



HAL
open science

Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP : influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz

Kévin Dal Pont

► To cite this version:

Kévin Dal Pont. Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP : influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10100 . tel-00845462

HAL Id: tel-00845462

<https://theses.hal.science/tel-00845462>

Submitted on 17 Jul 2013

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.

N° d'ordre : 100-2011

Année 2011

THESE

Présentée

Devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Pour l'obtention

**Du DIPLOME DE DOCTORAT
De l'ECOLE DOCTORALE MATERIAUX DE LYON**

Spécialité « MATERIAUX POLYMERES ET COMPOSITES »

(Arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue le

6 Juin 2011

Par

Kevin DAL PONT
Ingénieur ISTIL

**Nanocomposites à matrice élastomère à base de
charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP : Influence
de la modification des charges sur les propriétés
mécaniques et barrière aux gaz**

Directeur de thèse : Pr. Eliane ESPUCHE
Co-directeur : Pr. Jean-François GERARD

JURY:

M.	P. CASSAGNAU	Examineur
M ^{me}	E. ESPUCHE	Directeur
M.	F. GABORIAUD	Examineur
M.	J.F. GERARD	Co-Directeur
M.	L. GUY	Examineur
M.	D. LANGEVIN	Rapporteur
M.	H. VAN DAMME	Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

M. A. Bonmartin

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. le Professeur J-F. Mornex

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

A ma famille...

... à mes amis...

... à la tienne !!!

*"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne
sait pourquoi !"*

Albert Einstein

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux (LMPB) de l'Université Claude Bernard Lyon 1, dans le cadre du projet AXELERA DURAMAT et fût l'objet de nombreux enrichissements scientifiques et personnels. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à cet épanouissement.

Pour commencer, je voudrais remercier tout particulièrement Eliane Espuche, directrice de cette thèse, pour le soutien et la confiance qu'elle m'a donnée au cours de ces trois années. Nombreux sont les enseignements, scientifiques et méthodiques, qu'elle m'a transmis et pour cela je lui en suis très reconnaissant. Enfin, je tiens à souligner sa disponibilité et sa sympathie au quotidien.

Je souhaite également remercier Jean-François Gérard, co-directeur de cette thèse, pour ses remarques et conseils avisés.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Dominique Langevin et Henry Van Damme d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens aussi à remercier Fabien Gaboriaud et Laurent Guy d'avoir été examinateurs, ainsi que Philippe Cassagnau qui m'a fait l'honneur d'être président de jury.

Merci à tous les partenaires industriels qui se sont investis dans ce projet à savoir : Bernard Cantaloube, Fabien Gaboriaud et Floriandre Voisin de l'entreprise MICHELIN ainsi que Laurent Guy et Sébastien Nebut de l'entreprise RHODIA. Merci à vous tous pour votre réactivité et vos remarques pertinentes et constructives.

Mes remerciements vont ensuite aux partenaires universitaires : Christian Carrot, Yvan Chalamet mais surtout le jeune docteur Yvong Hung avec qui j'ai partagé plus que des résultats de thèse ! Nous ne sommes pas près d'oublier ce JEPO et autres sorties diverses ! Bonne continuation !

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail : Anne Baudouin pour les analyses RMN du Solide, Ruben Verra pour la DRX et tout le personnel du CTμ (centre de microscopie) pour leur disponibilité et conseils pratiques pour la formation au MET.

Bien entendu j'adresse un grand merci à tous le personnel permanent du laboratoire pour leur aide, conseils, formations diverses et bien sûr leur bonne humeur au quotidien ! Donc merci à Olivier, Fabrice, Flavien, Nathalie, Véronique, Sylvie, Sabine, Agnès, Pierre, Jean-mi, Stéphane, Catherine, Thierry, Marine etcOulà, mais j'ai failli oublier les étudiants ! Pourtant ce n'est pas faute d'avoir passé du temps avec eux, toujours dans la bonne humeur. Merci, pour ces bons moments ! Je pense ici à Sandra, Guillaume, les "Michaël", Aurélie, Erisela, Ahmed, Fabien, Anthony, Nicolas, Maher, Mylène, Floriane, les "Florence", Romina, Ramona, Roksana, Ancuta, Christophe, Ludovic S., Marie-laure et les autres !

