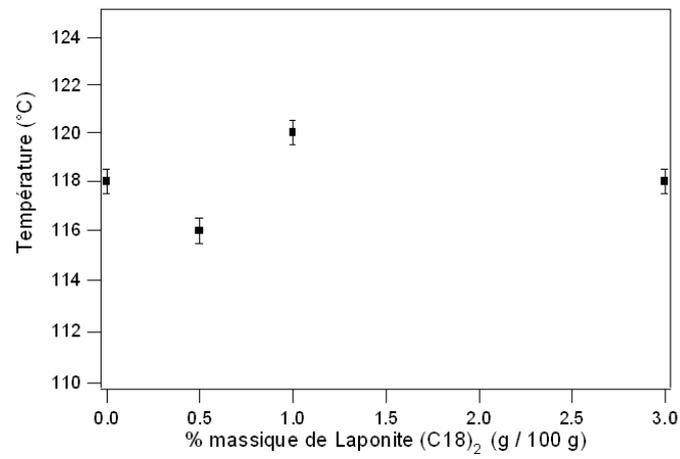
- la température de transition vitreuse reste constante sur la plage de concentration étudiée :  $T_{\alpha} = 124$  °C ;*
- les modules de conservation ( $3200 \pm 100$  MPa) et de perte ( $245 \pm 10$  MPa) à température ambiante (25 °C) ne sont quasiment pas affectés.*



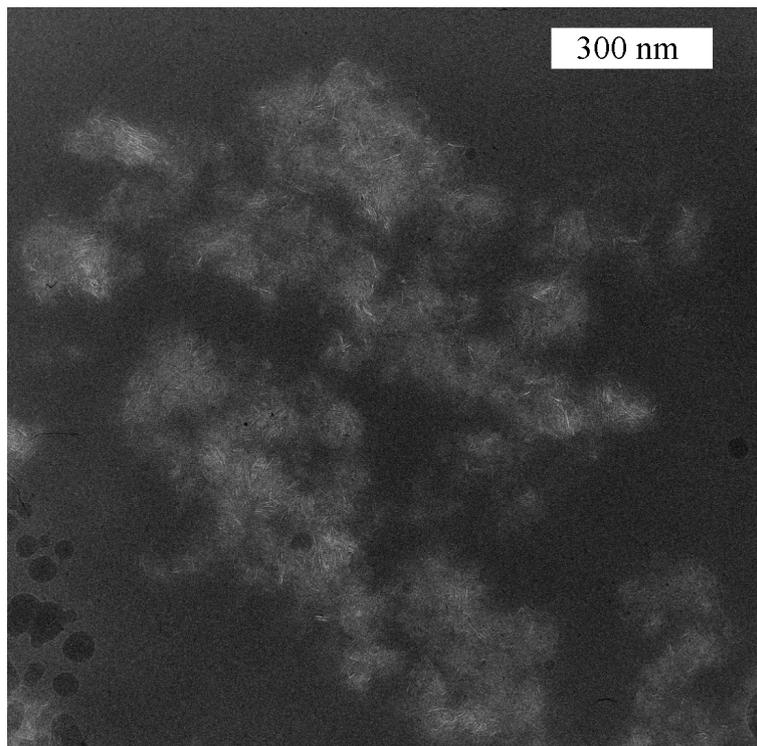
**Figure 6.15 :** Evolution de  $T_\alpha$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite (C18)<sub>2</sub> à différents taux de charges.



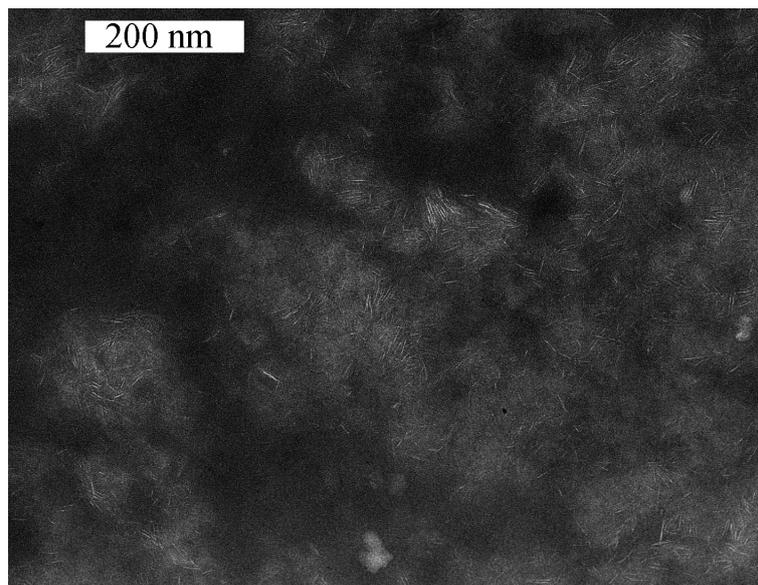
**Figure 6.16 :** Evolution du module de conservation (a) et du module de perte (b) pris à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite (C18)<sub>2</sub>.



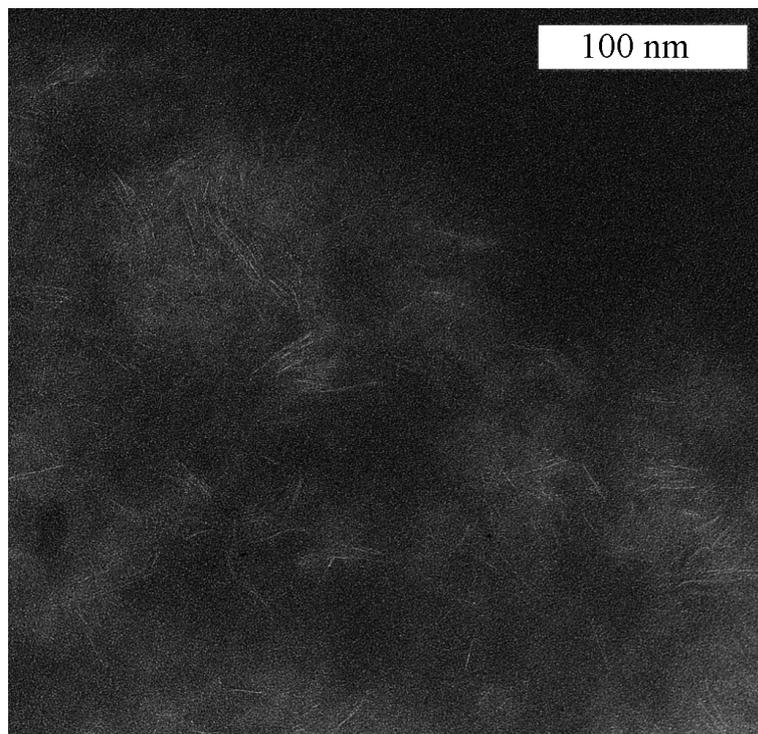
**Figure 6.17 :** Evolution de la température pour laquelle  $E' = 1$  GPa en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite (C18)<sub>2</sub>.



**Figure 6.18 :** Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 3 % laponite C18<sub>2</sub>, grandissement 33000.



**Figure 6.19** : Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 3 % laponite C18<sub>2</sub>, grandissement 63000.



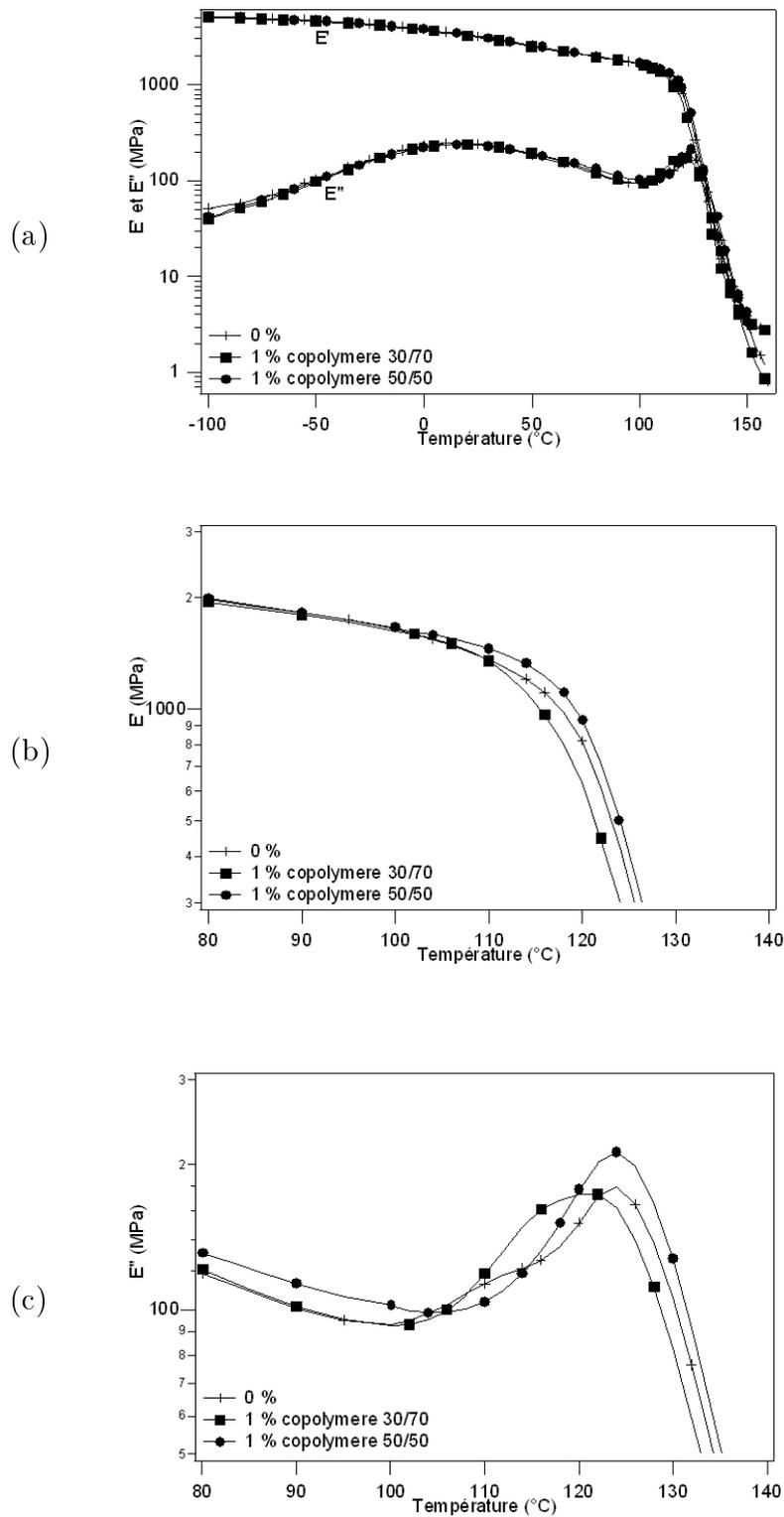
**Figure 6.20** : Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 3 % laponite C18<sub>2</sub>, grandissement 120000.

### 6.4.2 Laponite modifiée copolymère

Le comportement mécanique du PMMA renforcé par la laponite échangée avec deux copolymères a été étudié par DMA. Il s'agit des copolymères MMA/DEAEMA 70/30 et 50/50 présentés dans la partie 4.2.3. La figure 6.21a présente le module de conservation et le module de perte pour le PMMA pur et les deux composites contenant 1 % de laponite modifiée, sur la gamme de température allant de - 100 °C à 160 °C. Dans le cas du copolymère 50/50, la température de transition vitreuse  $T_{\alpha}$  reste identique à celle de la matrice seule (figure 6.21c). Lorsque la fraction contenant des ions ammonium diminue (copolymère 30/70), la température chute alors de 7 °C. Dans le domaine vitreux, les modules restent constants. De même, à l'approche de la transition vitreuse, la chute du module de conservation a lieu à une température plus basse lorsque le copolymère contient moins d'ions ammonium (figure 6.21b). Pour le copolymère 50/50, la chute du module de conservation a lieu à la même température que la matrice pure.

Les valeurs obtenues pour les modules de conservation et de perte pris à 25 °C sont présentées dans le tableau ci-dessous. On en conclut que l'introduction d'1 % massique de charge laponite modifiée MMA/DEAEMA n'affecte pas les modules  $E'$  et  $E''$  à 25 °C, quelle que soit la composition du polymère compatibilisant.

à 25 °C	$E'$ (MPa)	$E''$ (MPa)
0 %	3150	239
1 % copo 70/30	3092	235
1 % copo 50/50	3179	235



**Figure 6.21 :** (a) Evolution du module de conservation et du module de perte pour le PMMA chargé avec 1 % de laponite échangée copolymère MMA/DEAEMA. (b) Module de conservation  $E'$  dans la zone de transition vitreuse. (c) Module de perte  $E''$  pour des températures comprises entre 80  $^{\circ}\text{C}$  et 140  $^{\circ}\text{C}$ .

### 6.4.3 Laponite modifiée MAETA

La figure 6.22a montre l'évolution du module de conservation et du module de perte pour le PMMA chargé par des particules de laponite modifiée avec le MAETA entre -100 et +160 °C. Différentes concentrations massiques (0, 0,5, 2, 5 et 8 %) de laponite-MAETA sont représentées.

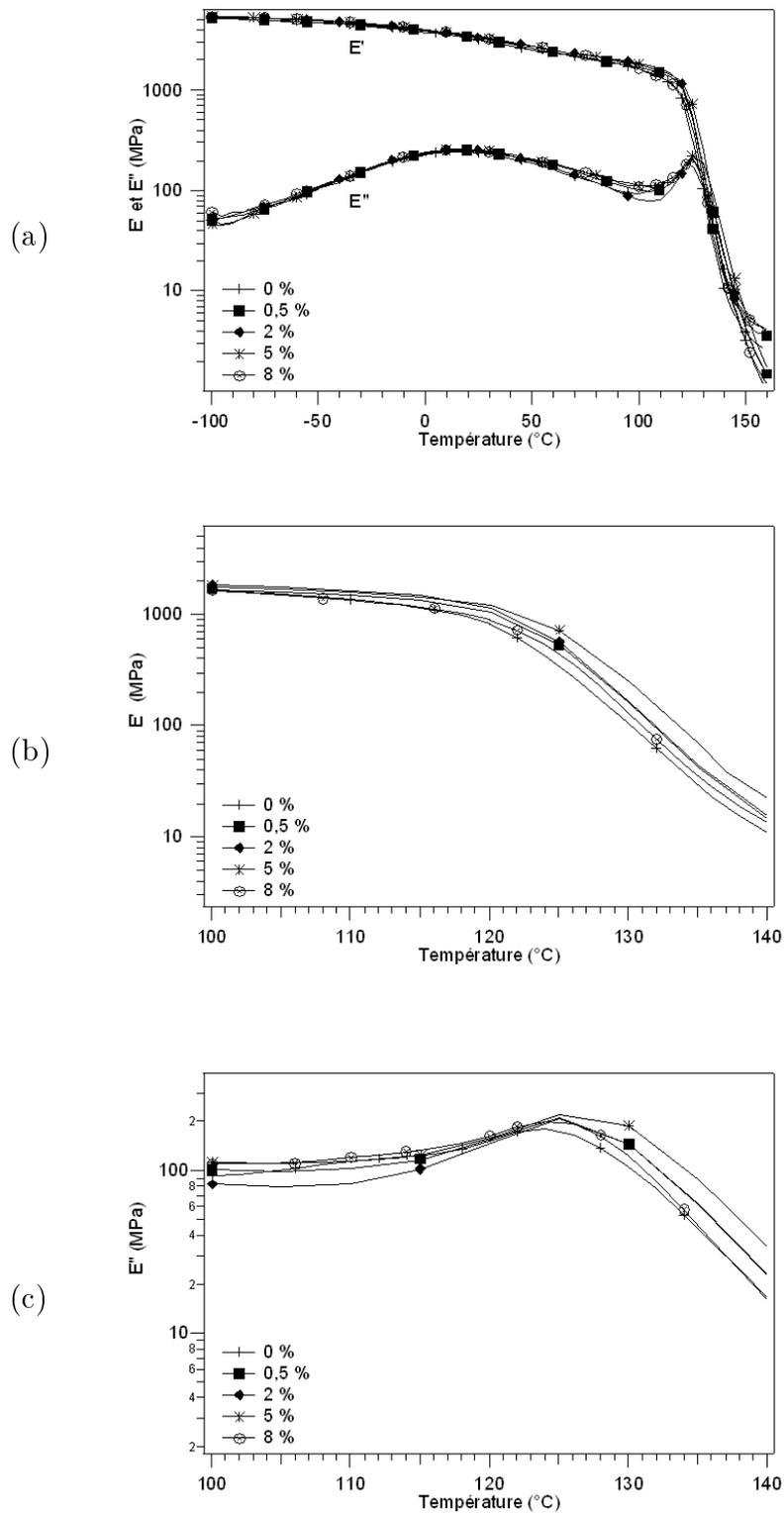
Comme pour le composite chargé en laponite échangée (C18)<sub>2</sub>, le comportement à l'approche de la transition vitreuse est peu modifié par l'ajout de laponite MAETA. Les figures 6.22b et 6.22c présentent, respectivement, l'évolution du module de conservation et du module de perte dans la gamme de température correspondant à la transition vitreuse du PMMA. L'inflexion du module de conservation commence sensiblement à la même température quelle que soit la fraction massique de laponite MAETA. Les valeurs des modules de conservation et de perte avant la transition vitreuse restent quasi constantes. Après la transition vitreuse, les valeurs des modules évoluent selon le pourcentage de charge, avec une augmentation jusqu'à 5 % de laponite MAETA, suivie d'une diminution pour 8 % de laponite MAETA.

La figure 6.23 présente l'évolution de la température au maximum du module de perte. Dans la gamme étudiée, quel que soit le pourcentage de charges introduites, ces températures restent quasi constantes.

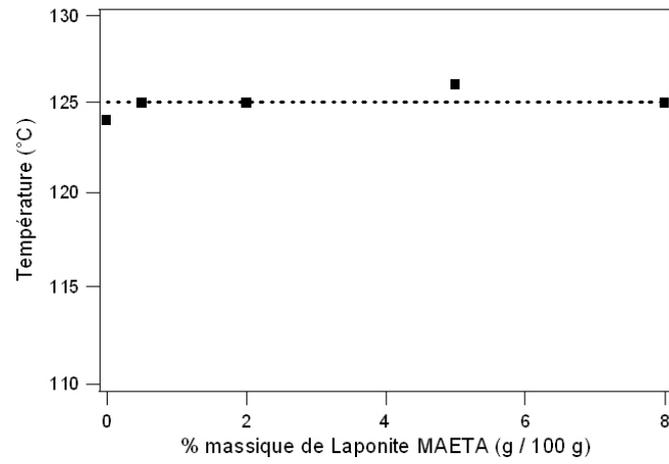
Les figures 6.24a et 6.24b présentent respectivement l'évolution des modules de conservation et de perte à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge introduit. Dans le domaine vitreux, le module de conservation augmente de 5 % lors de l'ajout de 2 % de charges de laponite MAETA ; les ajouts supplémentaires entraînent une nouvelle augmentation dans des proportions moins importantes : + 8 % par rapport au PMMA pur pour le composite chargé à 8 % en laponite MAETA. Le module de perte suit la même évolution, une augmentation franche jusqu'à 2 % et un plateau jusqu'à 8 %, concentration maximale étudiée.

Sur la figure 6.25, on a représenté l'évolution de la température à laquelle le module de conservation  $E'$  vaut 1 GPa en fonction du pourcentage massique de charge laponite MAETA. L'ajout d'un faible pourcentage (0,5 %) entraîne un accroissement de 3 °C. Lors des ajouts suivants, de 1 % à 5 %, cette température augmente linéairement de 0,5 °C par pour cent. A 8 % massique de charges laponite MAETA, la température chute de 122 °C à 119 °C, pour retrouver une valeur proche du PMMA non chargé. La gamme de température utile est faiblement augmentée lors de l'ajout de laponite échangée MAETA avec la présence d'un optimum pour 5 % massique de charge.

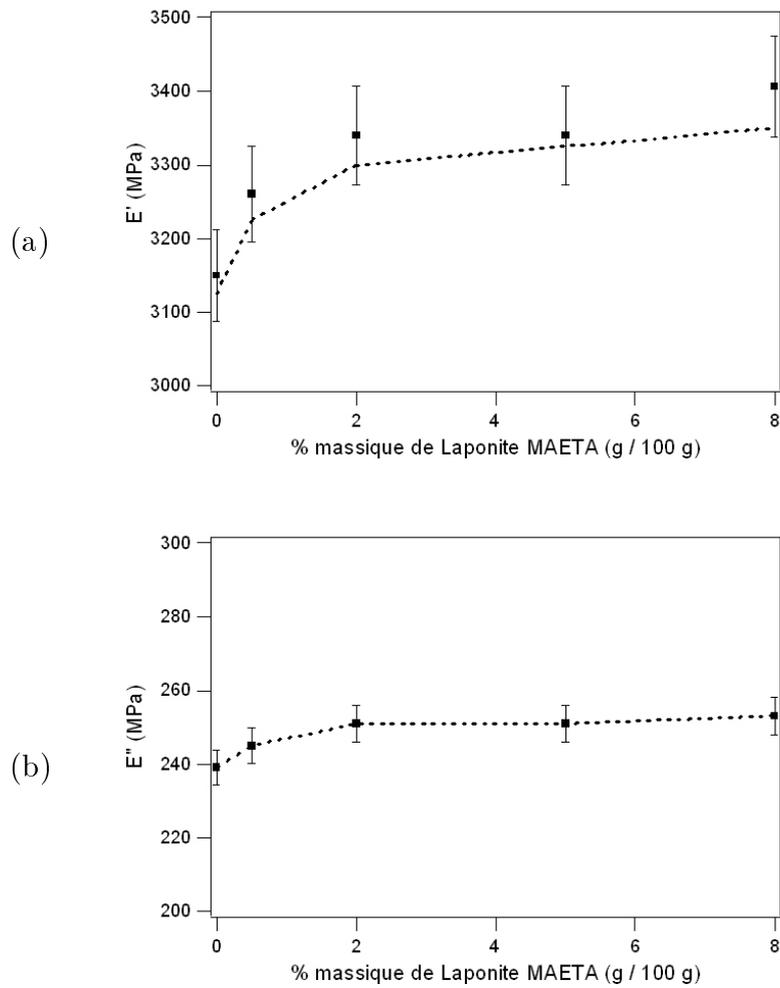
Les figures 6.26 et 6.27 présentent les clichés de microscopie électronique obtenus avec les échantillons de PMMA chargé en laponite échangée MAETA à 10 % pour différents grossissements. La figure 6.26, grossissement 3300, met en évidence des agrégats d'une



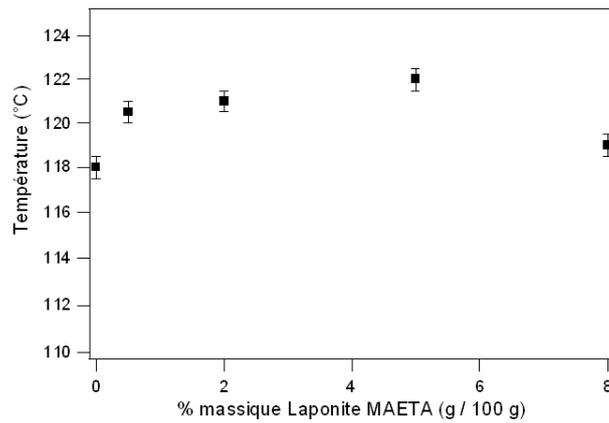
**Figure 6.22 :** (a) Evolution du module de conservation et du module de perte pour le PMMA chargé à différents pourcentages massiques de laponite échangée MAETA. (b) Module de conservation  $E'$ , dans la zone de transition vitreuse (c) Module de perte  $E''$  pour des températures comprises entre 100 °C et 140 °C.



**Figure 6.23 :** Evolution de  $T_\alpha$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite échangée MAETA à différents taux de charges.



**Figure 6.24 :** Evolution du module de conservation (a) et du module de perte (b) pris à 25 °C en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite échangée MAETA.

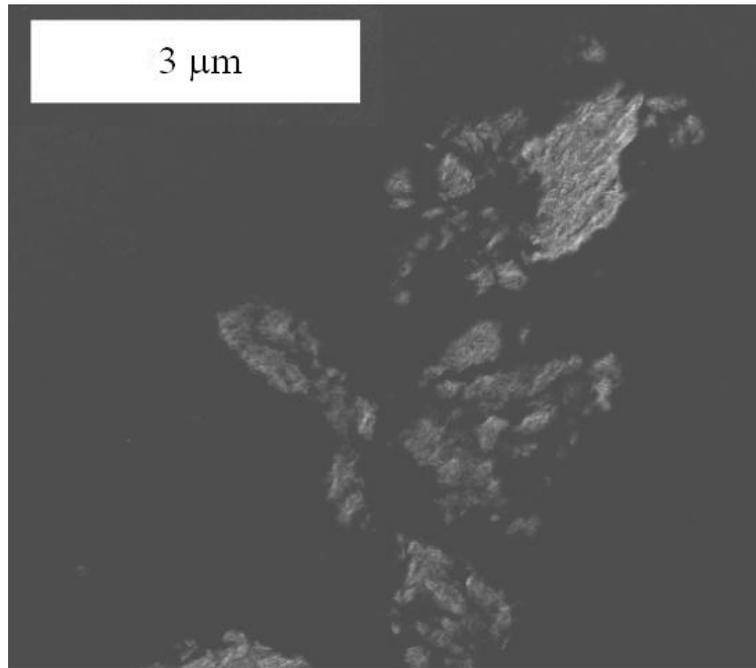


**Figure 6.25 :** Evolution de la température pour laquelle  $E' = 1 \text{ GPa}$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-laponite MAETA.

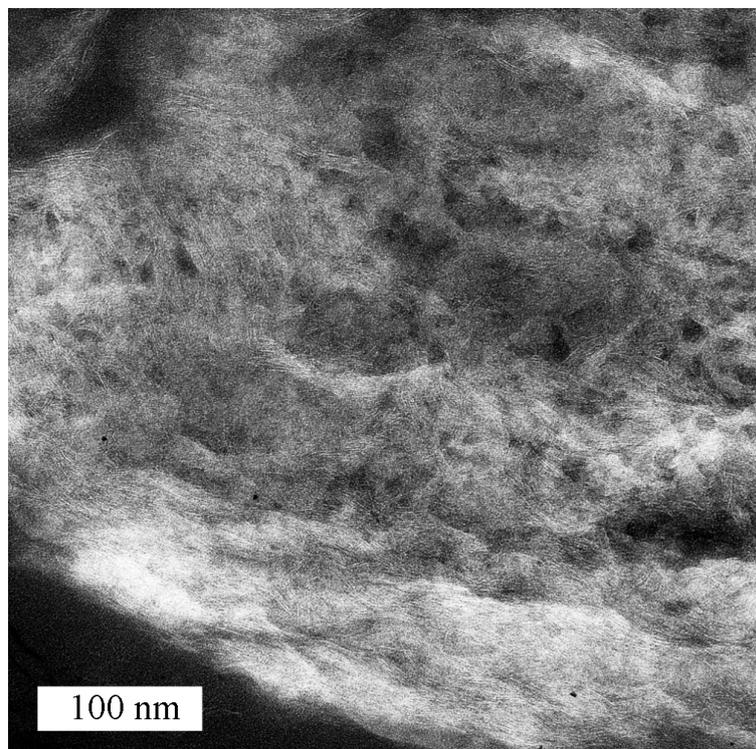
taille d'environ 1 à 2 microns. A l'intérieur des agrégats (figure 6.27, grandissement 93000), les feuillets sont difficiles à distinguer, la densité de feuillet étant très élevée : la structure est donc intercalée.