C'est bon on y arrive, ne vous inquiétez pas : merci à vous les amis !!! Il y a ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer grâce à cette thèse : Julien, Ludo et Christelle, Denis, Aline et Sébastien, Emilie G., Samuel et ceux que je connaissais avant : Mathieu (office friend Moudlak), Benjamin, Cyril et Aurélie, Sylvain et Sofia, et Jimmy Pisco. Vous avez toujours été là quand il le fallait, merci d'être géniaux ! Et à Bientôt !!

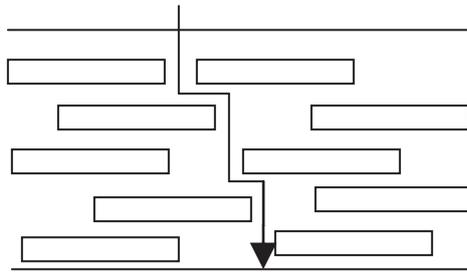
Enfin, je ne peux terminer sans un petit mot pour ma famille. Merci à vous de m'avoir encouragé et soutenu tout au long de ces trois années et tout particulièrement mes parents, Pascal, mes petits frères (plus si petits que ça d'ailleurs ...) et ma grand-mère. Une petite mention spéciale pour ma petite maman, merci pour tout ... quelque chose me dit que je n'ai pas fini de te remercier !

Sommaire

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>1</u>
<u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	<u>5</u>
<u>CHAPITRE II : MATARIAUX ET METHODES</u>	<u>105</u>
<u>CHAPITRE III : ETUDE DES CHARGES α-ZrP</u>	<u>136</u>
<u>CHAPITRE IV : ETUDES DE LA MORPHOLOGIE ET DES PROPRIETES DES</u>	
<u>NANOCOMPOSITES SBR/α-ZrP</u>	<u>205</u>
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	<u>296</u>

Introduction Générale

L'approche nanocomposite connaît un essor important depuis les années 80 notamment du fait de l'amélioration considérable des propriétés physiques attendue comparativement aux composites classiques. Les nanocomposites se distinguent des composites dans le sens où ils correspondent à une dispersion ultrafine de charges dont au moins une dimension est de taille nanométrique. De nombreuses études ont été basées sur cette approche, notamment dans le but d'améliorer les propriétés barrière aux petites molécules de matrices polymères. En effet, un phénomène de tortuosité, dont le principe est illustré ci-dessous est attendu de la dispersion des nanocharges imperméables dans la phase continue perméable constituée par le polymère.



On comprend à partir de cette approche géométrique du transport tout l'intérêt d'utiliser des nanocharges de grand facteur de forme et de pouvoir contrôler l'état de dispersion et d'orientation des nanocharges au sein de la matrice. Ainsi, un état exfolié, c'est-à-dire une dispersion et distribution homogène des nanocharges, et des nanocharges orientées perpendiculairement au flux de gaz, devraient permettre une amélioration optimale des propriétés barrière aux gaz. Cependant, cette approche purement géométrique ne tient pas compte de la contribution des interfaces nanocharges/matrice au phénomène de transport. Ces interfaces peuvent jouer un rôle mineur ou au contraire déterminant selon que leurs caractéristiques en terme de transport sont similaires ou totalement différentes de celles de la matrice polymère. Il convient donc de parfaitement maîtriser ces interfaces.