*D'après les expériences d'analyse mécanique dynamique, l'ajout de 0 % à 8 % de laponite échangée MAETA à une matrice PMMA entraîne :*

- une évolution constante de la température de transition vitreuse,  $T_\alpha$  sur la plage de concentration étudiée :  $T_\alpha = 124 \text{ °C}$  ;
- une augmentation faible du module de conservation (+ 9 %) et du module de perte (+ 7 %), respectivement de 3150 à  $3450 \pm 100 \text{ MPa}$  et de 240 à  $255 \pm 10 \text{ MPa}$ .



**Figure 6.26 :** *Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 10 % laponite MAETA, grandissement 3300.*



**Figure 6.27 :** *Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 10 % laponite MAETA, grandissement 93000.*



---

## Tests de Compression

---

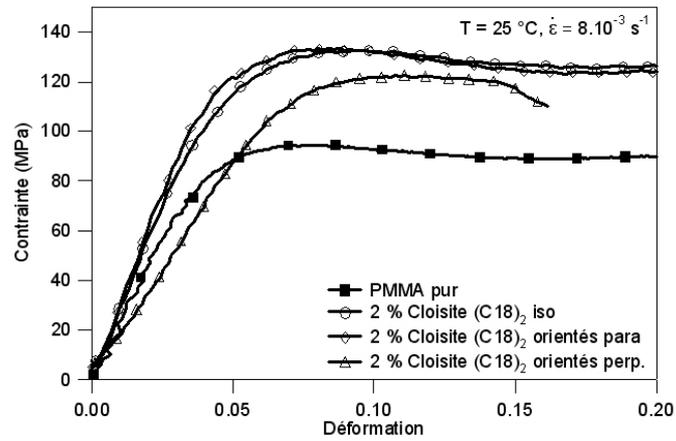
Pour compléter l'étude par analyse mécanique dynamique du comportement des composites dans le domaine élastique, nous avons réalisé des tests de compression uniaxiale. En balayant une large gamme de déformation à température constante, ces derniers permettent de déterminer l'influence des charges sur les domaines élastique et plastique des composites. Nous accèderons ainsi au module d'Young,  $E_Y$ , aux très faibles déformations ( $\epsilon < 1\%$ ). Nous nous intéresserons également à la contrainte et à la déformation au seuil de plasticité, respectivement notées  $\sigma_y$  et  $\epsilon_y$ .

Le protocole des tests de compression est décrit en annexe A.3.2. Tous les tests ont été effectués à 25 °C, à un taux de compression de  $2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ou  $8.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

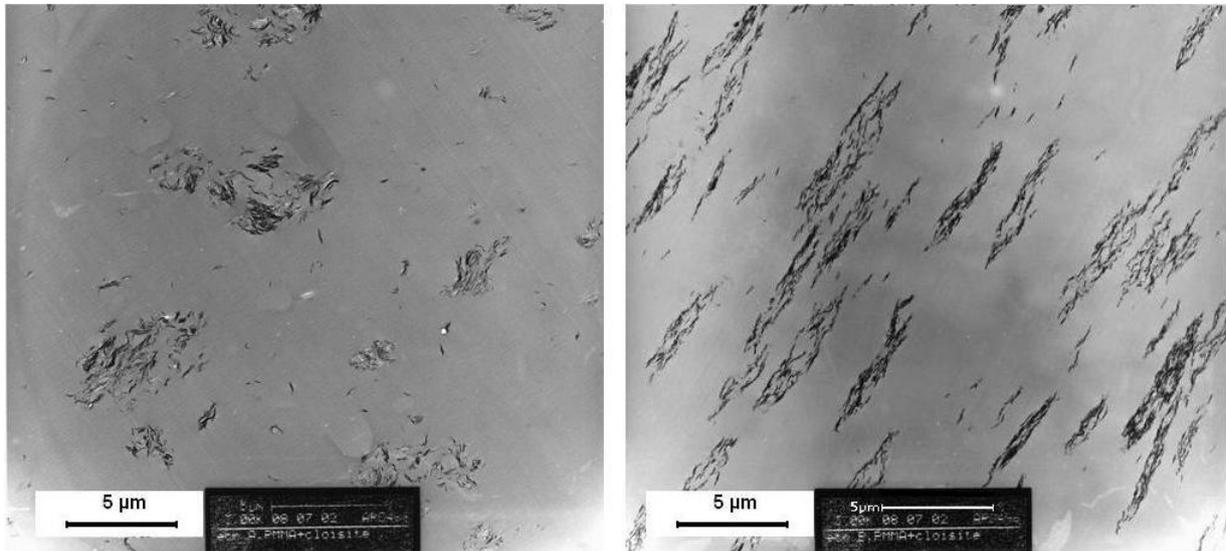
### 7.1 Cloisite modifiée

Les courbes de contrainte-déformation du PMMA pur et des échantillons contenant 1 % de cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> sont présentées sur la figure 7.1. Ces échantillons ont été préparés selon le protocole décrit en 5.2. Les échantillons présentant une orientation préférentielle des feuillets ont été réalisés en deux étapes : une polymérisation en flacon de la solution contenant le monomère et l'argile échangée sous UV, puis une mise en forme polymère chargé par pressage à 170 °C sous 70 bars. Pendant cette étape, les feuillets de cloisite s'orientent, leurs grandes longueurs parallèles à l'écoulement du polymère. La figure 7.2 montre la microstructure observée par microscopie électronique à transmission avant et après pressage.

On constate que les échantillons chargés ont un module d'Young plus élevé que l'échantillon de PMMA pur. Il semble que l'ajout de 2 % de cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> entraîne



**Figure 7.1 :** *Contrainte en fonction de la déformation pour le PMMA renforcé par 2 % de cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> avec différentes orientations, pour  $T = 25 \text{ °C}$ .*

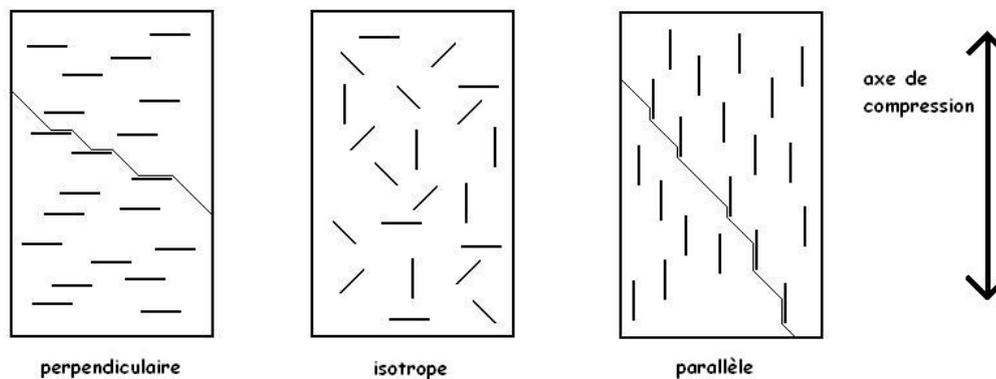


**Figure 7.2 :** *Cliché de microscopie électronique pour le PMMA renforcé par 2 % de cloisite échangée (C18)<sub>2</sub>, à gauche dispersion isotrope des feuillets, à droite feuillets alignés après le pressage.*

une augmentation du module d'Young pour une répartition homogène de l'argile, avec une orientation des feuilletts isotrope ou parallèle à l'axe de compression. Lorsque l'axe de compression est perpendiculaire au plan des feuilletts, le module diminue de 13 %, par rapport au module obtenu pour le PMMA pur.

La contrainte au seuil de plasticité augmente de plus de 30 % pour 2 % de charges des nanocomposites en comparaison avec un échantillon de PMMA pur. Cette augmentation est observée quelles que soient la structure et l'orientation des plaquettes dans la matrice. La déformation au seuil de plasticité gagne de 5 à 15 % selon la structure de ces échantillons. On note cependant que l'augmentation de la contrainte au seuil de plasticité est plus faible lorsque les plaquettes sont alignées perpendiculairement à la direction de compression tandis que la déformation reste quasi constante.

éch.	$E_Y$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$
pur	$2250 \pm 50$	$93 \pm 2$	$0,08 \pm 0,005$
2 % iso.	$2800 \pm 50$	$132 \pm 2$	$0,092 \pm 0,005$
2 % para.	$3050 \pm 50$	$130 \pm 2$	$0,084 \pm 0,005$
2 % perp.	$1950 \pm 50$	$120 \pm 2$	$0,09 \pm 0,005$



**Figure 7.3** : Représentation de la dispersion des feuilletts et du chemin des bandes de cisaillement, dans les trois configurations.

Globalement, ces observations sont à rapprocher des calculs classiques de bornes supérieure (parallèle) et inférieure (série) pour le module des matériaux composites. La forte augmentation de  $E_y$  avec les agrégats d'argile en configuration parallèle à l'axe de compression est en accord avec ces modèles, à condition d'admettre qu'il y ait percolation mécanique. La valeur plus faible du module en configuration isotrope l'est également. En revanche, il est anormal que la valeur du module des nanocomposites en configuration perpendiculaire soit plus faible que celle de la matrice pure. On est donc amené à admettre

qu'il existe une interphase à caractéristiques affaiblies dont l'effet néfaste l'emporte sur l'effet bénéfique de l'argile en configuration perpendiculaire, et limite probablement cet effet en configuration parallèle.

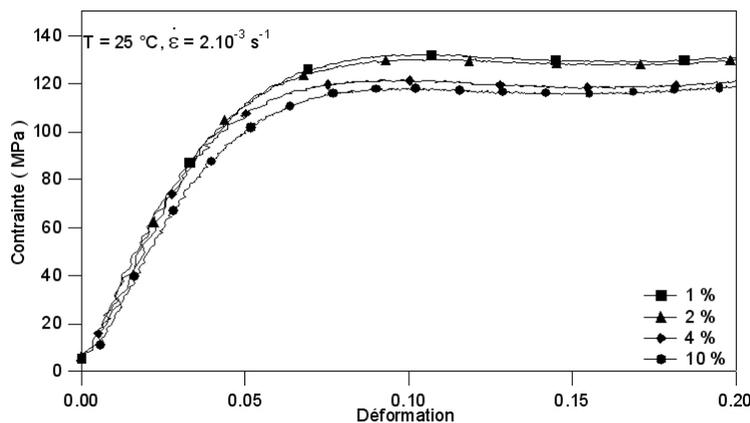
Le comportement du seuil de plasticité est moins simple à interpréter. L'influence des agrégats et de leur orientation dépend du mécanisme de déformation plastique. En admettant qu'il s'agisse de bandes de cisaillement, on peut imaginer que le développement de ces bandes, orientées obliquement par rapport à l'axe de compression, est plus favorable lorsque les agrégats plaquettaires sont orientés perpendiculairement à l'axe de compression, la contrainte au seuil de plasticité diminuant alors par rapport au composite isotrope (voir figure 7.3).

## 7.2 Silicates de calcium hybrides

### 7.2.1 Vinyl-silane de calcium

La figure 7.4 présente les courbes contrainte-déformation obtenues pour le PMMA renforcé en vinyl-silane de calcium, noté CSHV100, à 25 °C et au taux de déformation de  $2.10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ . La gamme de concentration étudiée s'étend de 1 % à 10 %.

On constate que l'ajout d'une petite quantité de CSH dans la matrice PMMA entraîne une amélioration du module, de la contrainte au seuil de plasticité et de la déformation au seuil de plasticité. L'adoucissement rhéoplastique est conservé pour les faibles pourcentages et tend à disparaître lors des ajouts suivants.



**Figure 7.4 :** *Contrainte en fonction de la déformation pour le PMMA chargé en vinyl-silane de calcium (CSHV100) à différents pourcentages massiques pour  $T = 25 \text{ °C}$ .*

La figure 7.5a présente l'évolution du module en fonction du pourcentage de charge pour les silicates de calcium hybrides. L'évolution n'est pas monotone. Après une aug-

mentation pour des échantillons à 1 % et 2 %, un maximum est atteint entre 2 et 4 % de charges, puis le module décroît pour 4 et 10 %. La valeur du module pour 10 % de charges reste cependant 10 % plus élevée que celle du PMMA pur.

La figure 7.5b montre le même effet sur la contrainte au seuil de plasticité. Concernant la déformation au seuil de plasticité, elle augmente jusqu'à 2 %, puis reste constante dans la limite des incertitudes expérimentales (figure 7.5c).

Afin de pouvoir interpréter ce comportement mécanique, des expériences complémentaires ont été menées. Nous avons cherché à caractériser la structure de ces composites par diffraction de rayons X et par microscopie électronique.

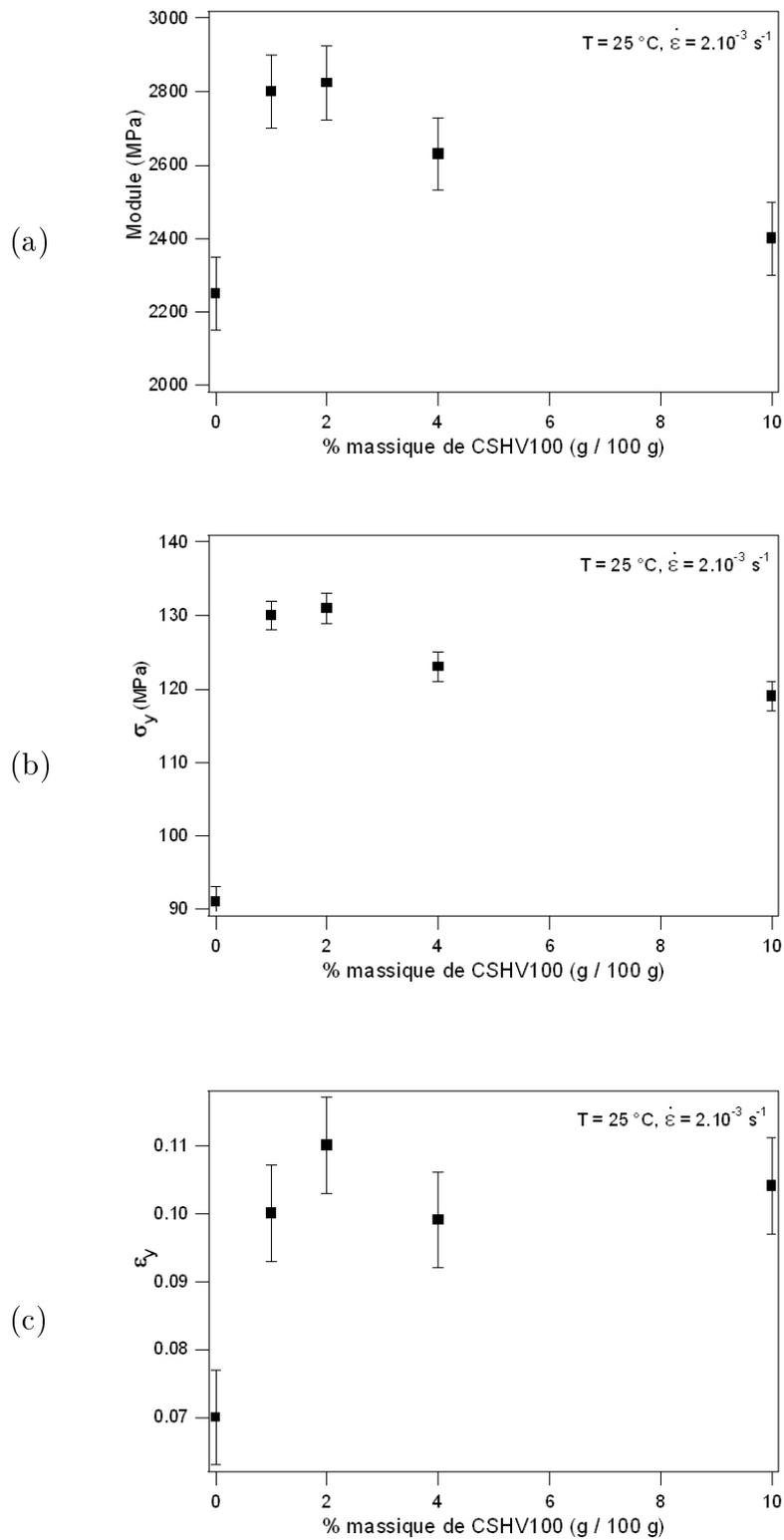
La figure 7.6 présente le diagramme obtenu pour le PMMA pur et pour l'échantillon le plus chargé en CSHV100. Les deux courbes présentent peu de différences notables, la diffraction due au polymère masquant le signal des silicates de calcium. Dans le domaine des petits angles,  $2\theta \leq 10^\circ$ , on constate une remontée du signal pour l'échantillon à 10 %. Elle peut correspondre à la diffraction de la raie (001). Cependant, et bien que les plaquettes de silicates de calcium hybrides soient habituellement observables par cette technique, il est possible que la fraction de ces objets diffractants soit trop faible par rapport à la matrice polymère ou encore que le domaine de cohérence des agencements soit très faible, diminuant alors l'intensité du pic.

On peut observer un cliché de microscopie électronique obtenu pour l'échantillon à 10 % de CSHV100 sur la figure 7.7. Le contraste entre les particules de CSH et le PMMA diminuant à mesure que le grandissement augmente, cette image représente le grandissement maximum exploitable pour ce type d'échantillon. On distingue de façon plus claire, les particules de CSH, dont la taille varie entre 10 et 50 nm. A cette échelle, la répartition des CSH est homogène dans la matrice PMMA.

Par ailleurs, un test de gonflement dans le THF a été réalisé, menant à la dissolution quasi complète du matériau contenant 10 % de CSHV100. Il n'y a donc pas formation d'un réseau avec les plaquettes de vinyl-silane comme points de réticulation multifonctionnels. Néanmoins, ceci ne permet pas de conclure sur l'absence de liaison covalente entre les plaquettes et les chaînes de polymère. En effet, les chaînes peuvent être greffées à la surface d'une plaquette, sans pour autant former des ponts entre deux plaquettes. D'autre part, aucune information n'a pu être obtenue par RMN du silicium, même dans l'échantillon le plus concentré en vinyl-silane de calcium, par manque de sensibilité.

*L'ajout de 0 % à 10 % de CSHV100 à une matrice PMMA entraîne :*

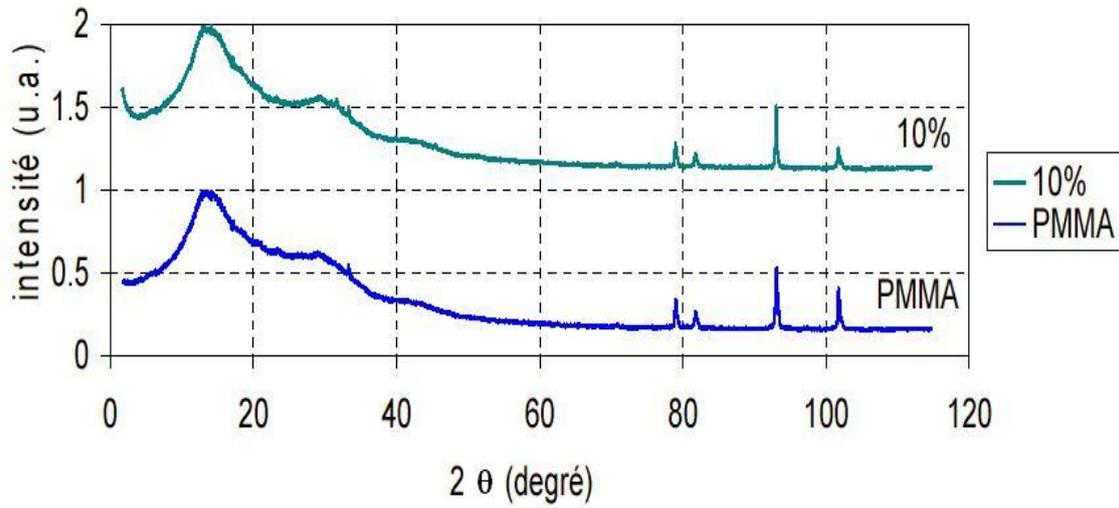
- une augmentation, puis une diminution du module et de la contrainte au seuil de plasticité, le maximum est atteint entre 2 % et 4 % de CSHV100 ;*
- pour la déformation au seuil de plasticité, une augmentation de 40 % dès 0,5 % puis la déformation reste constante jusqu'à 10 % de charges.*



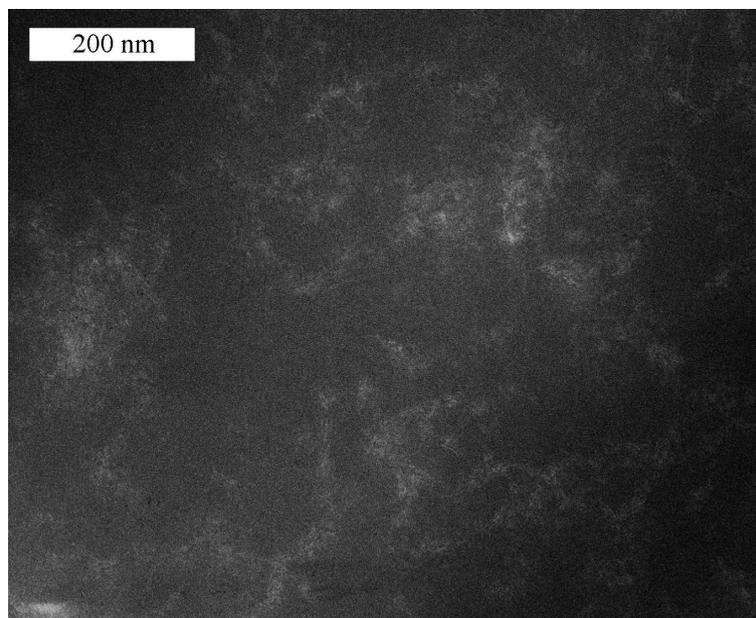
**Figure 7.5 :** (a) Evolution du module d'Young en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA-CSHV100.

(b) Evolution de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$ .

(c) Evolution de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$ .



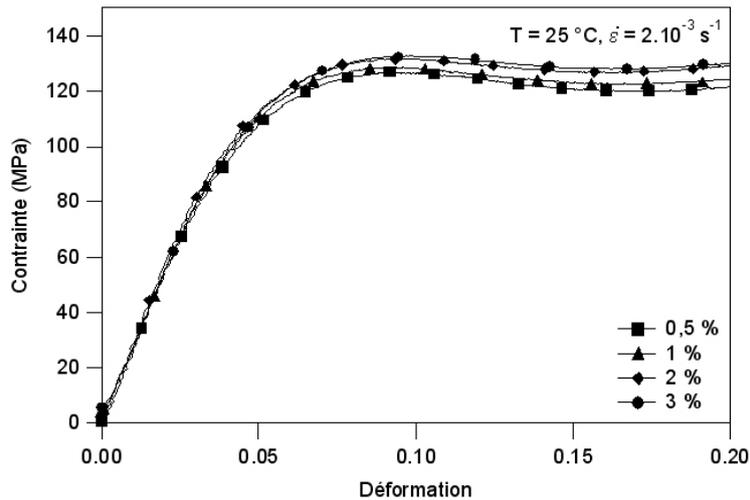
**Figure 7.6 :** Diagrammes de diffraction de rayons X pour le PMMA pur et le composite contenant 10 % de CSHV100.



**Figure 7.7 :** Cliché de microscopie électronique de l'échantillon contenant 10 % de vinyl-silane (CSHV100), grandissement 63000.

### 7.2.2 Méthacryloyloxypropyl-silane de calcium

Le comportement plastique du polymère PMMA chargé en méthacryloyloxypropyl-silane (noté MP4-silane dans la suite) a été étudié en compression. La figure 7.8 présente les courbes contrainte-déformation obtenues à 25 °C. La gamme de concentration étudiée varie entre 0,5 % et 3 % en masse.

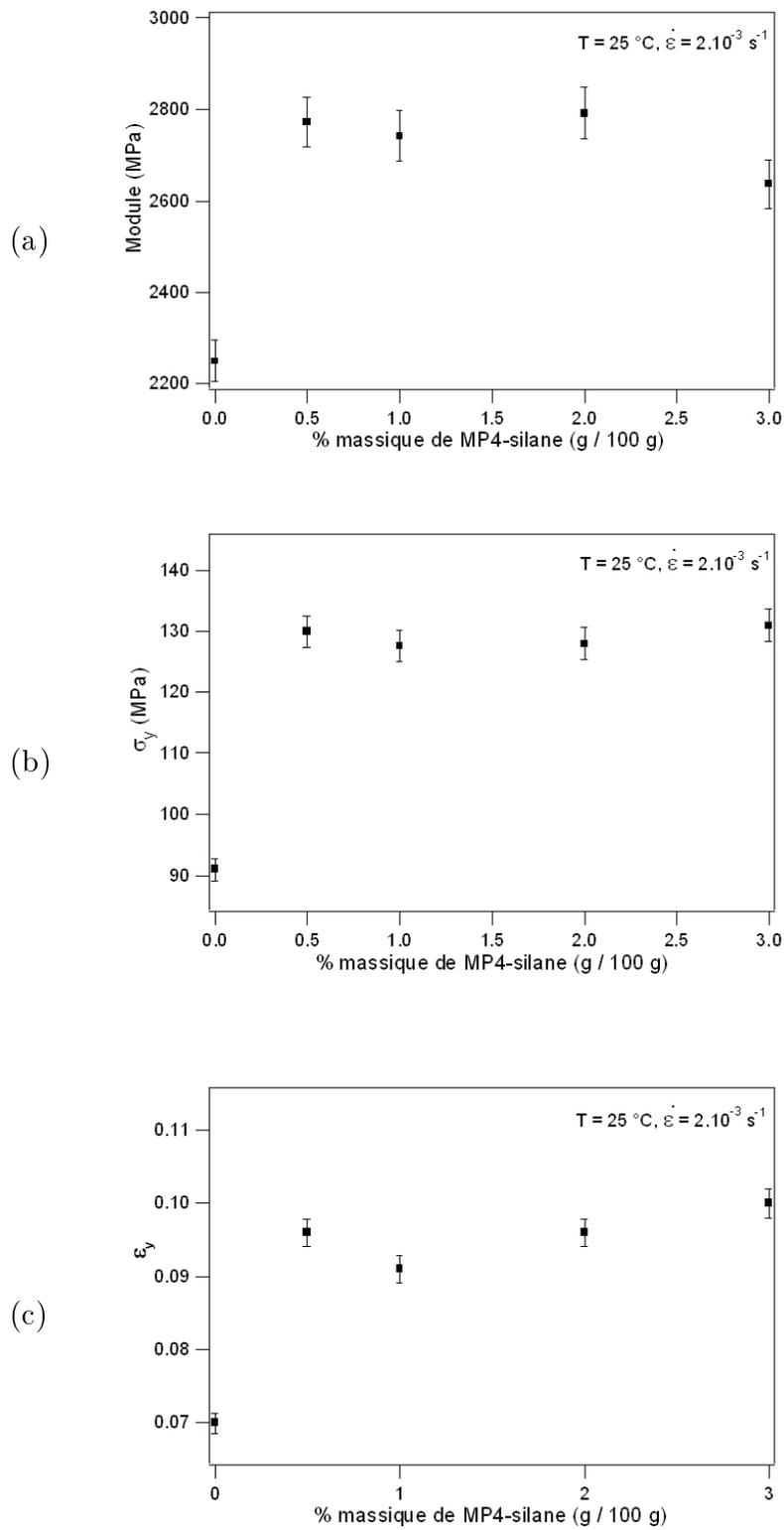


**Figure 7.8 :** *Contrainte en fonction de la déformation pour le PMMA chargé en MP4-silane, à 25 °C.*

Ces courbes nous ont permis d'en extraire l'évolution du module en fonction de la concentration en MP4-silane, présentée sur la figure 7.9a. On constate une augmentation de plus de 17 % du module d'Young des échantillons chargés en comparaison avec le PMMA pur. Cette augmentation est observée quelle que soit la concentration en MP4-silane. De 0,5 % à 2%, le module reste constant, puis diminue légèrement pour 3 % de MP4-silane.

Les figures 7.9b et 7.9c montrent respectivement l'évolution de la contrainte et de la déformation au seuil de plasticité en fonction de la concentration en charge MP4-silane. Ces deux grandeurs augmentent respectivement de 39 % et 28% dès l'ajout de 0,5 % de MP4-silane. De 0,5 % à 3 % de MP4-silane, la valeur reste constante, compte tenu de l'incertitude expérimentale.

*L'ajout de MP4-silane entraîne, pour le module, la contrainte au seuil de plasticité et la déformation au seuil de plasticité, une augmentation franche dès 0,5 % de MP4-silane, respectivement + 17 %, +39 % et +28 % par rapport à la matrice de PMMA pure. L'augmentation du pourcentage massique de charges jusqu'à 3 % n'affecte quasiment pas les valeurs obtenues à 0,5 %.*



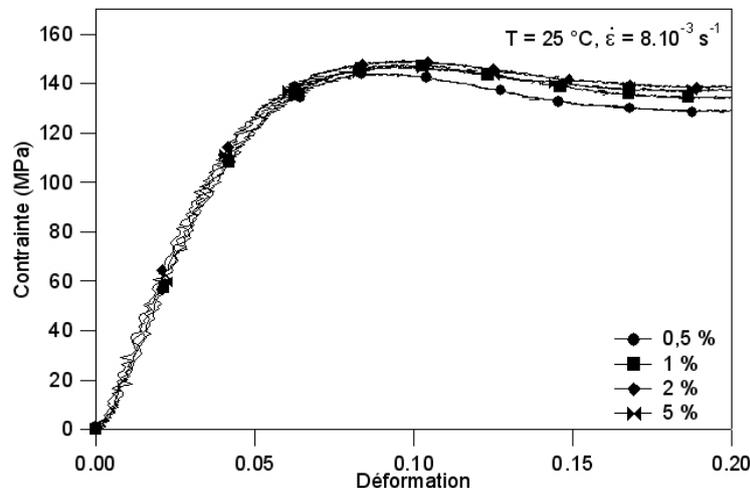
**Figure 7.9 :** (a) Evolution du module d'Young  $E_y$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA MP4-silane de calcium.

(b) Evolution de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$ .

(c) Evolution de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$ .

### 7.3 Laponite modifié

#### 7.3.1 Laponite échangée MAPTA



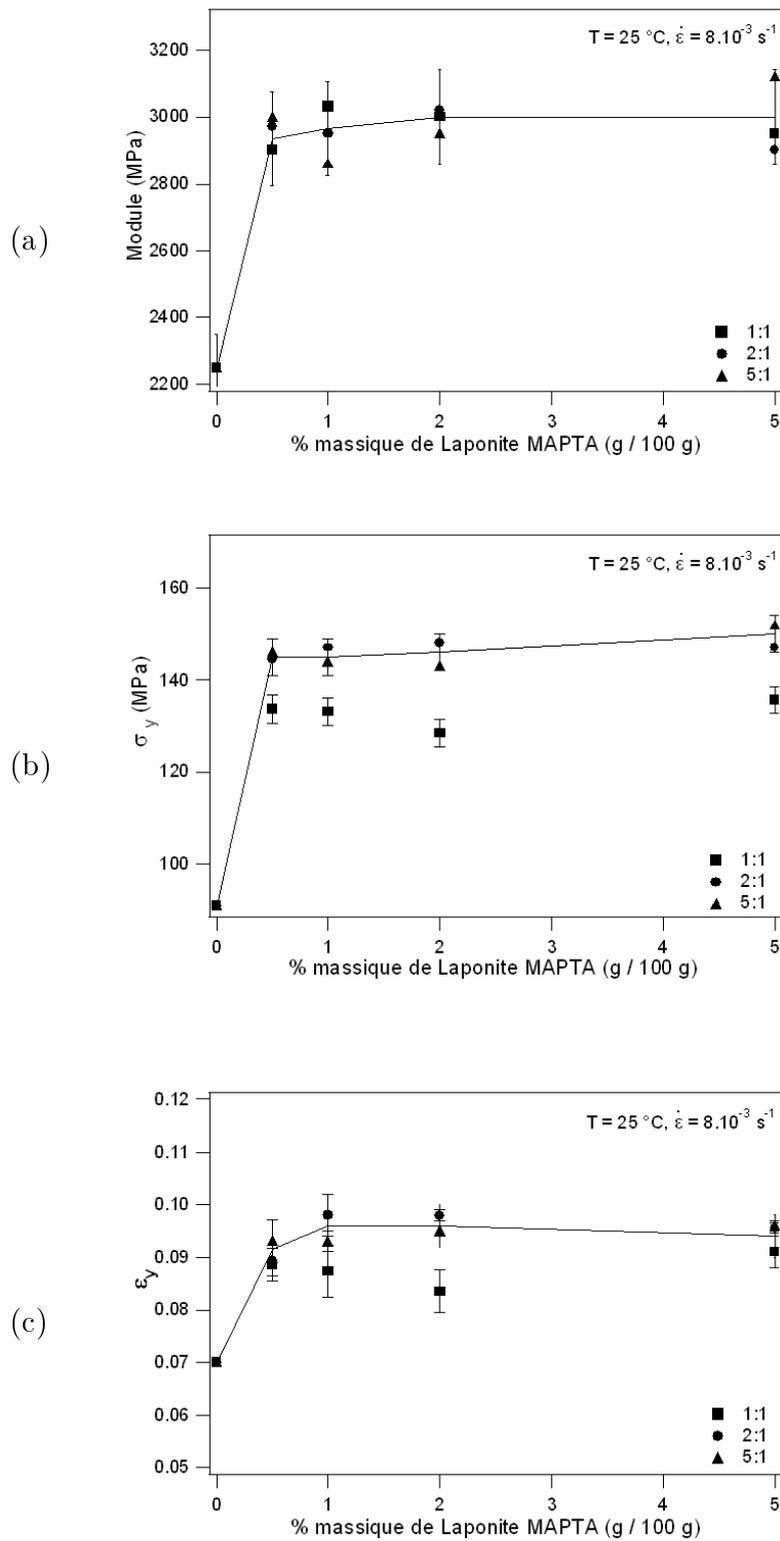
**Figure 7.10 :** *Contrainte en fonction de la déformation pour le PMMA chargé en laponite échangée MAPTA, rapport initial en ammonium égal à 2:1 à  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*

Le comportement plastique du PMMA chargé en laponite modifiée [3-(méthacryloyl amino)propyl]triméthylammonium (noté MAPTA dans la suite) a été étudié par des tests de compression uniaxiale réalisés à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un taux de déformation de  $8.10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . Trois argiles avec différents rapports initiaux en ammonium (1:1, 2:1 et 5:1) ont été utilisées. Pour plus de clarté, on ne montre sur la figure 7.10 que les courbes contrainte - déformation obtenues pour l'argile échangée avec un taux d'agents compatibilisants de 2 pour 1.

L'évolution du module en fonction de la concentration en charge est présentée sur la figure 7.11a. Le module augmente de 29 % dès l'ajout de 0,5 % de laponite-MAPTA et reste quasi constant jusqu'à 3 % de charges. Le taux d'agents compatibilisants ne semble pas modifier les valeurs obtenues.

L'évolution de la contrainte au seuil de plasticité en fonction du pourcentage massique de charge en laponite échangée MAPTA est présentée sur la figure 7.11b. La contrainte augmente de 50 % dès l'ajout de 0,5 % de charge, et reste ensuite quasi constante jusqu'à 3 % de charge.

La figure 7.11c présente l'évolution de la déformation au seuil de plasticité en fonction du pourcentage massique de charge laponite MAPTA. La déformation est toujours supérieure de plus de 18 % à celle mesurée dans le cas du PMMA pur à cette température, quel que soit le taux de charge. Compte tenu de l'incertitude, après l'augmentation initiale, la déformation au seuil de plasticité n'est plus affectée par l'ajout supplémentaire de charges,



**Figure 7.11 :** (a) Evolution du module d'Young  $E_y$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA /laponite échangée MAPTA pour différents taux d'agents compatibilisants.

(b) Evolution de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$ .

(c) Evolution de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$ .

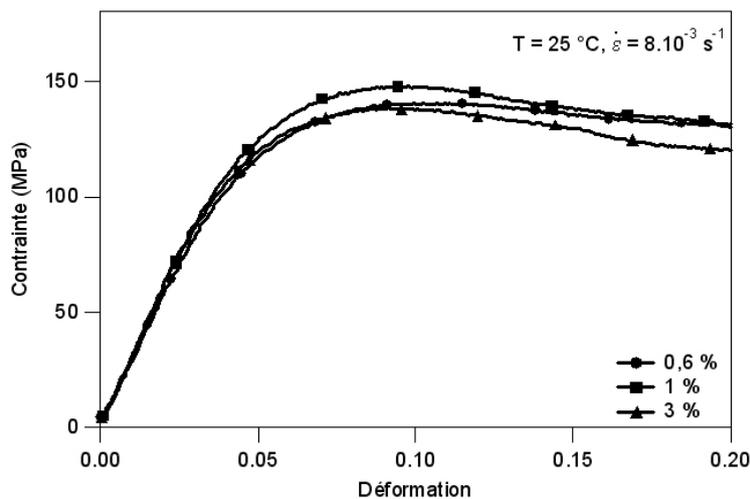
quel que soit le rapport initial en agents ammonium.

D'après ces tests de compression, le rapport initial en agents ammonium n'influe pas sur le module du composite. En revanche, on observe pour l'argile échangée à 1 cec, que la contrainte au seuil de plasticité est systématiquement plus faible (environ 10 MPa) que celles obtenues pour les argiles échangées à 2 et 5 cec. La déformation au seuil de plasticité reste du même ordre de grandeur pour les trois taux d'échange.

*D'après les expériences de compression, l'ajout de 0 % à 5 % de laponite MAPTA à une matrice PMMA entraîne :*

- dès 0,5 %, une augmentation du module, de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$  et de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$  ;
- après 0,5 %, ces caractéristiques restent constantes jusqu'à 3 % de charges.

### 7.3.2 Laponite échangée (C18)<sub>2</sub>



**Figure 7.12 :** *Contrainte en fonction de la déformation pour le PMMA renforcé laponite échangée (C18)<sub>2</sub> à différents pourcentages massiques pour  $T = 25$  °C.*

Le comportement plastique du PMMA chargé en laponite modifiée avec le diméthyl-dioctadécylammonium (noté (C18)<sub>2</sub>) a été étudié en compression uniaxiale à 25 °C, avec une vitesse de déformation de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . La figure 7.12 présente les courbes contrainte-déformation obtenues pour les échantillons contenant 0,6 %, 1 % et 3 % de charges.

L'évolution du module d'Young en fonction de la concentration massique de charge est présentée sur la figure 7.13a. L'augmentation est de l'ordre de 28 % dès l'ajout de 0,6 % de charges. Le module augmente, encore jusqu'à 1 % d'ajout, de 33 % par rapport au PMMA pur. Entre 1 % et 3 %, le module reste constant, de l'ordre de 3000 MPa.

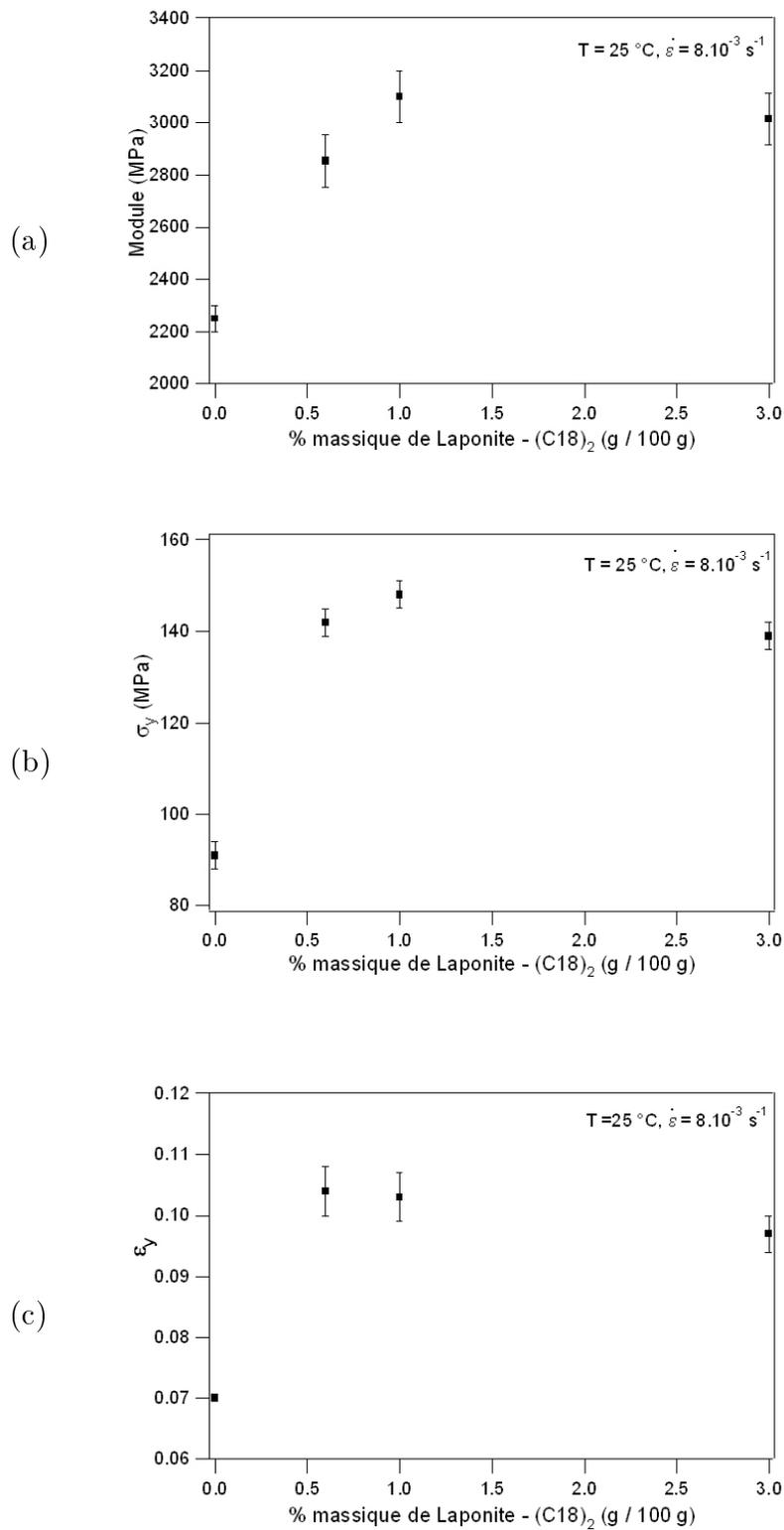
La même évolution est visible sur la contrainte,  $\sigma_y$ , en fonction du pourcentage de charge massique en laponite - (C18)<sub>2</sub> (figure 7.13b). Par rapport au PMMA pur et dans la gamme de pourcentage étudié, la contrainte au seuil de plasticité augmente de plus de 50 %. Elle vaut  $140 \pm 2$  MPa pour 0,6 % et 3 % de charges et atteint un maximum de  $148 \pm 2$  MPa pour 1 % de charges.

La figure 7.13c présente l'évolution de la déformation au seuil de plasticité en fonction du pourcentage de charge pour le PMMA - laponite - (C18)<sub>2</sub>. On retrouve une évolution similaire, une augmentation dès l'ajout d'un faible pourcentage de charge (0,6 %), la déformation augmente de 50 %. Les ajouts supplémentaires ne modifient pas cette valeur qui reste constante et vaut 1,5 fois celle du PMMA pur entre 1 % et 3 % de charges.

*D'après les expériences de compression, l'ajout de 0 % à 3 % de laponite (C18)<sub>2</sub> à une matrice PMMA entraîne, dès 0,5 %, une augmentation notable du module, de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$  et de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$ . Ces trois caractéristiques atteignent une valeur maximale pour 1 % de charges, puis restent constantes jusqu'à 3 % de charges.*

Le tableau ci-dessous présente le récapitulatif des différents composites synthétisés et testés en compression et en analyse mécanique dynamique.

charge	couplage	fraction massique	expérience	page
cloisite	(C18) <sub>2</sub>	0,5 , 1 , 2 , 3 %	DMA	p. 81
		2 %	Compression	p. 103
CSH	V100	0,5 , 2 , 4 , 10 %	DMA	p. 86
		1 , 2 , 4 , 10 %	Compression	p. 106
	MP4	0,5 , 1 , 2 , 3 %	Compression	p. 110
laponite	(C18) <sub>2</sub>	0,5 , 1 , 3 %	DMA	p. 89
		0,6 , 1 , 3 %	Compression	p. 114
laponite	copolymère	1 %	DMA	p. 95
laponite	MAETA	0,5 , 2 , 5 , 8 %	DMA	p. 97
laponite	MAPTA	0,5 , 1 , 2 , 5 %	Compression	p. 112



**Figure 7.13 :** (a) Evolution du module d'Young  $E_y$  en fonction du pourcentage massique de charge pour le PMMA chargé avec la laponite échangée (C18)<sub>2</sub>.  
 (b) Evolution de la contrainte au seuil de plasticité,  $\sigma_y$ .  
 (c) Evolution de la déformation au seuil de plasticité,  $\epsilon_y$ .

Lors du précédent chapitre, nous avons présenté les principaux résultats obtenus sur les différents nanocomposites synthétisés. Après les avoir rappelés, nous discuterons plus particulièrement deux comportements observés :

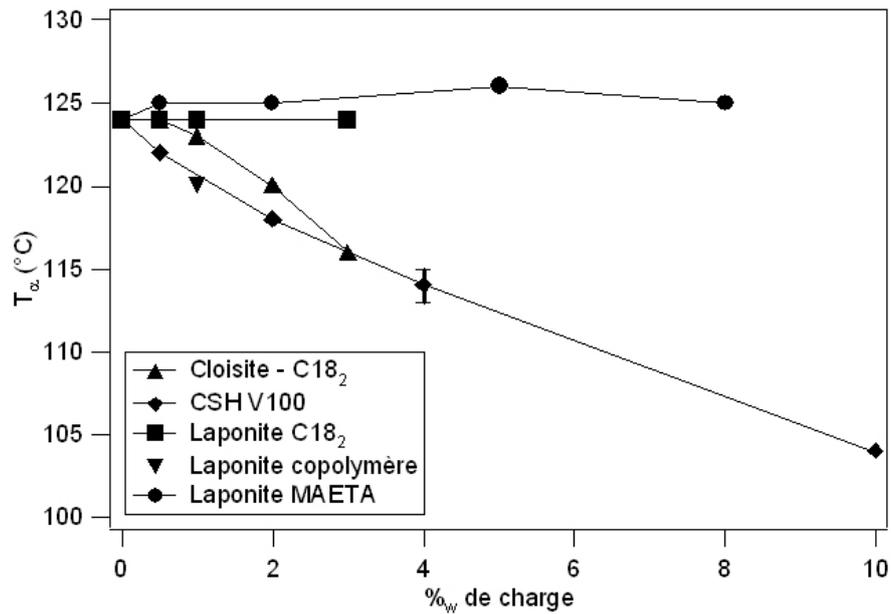
- l'évolution de la température de transition vitreuse dans le cas de la cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> et dans les silicates de calcium hybrides ;
- l'augmentation modeste du module d'Young observée pour la plupart des matériaux.

### 8.1 Zone de la transition vitreuse

La figure 8.1 récapitule les températures de transition vitreuse  $T_{\alpha}$  obtenues pour les différents nanocomposites synthétisés, par analyse mécanique dynamique.

Dans le cas de la laponite, modifiée avec un agent de couplage, le MAETA, ou un agent compatibilisant, le diméthylidioctadécylammonium, la température ne varie pas ou peu dans le domaine de concentrations étudiées. Dans le cas de la cloisite et du silicate de calcium hybride, la température de transition vitreuse diminue à mesure que le pourcentage de charges augmente, d'environ 10 °C pour 5 % en masse.

Le comportement en température des nanocomposites à base de polymère dépend principalement des propriétés de la matrice polymère. La température de transition vitreuse d'un polymère dépend principalement de la structure chimique du monomère. Ainsi l'acrylate de méthyle possède une température de transition vitreuse de 10 °C, tandis que pour le méthacrylate de méthyle atactique, elle est de l'ordre de 110 °C. A structure chimique fixée, la température de transition vitreuse dépend également de la longueur des chaînes. En-dessous d'une masse molaire critique, la température augmente régulièrement.



**Figure 8.1 :** Evolution de la température  $T_g$  en fonction du pourcentage massique de charge pour les différents composites.

A partir de 20 à 50 monomères pour le PMMA, elle devient indépendante de la longueur de la chaîne. Les mesures de chromatographie par exclusion stérique ont permis de déterminer la masse de nos échantillons, le PMMA synthétisé a une masse  $M_w$  de plus de  $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit plus de 2000 motifs et donc une longueur de chaînes bien supérieure à la longueur critique.

Un autre facteur influençant la température de transition vitreuse pour les polymères présentant des groupes pendants est la tacticité du polymère. Pour le PMMA, selon le pourcentage de groupes isotactiques dans les chaînes, la température de transition vitreuse varie entre 60 et 140 °C. Un PMMA comportant 97 % de groupes isotactiques et 3 % de groupes hétérotactiques présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 60 °C. Lorsque celui-ci est principalement syndiotactique, 80 % syndiotactiques et 20 % hétérotactiques, elle est de 130 °C. D'après les études de Denny *et al.* [86], une diminution de 60 % à 50 % en groupements syndiotactiques diminuent de 20 °C la température de transition vitreuse. Choi *et al.* ont montré que, dans le cas de la polymérisation radicalaire du PMMA en présence de montmorillonite [38], la fraction syndiotactique n'était pas modifiée. En revanche, le pourcentage d'isotactique augmente d'environ 10 % tandis que l'hétérotactique diminue d'autant.

Nous avons aussi été amenés à mesurer la tacticité du PMMA par RMN du proton dans deux cas extrêmes : la matrice pure et le nanocomposite chargé de 10 % de vinyl-silane. Le PMMA pur synthétisé par polymérisation UV comporte 63 % de groupes syndiotac-

tiques, 33 % de groupes hétérotactiques et 4 % de groupes isotactiques. Le PMMA du composite comporte 60 % de groupes syndiotactiques, 30 % de groupes hétérotactiques et 10 % de groupes isotactiques. La faible augmentation de la fraction isotactique dans le nanocomposite chargé à 10 % en CSH ne peut justifier, à elle seule, la forte diminution de la température de transition vitreuse observée (-20 °C).

Qui plus est, la température de transition vitreuse de la matrice peut être affectée par la présence de plastifiants. Dans notre système, seuls les momomères qui n'auraient pas réagi lors de la polymérisation peuvent remplir ce rôle. Compte tenu du traitement après polymérisation, recuit sous vide à 90 °C pendant 24 h, suivi d'un second recuit à 150 °C, cette hypothèse est peu probable.

En général, la température de transition vitreuse reflète la mobilité des chaînes. Plus elle est basse, plus les chaînes sont mobiles. Dans notre cas, la température de transition vitreuse diminue de près de 10 °C pour 3 % de cloisite. De plus, cette diminution augmente avec le pourcentage de charge, elle apparaît donc fonction de l'aire interfaciale entre l'argile et la matrice.

Pour expliquer ce comportement, on peut émettre deux hypothèses :

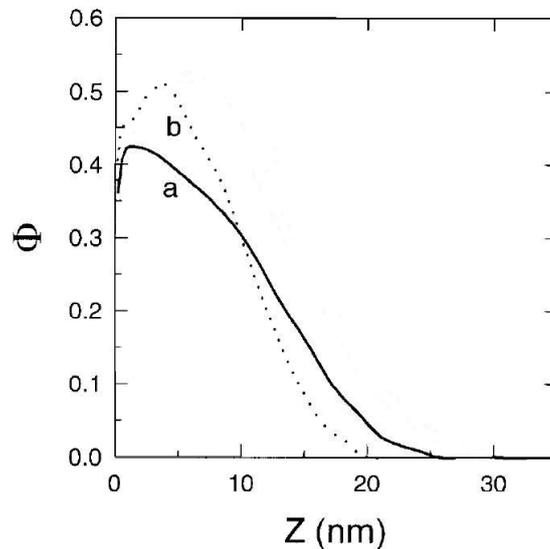
- i) une réduction locale de la densité des chaînes à la surface de l'argile par rapport aux chaînes dans la masse et/ou
- ii) l'existence d'une couche interfaciale de plus grande mobilité.

Si la densité des chaînes de polymère PMMA au voisinage de la surface des charges n'a pas pu être mesurée expérimentalement, nous pouvons cependant, à partir des données cristallographiques, estimer la densité de greffage ou d'adsorption maximale à la surface des silicates de calcium hybrides, ou des argiles (laponite ou cloisite). Bien que ces trois types de feuillets n'aient pas la même structure, la surface basale de leur maille élémentaire est du même ordre de grandeur, environ 50 Å<sup>2</sup>. La charge négative portée par les feuillets de laponite est évaluée à 0,7 électron par maille, tandis que celle de la montmorillonite est de 1 électron par maille. Pour les silicates de calcium hybride, chaque silicium porte une liaison fonctionnelle vinyle, soit 2 liaisons réactives par maille. D'après ces considérations, la densité de greffage, exprimée en chaînes par nm<sup>2</sup>, devrait être égale à 1,4 chaînes par nm<sup>2</sup> pour la laponite, 2 chaînes par nm<sup>2</sup> pour la cloisite et 4 chaînes par nm<sup>2</sup> pour les silicates de calcium hybrides. Si la variation de T<sub>g</sub> observée dans notre étude est liée à la densité de greffage, on s'attendrait à observer une augmentation de T<sub>g</sub> avec la densité. En effet, la dynamique locale des chaînes est ralentie lorsque l'interface est dense et les interactions fortes. Ce raisonnement est d'autant plus adapté au cas des silicates de calcium où les chaînes de PMMA sont greffées aux feuillets par liaison covalente.

Nous avons ainsi réalisé des expériences de RMN du silicium, afin de mesurer le taux effectif de greffage réalisé. Malheureusement la concentration en CSH n'était pas suffisante

pour obtenir un signal exploitable.

Dans les silices, les valeurs de densité surfacique de silanols communément admises sont d'environ 4 à 8 OH par  $\text{nm}^2$ . Comparativement, dans le cas des brosses de polymère (polyméthacrylate de méthyle, polystyrène) obtenues par la technique dite de *grafting from*, les distances minimales entre deux chaînes,  $D$ , sont évaluées à 13 ou 15 Å, soit une densité surfacique de chaînes  $\sigma = \frac{a^2}{D^2}$  comprise entre 0,11 et 0,25 chaînes par  $\text{nm}^2$ , en prenant pour  $a$  le rayon d'un monomère égal à 0,5 nm [87,88]. On peut donc penser que lors de la polymérisation du MMA avec les silicates de calcium hybrides, une partie des liaisons vinyliques n'a pas réagi. Cela peut être expliqué par un encombrement stérique élevé, ou encore la diffusion très lente du monomère jusqu'au point d'ancrage en comparaison avec la vitesse de polymérisation. Même en supposant, qu'une liaison sur quatre n'ait pas réagi, la densité de greffage reste largement supérieure au cas des brosses.