Notre étude dont l'objectif est d'améliorer l'étanchéité des pneumatiques par une approche nanocomposite s'inscrit dans une démarche de compréhension du rôle de la dispersion de nanocharges lamellaires synthétiques et de l'impact de leurs modifications sur les propriétés finales d'une matrice élastomère. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du

Introduction Générale

sous-projet DURAMAT SP1.2 du pôle de compétitivité AXELERA dont la thématique est centrée sur l'impact environnemental des matériaux. Ce projet collaboratif mené en partenariat avec MICHELIN et RHODIA vise, par l'amélioration de l'étanchéité des pneumatiques, à réduire la consommation de carburant et l'émission de gaz polluant des véhicules en diminuant la résistance au roulement.

Le contexte industriel de l'étude est le suivant. Actuellement, la gomme interne des pneumatiques (cf. figure ci-après) est réalisée à partir de caoutchouc butyl en raison de ses bonnes propriétés barrière aux gaz. Cependant, l'utilisation de cet élastomère engendre des difficultés de mise en œuvre du fait de son incompatibilité avec le copolymère de styrène et de butadiène (SBR) qui constitue la partie majoritaire du pneu, en raison de son abondance et de son faible coût. Il semble donc intéressant de remplacer le caoutchouc butyl par le SBR. Par contre, le SBR n'est pas utilisé dans la gomme interne du fait de sa perméabilité aux gaz 10 fois supérieure à celle du caoutchouc butyl. Il convient donc de renforcer les propriétés barrière de cet élastomère afin d'aboutir à une approche intéressante tant d'un point de vue écologique qu'économique.



A ce jour, les principales nanocharges employées pour renforcer les propriétés barrière sont, comme nous l'avons expliqué précédemment, des nanocharges lamellaires et très souvent des argiles telles que la montmorillonite (MMT) dont l'épaisseur des plaquettes

Introduction Générale

élémentaires est de l'ordre du nanomètre. L'une des originalités de ce projet réside dans l'utilisation de nanocharges lamellaires synthétiques à haut facteur de forme (α -ZrP) synthétisées par RHODIA dont l'épaisseur de feuillet est de 0,63 nm, soit quasiment deux fois plus faible que celle de la MMT. A l'image de la MMT, les feuillets d' α -ZrP sont regroupés sous forme d'amas. Il conviendra donc d'individualiser dans la matrice SBR chaque feuillet afin de profiter du grand facteur de forme de ces nanocharges et de contrôler également les interactions charge/matrice par la modification des charges. Un objectif supplémentaire de notre travail de thèse concerne la méthode de mise en œuvre des nanocomposites qui doit pouvoir s'affranchir de la manipulation des charges sous forme de poudres pour des raisons d'hygiène et sécurité. Ainsi, les α -ZrP sont fournis dans leur milieu de synthèse c'est-à-dire en dispersion aqueuse (slurry) et doivent être utilisés en tant que telle pour la réalisation des nanocomposites. Cette approche de mise en œuvre représente là encore une voie technologique innovante. En effet, nous devons mélanger et disperser un slurry de charges hydrophiles dans une matrice SBR hydrophobe. Trois voies de mise en œuvre ont été considérées, la voie fondu traitée dans le cadre de la thèse d'Yvong HUNG à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne (IMP@UJM) et les voies solvant et latex traitées dans le cadre de cette thèse.

Ce travail de thèse alliera donc des enjeux applicatifs en terme d'impact écologique, économique et technique à une approche de compréhension des phénomènes mis en jeu à la fois dans le renforcement des propriétés barrière et mécaniques des nanocomposites à matrice SBR et à charges lamellaires α ZrP.

Dans ce travail de thèse nous nous attacherons en particulier à comprendre l'impact de différentes approches de modification de charges sur la dispersion des ZrP, sur les interfaces charges/matrice et sur les propriétés finales des matériaux. Le manuscrit sera articulé autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique qui permettra d'asseoir les bases de ce travail. Nous expliciterons ainsi les bases des mécanismes de transport de petites molécules dans les matériaux denses et dans les nanocomposites. Nous présenterons ensuite les charges α -ZrP et les voies de modification de ces charges recensées dans la

Introduction Générale

littérature en vue de leur incorporation dans des matrices polymères. Nous terminerons cette partie bibliographique par l'étude des nanocomposites faisant intervenir diverses matrices associées à des charges α -ZrP ou une matrice SBR associée à des charges lamellaires.