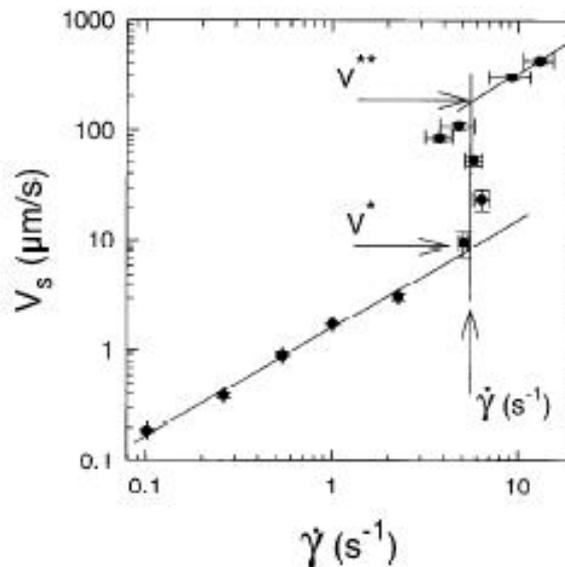


**Figure 8.2 :** Profil de concentration obtenus par réflectivité de neutrons pour deux brosses de PDMS en contact avec un fondu de PDMS. Chaînes greffées de masse  $M = 92 \text{ kg.mol}^{-1}$ , (a)  $\sigma = 0,011$  et chaînes en fondu de masse  $M = 92 \text{ kg.mol}^{-1}$ , (b)  $\sigma = 0,01$  et  $M = 360 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Figure adaptée de [89].

Dans le cas des brosses, il existe des preuves de l'exclusion du fondu de polymère de même nature que la brosse lorsque le greffage est élevé, une densité de greffage supérieure à 0,01 ou encore une distance entre deux sites de greffage inférieure à 1,5 nm [89]. La figure 8.2 présente les profils de concentration déterminés par réflectivité de neutrons, pour des brosses de PDMS deutéré en contact avec un fondu de PDMS protoné. La densité de greffage,  $\sigma$ , est égale à 0,01, les chaînes greffées ont une masse  $M_n$  égale à 92  $\text{kg/mol}^{-1}$ . La courbe (a) correspond à des chaînes en volume de  $M_n = 90 \text{ kg/mol}^{-1}$ , tandis que la

courbe (b) correspond à des chaînes en volume de masse plus élevée que celles des greffées,  $360 \text{ kg.mol}^{-1}$ . La brosse se contracte et semble expulser le fondu d'autant plus que celui-ci est de masse élevée.

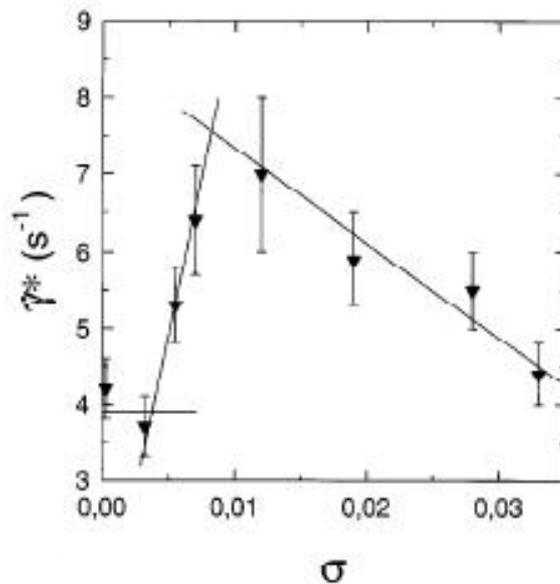
Lors du glissement d'un fondu de polymère en contact avec une brosse du même polymère, il existe trois régimes selon la vitesse de cisaillement de l'échantillon,  $V$  (voir la figure 8.3). Lorsque celle-ci est faible, la vitesse d'écoulement d'une couche située à  $70 \text{ nm}$  de l'interface augmente proportionnellement avec le taux de déformation  $\dot{\gamma}$ . Entre  $V^*$  et  $V^{**}$ , la vitesse d'écoulement  $V_S$  augmente brutalement, alors que  $\dot{\gamma}$  reste constant, égal à  $\dot{\gamma}^*$ . Ensuite,  $V_S$  est de nouveau proportionnel à  $\dot{\gamma}$ , mais supérieure d'une décade au premier régime. Dans ce dernier régime, le fondu est totalement découplé de la brosse. Le régime de friction intermédiaire, non-linéaire, est appelé régime "marginal".



**Figure 8.3** : Evolution de la vitesse de glissement d'une couche de polymère,  $V_S$ , située à  $70 \text{ nm}$  de l'interface en fonction du taux de déformation  $\dot{\gamma}$  pour une interface entre un fondu de PDMS de masse  $M = 970 \text{ kg.mol}^{-1}$  et une brosse de PDMS de masse  $M = 96 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $\sigma = 0,0055$ . Figure adaptée de [89].

Sur la figure 8.4, l'évolution du taux de déformation à l'apparition du régime "marginal" en fonction de la densité de greffage est présentée. Lorsque la densité de greffage est faible,  $\sigma$  inférieure à  $0,01$ , les chaînes greffées contribuent indépendamment les unes des autres à l'augmentation du coefficient de friction avec le fondu, les effets s'additionnent. Lorsque  $\sigma$  dépasse une valeur critique,  $0,01$ , le taux de déformation à l'apparition du régime "marginal" diminue à mesure que  $\sigma$  augmente, il est alors plus facile de "désenchevêtrer" les chaînes du fondu situées à l'interface. Ceci peut constituer une preuve de

l'expulsion des chaînes de fondu à mesure que la densité de greffage des chaînes en brosse augmente.



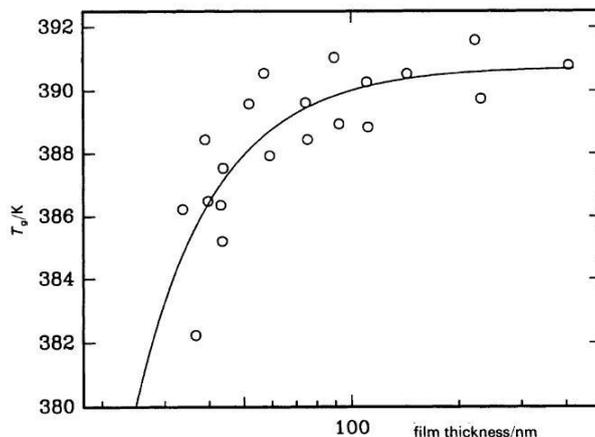
**Figure 8.4 :** Taux de déformation  $\dot{\gamma}^*$  à l'apparition du régime "marginal" en fonction de la densité de greffage  $\sigma$ . Fondu de PDMS de masse  $970 \text{ kg.mol}^{-1}$ , brosse de PDMS de masse  $M = 92 \text{ kg.mol}^{-1}$ , d'après [89].

Se référant à ces exemples, la densité de greffage, calculée à partir des données cristallographiques, nous permet de supposer une expulsion importante du polymère en contact avec les chaînes greffées, même si une fraction des points de greffage n'a pas réagi. On pourrait alors décrire notre composite par trois phases : l'argile, la zone interfaciale de courtes chaînes greffées et la matrice avec des chaînes de masse molaire plus grande. Les courtes chaînes greffées en régime brosse expulseraient les chaînes plus longues de la matrice et lors des deux recuits après polymérisation, il n'y aurait pas de diffusion des chaînes de la matrice vers les chaînes greffées. L'interface entre les particules et la matrice ne serait alors pas "forte", malgré le greffage covalent ou l'accrochage réalisé.

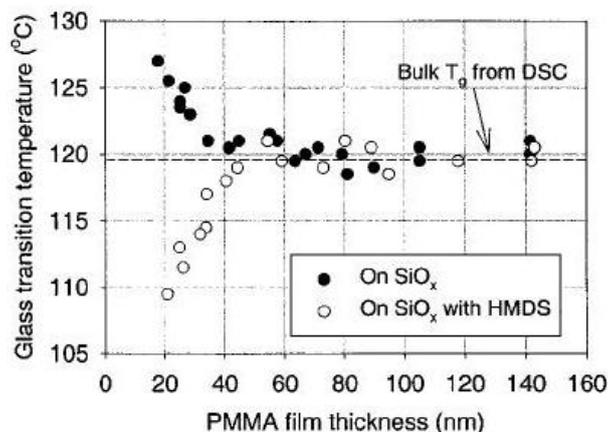
L'autre possibilité est l'existence d'une couche interfaciale de polymère qui aurait une mobilité différente de celle du polymère en masse.

Cette hypothèse se base sur les propriétés observées dans les films minces de PMMA déposés sur substrat silicium. Lorsque l'épaisseur atteint une valeur limite, de l'ordre de 40 à 50 nm, la température de transition vitreuse du polymère est modifiée. Selon la nature du substrat, on peut observer une diminution ou une augmentation de la température de transition vitreuse. Keddie *et al.* (figure 8.5) observent une diminution de  $T_g$  du PMMA, en-deçà d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm, lorsque le film est déposé sur un substrat

silicium recouvert d'une couche d'or [90]. Fryer *et al.* ont montré que les interactions entre un film de PMMA et un substrat de silicium gouvernent l'évolution de la température de transition vitreuse (figure 8.6). A partir d'une épaisseur critique de l'ordre de 45 nm,

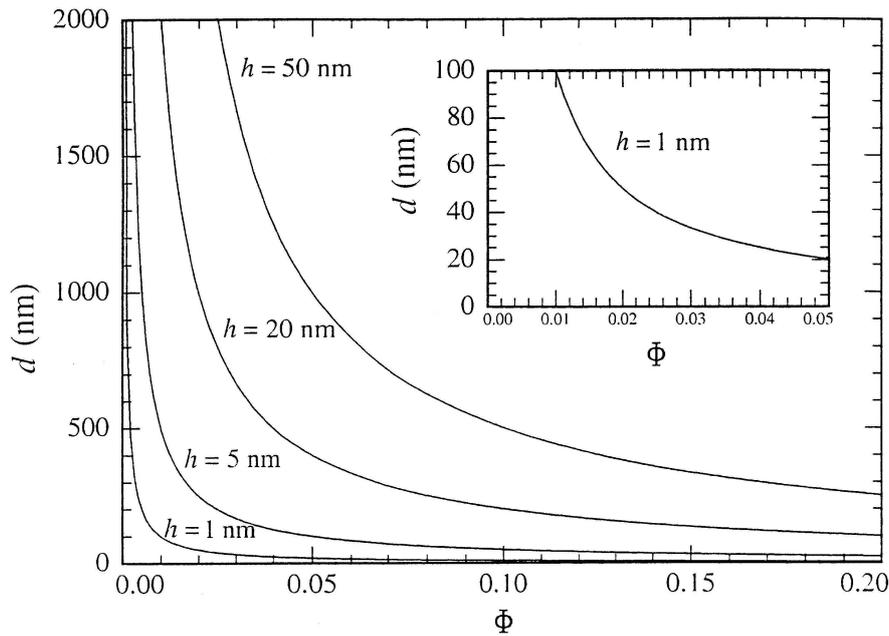


**Figure 8.5 :** Evolution de la température de transition vitreuse pour des films de PMMA ( $M_w = 100,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'épaisseur variable, déposé sur un substrat de silicium recouvert d'Or. Figure tirée de [90].



**Figure 8.6 :** Evolution de la température de transition vitreuse pour des films de PMMA d'épaisseur variable, déposés sur un substrat de silicium nu ( $\circ$ ) ou recouvert d'hexaméthylsilazane (HMDS) ( $\bullet$ ). Figure tirée de [91].

le film présente soit une augmentation de la température de transition vitreuse, dans le cas d'une surface non modifiée soit une diminution, lorsque la surface est modifiée par adsorption d'hexaméthylsilazane (HMDS) [91]. Ces deux auteurs justifient cette observation par une modification des interactions entre le polymère et la surface. Dans le cas d'une surface hydrophile présentant des liaisons Si-OH, les atomes d'oxygène du PMMA pourraient former des liaisons hydrogène, tandis que la passivation de la surface



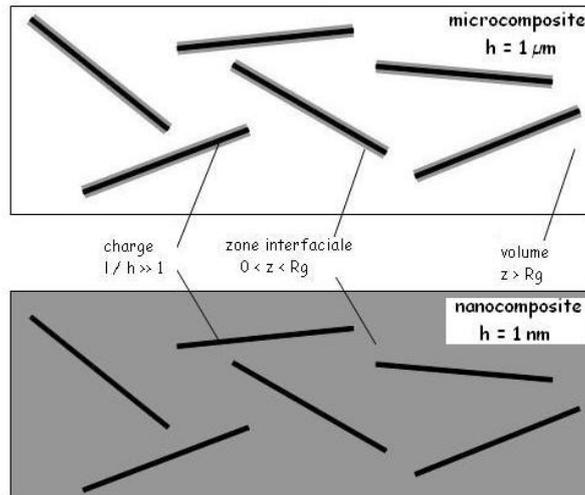
**Figure 8.7 :** Distance entre feuillets en fonction de l'épaisseur des objets, d'après [92].

par une couche d'or ou l'emploi d'une couche adsorbée de HDMS qui conduit à rendre la surface hydrophobe et apolaire (groupe  $\text{Si}(\text{CH}_3)$  en surface), donnerait des interactions faibles entre le substrat et le PMMA. Dans notre cas, cela peut expliquer la diminution de  $T_g$  observée pour la cloisite diméthylidooctadécylammonium, les chaînes alkyles étant très apolaires, les interactions entre chaînes aliphatiques et le PMMA seraient faibles.

Dans le cas des nanocomposites, l'importance de la zone de polymère en contact avec les charges influence les propriétés de mobilité des chaînes de polymère. On suppose qu'il existe une zone de perturbation du polymère au voisinage des charges ayant une épaisseur, notée  $z$ , d'environ un rayon de giration de polymère (environ 10 nm). Pour des charges anisotropes, présentant un rapport longueur sur épaisseur, notée  $l/h$ , très grand devant 1, l'importance de la zone interfaciale varie considérablement avec l'épaisseur  $h$ , à fraction volumique de charges égale. Par exemple, pour un microcomposite, avec une épaisseur  $h$  égale à un micron, le volume de la zone interfaciale est négligeable devant le volume du polymère en masse. En revanche, dans les nanocomposites, avec une épaisseur des feuillets de l'ordre du nanomètre et individualisés, la majorité des chaînes de polymère se retrouve au voisinage d'au moins un feuillet, même à des fractions volumiques de charges très faibles.

Un abaque [92], présenté figure 8.7, donne la distance moyenne entre deux plans, calculée pour un arrangement de feuillets, uniformément dispersés et parfaitement alignés, en fonction de la fraction volumique. Lorsque l'épaisseur est égale à 1 nm, la distance entre

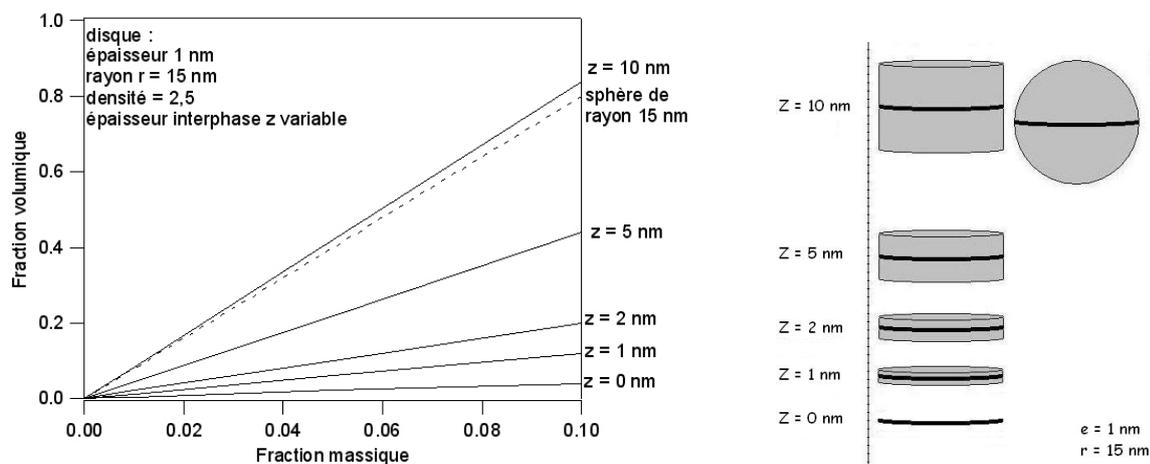
deux feuillets vaut 20 nm pour 5 % en volume et 10 nm pour 7 % en volume, l'ensemble du polymère se retrouve alors au voisinage proche des charges. A fraction volumique identique, dans un microcomposite, le volume de polymère situé à moins d'un rayon de giration de la surface est négligeable, alors que dans un nanocomposite, ce volume occupe presque tout l'espace (voir la figure 8.8).



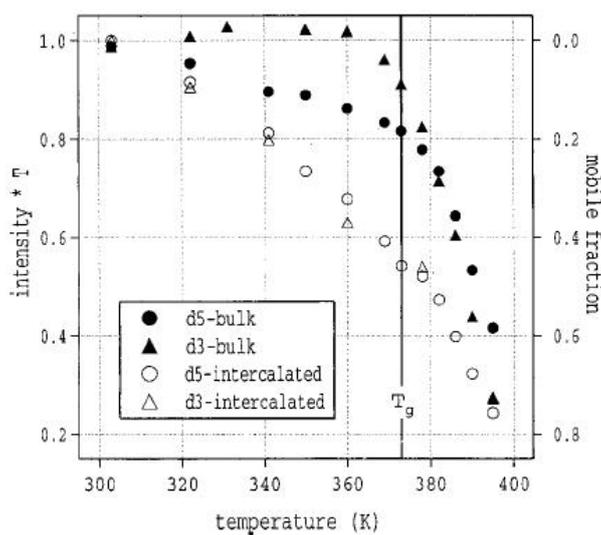
**Figure 8.8** : Représentation de l'importance de la zone interfaciale, à fraction volumique identique. En haut : le microcomposite, en bas : le nanocomposite. Figure adaptée de la référence [92].

La figure 8.9 représente l'évolution de la fraction volumique occupée par la zone interfaciale en fonction de la fraction massique de charge. La charge est modélisée par un cylindre d'épaisseur 1 nm et de rayon 15 nm de densité 2,5, ce qui correspond à un feuillet de laponite. La zone interfaciale est modélisée par un cylindre de chaque côté de la charge, de même rayon et d'épaisseur variable. A des fractions massiques de charge faibles, inférieures à 10 %, l'importance du volume interfacial est clairement mise en évidence. Par exemple, avec une épaisseur de 10 nm de chaque côté des plaquettes, le volume interfacial occupe plus de 40 % du volume d'un matériau composé à 5 % en masse de ces particules.

Cette hypothèse est confortée par plusieurs observations expérimentales et la modélisation moléculaire. Ainsi, Zax *et al.* [93] ont étudié par RMN, la dynamique du polystyrène confiné entre des feuillets de fluorohectorite. La densité surfacique de charges de la fluorohectorite est prise égale à 1,12 par nm<sup>2</sup>. L'argile est échangée avec des ions ammonium primaires composés d'une chaîne alkyle de 18 atomes de carbone. En deutérant sélectivement la chaîne principale ou le noyau benzénique, on peut observer séparément la mobilité de chaque constituant (figure 8.10). Dans le polystyrène en volume, la mobilité de la chaîne principale commence à augmenter lorsque la température dépasse la température de tran-



**Figure 8.9 :** Evolution de la fraction volumique de la zone interfaciale en fonction de la fraction massique de charge, pour une charge cylindrique, d'épaisseur  $e = 1$  nm, de rayon  $r = 15$  nm.



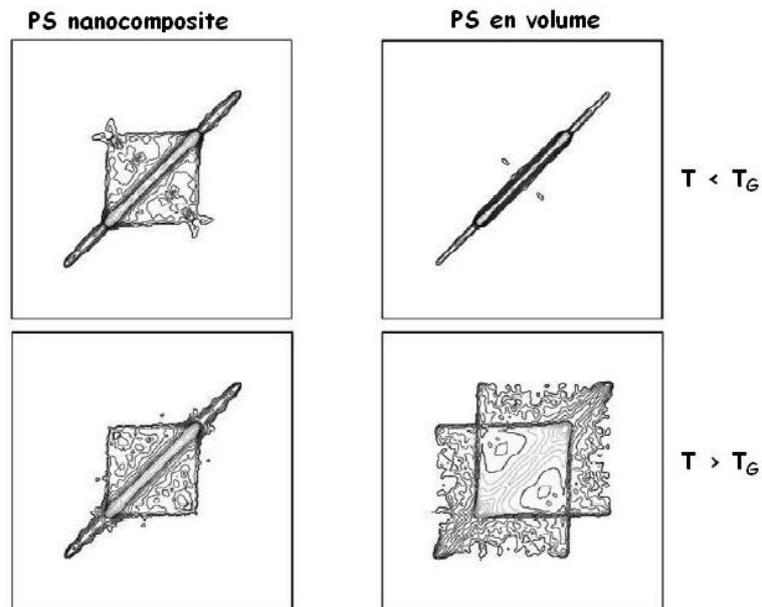
**Figure 8.10 :** Intensités observées par écho quadrupolaire du deutérium. Une intensité inférieure à 1 reflète une augmentation de la mobilité des noyaux deutérés, d'après [93].

sition vitreuse, la mobilité des noyaux aromatiques est déjà observable en-dessous de  $T_g$  et augmente avec la température. Dans le polystyrène confiné, les deux intensités sont couplées et le comportement mobile commence à une température inférieure à  $T_g$ .

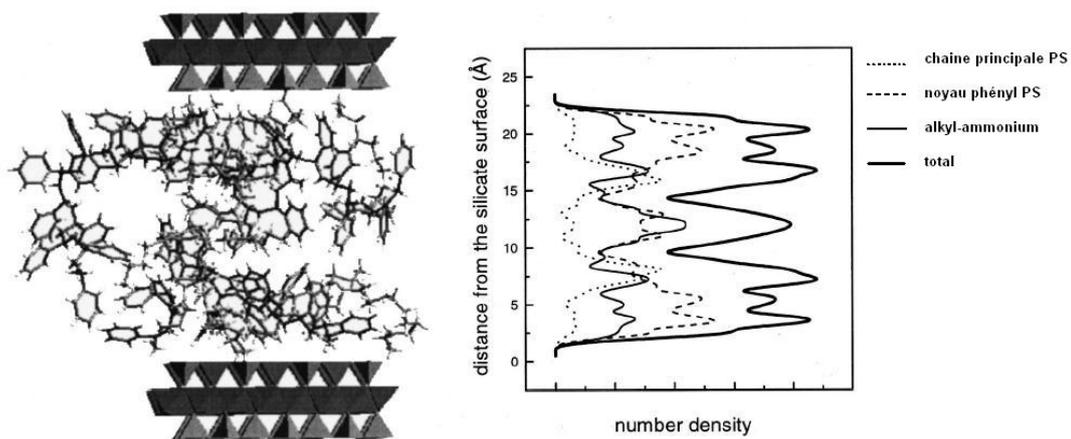
De la même façon, Schmidt a montré par RMN que le polystyrène intercalé dans les feuillets de fluorohectorite avait un comportement à la fois liquide et solide, quelle que soit la température. La figure 8.11 montre la représentation 2D d'une expérience de polarisation croisée par écho de spin sensible à la surface, pour le polystyrène seul, à droite, et pour le polystyrène intercalé, à gauche. Sur ces images, la température de l'expérience est inférieure à la température de transition vitreuse du PS en volume, en haut, et est supérieure en bas. Les intensités dans la diagonale dénotent un comportement solide du polymère, tandis que les intensités hors diagonale reflètent un comportement liquide.

Cette mobilité accrue en milieu confiné est attribuée à l'organisation à l'échelle sub-nanométrique du polystyrène en couche, créant une hétérogénéité de densité importante qui n'est pas présente dans le polymère en volume. Les zones de densité faible sont alors plus mobiles, tandis que les zones de densité élevée, près de la surface de l'argile, voient leur mobilité diminuer (voir figure 8.12).

On peut se demander pourquoi, dans ces conditions, deux transitions vitreuses ne sont pas observées dans les nanocomposites. En fait, cette absence peut être expliquée en considérant que le passage en rampe croissante de température de la transition vitreuse n'est rien d'autre que la percolation, à travers le milieu total, des zones mobiles [94]. Dans les nanocomposites, la présence de zones mobiles en fortes (interface faible) ou faibles (interface forte) proportions n'introduit pas une nouvelle transition vitreuse, mais abaisse ou augmente simplement la température à laquelle la percolation se produit.



**Figure 8.11** : Représentation 2D d'une expérience de polarisation croisée par écho de spin sensible à la surface. A droite : polystyrène pur, à gauche : nanocomposite PS-fluorohectorite. En haut :  $T < T_g$ , en bas :  $T > T_g$ . Figures tirées de [63].



**Figure 8.12** : Représentation obtenue par simulation moléculaire dynamique du système PS-surfactant-montmorillonite et profils de densité correspondants. Figures adaptées de la référence [93].

## 8.2 Comportement mécanique

Les expériences d'analyse mécanique dynamique et les tests de compression effectués sur les échantillons contenant de la cloisite, de la laponite ou des silicates de calcium hybrides, permettent de dégager les comportements suivants :

- le module de conservation en DMA (figure 8.13) et le module d'Young en compression (figure 8.14), tous deux pris à 25 °C, augmentent lors de l'ajout de charges. L'évolution en fonction du pourcentage massique de charge n'est jamais linéaire.
- dans certains cas, comme la laponite MAETA ou la laponite (C18)<sub>2</sub>, le module augmente fortement entre 0 et 0,5 % massique de charge, ensuite il reste constant ou augmente peu.
- dans le cas des silicates de calcium hybrides, quel que soit l'agent de couplage employé, après l'augmentation initiale, le module diminue à mesure que la concentration augmente, jusqu'à une valeur à peine supérieure à celle de la matrice pure.
- le cas de la cloisite échangée (C18)<sub>2</sub> est plus difficile à qualifier. Dans la gamme de concentration étudiée, après l'augmentation initiale, l'évolution du module de conservation en analyse dynamique est erratique, alternant diminution et augmentation jusqu'à 3%. La tendance semble toutefois être une augmentation, le module reste systématiquement supérieur à celui de la matrice.

La modélisation la plus simple pour borner le module d'un composite est de remplacer le composite réel à deux phases par un empilement de deux couches dont on calculera les limites parallèle et série.

$$\left( \frac{\phi_{charge}}{E_{charge}} + \frac{1 - \phi_{charge}}{E_{matrice}} \right)^{-1} \leq E_{composite} \leq \phi_{charge} \cdot E_{charge} + (1 - \phi_{charge}) \cdot E_{matrice}$$

où le module des argiles,  $E_{charge}$ , est égal à 80 GPa, et le module de conservation du PMMA pur déterminé par DMA,  $E_{matrice}$  égal à 3,1 GPa. Le modèle série prévoit un module de 3,13 GPa pour 5 % en volume de charge, tandis que le modèle parallèle donne 6,95 GPa. Les composites élaborés ont un module très proche de la borne inférieure.

D'après nos résultats, il semblerait qu'il existe un pourcentage optimum pour améliorer le module en compression et la contrainte au seuil de plasticité. Ce pourcentage est faible, de l'ordre de 1 à 2 % en poids quels que soient la charge et l'agent de couplage choisi. La présence d'un maximum ne peut s'expliquer que par une interface entre charge et matrice faible. Si le couplage était idéal, les propriétés ci-dessus devraient augmenter avec la fraction massique de charge, entre les bornes définies plus haut. Dans le cas d'interface faible, deux effets antagonistes participent à l'évolution du module. L'ajout de charges de module élevé, favorable, augmente le module du matériau. Mais la contribution du volume interfacial, défavorable, augmente avec la fraction massique.