Le deuxième chapitre présentera les matériaux de l'étude utilisés dans la formulation des nanocomposites, à savoir les charges α -ZrP, les intercalants et la matrice SBR. Ce chapitre s'attachera également à décrire la méthodologie expérimentale employée pour mettre en œuvre et caractériser les charges et les nanocomposites.

La caractérisation des α -ZrP ainsi que leurs modifications seront étudiées en détails dans le troisième chapitre. Nous mettrons ainsi en évidence les différents mécanismes d'intercalation que nous avons identifiés en fonction des agents de modification choisis. Nous chercherons également à obtenir une large gamme de charges modifiées afin de corrélérer par la suite les structures des α -ZrP aux morphologies et propriétés des nanocomposites.

Enfin, le dernier chapitre de ce mémoire sera consacré à la réalisation des nanocomposites par voie solvant ou par voie latex à partir de l'élastomère SBR et des α -ZrP modifiés ainsi qu'à la caractérisation de ces matériaux. La caractérisation sera élargie à des nanocomposites préparés par voie fondu dans le cadre de la thèse d'Yvong Hung. Dans ce chapitre, nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude des morphologies et des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites. L'objectif final de ce chapitre sera de montrer comment la modification des charges et la méthode de mise en œuvre pourront influencer sur les relations structure-morphologie-propriétés.

Chapitre I:
Etude Bibliographique

Chapitre I:
Etude Bibliographique

Sommaire

<u>I.1. Théorie du transport dans les films denses de polymère.....</u>	<u>7</u>
I.1.A. Mécanismes de transport de gaz : Généralités	7
I.1.B. Lois classiques du transport de petites molécules	9
<u>I.2. Transport de gaz dans les matériaux biphasés ou hétérogènes</u>	<u>20</u>
I.2.A. Notion de tortuosité	21
I.2.B. Effet de la dispersion des nanocharges sur la tortuosité	24
I.2.C. Influence de la présence d'interphases sur les propriétés de transport	26
I.2.D. Rôle de la nature du perméant sur le terme relatif à la solubilité	27
<u>I.3. Les charges α-ZrP.....</u>	<u>29</u>
I.3.A. Composition :	29
I.3.B. Facteur de forme et synthèse de l' α -ZrP:.....	32
I.3.C. Modification de l' α -ZrP:.....	35
<u>I.4. Nanocomposites à base de charges lamellaires.....</u>	<u>53</u>
I.4.A. Nanocomposites à base de charges α -ZrP.....	53
I.4.B. Nanocomposites à matrice SBR et à charges lamellaires	75
<u>I.5. Conclusion et problématique</u>	<u>97</u>
<u>Références bibliographiques</u>	<u>100</u>

Chapitre I : Etude Bibliographique

Ce chapitre consacré à la bibliographie a pour objectif d'établir les problématiques et les verrous scientifiques liés à ce travail de thèse en identifiant en particulier les paramètres gouvernant la réalisation de nanocomposites à morphologie contrôlée et leurs propriétés barrières aux gaz.

Nous nous intéresserons dans une première partie à décrire la théorie du transport dans les films denses de polymère en considérant les systèmes monophasés en premier lieu puis les systèmes biphasés ou hétérogènes. L'enjeu ici est de comprendre les phénomènes physiques qui régissent la perméabilité des matériaux. Nous pourrons alors mieux appréhender les facteurs critiques à prendre en compte dans la réalisation de nos nanocomposites et conserver un œil critique par rapport aux modèles géométriques simples utilisés le plus souvent pour décrire les phénomènes de transport dans les nanocomposites.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les charges lamellaires α -ZrP en mettant l'accent sur les principales voies de modification proposées dans la littérature pour ces charges, à savoir modification par des alkylamines et des sels d'ammoniums quaternaires.

Enfin, ce chapitre fera une synthèse des principaux nanocomposites à charges lamellaires préparés à partir de charges α -ZrP ou à partir de matrice SBR. Dans cette partie, nous nous intéresserons tout particulièrement à l'effet des morphologies sur les propriétés barrières et mécaniques.

I.1. Théorie du transport dans les films denses de polymère

Cette partie rappelle les bases de la théorie du transport dans les films denses de polymère et les lois classiques du transport de petites molécules.

I.1.A. Mécanismes de transport de gaz : Généralités

Les premiers phénomènes de perméation ont été observés par T. Graham en 1829 [1] quand il remarqua le gonflement d'une structure caoutchoutique (vessie de porc) en présence

Chapitre I : Etude Bibliographique

de dioxyde de carbone. Il publia ainsi un article qui marqua le point de départ de la science du transport de petites molécules dans les polymères. Ces travaux, tout d'abord poursuivis par J. Crank et G.S. Park [2], ont ensuite été appliqués et adaptés tout au long des dernières décennies aux problématiques de renforcement de la sélectivité ou encore de propriétés barrières des matériaux polymères notamment par le biais de l'introduction de (nano)charges spécifiques [3-8]. Nous allons montrer dans la partie qui suit comment les lois du transport initialement développées pour les systèmes homogènes ont été adaptées pour rendre compte des propriétés des matériaux biphasés.

Le transport de petites molécules à travers une membrane dense polymère, soumise à un gradient de pression ou de concentration, est défini comme un mécanisme de diffusion-solution. C'est un phénomène thermo-activé qui peut être décomposé suivant trois étapes successives [1, 2, 9-11]:

- Adsorption des molécules de soluté sur la face amont de la membrane (face soumise à la pression la plus grande)
- Diffusion-solution du perméant à travers la membrane
- Désorption du soluté de la face aval de la membrane

On considère ici que la membrane de polymère placée à une température donnée est homogène et dense.

Dans un mécanisme de transport simple et réversible, les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme étant instantanées. Ainsi, l'étape de diffusion-solution constitue le phénomène limitant du processus de transport.

Un polymère est constitué de chaînes macromoléculaires plus ou moins ordonnées et compactes. Ces dernières possèdent des mouvements d'amplitudes variées les unes par rapport aux autres et en leur sein même. Il se crée alors des vides entre les chaînes macromoléculaires dont la taille et la répartition fluctuent en fonction des mouvements des chaînes. Ces 'vides', aussi appelés volumes libres, jouent le rôle de sites d'accueil pour les molécules de gaz. Le transport de petites molécules est alors décrit comme étant le résultat de la succession de sauts, d'une molécule de gaz, d'un site à un autre.

Comme il a été dit précédemment, les volumes libres dépendent en partie de la mobilité des chaînes macromoléculaires qui varie avec la température. On peut déjà prévoir des comportements différents selon l'état (vitreux ou caoutchoutique) des polymères. En effet, pour les polymères à l'état vitreux, les mouvements segmentaux sont de faible amplitude et la diffusion se fait essentiellement par sauts activés dans des volumes libres pré-existants. Le transport est donc régi par la répartition et la taille de ces volumes libres pré-existants qui se situent dans la gamme des diamètres cinétiques des gaz (inférieurs à 10 Å). En revanche, pour les polymères à l'état caoutchoutique, la mobilité des chaînes est plus importante. Les volumes libres peuvent facilement se combiner entre eux facilitant ainsi la diffusion des petites molécules mais souvent au détriment de la sélectivité et donc de la séparation des gaz.

I.1.B. Lois classiques du transport de petites molécules

Le transport de petites molécules dans un film dense peut être décrit le plus souvent par les lois de Fick. Trois paramètres sont alors à prendre en considération : le coefficient de diffusion (D), le coefficient de solubilité (S) et le coefficient de perméabilité (P) égal au produit des deux premiers coefficients dans le cas d'un transport Fickien.