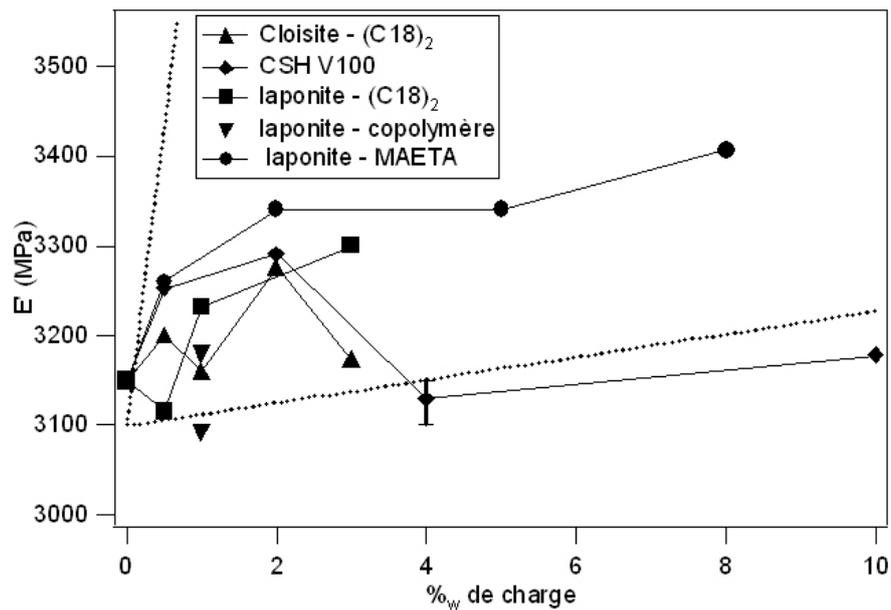


Figure 8.13 : Module de conservation en analyse mécanique dynamique en fonction du pourcentage massique de charge, mesuré à 25 °C.

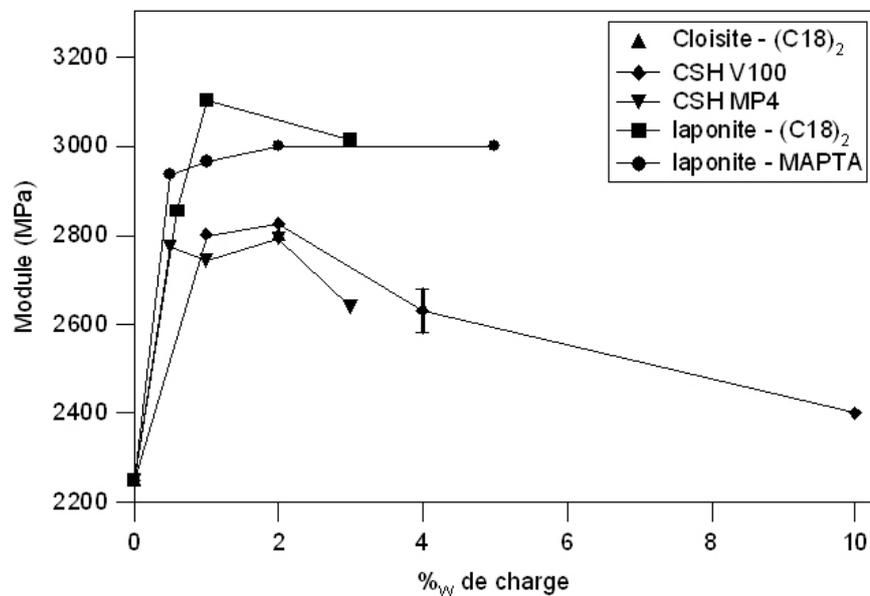


Figure 8.14 : Module d'Young en compression en fonction du pourcentage massique de charge, mesuré à 25 °C.

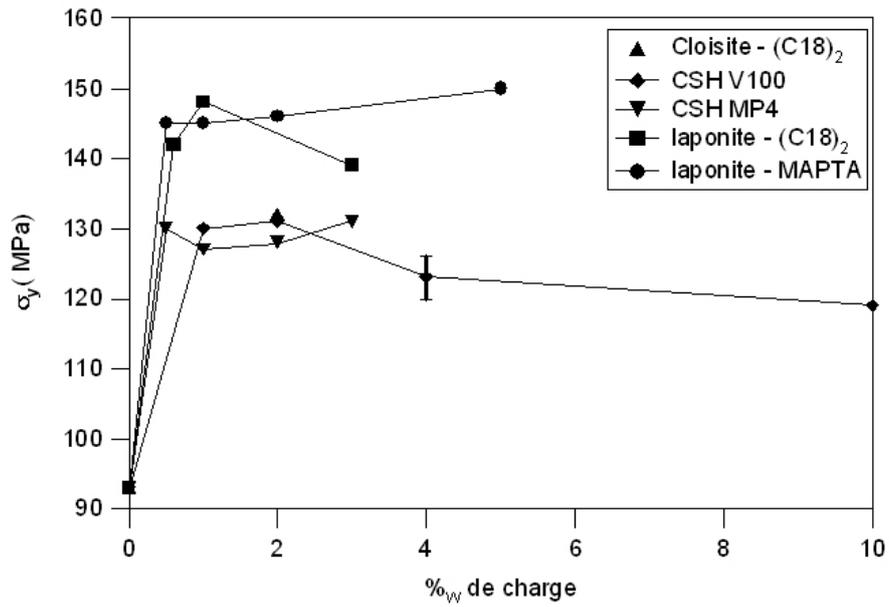


Figure 8.15 : Contrainte au seuil de plasticité en fonction du pourcentage massique de charge, mesurée à 25 °C.

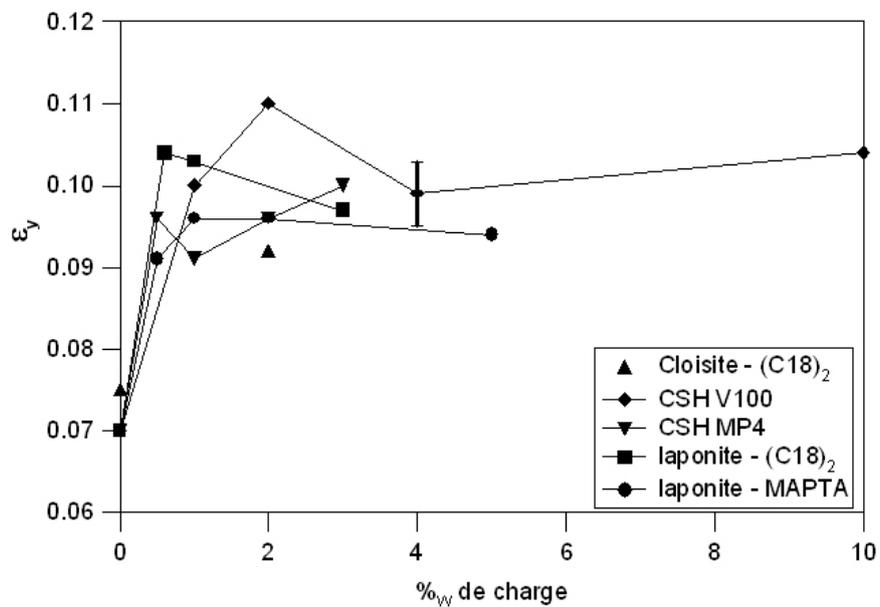
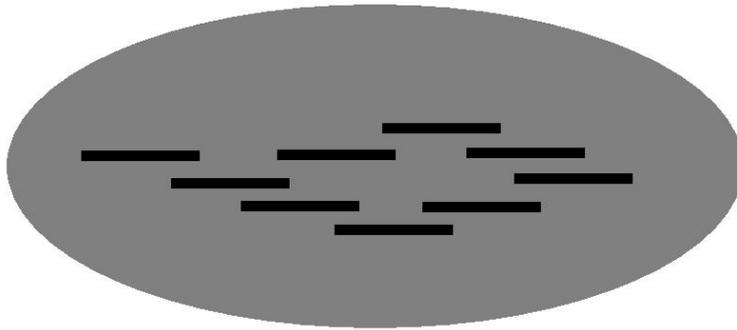


Figure 8.16 : Déformation au seuil de plasticité en fonction du pourcentage massique de charge, mesurée à 25 °C.

La fraction volumique d'objets participant à l'augmentation de module et la fraction volumique d'interface participant à la diminution du module varient toutes les deux avec le nombre d'objets. Comment expliquer que, dans certains cas, un effet l'emporte (augmentation du module sur toute la gamme de concentration), tandis que, dans d'autres cas, les deux effets se compensent (augmentation puis plateau) ou encore que l'effet dû à l'interface l'emporte lorsque la fraction volumique augmente (module avec un maximum) ? Pour cela il faut que l'un des deux effets varie plus vite que l'autre avec le nombre d'objets.

L'hypothèse que l'on peut avancer est que les particules s'agrègent en agrégats avec un rapport d'aspect variable selon les systèmes. En admettant que la zone interfaciale occupe un volume lié au plus grand axe des agrégats (voir figure 8.17), on peut concevoir que, pour des agrégats allongés, l'effet d'affaiblissement puisse l'emporter sur l'effet renforçant. En effet, Van Damme *et al.* [95] ont montré que le rapport d'aspect des agrégats était le même que le rapport d'aspect des feuillets les composant en utilisant un modèle d'agrégation fractale, l'agrégation limitée par la diffusion (DLA).



**Figure 8.17 :** *Agrégat de particules plaquettaires, le rapport d'aspect reste identique.*

C'est dans les cas où la densité de greffage ou d'adsorption est la plus élevée que la diminution du module après la croissance initiale est la plus importante. En supposant que le nanocomposite est constitué de 3 phases : la charge, la zone interfaciale de courtes chaînes greffées et la matrice avec des chaînes de masse molaire plus grande, comme cela est déjà suggéré pour expliquer la diminution de température de transition vitreuse, on peut penser que la forte densité de greffage ou d'adsorption conduit à la création, d'une zone pauvre en chaînes de PMMA au voisinage de l'interface. L'effet de l'interface l'emporte alors sur l'effet renforçant des charges.

---

## Conclusion

---

Nous avons étudié l'influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse des nanocomposites méthacrylate de méthyle - silicates lamellaires. Nous avons pu dégager un certain nombre de points importants :

- l'introduction de nanoparticules lamellaires dans une matrice thermoplastique pouvait conduire tantôt à une augmentation, tantôt à une diminution de la température de transition vitreuse. De manière surprenante, c'est l'abaissement de la  $T_g$  qui est le comportement le plus fréquemment observé et c'est l'effet le plus intense.
- l'abaissement de  $T_g$  semble décorrélié de la *qualité* de l'interface charge-matrice. C'est dans le cas d'une interface continûment covalente que des baisses de  $T_g$  parmi les plus importantes ont été observées.
- la diminution de  $T_g$  semble décorrélié du *facteur de forme* des charges, pour une morphologie qui reste malgré tout plaquettaire.
- l'abaissement de  $T_g$  semble corrélé à la densité, soit de greffage, soit d'adsorption à l'interface.
- une baisse de  $T_g$  n'est pas incompatible avec un *effet renforçant*, i.e. une augmentation du module de compression, mais ce dernier n'est alors perceptible que pour des fractions volumiques de charges de l'ordre du pourcent. A des fractions volumiques supérieures, l'effet renforçant peut soit demeurer constant, soit s'évanouir.

De ces observations, seule la coexistence d'une baisse de  $T_g$  et d'un éventuel effet renforçant est relativement évidente à expliquer puisque les mesures de module ont, dans tous les cas, été effectuées dans une gamme de température située largement en dessous de  $T_g$ . Compte tenu de la faible variation du module de la matrice sous  $T_g$ , il est normal d'obtenir un effet faible sur ce module. Seul subsiste alors l'effet renforçant de la charge.

La saturation, ou même la diminution, de l'effet renforçant lorsque la fraction volumique de charge dépasse environ 1 % et l'indépendance de cette évolution par rapport au facteur de forme indique, d'une part, que le volume exclu des particules n'est pas un paramètre pertinent du renforcement et, d'autre part, que l'effet renforçant entre en compétition avec un effet défavorable. Ce dernier apparaît, lui aussi, indépendant de la qualité de l'interface puisque c'est avec l'interface en principe la plus forte (dans le cas des charges CSH) que le passage par un maximum puis la diminution de  $E$  sont observés.

Le point le plus difficilement interprétable est sans aucun doute la baisse de  $T_g$  dans le cas d'une interface forte. Les schémas proposés jusqu'à présent pour expliquer la variation de  $T_g$  dans les polymères aux interfaces conduisent à la prédiction, intuitivement évidente, que la transition vitreuse doit augmenter lorsque la qualité de l'interface augmente. Ce n'est pas ce que nous avons observé, malgré une densité de greffage élevée. Qui plus est, la densité de l'interface semble, elle aussi, agir en sens inverse du sens attendu. Tout se passe comme si une densité de greffage (pour les charges CSH) ou d'adsorption (dans le cas de la cloisite) élevée induisait une mobilité accrue des chaînes situées au voisinage de l'interface. On ne peut s'empêcher de penser au caractère autophobe des brosses denses de polymères.

Nos résultats remettent donc en cause un certain nombre de points considérés comme acquis dans la littérature portant sur les nanocomposites. Il convient malgré tout de rester prudent dans la mesure où nous manquons d'éléments d'information directs sur la qualité des interfaces.

Plusieurs voies pourraient être explorées afin de compléter cette étude. Dans les systèmes chargés en phyllosilicates, outre la nature de la charge, il serait intéressant de modifier la nature chimique des ammoniums compatibilisants et leur densité à la surface des argiles. De même, dans les silicates de calcium hybrides, où lors de la synthèse, il est possible de fixer le nombre de chaînes pouvant réagir avec la matrice PMMA, nous pourrions éventuellement améliorer la force de l'interface entre charge et matrice, en diminuant la densité de greffage. On pourrait alors envisager de déterminer la densité de greffage par des techniques spectroscopiques (résonance magnétique nucléaire, infrarouge) en séparant les particules de la matrice par extraction.

## ANNEXES



## A.1 Caractérisation morphologique

### A.1.1 Diffraction de rayons X aux grands angles

La diffraction de rayons X permet de caractériser la structure de nos matériaux composites, polymères renforcés par des objets diffusants de type feuillets silicatés. Cette technique est relativement rapide et simple à mettre en oeuvre. Nous l'utiliserons à deux échelles différentes : le domaine des grands angles (entre  $40^\circ$  et  $80^\circ$ ) pour sonder la structure cristalline des feuillets de silicates (entre  $1,2 \text{ \AA}$  et  $2,3 \text{ \AA}$ ), et le domaine des petits angles (entre  $1,1^\circ$  et  $10^\circ$ ) pour accéder à la distance entre les feuillets (entre  $80 \text{ \AA}$  et  $8,8 \text{ \AA}$ ). Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Philips X'Pert au laboratoire colloïdes et matériaux divisés, à l'ESPCI.

Considérons un faisceau de rayons X incident sur une paire de plans cristallins ou de feuillets d'argile  $P_1 P_2$ , séparés d'une distance  $d$ . Deux rayons incidents  $i_1$  et  $i_2$  interceptent ces plans avec un angle  $\theta$  (voir figure A.1). Le faisceau diffracté aura une intensité maximale si les ondes réfléchies  $r_1$  et  $r_2$  sont en phase, la différence de marche entre les ondes  $r_1$  et  $r_2$  est alors un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$ . C'est la loi de Bragg :

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

où  $n$  est un entier qui correspond au degré de diffraction, par exemple,  $n = 2$  pour le plan atomique 002 et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. L'anode du diffractomètre étant en cuivre, nous travaillons avec la raie  $\text{Cu}_\alpha$ ; celle-ci est caractérisée par  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ .

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'Pert à anode en Cuivre. Il utilise une géo-

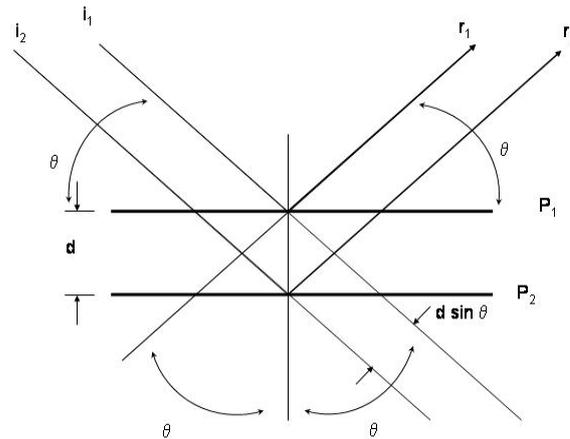


Figure A.1 : Principe de la diffraction entre deux plans cristallins.

métrie de type Bragg-Brentano, en configuration  $\theta - 2\theta$  (voir figure A.2). La source est fixe, tandis que le plan du porte-échantillon forme un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, le détecteur mobile (goniomètre) se déplace simultanément d'un angle  $2\theta$  sur un arc de cercle. Les fentes mesurent  $1/4^\circ$  sur le faisceau incident et le faisceau réfracté pour les petits angles. Un masque atténuateur de 10 mm est placé sur le faisceau incident pour que la largeur du faisceau ne dépasse pas celle de l'échantillon.

Après avoir exposé les principes de base de la diffraction de rayons X et le mode de fonctionnement de l'appareil, nous décrirons les différentes précautions prises dans la mise en forme de l'échantillon, l'acquisition et le traitement des données de diffraction.

Tout d'abord, comme pour tous les objets dont l'une des dimensions est petite devant les deux autres, les pics de diffraction sont fortement dissymétriques avec une queue vers les grands angles. L'intensité de ces pics est conditionnée par le nombre et la répartition des agrégats de plaquettes dans la zone sondée, ainsi que par leur orientation. Seuls les feuillets d'argile orientés parallèlement au plan focal contribuent à la diffraction. Si l'orientation des feuillets n'est pas isotrope, par exemple, si la majorité des agrégats s'organisent de façon à ce que les plans des feuillets soient perpendiculaires au plan du porte-échantillon, alors les intensités diffractées seront faibles, voire nulles. De même dans le cas des nanocomposites, si les charges ne sont pas réparties uniformément dans la matrice, le diagramme peut être faussé. Lorsque à l'intérieur d'un agrégat, les feuillets ne sont pas parfaitement organisés, l'intensité des pics de diffraction (001) diminue et leur largeur à mi-hauteur augmente ; c'est en particulier le cas pour les argiles smectites, très déformables, les distortions des feuillets entraînant un élargissement des pics. Enfin, le désordre d'empilement des feuillets

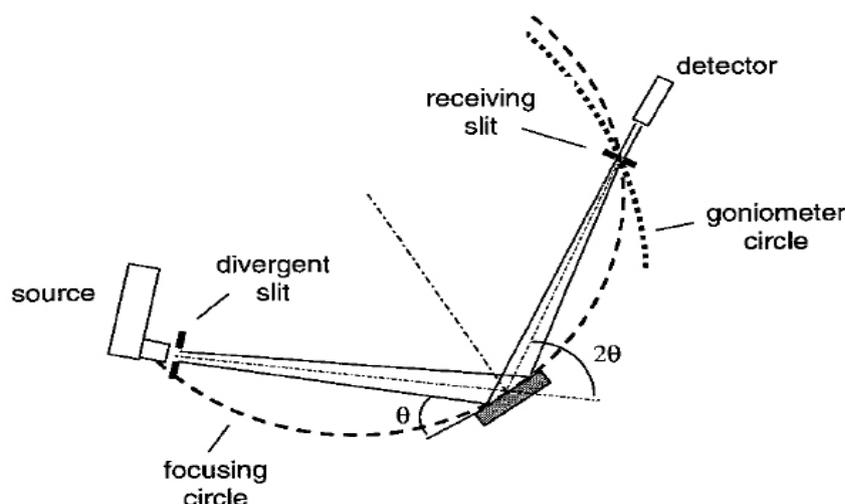


Figure A.2 : Géométrie de type Bragg-Brentano [96].

(translation et rotation) entraîne une modulation du profil des bandes  $hk$  pouvant aller jusqu'à des extinctions.

La géométrie Bragg-Brentano permet de sonder un volume constant sur toute la gamme d'angle. Aux très faibles angles (inférieur à  $5^\circ$ ), le faisceau peut éclairer l'échantillon et une partie du porte-échantillon, la diffusion mesurée inclut alors une partie incohérente correspondant au verre qui peut masquer les pics de diffraction ou créer un épaulement après la sortie du faisceau direct. Pour limiter cet effet, nous avons travaillé avec une fente incidente de  $1/4^\circ$  de large qui diminue certes l'intensité du faisceau, mais permet de s'affranchir de cet effet.

Bien que le volume sondé soit constant, l'épaisseur sondée n'est pas constante au cours du balayage en angle, elle dépend entre autres de la densité électronique du matériau sondé. Pour les argiles seules, elle est de l'ordre d'une dizaine de microns, pour les nanocomposites elle varie d'une dizaine à une centaine de microns. Dans les deux cas, nos échantillons présentent une épaisseur supérieure à l'épaisseur sondée : 2 mm pour les nanocomposites massiques et 1 mm pour les poudres.

Un facteur important est la hauteur de l'échantillon, il doit être exactement dans le plan focal de l'appareil. Les échantillons de nanocomposites ne présentent pas ce problème puisqu'ils se présentent sous forme d'une plaque dont la surface est plane, large de 2 cm, qui vient se positionner à la place du porte-échantillon. Pour les mesures des argiles seules, les échantillons sont passés sous forme de poudre que l'on dépose sur une lame de verre creuse. Un soin particulier doit être pris pour que la surface de la poudre soit exactement

à la même hauteur que l'ensemble du porte échantillon, dans le cas contraire le diagramme est faussé avec un déplacement important des pics de diffraction : par exemple, déplacer le plan de la surface de l'échantillon de 500 microns en dehors du plan focal entraîne une variation de l'ordre de  $0,3^\circ$  en  $2\theta$  [96], ou encore une variation de l'ordre de 0,4 nm pour une distance interfoliaire (001) vraie de 3,3 nm.

Cependant même avec une surface plane, non rugueuse et dans le plan focal de l'appareil, la forme et la position des pics de diffraction peut être modifiée : l'épaisseur sondée variant avec l'angle d'incidence, le plan moyen de diffraction se trouve en dessous de la surface de quelques micromètres, le déplacement des pics s'accompagne d'une asymétrie renforcée par la forme anisotrope des feuillettes. Dans le cas de nos objets anisotropes, la position et la largeur du pic de diffraction (001) sont aussi fonction de l'ordre d'empilement des feuillettes et des éventuelles déformations internes [97,98].

En première approximation, nous utiliserons la loi de Scherrer pour obtenir une indication sur la longueur de cohérence et le nombre moyen de plaquettes d'un empilement. Cependant de nombreux auteurs signalent que l'utilisation de la constante  $K$  est inadaptée pour l'étude des phyllosilicates, matériaux anisotropes, et donne une valeur généralement inférieure à la réalité [97].

$$\Delta(2\theta) = K\lambda/L\cos\theta$$

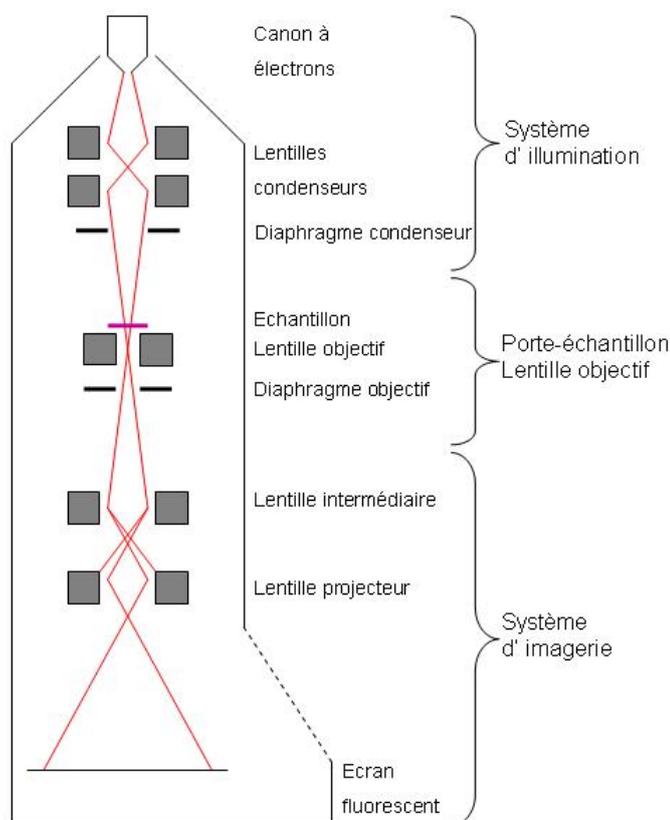
où  $\Delta(2\theta)$  (en radians) est la largeur à mi-hauteur de la raie ( $hkl$ ) observée,  $K$  une constante comprise entre 0,87 et 1,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $L$  la longueur de cohérence dans la direction normal au plan ( $hkl$ ) observé et  $\theta$  la position du pic de diffraction.

### A.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant d'observer la structure des nanocomposites à l'échelle du nanomètre. Elle permet de compléter les informations obtenues par la diffraction de rayons X en nous renseignant sur l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. Les clichés présentés ont été obtenus avec un JEOL 100CXII (100 KeV), au Service Interdisciplinaire d'Aide à la Recherche et à l'Enseignement (SIARE) de l'Université Pierre et Marie Curie.

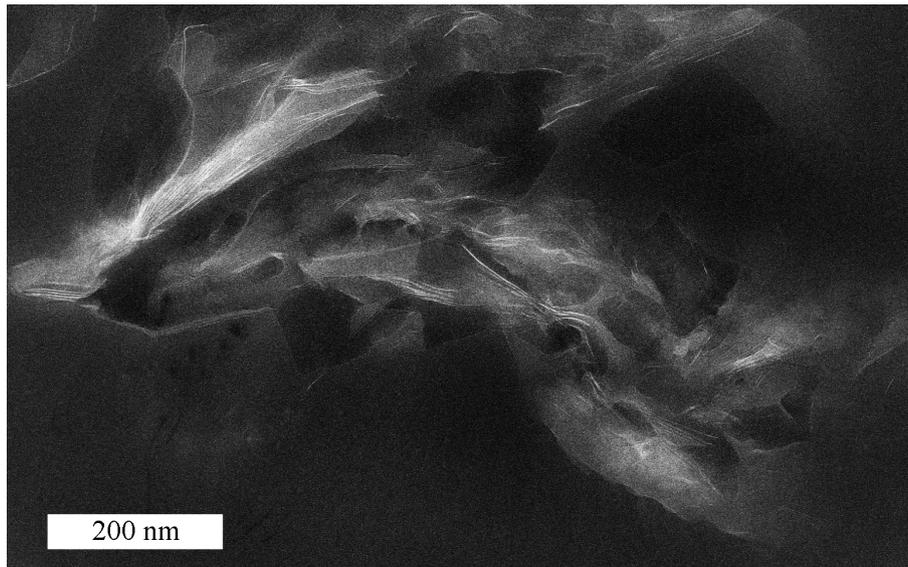
#### a) Principe

En microscopie électronique à transmission, la formation de l'image est due à la diffusion des électrons à mesure que le faisceau traverse l'échantillon. Cette technique peut être schématisée en trois parties : le système d'illumination, le porte-échantillon - les lentilles objectif, et le système d'imagerie (voir figure A.3). Le système d'illumination comprend le canon à électrons, les lentilles condenseurs et le diaphragme condenseur. Le faisceau



**Figure A.3 :** Schéma d'un microscope électronique à transmission.

d'électrons passe ensuite à travers l'échantillon, et une première image est formée par la lentille objectif. Le système d'imagerie permet d'agrandir et de traiter cette première image, il est constitué de plusieurs lentilles (intermédiaires et projecteurs) et de l'écran phosphorescent. On peut visualiser sur l'écran fluorescent soit le plan focal image (espace direct) soit le plan image (diagramme de diffraction du réseau réciproque). Les matériaux que nous observons sont majoritairement amorphes et constitués d'atomes légers. Nous ne nous intéressons donc pas aux images de diffraction de type Bragg, mais à l'image dans l'espace direct. Les faisceaux utiles sont fortement diaphragmés afin d'éliminer les électrons qui ont été diffusés sous un grand angle. Le contraste de cette image est assuré par cet effet de diffusion des électrons. En effet, lorsque le faisceau traverse une zone de l'échantillon pauvre en atomes lourds, les électrons sont directement transmis et la zone apparaît claire sur l'écran. En revanche, lorsque la zone est riche en atomes lourds (sili-



**Figure A.4 :** *Négatif d'une image TEM, 4 % cloisite (C18)<sub>2</sub> - PMMA.*

cium par exemple), les électrons sont diffusés hors de l'axe du faisceau incident et la zone apparaît plus sombre à l'écran.

Cet effet de contraste d'amplitude doit nous obliger à prendre des précautions lors de l'interprétation des images de microscopie électronique à transmission. Typiquement, les images de microscopie électronique de nos systèmes montrent facilement les feuillets lorsque le faisceau traverse ces derniers dans leur grande longueur (voir figure A.4). Plus rarement, on parvient à distinguer les feuillets dont les plans sont inclinés par rapport au faisceau. Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire aux plus grandes dimensions d'un agrégat de feuillets, les atomes de ces derniers peuvent ne pas produire un contraste suffisant (*i.e.* ne diffusent pas suffisamment) pour que l'image soit exploitable, cet effet est d'autant plus marqué que les feuillets sont exfoliés : un feuillet unique sera invisible si sa normale est parallèle au faisceau incident.

#### *b) Microtome*

La microtomie est une technique de découpe des échantillons permettant d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, on peut ainsi optimiser l'effet de contraste sus-cité. L'appareil utilisé est un Leica Ultracut E équipé d'un couteau en diamant, disponible au SIARE de l'UPMC. Dans le cas du PMMA dont la température de transition vitreuse se situe 100 °C au-dessus de la température ambiante, la coupe ne pose pas de problèmes particuliers de mise en oeuvre. L'épaisseur des coupes est de 70 nm. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon mobile qui va-et-vient contre le couteau, on recueille les "copeaux" trapézoïdaux dans un réservoir rempli d'eau. Ils sont ensuite

déposés sur une grille de cuivre pour l'observation au MET.

## A.2 Caractérisation physico-chimique

### A.2.1 Analyse thermogravimétrique

#### a) Appareil et protocole expérimental

L'analyse thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Couplée ici à l'analyse thermique différentielle qui indique la différence de température entre le creuset échantillon et le creuset de référence, on obtient des informations sur la nature des transformations pendant la montée en température.

L'appareil utilisé est un ATG/SDT 9220 (TA Instruments). Il se compose d'une partie électronique, d'un four et d'une partie balance avec deux longues tiges à l'extrémité desquelles les creusets échantillon et référence sont chacun placés sur un capteur de température.

Les mesures peuvent être effectuées sous atmosphère inerte (flux d'azote) ou à l'air. Selon la nature des matériaux, la gamme de température sondée varie, mais la vitesse de chauffage reste la même (10 °C par minute). Pour les matériaux majoritairement organiques, les nanocomposites PMMA chargés, les échantillons sont chauffés de 30 °C à 400 °C. Pour les matériaux majoritairement inorganiques, argiles ou CSH, on chauffe jusqu'à à 1000 °C.

#### b) Méthode d'analyse des résultats

L'analyse thermogravimétrique a été principalement utilisée pour obtenir le rapport fraction organique / fraction inorganique dans les argiles échangées et ainsi remonter à la quantité d'agents adsorbés à la surface des argiles.

Pour ce faire, nous avons fait deux hypothèses. Tout d'abord, pour les températures supérieures à 200 °C, les échantillons ne contiennent plus d'eau. Ensuite, la perte de masse dans le cas de l'argile sodique et dans le cas de l'argile échangée est la même à un facteur près qui est fonction du rapport en argile de l'échantillon.

Au départ, à 30 °C, on a :

$$M_{totale}^{30^{\circ}C} = M_{H_2O} + M_{argile} + M_{A.C.}$$

Lors de la rampe de température, les smectites perdent de l'eau jusqu'à 200 °C, la mesure du rapport organique/inorganique se fera donc à partir de 200 °C, en prenant la masse restante à 200 °C égale à 100 %. L'échantillon à 200 °C ne contient plus que l'argile

et l'agent compatibilisant :

$$M_{totale}^{200^{\circ}C} = 100\% = M_{argile} + M_{A.C.}$$

A la fin de l'expérience, il ne reste plus que l'argile calcinée. Cependant durant la montée en température, et après la déshydratation, il apparaît que la laponite sodique perd 6,5 % de sa masse, cette variation doit être retranchée de la masse finale mesurée dans le cas des argiles échangées. On a donc

$$M_{restante}^{900^{\circ}C} = M_{argile}(1 - x)$$

et

$$M_{perdue}^{900^{\circ}C} = M_{A.C.} + xM_{argile}$$

avec  $x = 0,065$  pour la laponite ( $x = 0,071$  pour la cloisite).

Ainsi, pour calculer la quantité d'agents adsorbés sur les argiles, on aura :

$$M_{argile} = \frac{M_{restante}}{1 - x}$$

et

$$M_{A.C.} = M_{perdue} + xM_{argile}$$

Par exemple, pour la laponite échangée avec le MAETA à 100 meq/g présenté dans la partie 4.3, les données brutes sont  $M(200) = 97,53$  et  $M(900) = 83,07$ . Après calcul, la fraction organique représente 8,55 % de la masse totale comparée à 17 % sans correction. La quantité échangée est alors de 55,5 meq pour cent grammes d'argile.

### A.3 Caractérisation mécanique

#### A.3.1 Analyse dynamique mécanique

##### a) Principe

L'analyse mécanique dynamique permet d'imposer une déformation sinusoïdale à nos échantillons,  $\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$  et de mesurer la réponse en contrainte ainsi que le déphasage  $\delta$  entre la sollicitation appliquée et la réponse,  $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ , à différentes températures et fréquences. Le rapport entre la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\epsilon$  définit le module du matériau  $E$ . Les matériaux polymères ont un comportement visco-élastique sur une large gamme de température, de fréquence et de déformation. Lors de la déformation, une partie de l'énergie fournie est dissipée en chaleur tandis que l'autre est stockée. On définit alors un module de conservation ou module élastique  $E'$  qui correspond à la partie de la réponse en phase avec la sollicitation (énergie stockée) :

$$E' = \frac{\sigma'}{\epsilon} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$$

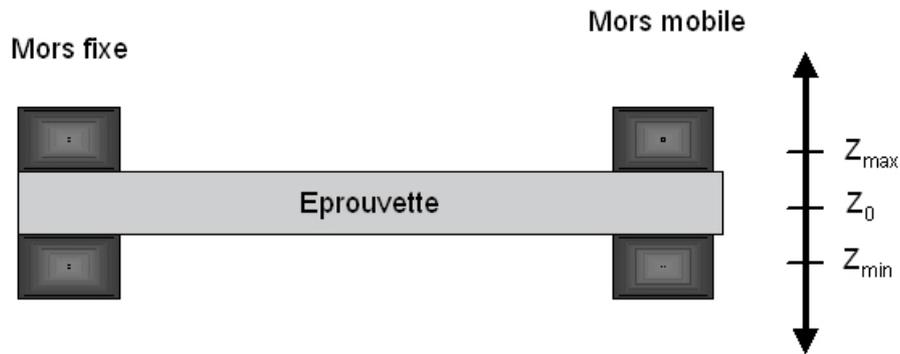


Figure A.5 : Mode flexion encastrée simple.

et un module de perte ou module visqueux qui correspond à la partie déphasée (énergie dissipée en chaleur) :

$$E'' = \frac{\sigma''}{\epsilon} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$$

où  $\delta$  est le déphasage entre la réponse et la sollicitation appliquée.

La zone de visco-élasticité linéaire se situe aux petites déformations *i.e.*  $\epsilon < 1\%$ .

#### b) Appareil et géométrie

L'appareil utilisé est un modèle DMA Q800 (TA Instruments). La géométrie choisie est la flexion encastrée simple : une extrémité est maintenue dans un mors fixe et l'autre est serrée dans un mors mobile dont la position est contrôlée par un encodeur optique avec une tolérance de 1 nm (voir figure A.5).

Ce mode de déformation est bien adapté aux modules de nos matériaux nanocomposites et à leur forme. En effet, il permet une préparation aisée des éprouvettes, parallélépipèdes d'environ 40 mm de longueur, 10 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur, obtenues avec une scie de précision à disque diamantée ISOMET 1000 (Buehler). Néanmoins, cette géométrie ne permet pas de travailler en déformation pure, des effets parasites dus à un encastrement différent des éprouvettes peuvent apparaître. Pour minimiser ces effets, les mors sont toujours serrés avec un même couple (135 N.cm) à l'aide d'une clé dynamométrique.

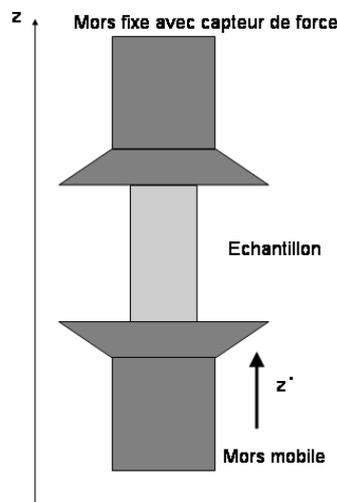
#### c) Protocole expérimental

Les éprouvettes sont recuites à 150 °C sous vide pendant 24 h pour relaxer les contraintes mécaniques induites par la découpe. Elles sont ensuite trempées jusqu'à 20 °C afin d'éviter le vieillissement et sont directement placées dans l'appareil de DMA. La procédure utilisée est la suivante :

- descente jusqu'à -100 °C ;
- équilibrage thermique pendant cinq minutes ;
- de - 100 °C à 100 °C, par incrément de 5 °C, une mesure à 1 Hz est effectuée après 5 minutes de thermalisation ;
- de 100 °C à 160 °C, par incrément de 2 °C pour une détermination plus précise de la transition vitreuse, une mesure à 1 Hz est effectuée après 5 minutes de thermalisation.

### A.3.2 Tests de compression uniaxiale

#### a) Principe



**Figure A.6 :** *Compression uniaxe.*

Un essai de compression uniaxial consiste à comprimer un solide de forme initiale connue entre deux plateaux parallèles, circulaires et coaxiaux, l'un étant fixe et l'autre animé d'un mouvement de translation à vitesse constante vers le premier (voir fig A.6). Le déplacement noté  $z$  et la vitesse de déplacement  $\dot{z}$  sont contrôlés par la machine, la force normale est enregistrée à l'aide d'un capteur situé sur le mors fixe. Connaissant les dimensions initiales de l'échantillon, on peut déduire la déformation et la contrainte nominale à chaque instant :

$$\epsilon(t) = -\frac{L(t) - L_0}{L_0}$$

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S_0}$$

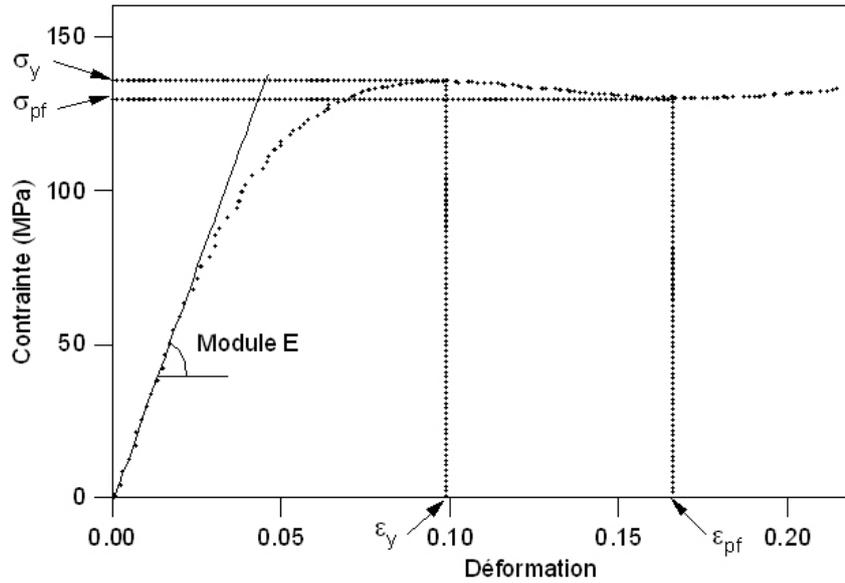


Figure A.7 : Courbe contrainte nominale-déformation nominale pour le PMMA pur.

avec  $\epsilon$  la déformation nominale,  $\sigma$  la contrainte nominale,  $L(t)$  la longueur,  $L_0$  la longueur initiale et  $S_0$  la section initiale.

La vitesse de déformation s'exprime comme :

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{\dot{z}}{L(t)}$$

Dans la mesure où nous nous intéressons aux petites déformations, cette vitesse de déformation sera considérée comme constante et égale à celle de départ. En toute rigueur, elle augmente à mesure que l'échantillon est déformé. Par exemple, la vitesse de déformation aura augmenté de 17 % pour une déformation de 15 %.

On obtient alors une courbe de type contrainte-déformation réalisée à vitesse de déformation constante (voir figure A.7). Cette courbe permet d'accéder à des informations sur certaines propriétés mécaniques de nos échantillons :

- aux faibles déformations ( $< 5\%$ ), la contrainte est directement proportionnelle à la déformation, c'est le domaine élastique où la loi de Hooke s'applique, la pente donne le module d'Young en compression  $E$ . Lorsque la déformation augmente, la contrainte s'écarte de cette loi idéale, jusqu'à atteindre un maximum, défini comme le seuil de plasticité, seuil à partir duquel la déformation est plastique et irréversible. On appellera  $\sigma_y$  et  $\epsilon_y$ , respectivement la contrainte et la déformation au seuil de plasticité. On observe alors une diminution de la contrainte, c'est le rhéo-ramollissement ou écoulement plastique, suivi d'une nouvelle augmentation, le rhéo-durcissement.

Le minimum de contrainte entre ces deux régimes est noté  $\sigma_{pf}$ . La différence entre les deux contraintes donne l'adoucissement plastique  $A = \sigma_y - \sigma_{pf}$ .

- au-delà de 20 % de déformation, l'éprouvette subit une contrainte qui n'est plus uniaxe, les informations obtenues n'ont plus de sens physique. Pour analyser de façon pertinente les tests de compression à ces déformations, il faudrait accéder aux contrainte et déformation vraies.

### *b) Appareil et protocole expérimental*

Les mesures de compression ont été effectuées sur une machine d'essai MTS 810 à commande hydraulique à vérin (jusqu'à 15 kN). Cette machine permet d'effectuer des essais de compression, de traction, de rupture, de fluage, de relaxation et de fatigue. Le déplacement du vérin est assuré par un capteur muni d'une cartouche interchangeable dont la gamme peut varier de  $\pm 10$  mm à  $\pm 100$  mm. Un deuxième capteur permet de mesurer la force normale, de  $\pm 1,5$  kN à  $\pm 15$  kN suivant la cartouche. Les données de temps, position et force sont envoyées vers un logiciel d'acquisition et de visualisation, et stockées dans un fichier. Un traitement informatique postérieur permet de transformer les données force - déplacement en contrainte - déformation connaissant les dimensions initiales des éprouvettes.

Les éprouvettes de compression sont des parallélépipèdes à base carrée de 3 x 3 mm de côté et de 6 mm de hauteur. Ce rapport de dimensions est considéré comme optimum pour limiter les effets tonneau et flambage. Idéalement, les éprouvettes de compression devraient être cylindriques, néanmoins il a été démontré que dans le cas du PMMA pur, les éprouvettes de forme parallélépipédique permettaient d'obtenir des valeurs identiques [99] tout en facilitant la mise en forme. Dans notre cas, les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie à disque diamantée ISOMET 1000 (Buehler). Après un recuit à 150 °C sous vide pendant 24 heures pour relaxer les contraintes dues à la découpe, elles sont trempées jusqu'à 20 °C pour éviter un vieillissement prématuré et placées entre les mors.

---

## Nanocomposites à base de gélatine

---

Afin de compléter l'étude menée sur les interactions entre les charges argileuses et une matrice thermoplastique, nous avons également exploré les propriétés visco-élastiques d'un matériau composé d'eau, de gélatine et d'argile. La dispersion de charges dans une matrice organique s'est révélée difficile. Malgré l'utilisation d'agents compatibilisants lors de l'échange cationique, les résultats en terme d'amélioration de propriétés mécaniques sont restés plus faibles que ceux attendus. L'idée d'utiliser un milieu hydrophile et de module plus faible est alors apparue. Si l'élaboration de nanocomposites utilisant un polymère hydrophile est classique, l'emploi de gélatine, une macromolécule composée d'acides aminés l'est beaucoup moins. Celle-ci a la propriété de former un gel thermoréversible à basse température. A noter que dans ce chapitre, l'emploi de l'abréviation  $T_{gel}$  ne fait plus référence à la transition vitreuse des polymères mais à la transition sol/gel de la gélatine.

### *B.1 État de l'art*

La gélatine est une macromolécule obtenue par dégradation du collagène. Le collagène est une protéine fibreuse contenue dans les tissus conjonctifs et interstitiels de la plupart des animaux, elle est formée de trois chaînes d'acides aminés enroulés en hélice. Tous les organes contiennent du collagène mais ce sont la peau, les tendons et les os qui en sont les plus riches.

Les utilisations de la gélatine sont extrêmement variées. Elle est par exemple beaucoup utilisée dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Elle est également utilisée dans les dispositifs médicaux, les substituts du plasma et dans les vaccins. Les gélatines

sont également des supports utilisés en photographie, mais aussi pour la fabrication des colles ou des produits cosmétiques.

Dans l'eau, la gélatine forme un gel physique thermoréversible. A mesure que la température diminue, les rubans de protéines subissent une transformation de conformation en s'arrangeant par trois pour former une structure en triple hélice. Ces portions réunissant des segments appartenant à trois macromolécules sont les "points de réticulation" du réseau gélifié. Inversement, pour le système gélifié, lorsque la température augmente au-delà d'une certaine valeur, les chaînes perdent leur structure locale en triple hélice et le mélange redevient liquide.

La température critique de gélification est définie comme la température au-dessus de laquelle aucun gel ne se forme. Pour mesurer cette température, plusieurs méthodes existent. La plus simple est de faire varier progressivement la température d'une solution de macromolécules et de juger visuellement du point de gel après un temps donné. Le principal inconvénient de cette méthode est que le temps de gélification augmente exponentiellement à mesure que l'on approche de la température critique de gélification. L'estimation du point de gel est alors de plus en plus difficile.

La seconde méthode est rhéologique, elle consiste à refroidir une solution de macromolécule tout en suivant continuellement les modules de conservation et de perte, ainsi que l'angle de phase  $\delta$ . La température de gélification est définie comme la température à laquelle l'angle de phase devient indépendant de la fréquence de sollicitation de l'échantillon. La méthode que nous utilisons est dérivée de celle-ci, la température de gélification étant prise comme la température à laquelle  $\tan \delta$  est égale à 1, c'est à dire lorsque les modules de conservation et de perte sont égaux. Son principal inconvénient est de supposer le système à l'équilibre à tout moment, alors que Djabourov *et al.* [100] ont montré qu'en-dessous de  $T_{gel}$ , la fraction de chaînes en hélices augmente encore après plusieurs centaines d'heures. En conséquence, l'estimation de  $T_{gel}$  est fonction de la vitesse de refroidissement, plus la rampe est lente, plus  $T_{gel}$  mesurée est élevée. De plus, comme le temps de gélification augmente avec la concentration, cette méthode sous-estime  $T_{gel}$  d'autant plus que la concentration sera faible.

La troisième méthode permettant de déterminer la température critique de gélification consiste à mesurer les temps de gélification pour différentes températures. L'exploitation du tracé de  $t^{-1/2}$  en fonction de la température par extrapolation donne la température critique de gélification.

Outre la concentration et le pH, l'ajout d'additifs peut modifier la force du gel ou la température de gélification. On peut citer, par exemple, le glycérol, des surfactants comme le sodium dodécylsulfate ou des polyélectrolytes comme l'acide polyacrylique ou le polystyrène sulfonate de sodium. La tendance actuelle, est de remplacer la gélatine de mammifères par de la gélatine issue du collagène des poissons, ce qui a en partie inspiré ces

études. En effet, les températures de gélification de ces dernières sont toujours inférieures à celles des premières, les empêchant souvent de remplir les mêmes fonctions/utilisations. Dans le cas d'ajout de polyélectrolytes anioniques [101] ou de silices [102], deux effets antagonistes sont prévisibles sur la gélification, même si les interactions ioniques sont fortes. D'une part, les interactions ioniques peuvent impliquer plusieurs chaînes de gélatine et chaque site d'interaction se comporte comme un point de jonction dans le réseau. D'autre part, les interactions peuvent perturber la formation des triples hélices, réduisant et retardant la gélification.

L'emploi de phyllosilicates smectites donne une autre dimension au problème de la structuration du gel lors de la diminution de la température. En effet, les smectites ont, elles aussi, la propriété de gélifier le milieu dans lequel elles sont dispersées. L'exemple extrême est la laponite dans l'eau qui forme un gel transparent lorsque la concentration dépasse 2,2 g pour 100 cm<sup>3</sup>. En revanche, ces gels ne sont pas sensibles à la température.

## B.2 Matériaux et techniques expérimentales

Les argiles utilisées ont été décrites dans le chapitre 3.1. La gélatine utilisée provient de la société Rousselot (anciennement SKW Biosystems). Elle est obtenue à partir de couenne de porc, hydrolysée en milieu acide (gélatine de type A). Ses propriétés sont données dans le tableau B.1. Son point isoionique est donné à 9. Les mesures du pH de toutes les solutions présentées ont donné un pH fixe, égal à 7. La charge globale de la gélatine en solution sera donc positive.

pH	5	à 6,67 % massique et à T = 45 °C
Viscosité	4,7 mPa.s	à 6,67 % massique et T = 60 °C
Point isoionique	≈ 9	
Perte à la dessiccation	10,7 %	

**Tableau B.1** : Propriétés de la gélatine utilisée.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un AR 1000 de TA Instruments en mode oscillatoire et en géométrie cône-plan. Le cône tronqué mesure 60 mm de diamètre avec un angle de 2°. Les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  sont enregistrés simultanément, ainsi que la déformation et la contrainte. La température est contrôlée à  $\pm 0,1$  °C par un plan Peltier.

### Protocole expérimental

Les gels d'argile et de gélatine sont préparés de la façon suivante. On dilue  $x$  grammes de gélatine dans 4 ml d'eau, à température ambiante pendant 3 heures. Parallèlement, on solubilise  $y$  grammes d'argile (laponite, sépiolite ou cloisite) dans 16 ml d'eau. On mélange les deux solutions sous agitation pendant 1 heure à 50 °C. Le rapport Gélatine / Argile / Eau est donc  $5x / 5y / 100$ . Les gammes explorées sont 2,5, 5 et 10 % massique en gélatine et 0,25 à 5 % massique en argile. Ensuite, on prélève 2 millilitres pour les placer sur le plan Peltier du rhéomètre.

La procédure de mesure est résumée dans le tableau B.2, le mélange est toujours liquide à 60 °C. Afin de rester à l'équilibre la température est diminuée lentement, avec une rampe de 0,5 °C/min. Les modules de conservation et de perte sont mesurés à 1 Hz à déformation imposée 0,5 %. La température de gélification est prise au point où le module de conservation et le module de perte sont égaux. La dernière étape est purement fonctionnelle. Elle permet, dans la majorité de cas, de retrouver après l'expérience, un échantillon liquide plus facile à retirer du plateau du rhéomètre.

### Procédure de mesure

Etapes	
1	conditionnement
	3 minutes à 60 °C
2	rampe de température
	0,5 °C/min de 60 à 20 °C, fréquence de mesure 1 Hz, déformation 0,5 %
3	post conditionnement
	30 °C

**Tableau B.2** : Procédure de mesure.

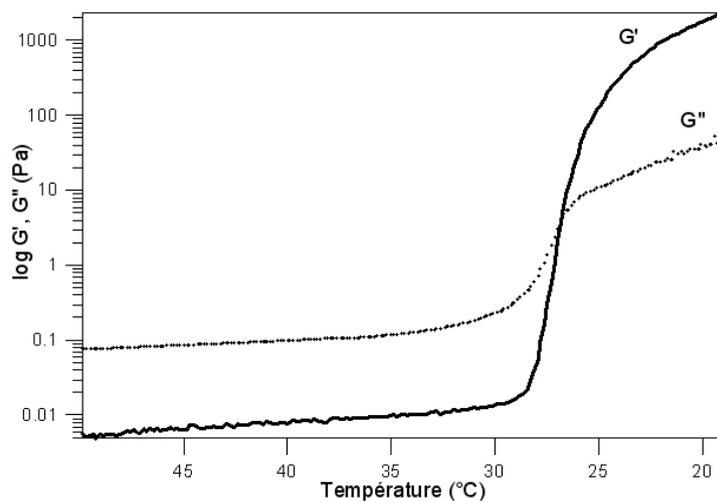
## B.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice gélatine

L'article, joint page 159, se concentre sur les résultats obtenus pour les systèmes contenant 10 % de gélatine. Les concentrations en argile étudiées sont : 0,5 , 0,75 , 1 et 3 % pour la cloisite, 1 , 1,4 , 1,7 et 2 % pour la sépiolite et 0,5 , 0,9 , 1 , 1,2 % pour la laponite.

### B.3.1 Gélatine seule

La figure B.1 présente l'évolution du module de conservation et du module de perte lors de la transition sol/gel pour un matériau composé de 10 g de gélatine dispersée dans 100 ml d'eau. A la température initiale, 50 °C, le système est à l'état liquide, son module de conservation est négligeable, à la limite de la sensibilité de la mesure. Le module de

perte, de l'ordre de 0,1 Pa, reflète l'état liquide de la solution. Lorsque la température diminue, les deux modules augmentent linéairement. A l'approche de la transition sol/gel, le module de conservation et le module de perte augmentent drastiquement. Entre 30 °C et 25 °C, le module de conservation augmente de 3 décades, tandis que le module de perte augmente de 2 décades. A basse température, vers 20 °C, le module de conservation est très supérieur au module de perte, reflétant l'état gélifié du système. Par convention, nous prendrons la température à laquelle  $G'$  devient supérieur à  $G''$  comme température de gélification,  $T_{gel}$ . Pour le système contenant 10 % (g/cm<sup>3</sup>) de gélatine,  $T_{gel}$  est égale à  $26,8 \pm 0,2$  °C. A cette température, les modules sont égaux à 4 Pa.