I.1.B.a. Lois de Fick et coefficient de diffusion (D)

La diffusion décrit le processus selon lequel une petite molécule (vapeur, gaz...) est véhiculée dans le substrat. C'est donc un phénomène cinétique qui rend compte de la mobilité du perméant dans le polymère.

Si on considère une membrane polymère d'épaisseur " e ", de surface " A " soumise à un gradient de pression ou de concentration et que " Q " est la quantité totale de perméant qui a traversé la membrane pendant un temps " t ", on peut exprimer le flux de diffusivité " J " selon l'équation 1 [12, 13]. J représente la quantité de perméant ayant traversé la membrane par unité de temps et par unité de surface

Chapitre I : Etude Bibliographique

$$J = \frac{Q}{At}$$

Équation 1 : Relation entre le flux d'espèce diffusante, la surface de la membrane, la quantité de perméant et le temps

La première loi de Fick établit une relation linéaire entre le flux d'espèce diffusant à travers la membrane et le gradient de concentration entre les deux faces de la membrane [2, 9-11, 13-18]:

$$J = -D\nabla c = -D\text{grad}(c) = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right)$$

Équation 2 : Première loi de Fick

Où :

- 'J' représente le flux d'espèce diffusante

- 'D' est le coefficient de diffusion en cm^2/s

- 'c' est la concentration de l'espèce diffusante en $\frac{\text{cm}^3_{STP}}{\text{cm}^3_{Polym}}$

Cette première loi a été développée pour rendre compte des phénomènes ayant lieu à l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque le flux J est constant. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, qui se rapporte aux échantillons (films minces et membranes) dont une dimension, l'épaisseur, bien plus faible que les autres, cette première loi peut être simplifiée comme suit :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Équation 3 : Première loi de Fick pour une diffusion unidirectionnelle

L'évolution de la concentration en espèces diffusantes au cours du temps est décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c = D\nabla^2 c = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Équation 4 : Seconde loi de Fick

Là encore, dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, cette équation peut être simplifiée :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Équation 5 : Seconde loi de Fick pour une diffusion unidirectionnelle

Lorsque le coefficient de diffusion dépend du gradient de concentration il se note alors $D(c)$ et l'équation 5 devient:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Équation 6 : Seconde loi de Fick pour une diffusion unidirectionnelle fonction de la concentration

Ce dernier type de comportement, variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration, se rencontre notamment pour des systèmes polymère/solvant dans lesquels on observe un phénomène de plastification lié à une grande capacité de gonflement. La diffusion est alors souvent régie par une loi empirique de type exponentielle :

$$D = D_{C_0} \cdot e^{\gamma C}$$

Équation 7 : Loi de plastification

Dans cette équation D_{C_0} est le coefficient de diffusion à concentration nulle et γ le coefficient de plastification lié à l'augmentation de la mobilité des chaînes en présence des molécules diffusantes.

Dans la majorité des cas, le transport des gaz est étudié à travers des membranes minces (cf. Figure 1). L'épaisseur de film traversé est donc bien plus petite que les deux autres dimensions ce qui permet l'utilisation des lois de Fick dans le mode unidirectionnel. (cf. Équation 3, Équation 5 et Équation 6).