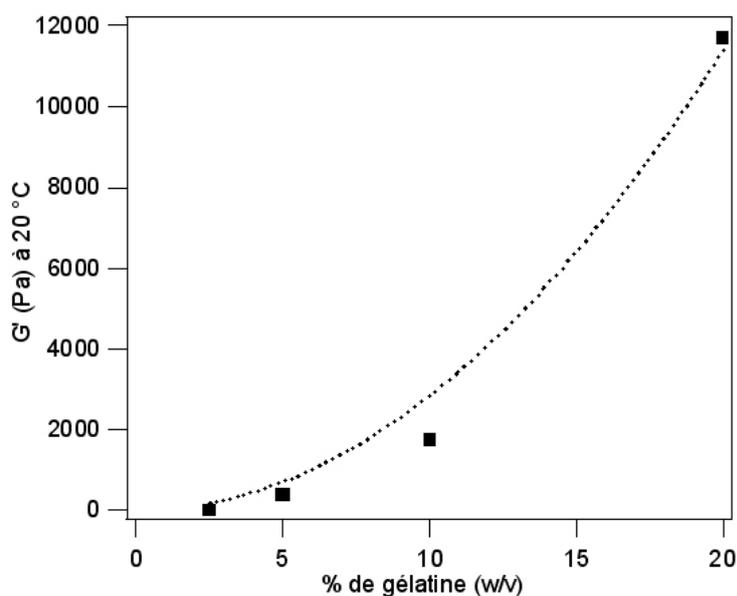
**Figure B.1 :** Evolution des modules de conservation et de perte en fonction de la température. La concentration en gélatine est de 10 % (g/cm<sup>3</sup>). La rampe décroissante de température varie de 50 °C à 20 °C.

La figure B.2 présente la variation du module de conservation, mesuré à 20 °C, pour 4 concentrations en gélatine : 2,5 , 5 , 10 et 20 %. La variation observée du module élastique est en accord avec la littérature qui propose une relation de type  $G' \sim [c]^n$  avec  $c$ , la concentration en gélatine et  $n$  compris entre 1,5 et 2,5 suivant le modèle retenu.

### B.3.2 Influence du % massique de gélatine à % de charge constant

Les figures B.3 et B.4 présente l'évolution de la température de gélification et du module à la température de gélification en fonction du pourcentage de gélatine dans l'eau pure ou dans l'eau avec 1% de sépiolite.

Quelle que soit la concentration en gélatine, l'ajout d'1 % de sépiolite ne modifie pas les propriétés du réseau formé par les chaînes de gélatine. La température de gélification



**Figure B.2** : Evolution du module de conservation  $G'$  mesuré à 20 °C en fonction de la concentration en gélatine.

reste identique, compte tenu de l'incertitude de la mesure. Le module à la température de gélification est égal à celui observé pour la gélatine seule dans l'eau.

En revanche, l'ajout de cloisite perturbe fortement la formation d'un réseau faible. Ainsi, lorsque la concentration en gélatine est égale à 2,5 %, l'ajout d'1 % de cloisite, masque totalement la température de gélification observé dans le cas de la gélatine seule. Le module de conservation  $G'$  reste supérieur au module de perte  $G''$  sur toute la gamme de température observée. A 5 % en gélatine, la température de gel est de 30 °C. En d'autres termes, lorsque le réseau formé par les chaînes de gélatine est trop faible, c'est à dire lorsque les nombres de ponts par unité de volume est faible, l'ajout de particules plaquettaires de cloisite, soit empêche la formation des triples hélices, soit masque la gélification grâce à leur module élevé. Lorsque la concentration en gélatine est suffisante, la cloisite joue alors le rôle de points de réticulation supplémentaire.

Les spectres de diffraction de rayons X, présentés sur les figures B.8 de l'article ci-après (p.159), montrent une disparition du pic de (001) des argiles cloisite et laponite, indiquant une exfoliation de l'argile dans la matrice gélatine/eau.

A priori, le seul effet de module ne peut être retenu car la sépiolite possède un module du même ordre que les deux autres argiles. En revanche, de par leur grande aire interfaciale, les smectites (laponite ou cloisite) rendent l'effet des interactions ioniques dominantes. Ces deux argiles sont globalement chargées négativement, nous pensons qu'il existe des interactions fortes entre les groupes acides de la gélatine et les sites négatifs

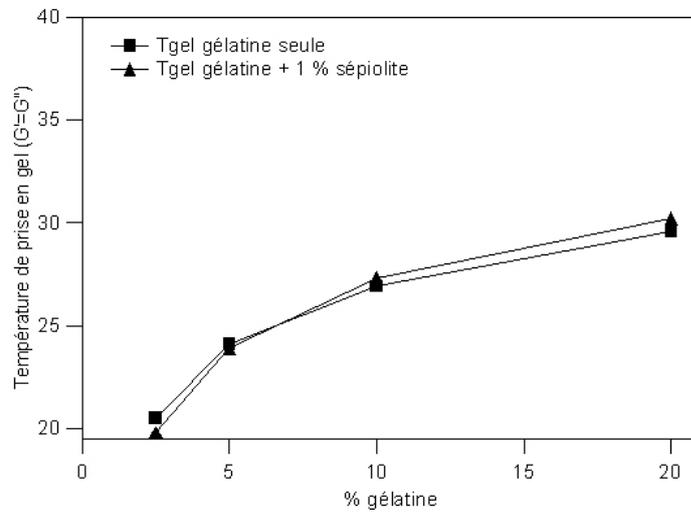


Figure B.3 : Température de gélification en fonction du pourcentage de gélatine.

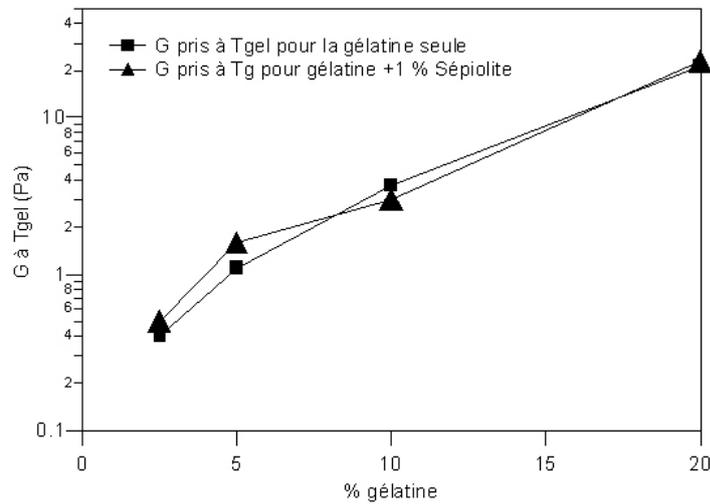


Figure B.4 : Module à la température de gélification selon le pourcentage de gélatine dans l'eau.

des argiles. L'adsorption locale de segment de chaînes de gélatine générerait le changement conformationnel habituel entre ruban et triple hélice pour les concentrations en gélatine faible, mais permettrait l'établissement de ponts supplémentaires lorsque la concentration en gélatine est suffisante, typiquement supérieur 5 %. La force du gel et la température de gélification sont alors augmentées.

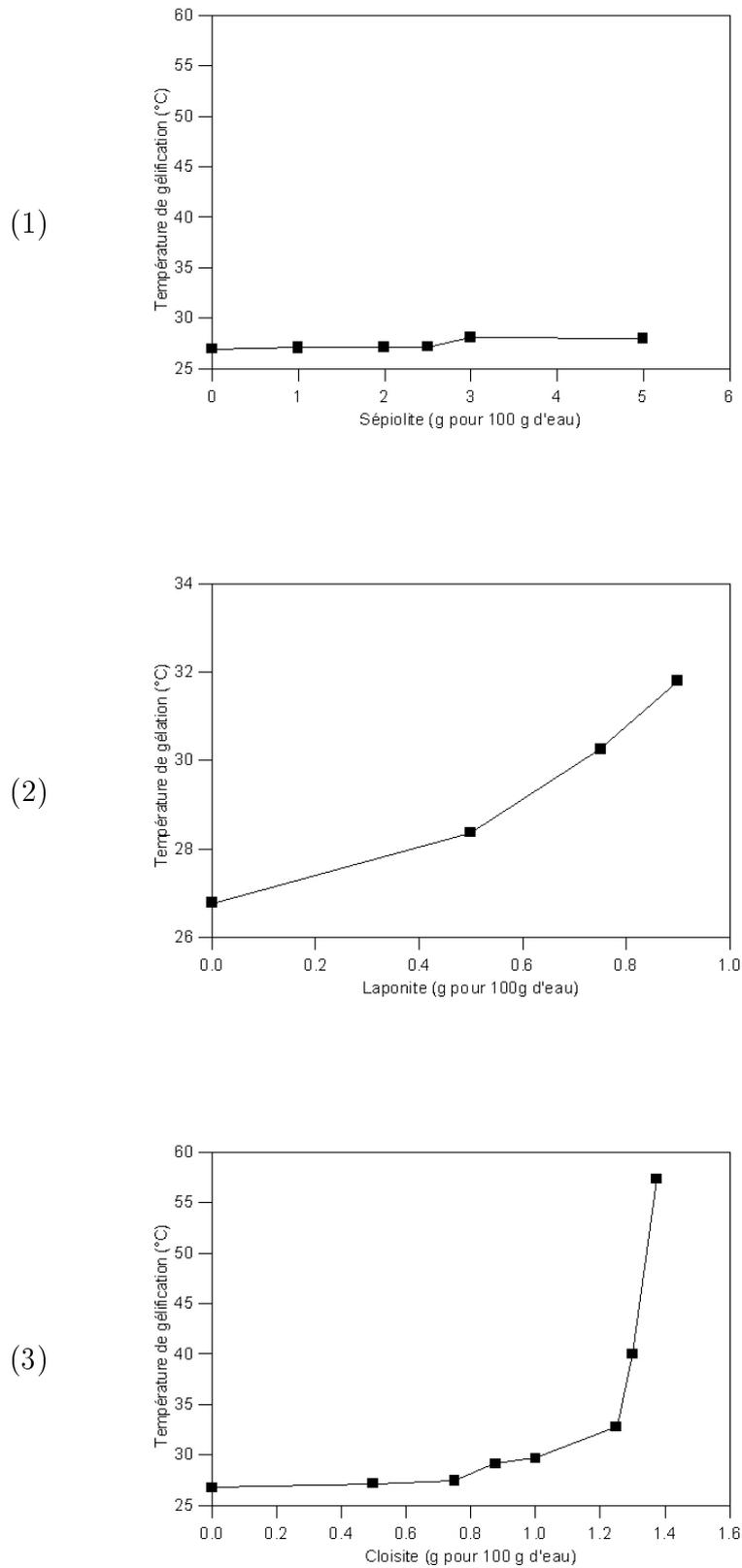
### *B.3.3 Influence du % massique de charge à % de gélatine constant*

Dans la suite, la concentration en gélatine est fixée à 10 grammes pour 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Les figures B.5 montrent l'évolution de la température de gélification de la solution en fonction du pourcentage d'argile, pour la sépiolite de 0 à 5 %, la laponite de 0 à 0,9 % et la cloisite de 0 à 1,5 %. Elles présentent en détail les résultats présentés également figure B.10 de l'article.

Dans la gamme de concentration étudiée, la sépiolite ne modifie pas la température de gélification. A contrario, l'emploi de laponite ou de cloisite augmente la température de gélification. Cette augmentation est d'autant plus grande que la concentration en argile augmente.

Par rapport à la matrice contenant 10 % de gélatine, l'ajout de 10 % charges à la matrice gélatine augmente d'environ 50 % les modules de conservation et d'environ 100 % le module de perte (figures B.6 et B.7). Dans le cas de la cloisite et de la laponite, après l'augmentation initiale, d'environ 20 % pour 1 % d'argile, les modules semblent atteindre un plateau. Dans le cas de la sépiolite, l'augmentation initiale est du même ordre. En revanche, elle est suivie par une augmentation plus importante, le module de conservation passant de 3000 Pa pour 1,4 % de sépiolite à 4000 Pa pour 2 %. Le module de perte suit la même évolution, avec un changement de pente après 1,4 %. Cette rupture de pente peut être attribuée à la percolation des objets fortement anisotropes. Dans le cas de la laponite et de la cloisite, les concentrations supérieures à, respectivement, 1,2 et 1,3 % ne sont pas accessibles, les mélanges, même à hautes températures, 60 °C, n'étant pas homogènes. Cependant, on peut supposer qu'on observerait également une rupture de pente dans l'évolution des modules en fonction du pourcentage d'argile introduit.

Si l'on suppose un modèle de réseau où l'état gélifié est formé d'un enchevêtrement de cylindres de triple hélice plutôt rigides reliés entre eux par des segments de gélatine en ruban flexibles, l'ajout de charges plaquettaires crée, dès les hautes températures, des points de réticulation supplémentaires entre plusieurs chaînes. Lors de la diminution de température, une fraction inférieure de gélatine en hélice suffit alors à former un gel, d'où une augmentation de la température de gélification. Tandis que l'augmentation des modules de conservation à basse température est attribuée au module élevé des objets ajoutés, environ 80 GPa.



**Figure B.5 :** Température de gel en fonction de la concentration en (1) sépiolite, (2) laponite et (3) cloisite. La concentration en gélatine est égale à 10 %.

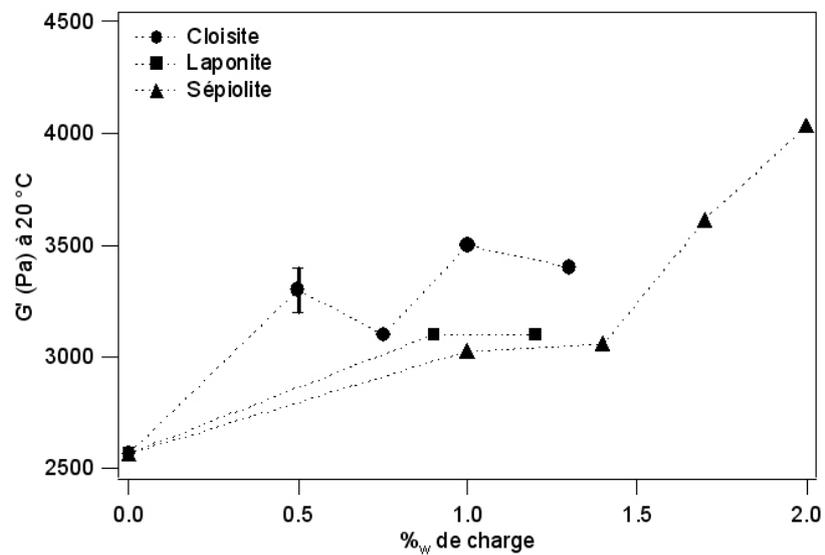


Figure B.6 : Module de conservation  $G'$ , à 20 °C, en fonction de la concentration en argile.

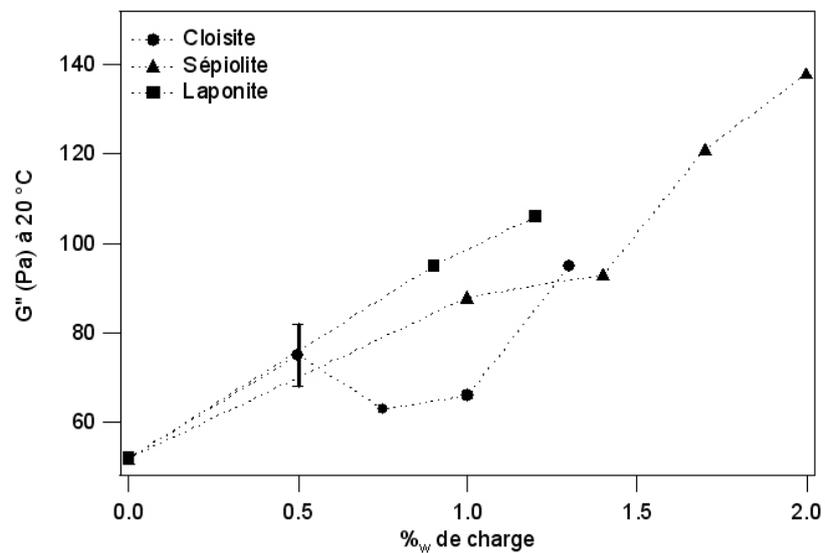


Figure B.7 : Module de perte  $G''$  mesuré à 20 °C en fonction de la concentration en argile.

# Influence of clay content and nature on the gelation temperature of hybrid clay-gelatine gels

Margarita Darder<sup>a</sup>, Patrick Amarelis<sup>b</sup>, Henri Van Damme<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049-Cantoblanco, Madrid, Spain*

<sup>b</sup>*Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*

## abstract

Hybrid clay-gelatin hydrogels were prepared by mixing dilute clay suspensions with gelatin solutions, and their gel transition temperature  $T_g$  was measured by dynamic mode rheometry. A dramatic increase of  $T_g$  was obtained with small amounts of layered minerals like montmorillonite or laponite but not with fibrous minerals like sepiolite. CryoSEM observations suggest that this is directly related to the cell structure of the gel. Layered clay particles lead to a homogeneous gel structure with an average pore size smaller than that of the pristine gelatin gel, whereas the fibrous particles lead to a strongly heterogeneous structure.

**keywords : gelatin, clays, viscoelastic properties**

## Introduction

Gelatin is a polypeptide derived from the structural protein collagen and provides transparent, elastic, and thermoreversible gels. It is widely used in food, pharmaceutical and photographic film industries because of its good properties, including biocompatibility, nontoxicity and biodegradability. Collagen is transformed in gelatin by thermal denaturation and degradation by physical and chemical treatments. The main units in the collagen structure, and also in the derived gelatin, are the  $\alpha$  chains, composed of about 1000 peptide residues with a known sequence of 18 amino acids. The inter- and intra-chain interactions established between  $\alpha$  chains when a gelatin solution is cooled below about 35 °C lead to the formation of collagen-like triple-stranded helices and to a three-dimensional network. The gelation temperature, which is the signature of such a transition from sol to gel, strongly depends on the source of collagen (Joly-Duhamel et al, 2002). Bovine and pig skin gelatins are the most commonly employed, exhibiting melting temperatures near 36 °C. However, the current trend is the replacement of mammalian gelatins by fish gelatins, in order to avoid the use of a product containing the prions

that cause Creutzfeldt-Jakob Disease (CJD) or to answer the need generated by vegetarians and certain religions. The main disadvantage exhibited by fish gelatines is their low melting temperature as compared to mammalian gelatines.

The aim of our work is to explore the possibility to shift upwards the gel formation temperature of gelatines by including clay particles in the protein network. It is already known that certain additives may hinder or enhance the interactions between the  $\alpha$  chains forming the triple-stranded helices (Gillmor et al, 1999) and several compounds have been used to reinforce gelatin matrices in order to improve their thermal and mechanical properties (Zheng et al, 2002; Li et al, 2003). Thanks to their large surface area and high aspect ratio, clay minerals are attractive materials for our purpose. They have been extensively used as reinforcing fillers in solid polymers, including thermoplasts, thermosets and elastomers. Kaolinite clays have been traditionally used for many years but, recently, a wealth of effort has been devoted to the use of another family of clays – the so-called smectite clays – for the synthesis of hybrid organic-inorganic nanocomposites with improved mechanical, thermal, electrical or barrier properties (LeBaron et al, 1999). Smectites, also called "swelling clays", are made of individual 0.96 nm-thick silicate lamellae, with a lateral extension which may reach 1  $\mu\text{m}$ . A piece of clayey sediment in its natural environment, or a grain in a clay powder bag, is in fact an entangled stack of such lamellae. Due to ionic substitution in the crystal lattice, the lamellae are negatively charged and this negative charge is compensated by exchangeable cations in the interlamellar space. In the presence of a polar solvent (liquid or vapor), solvent molecules may penetrate in the interlamellar space and coordinate to the cations and/or to the oxygen atoms of the basal planes. This leads to the short range "crystalline" swelling of the interlamellar space (a few solvent molecular diameters). In the presence of an excess of liquid solvent, a much longer range osmotic swelling may occur, provided the lamellae-cations-lamellae attractive electrostatic forces are not too strong (Van Damme, 2003). Water as solvent and strongly hydrophilic interlamellar cations with a low electric charge, such as  $\text{Li}^+$  or  $\text{Na}^+$  for instance, are forming a particularly effective combination for osmotic swelling. This may lead eventually to total delamination of the lamellae stacks. However, in most situations, the dispersion is made of residual hydrated stacks a few lamellae thick (Sposito, 1997).

In the present work we used two smectite clays differing essentially by their aspect ratio : a natural montmorillonite (an aluminium silicate), with an aspect ratio (lateral extension/thickness of the individual lamellae) close to 1000 :1, and a synthetic hectorite (a magnesium silicate), with an aspect ratio close to 25 :1. We also used a sepiolite, a clay having a crystal structure similar to that of hectorite, but with a different morphology. In sepiolite, the lateral growth of the lamellae is restricted to narrow ribbons, which are linked to each other by covalent bonds. This leads to  $\mu\text{m}$ -long porous micro-fibres with a diameter of the order of 50 nm and a length of the order of 1-2  $\mu\text{m}$  (Ruiz-Hitzky,

2001). Thus, using this set of three clays, we were able to estimate the influence of the clay particles morphology and aspect ratio on the gel formation temperature of gelatine, and on the properties and structure of the gels.

## Experimental Section

### Starting materials

Gelatin from porcine skin (P1, type A), with an isoelectric point close to 9, was obtained from Rousselot. Na<sup>+</sup>-Cloisite (brand name of a natural montmorillonite), with a cationic exchange capacity (CEC) of 80-95 mEq/100g, and Laponite RD (brand name of a synthetic hectorite), with a CEC of 50-55 mEq/100g, (Levitz et al, 2000) were purchased from Southern Clay Products and used as received. Pangel S9 (brand name of a natural sepiolite), with a CEC close to 15 mEq/100g, was received from TOLSA. De-ionized water (resistivity of 18,2 MΩ.cm) was obtained with a MilliQ system from Millipore.

### Gel Preparation

Gelatin (2.0 g) was mixed with 4.0 ml of distilled water and allowed to swell at room temperature for 3 h. Meanwhile, 16.0 ml of distilled water were added to the required quantity of silicate and this suspension was stirred for 90 min. Then, the swollen gelatin was mixed with the silicate suspension and the system was dissolved at 50 °C during 60 min. The final gelatin concentration was 10 % (w/v) in all cases. The clay concentrations were 0.5, 0.75, 1.0 and 1.3 % (w/v) for cloisite ; 1.0, 1.4, 1.7 and 2.0 % (w/v) for sepiolite ; and 0.5, 0.9, 1.1 and 1.2 % (w/v) for laponite.

### Characterization

#### *X-Ray Diffraction*

A portion (2.0 ml) of the gelatin-clay samples was allowed to dry in order to prepare films and the X-ray diffractograms were recorded in a Bruker D-8 instrument with a Cu anode and Ni filter.

#### *Rheological measurements*

Storage and loss modulus ( $G'$  and  $G''$ , respectively) measurements were carried out with an AR1000 rheometer (TA Instruments) operating in the oscillatory mode at controlled strain, with an initial oscillation stress of 0.01 Pa and a frequency of 1 Hz. A small strain amplitude (0.5%) was imposed. It was checked that this was small enough to ensure that all the measurements were conducted within the linear viscoelastic regime. A known volume (ca. 2 ml) of the gelatin-clay system at 50 °C was set in the rheometer. During the experiments, temperature was swept from 50 °C down to a final value of 20 °C, at a sweep rate of 0.5 °C/min. A cone/plate geometry with a cone diameter of 6 cm and an angle of 1° 59' was used. Temperature was controlled with a Peltier device.

### *Low Temperature Scanning Electron Microscopy (LTSEM)*

Small fragments of each sample were cut with a razor blade and fixed onto the specimen holder of a cryotransfer system with cryo-glue O.C.T. compound Gurr (BDH Laboratories Supplies, Poole) at room temperature. The fragments were immediately plunged-frozen in slush nitrogen and directly transferred into the cryochamber, pre-cooled to  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  *via* an air-lock transfer device. The frozen fragment was then fractured with a cooled blade and an etching process was applied by slowly heating the chamber to  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  over a 2 min period. This process allows to sublimate the first superficial microns of water. The etched fragment was returned to the cryo-chamber, sputter-coated with gold for 2 min 15 s at 10 mA, and then moved to the SEM-chamber pre-cooled to  $-150$  to  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  where it was observed at an acceleration voltage of 10-15 kV. The instrument used was a CT 1500 Cryotrans system (Oxford Instruments) mounted on a ZEISS DSM-960 microscope.

## Results

The X-ray diffraction patterns of the air-dried gelatin-clay film samples are shown in Fig. B.8. The diffraction peaks at 1.24 nm obtained for pure cloisite and 1.23 nm for pure laponite, related in both cases to the 00l reflections, disappear completely in the corresponding nanocomposite diffraction patterns (Fig. B.8b and B.8f), showing that extensive perturbation of the stacking order has occurred in the nanocomposites. In the case of the sepiolite-gelatin sample, the diffraction peak at 1.18 nm, assigned to reflections from the 110 planes in the sepiolite fibres structure, is still observed in the nanocomposite diffraction pattern (Fig. B.8d), showing that the covalently bonded building blocks of the sepiolite fibres have not been disrupted in the gel. However, the peak intensity is lower than that recorded in the pristine sepiolite curve due to the low content of clay in the composite.

The temperature dependence of the storage and loss modulus of the hybrid gels is illustrated in Fig. B.9. As expected, a marked increase of both  $G'$  and  $G''$  was observed as the samples were cooled from  $50$  to  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , with, at some point, a crossover from a high temperature regime where  $G'' > G'$  to a low temperature regime where  $G' > G''$ . This crossover point is the gel transition temperature,  $T_{\text{gel}}$ . As illustrated in Fig. B.9, upon addition of the silicate particles,  $T_{\text{g}}$  was systematically shifted to higher values. The increase of  $T_{\text{g}}$  with clay content is tabulated in Table B.3 and illustrated in Fig. B.10. By far the largest increases (ca.  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) were observed for the addition of the disk-like silicates (cloisite and laponite), whereas the fibrous sepiolite produced only a very moderate increase of ca.  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  for a 2% (w/v) clay concentration.

Another meaningful property is the absolute value of  $G'$  at room temperature, which is a measure of the gel strength. Surprisingly, in spite of the shift of gel formation temperature, the value of  $G'$  at  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  is quasi-independent of clay content (Fig. B.9).

As illustrated by the SEM micrographs of Fig.B.11, the introduction of clays in the gelatine gel network induces quite severe structural changes. Generally speaking, the sample preparation method that we used leads to a cellular structure with a cell size is in the  $\mu\text{m}$  range, quite different from the fibrillar morphology obtained by other preparation methods (Djabourov, 1986 ; Favard et al., 1989). The cell sizes that we observe are significantly larger than the mesh sizes observed in the fibrillar networks : about  $0.5 \mu\text{m}$  in a 0.5% gel (Djabourov, 1986) and down to about 150 nm in a 2% gel (Favard et al., 1989). In spite of this, it seems reasonable to assume that the structure revealed by the micrograph is linked in one way or another to the entangled network of gelatine chains and that the micrographs may be used at least in a qualitative comparative way.

Visual inspection of the micrographs shows that the introduction of clay colloids leads systematically to a decrease of the average cell size. However, in addition to this, more subtle changes are affecting the connectivity of the cell edges and the integrity of the cell walls. For instance, with sepiolite (Fig. B.14), the cell walls and edges are severely damaged and the overall structure becomes very heterogeneous. As a first attempt to quantify the structural changes, the average cell size was determined by drawing random straight lines through the low magnification micrographs of Fig. B.11-B.14 and the number of intersections with the cell edges was counted, as illustrated in Fig.B.15. If  $N$  is the average number of intersections, then the cell size is scaling as  $N^{-1}$ . The results are plotted *vs* gel transition temperatures in Fig.B.15. In spite of the large error bars, the trend is clear : the increase of the gel transition temperature is correlated to the decrease of the average cell size of the deep-frozen gelatine network.