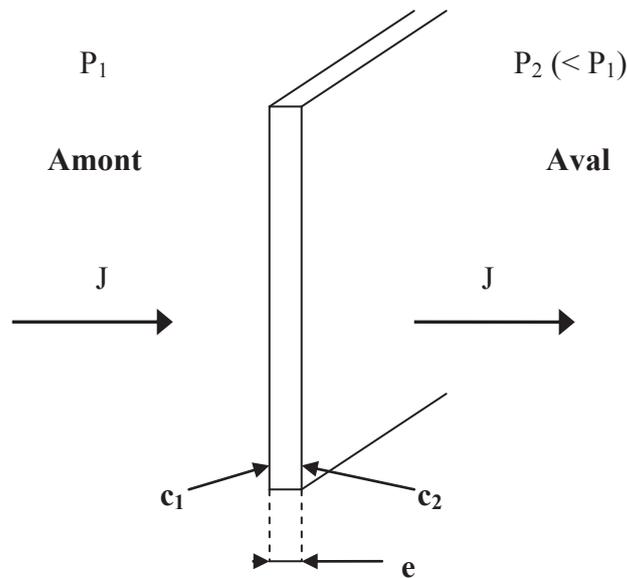


Figure 1 : Diffusion unidirectionnelle

Ainsi comme le montre la figure 1, la membrane est soumise à un gradient de pression. La concentration en espèces diffusantes varie linéairement de la face aval vers la face aval de la membrane. On peut, d'après les lois de Fick, exprimer le flux d'espèce diffusante en fonction du coefficient de diffusion et des concentrations sur les faces aval et amont de la membrane de la manière suivante :

$$J = -D \frac{(c_2 - c_1)}{e} = D \frac{(c_1 - c_2)}{e}$$

Équation 8 : Flux d'espèce diffusante en fonction de la variation de la concentration

I.1.B.b. Coefficient de solubilité (S)

La solubilité est une grandeur physique qui rend compte de l'affinité d'une molécule pour le substrat. Pour une température donnée, la concentration locale "c" de gaz dissout dans le polymère peut être reliée à la pression par la relation suivante :

$$c = S \cdot P$$

Équation 9 : Définition du coefficient de solubilité

Avec :

S : solubilité en $\frac{cm^3_{STP}}{cm^3_{polym} \cdot cm_{Hg}}$

P: pression en cm_{Hg}

En traçant l'évolution de la concentration "c", mesurée à l'équilibre de sorption, en fonction de la pression "P", on définit l'isotherme de sorption. Pour les polymères, on recense cinq types de comportements différents représentés par autant d'isothermes de sorption [2, 9, 11, 16, 19-22]. La figure 2 illustre ces isothermes de sorption :