## Discussion

Our X-ray diffraction results suggest that complete delamination of the smectite aggregates has occurred in the weakly basic gelatine gel. This is in agreement with previous studies on concentrated (30% clay, w/w) gelatine-montmorillonite nanocomposites, in which complete delamination of the clay in basic conditions was reported, whereas under acidic or neutral conditions an increase of the interlayer space up to 4.42 nm was measured and assigned to the intercalation of gelatine into the sheets of montmorillonite (Zheng et al., 2002).

The most interesting result of our study appears to be the total de-correlation between the influence of the smectite clays on the gelation temperature,  $T_g$ , and their influence on the mechanical properties of the gel at low temperature. Gelation is basically a percolation phenomenon. On the other hand, the strength of polymer gels is usually directly correlated to the number of crosslinks in the network. This number is itself inversely correlated to the mesh size of the network. In the present case, a cellular structure was observed in the gels at low temperature and the cell size was indeed found to decrease with the introduction

of the delaminated clay lamellae in the system. However, surprisingly, this did not lead to an improvement of the mechanical properties in the gel state but merely to a shift of  $T_g$ . A possible explanation is that the increase of the connectivity of the gel cellular structure occurs concomitantly with a decrease of the mechanical quality of the cellular network elements, due to the delaminated clay lamellae.

### **Conclusion**

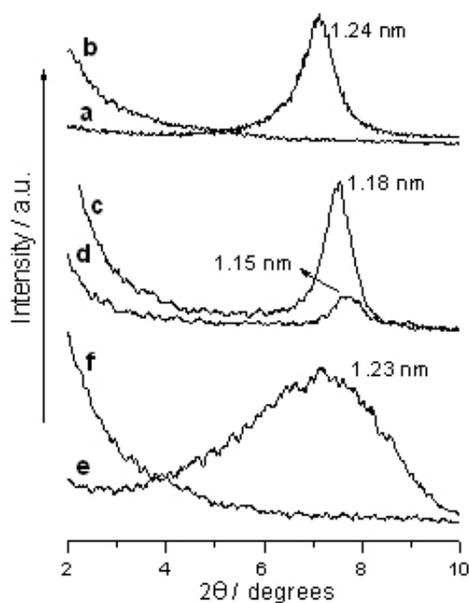
The addition of small amounts of smectite clays may significantly shift the gelation temperature of gelatine solutions to higher temperatures. The upwards shift of the gelation temperature is correlated to the decrease of the cell size in the cellular structure obtained by deep-freezing the gel. Remarkably, this happens without any reinforcement of the gel dynamic shear modulus at room temperature, which suggests that the increase in overall connectivity accompanying the decrease of cell size is compensated by a decrease of cell wall stiffness or by defects.

### **Acknowledgments**

M. D. acknowledges support by a fellowship from the Comunidad Autónoma de Madrid. We also thank F. Pinto for technical assistance in LTSEM studies.

### **References**

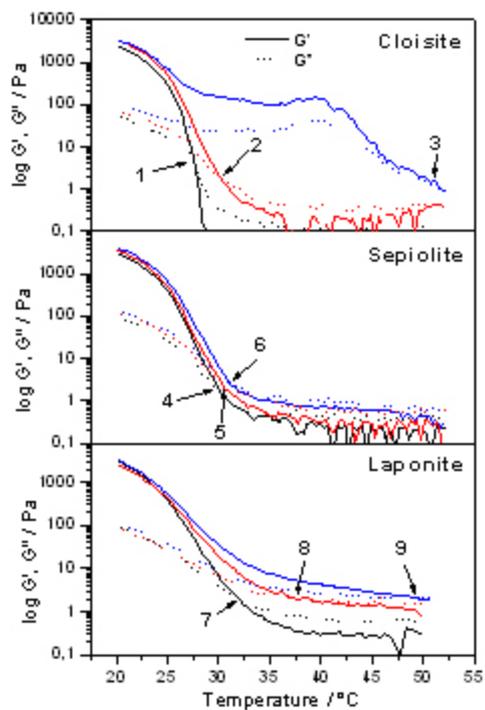
- C. Joly-Duhamel, D. Hellio and M. Djabourov, *Langmuir*, 2002, 18, 7208-7217.
- J. R. Gillmor, R. W. Connelly, R. H. Colby and J. S. Tan, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 1999, 37, 2287-2295.
- J. P. Zheng, P. Li, Y. L. Ma and K. D. Yao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 1189-1194.
- P. Li, J. P. Zheng, Y. L. Ma and K. D. Yao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88, 322-326.
- P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 11-29.
- L. Bokobza, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, 2095-2104.
- L. Bokobza, A. Burr, G. Garnaud, M. Y. Perrin and S. Pagnotta, *Polym. Int.*, 2004, 53, 1060-1065.
- P. Levitz, E. Lecolier, A. Mourchid, A. Delville and S. Lyonnard, *Europhys. Lett.*, 2000, 49, 672-677.
- E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 86-91.



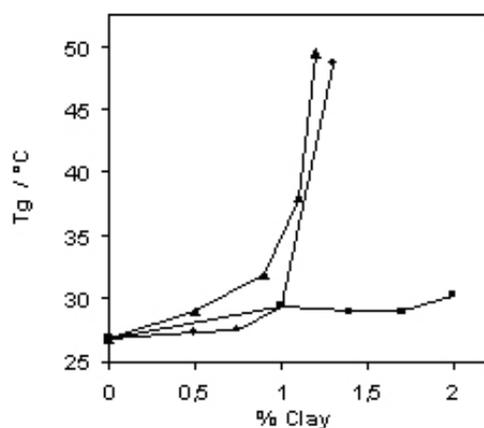
**Figure B.8** : X-ray diffraction patterns of the pristine clays and the gelatin-clay nanocomposites : (a) cloisite, (b) 10% gelatin-1.3% cloisite, (c) sepiolite, (d) 10% gelatin-1.0% sepiolite, (e) laponite, and (f) 10% gelatin-1.2% laponite.

Gelatin	Tg / °C	% Cloisite	Tg / °C	% Sepiolite	Tg / °C	% Laponite	Tg / °C
10%	26.88	0.5	27.32	1.0	29.37	0.5	28.97
		0.75	27.49	1.4	28.99	0.9	30.71
		1.0	29.38	1.7	28.90	1.1	37.96
		1.3	48.69	2.0	30.25	1.2	49.53

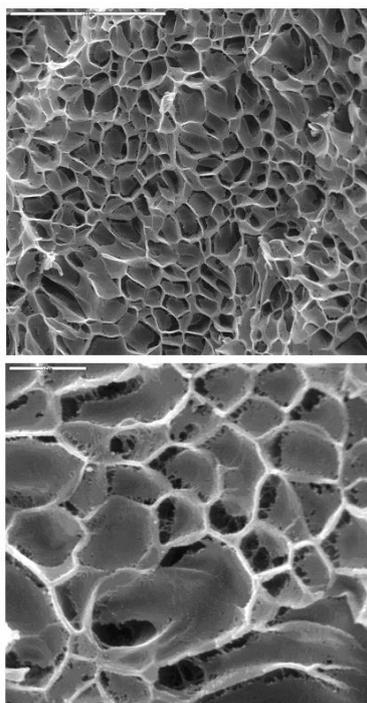
**Tableau B.3** : Gel transition temperatures of gelatins-clay hybrid systems



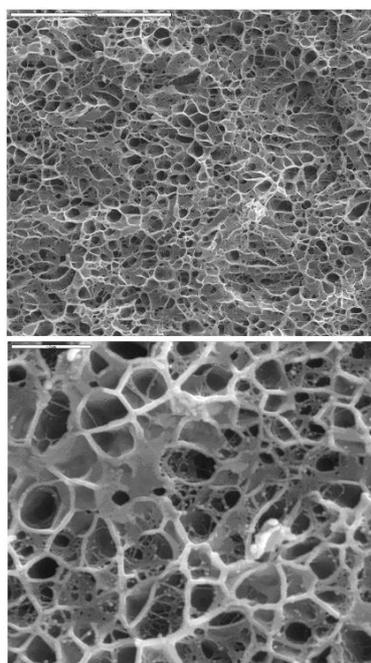
**Figure B.9 :** Dependence of the dynamic moduli ( $G'$  and  $G''$ ) on temperature during the gel formation of a 10 % gelatin matrix reinforced with : (1) without filler, (2) cloisite 1 %, (3) cloisite 1.3 %, (4) sepiolite 1.4 %, (5) sepiolite 1.7 %, (6) sepiolite 2.0 %, (7) laponite 0.9 %, (8) laponite 1.1 %, (9) laponite 1.2 %.



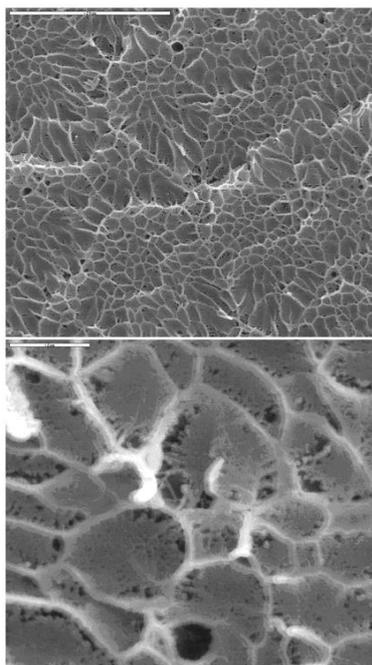
**Figure B.10 :** Gel formation temperature determined in mixed gels containing 10 % (w/v) gelatin and increasing amounts of (●) cloisite, (■) sepiolite and (▲) laponite.



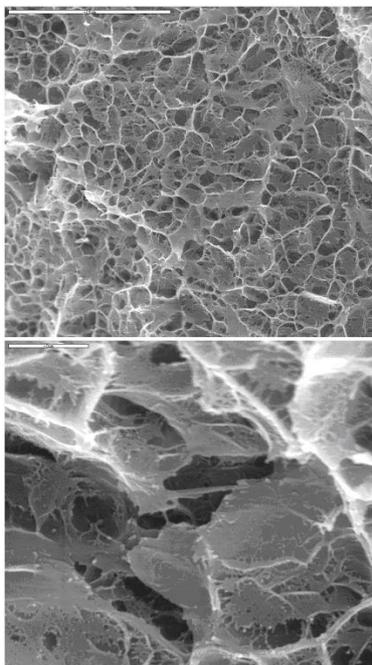
**Figure B.11** : *LTSEM micrograph of a 10% w/w gelatin gel in water.*



**Figure B.12** : *LTSEM micrograph of a 10% w/w gelatin and 1.4% w/w cloisite gel in water.*



**Figure B.13** : *LTSEM micrograph of a 10% w/w gelatin and 0.9% w/w laponite gel in water.*



**Figure B.14** : *LTSEM micrograph of a 10% w/w and 3% w/w sepiolite gelatin gel in water.*

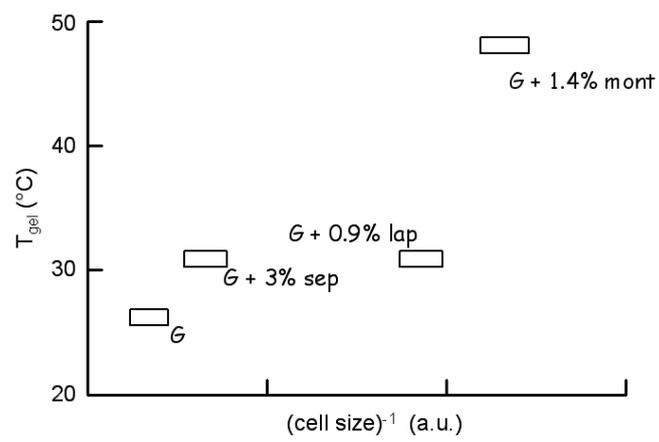
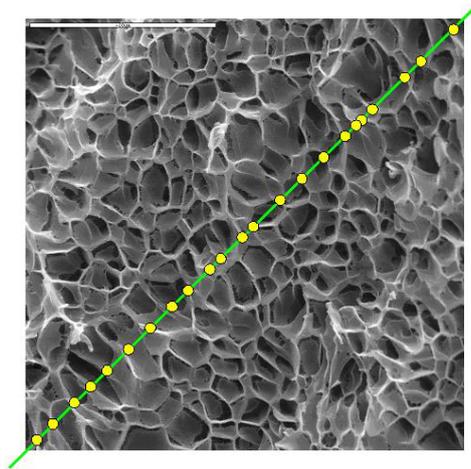


Figure B.15 : Gel transition temperatures vs cell size.



---

## Bibliographie

---

- [1] Kelly A. *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. New York, 1994.
- [2] Callister W.D. *Materials Science and engineering an introduction*, chapter 16. Wiley, 2003.
- [3] Sanchez C. Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18 : 1007–1047, 1994.
- [4] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M. One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 31(7) : 1755–1758, 1993.
- [5] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Research*, 8(5) : 1185–1189, 1993.
- [6] Kornmann X. *Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites*. Thèse de Doctorat, Lulea University of Technology, 2001.
- [7] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites : Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.*, 28 : 1–63, 2000.
- [8] Biswas M., Ray S.S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, 155 : 167–221, 2001.
- [9] Ogata N., Kawakage S., Ogihara T. Poly(Vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 : 573–581, 1997.
- [10] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 31 : 2493–2498, 1993.

- [11] Huang X., Brittain W.J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules*, 34 : 3255–3260, 2001.
- [12] Lee D.C., Jang L.W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 : 1117–1122, 1993.
- [13] Lee S.S., MA Y.T., Rhee H.W., Kim J. Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites. *Polymer*, 46(7) : 2201–2210, 2005.
- [14] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Research*, 8(5) : 1179–1184, 1993.
- [15] Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng.*, C3 : 109–115, 1995.
- [16] Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y.H., Kotaka T., Tatayama H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via *In Situ* intercalative polymerization. *Polymer*, 41 : 3887–3890, 2000.
- [17] Xie T., Yang G., Fang X., Ou Y. Synthesis and characterization of Poly(Methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites by *in situ* bulk polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 : 2256–2260, 2003.
- [18] Zhang W., Liang Y., Luo W., Fang Y. Effects of clay-modifying agents on the morphology and properties of poly(methyl methacrylate)/Clay nanocomposites synthesized via  $\gamma$ -ray irradiation polymerization. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 41 : 3218–3226, 2003.
- [19] Fu X., Qutubuddin S. Polymer-clay nanocomposites : Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42 : 807–813, 2001.
- [20] Su S., Wilkie C.A. Exfoliated Poly(Methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 41 : 1124–1135, 2003.
- [21] Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 7(11) : 2144–2150, 1995.
- [22] Lan T., Pinnavaia T.J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6(12) : 2216–2219, 1994.
- [23] Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. Epoxy self-polymerization in smectite clays. *J. Phys. Chem. Solid*, 57(6-8) : 1005–1010, 1996.

- 
- [24] Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. Synthesis and properties of 2-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, 5(12) : 1694–1696, 1993.
- [25] Vaia R.A., Giannelis E.P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified silicates. *Macromolecules*, 30(25) : 7990–7999, 1997.
- [26] Vaia R.A., Giannelis E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : Model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25) : 8000–8009, 1997.
- [27] Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scalon L.G., Giannelis E.P. New polymer electrolyte nanocomposites : melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv. Mater.*, 7 : 154–160, 1995.
- [28] Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A. Fire retardant Halogen-Antimony-Clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, 14 : 189–193, 2002.
- [29] Chen W., Xu Q., Yuan R.Z. The influence of polymer state on the electrical properties of polymer/layered-silicate nanocomposites. *Compos. Sci. Tech.*, 61 : 935–939, 2001.
- [30] Carrado K.A., Xu L.Q. *In situ* synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels. *Chem. Mater.*, 10(5) : 1440–1445, 1998.
- [31] Wang Z., Pinnavaia T.J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem. Mater.*, 10(12) : 3769–3771, 1998.
- [32] LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites : An overview. *Appl. Clay. Sci.*, 15 : 11–29, 1999.
- [33] Yano K., Usuki A., Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 35(11) : 2289–2294, 1997.
- [34] Lim S.K., Kim J.W., Chin I., Kwon Y.K., Choi H.J. Preparation and interaction characteristics of organically modified montmorillonite nanocomposite with miscible polymer blend of poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). *Chem. Mater.*, 14(5) : 1989–1994, 2002.
- [35] Moussaif N., Groeninckx G. Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends : melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour. *Polymer*, 44(26) : 7899–7906, 2003.
- [36] Kim K.H., Jo W.H., Jho J.Y., Lee M.S., Lim G.T. Preparation of SAN/silicate nanocomposites using PMMA as a compatibilizer. *Fibers and polymers*, 4(3) : 97–101, 2003.

- [37] Ray S.S., Bousmina M. Compatibilization efficiency of organoclay in an immiscible polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend. *Macro. Rapid Comm.*, 26(6) : 450–455, 2005.
- [38] Choi Y.S., Ham H.T., Chung I.J. Polymer/silicate nanocomposites synthesized with potassium persulfate at room temperature : polymerization mechanism, characterization, and mechanical properties of the nanocomposites. *Polymer*, 44(26) : 8147–8154, 2003.
- [39] Essawy H., Badran A., Youssef A., Abd El-Hakim A.E. Synthesis of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite nanocomposites via *in situ* intercalative suspension and emulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 53(1) : 9–17, 2004.
- [40] Yeh J.M., Liou S.J., Lin C.Y., Cheng C.Y., Chang Y.W. Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent. *Chem. Mater.*, 14(1) : 154–161, 2002.
- [41] Wang D.Y., Zhu J., Yao Q., Wilkie C.A. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 14(9) : 3837–3843, 2002.
- [42] Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., Ciardelli F. Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. *Polymer*, 35(15) : 3296–3304, 1994.
- [43] Liu G.D., Zhang L.C., Qu X.W., Wang B.T., Zhang Y. Tentative study on kinetics of bulk polymerization of methyl methacrylate in presence of montmorillonite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(13) : 3690–3695, 2003.
- [44] Choi Y.S., Choi M.H., Wang K.H., Kim S.O., Kim Y.K., Chung I.J. Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization. *Macromolecules*, 34(26) : 8978–8985, 2001.
- [45] Xu Y.J., Brittain W.J., Xue C.C., Eby R.K. Effect of clay type on morphology and thermal stability of pmma-clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method. *Polymer*, 45(11) : 3735–3746, 2004.
- [46] Choi Y.S., Ham H.T., Chung I.J. Effect of monomers on the basal spacing of sodium montmorillonite and the structures of polymer-clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 16(13) : 2522–2529, 2004.
- [47] Yeh J.M., Liou S.J., Lai M.C., Chang Y.W., Huang C.Y., Chen C.P., Jaw J.H., Tsai T.Y., Yu Y.H. Comparative studies of the properties of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite materials prepared by *in situ* emulsion polymerization and solution dispersion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 94(5) : 1936–1946, 2004.

- [48] Zeng C.C., Lee L.J. Poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. *Macromolecules*, 34(12) : 4098–4103, 2001.
- [49] Meneghetti P., Qutubuffin S. Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant. *Langmuir*, 20 : 3424–3430, 2004.
- [50] Fan X.W., Xia C.J., Advincula R.C. On the formation of narrowly polydispersed PMMA by surface initiated polymerization (SIP) from AIBN-coated/intercalated clay nanoparticle platelets. *Langmuir*, 21(6) : 2537–2544, 2005.
- [51] Jash P., Wilkie C.A. Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 88(3) : 401–406, 2005.
- [52] Liu G.D., Zhang L.C., Qu X.W., Wang B.T., Zhang Y. Tentative study on kinetics of bulk polymerization of methyl methacrylate in presence of montmorillonite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(13) : 3690–3695, 2003.
- [53] Zhang W.A., Shen X.F., Li Y., Fang Y. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/OMMT nanocomposites by  $\gamma$ -ray irradiation polymerization. *Radiation Phys. Chem.*, 67(5) : 651–656, 2003.
- [54] Wang H.M., Mei M.H., Jiang J.C., Li Q.S., Zhang X.H., Wu S.K. A study on the preparation of polymer/montmorillonite nano-composite materials by photopolymerization. *Polym. Int.*, 51(1) : 7–11, 2002.
- [55] Zhao H., Argoti S.D., Farrell B.P., Shipp D.A. Polymer-silicate nanocomposites produced by *in situ* atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 42 : 916–924, 2004.
- [56] Kumar S., Jog J.P., Natarajan U. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation : The effect of organoclay on the structure and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(5) : 1186–1194, 2003.
- [57] Shen Z., Simon G.P., Cheng Y.B. Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and organically modified layered silicates by melt intercalation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 : 2101–2115, 2004.
- [58] Kim Y., White J.L. Formation of polymer nanocomposites with various organoclays. *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(5) : 1888–1896, 2005.
- [59] Porter T.L., Pace D., Whitehorse R., Eastman M.P., Bain E. Formation of poly(methylmethacrylate) layers on the surface and intergallery regions of  $\text{Cu}^{2+}$ -

- , Fe<sup>3+</sup>-, and VO<sup>2+</sup>-exchanged hectorite thin films. *Mater. Chem. Phys.*, 76(1) : 92–98, 2002.
- [60] Zhu J., Start P., Mauritz K.A., Wilkie C.A. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 77 : 253–258, 2002.
- [61] Qu X.W., Guan T.J., Liu G.D., She Q.Y., Zhang L.C. Preparation, structural characterization, and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites by bulk polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97(1) : 348–357, 2005.
- [62] Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem. B*, 103(38) : 8087–8092, 1999.
- [63] Schmidt D., Shah D., Giannelis E.P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 : 205–212, 2002.
- [64] Anastasiadis S.H., Karatasos K., Vlachos G., Manias E., Giannelis E.P. Nanoscopic-confinement effects on local dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 84(5) : 915–918, 2000.
- [65] Caillère S., Hénin S., Rautureau M. *Minéralogie Des Argiles 2. Classification et Nomenclature*. Masson, 1982.
- [66] Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv. Polym. Sci.*, 138 : 107–147, 1999.
- [67] Lecolier E. *Suspensions Aqueuses de Particules Colloïdales Anisotropes et Chargées : Structure et Dynamique*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 1998.
- [68] Levitz P., Lecolier E., Mourchid A., Delville A., Lyonnard S. Liquid-solid transition of laponite suspensions at very low ionic strength : Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhys. Lett.*, 49 : 672–677, 2000.
- [69] Ramsay J.D.F. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, 109(2) : 441–447, 1986.
- [70] Gherardi B. *Organisation Multiéchelle et Stabilité Colloïdale de Suspensions D'argiles Organophiles En Milieu Organique*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 1998.
- [71] Avery R.G., Ramsay J.D.F. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, 109(2) : 448–454, 1986.
- [72] Morvan M., Espinat D., Lambard J., Zemb T. Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. *Colloids and surfaces A*, 82 : 193–203, 1994.

- [73] Brahim B., Labbe P., Reverdy G. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite clay suspensions and laponite clay modified electrodes. *Langmuir*, 8 : 1908–1918, 1992.
- [74] Qi Y., AlMukhtar M., Alcover J.F. Coupling analysis of macroscopic and microscopic behaviour in highly consolidated Na-laponite clays. *Appl. Clay. Sci.*, 11 : 185–197, 1996.
- [75] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.-F. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Adv. Polym. Sci.*, 25 : 207–219, 2004.
- [76] Minet J. *Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium Hybrides*. Thèse de Doctorat, Université de Paris 11, 2003.
- [77] Cong X., Kirkpatrick R.J.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv. Cem. Based Mater.*, 3(3-4) : 144–156, 1996.
- [78] Fonseca M.G., Silva C.R., Airoidi C. Aminated phyllosilicates synthesized via a sol-gel process. *Langmuir*, 15 : 5048–5055, 1999.
- [79] Davey T. W., Ducker W. A., Hayman A. R., Simpson J. Krafft temperature depression in quaternary ammonium bromide surfactants. *Langmuir*, 14 : 3210–3213, 1998.
- [80] Jaeger D.A., Li G., Subotkowski W., Carron K.T. Fibers and others aggregates of  $\omega$ -substituted surfactants. *Langmuir*, 13 : 5563–5569, 1997.
- [81] Laughlin R.G., Munyon R.L., Fu Y.C., Fehl A.J. Physical science of dioctadecyl-dimethylammonium chloride-water system. 1. equilibrium phase behavior. *J. Phys. Chem.*, 94 : 2546–2552, 1990.
- [82] Michaels A.S., Bolger J.C. Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. *I E C Fundamentals*, 1 : 24–33, 1962.
- [83] Moraru V.N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Appl. Clay. Sci.*, 19 : 11–26, 2001.
- [84] Zhong Y., Wang S.Q. Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay. *J. Rheol.*, 47(2) : 483–495.
- [85] Burgentzle D., Duchet J., Gerard J.F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings i. dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.*, 278 : 26–39, 2004.
- [86] Denny L.R., Boyer R.F., Elias H. Dependence of  $T_g$  and  $T_u$  on tacticity of pmma by differential scanning calorimetry. *J. Macromol. Sci. Phys.*, B25(3) : 227–265, 1986.

- [87] Ruhe J., Ballauff M., Biesalski M., Dziezok P., Grohn F., Johannsmann D., Houbenov N., Hugenberg N., Konradi R., Minko S., Motornov M., Netz R.R., Schmidt M., Seidel C., Stamm M., Stephan T., Usov D., Zhang H.N. Polyelectrolyte brushes. *Adv. Polym. Sci.*, 165 : 79–150, 2004.
- [88] Borner H.G., Beers K., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moller M. Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 34(13) : 4375–4383.
- [89] Léger L., Raphaël E., Hervet H. Surface-anchored polymer chains : their role in adhesion and friction. *Adv. Polym. Sci.*, 138 : 185–225, 1999.
- [90] Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discuss.*, 98 : 219–230, 1994.
- [91] Fryer D.S., Nealey P.F., de Pablo J.J. Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness. *Macromolecules*, 33 : 6439–6447, 2000.
- [92] Vaia R.A., Giannelis E.P. Polymer nanocomposites : Status and opportunities. *MRS Bulletin*, 26(5) : 394–401, 2001.
- [93] Zax D.B., Yang D.-K., Santos R.A., Hegemann H. Dynamical heterogeneity in naconfined poly(styrene) chains. *J. Chem. Phys.*, 112(6) : 2945–2951, 2000.
- [94] Long D., Lequeux F. Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids, in the bulk and in thin films. *Eur. Phys. J. E*, 4 : 371–387, 2001.
- [95] Van Damme H., Levitz P., Fripiat J.J., Alcover J.F., Gatineau L., Bergaya F. Clay minerals : a molecular approach to their (fractal) microstructure. In Boccara N., Daoud M., editors, *Physics of Finely Divided Matter*, pages 24–30, 1985.
- [96] Bish D.L., Post J.E. *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington DC, 1989.
- [97] Vaia R.A., Liu W. X-ray powder diffraction of Polymer/Layered silicate nanocomposites : Model and practice. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 40 : 1590–1600, 2002.
- [98] Connolly J.R. Diffraction basics. <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/>, 2003.
- [99] Tordjeman Ph. *Analyse Moléculaire de la Fragilisation de Copolymères Statistiques à Base de Polyméthacrylate de Méthyle*. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 1992.
- [100] Djabourov M., Leblond J., Papon P. Gelation of aqueous gelatin solutions .1. structural investigation. *J Phys. France*, 49(2) : 319–332, 1988.

- 
- [101] Gilmorr J.R., Connelly R.W., Colby R.H., Tan J.S. Effect of sodium poly(styrene sulfonate) on thermoreversible gelation of gelatin. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 37 : 2287–2295, 1999.
- [102] Coradin T., Bah S., Livage J. Gelatine/silicate interactions : from nanoparticles to composite gels. *Colloids Surf. B*, 35 : 53–58, 2004.