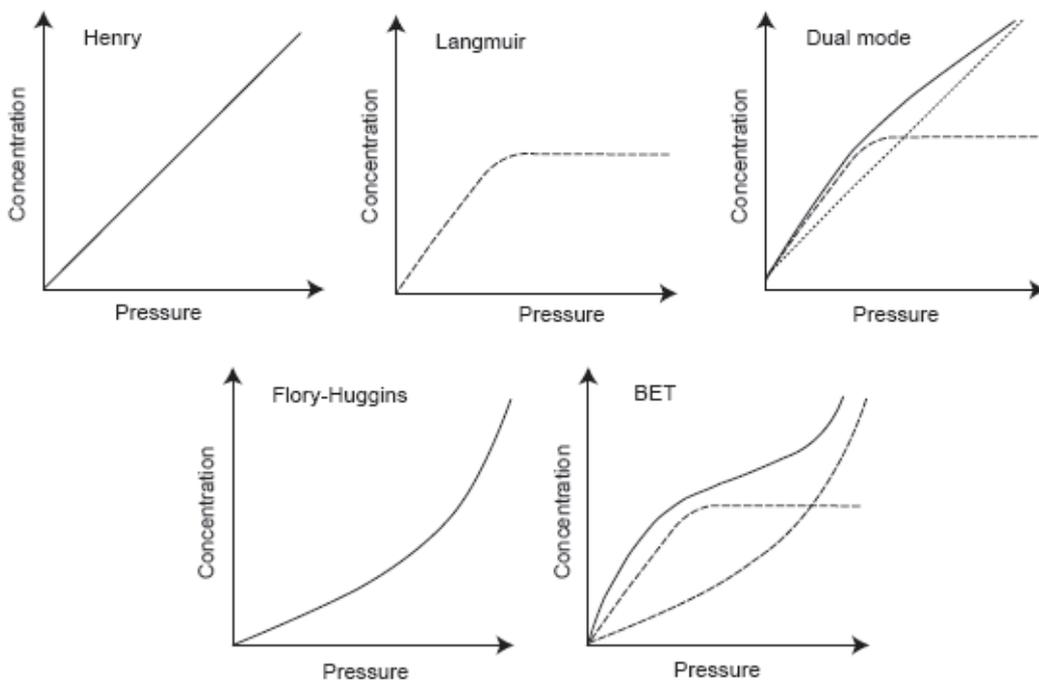


Figure 2 : Isothermes de sorption dans les polymères

Ces différents modes résultent des interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère qui peuvent avoir lieu au sein de la membrane. Le tableau suivant liste ces interactions.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Mode de sorption	Interactions
Henry	Faibles : Polymère-pénétrant
Langmuir	Fortes : Polymère-pénétrant
Double mode	Combinaison du mode Henry avec le mode Langmuir
Flory-Huggins	Fortes : Pénétrant-pénétrant
BET	Combinaison du mode Langmuir avec le mode Flory-Huggins

Tableau 1 : Différents modes de sorption et interactions associées

- Isotherme de Henry

Dans ce mode de sorption, les interactions polymère-pénétrant sont faibles. La dispersion du pénétrant dans la matrice est alors aléatoire et de ce fait, le coefficient de solubilité "S" est une constante. Il correspond au coefficient directeur de la droite $c = f(P)$ et est noté dans ce cas " k_H " (coefficient de Henry). L'équation de l'isotherme de Henry est la suivante [23]:

$$c = k_H P$$

Équation 10 : Isotherme de Henry

Cette isotherme décrit assez bien le comportement des polymères à l'état caoutchoutique.

- Isotherme de Langmuir

Ici, ce sont les interactions pénétrant-polymère qui sont prédominantes. Les molécules diffusantes occupent des sites spécifiques et lorsque tous les sites sont occupés, l'isotherme présente un plateau. La concentration de pénétrant dans le cas d'une isotherme de Langmuir est donnée par [23]:

$$c = \frac{c_L bP}{1 + bP}$$

Équation 11 : Isotherme de Langmuir

Où " c_L " est la constante de saturation des sites et " b " la constante d'affinité du perméant pour les sites de Langmuir.

- Isotherme double mode

Ce mode de sorption correspond à la somme du mode de Henry et de Langmuir. Il a été proposé tout d'abord Barrer *et al.* [24] puis par Koros *et al.* [4, 5], pour décrire la sorption de gaz dans les polymères vitreux. Ce mode de sorption n'est pas adapté à la description des phénomènes de plastification. [25, 26]

$$c = k_H P + \frac{c_L bP}{1 + bP}$$

Équation 12 : Isotherme double mode

- Isotherme de Flory-Huggins

Dans ce mode de sorption, les interactions pénétrant-pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant-polymère. On constate alors que le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression, du fait de la formation d'agrégats des molécules diffusantes. Ces phénomènes nécessitent donc une capacité de gonflement non négligeable du matériau. L'isotherme de Flory-Huggins est régie par la relation suivante [11, 27]:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2$$

Équation 13 : Isotherme de Flory-Huggins

Avec

P_0 : Pression de vapeur saturante

ϕ : Fraction volumique de pénétrant dans le polymère

χ : Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Cette isotherme peut être utilisée pour décrire la sorption de vapeurs organiques dans des polymères à l'état caoutchoutique et χ est souvent dépendant de P .

- Isotherme BET

Ce dernier type d'isotherme correspond à la combinaison du mode de Langmuir et du mode de Flory-Huggins et reflète les interactions polymère-pénétrant et pénétrant-pénétrant. Cette forme d'isotherme rend souvent compte de la sorption d'eau dans les polymères hydrophiles [28, 29]. Notre étude étant basée sur le transport de gaz, ce mode de sorption ne sera pas plus détaillé.

I.1.B.c. Coefficient de perméabilité (P)

Le coefficient de perméabilité est une grandeur intrinsèque du matériau considéré. Dans le cas de la membrane représentée sur la figure 1, la perméabilité peut être définie comme suit [2, 9-11, 13-18]:

$$P = \frac{eJ}{P_1 - P_2}$$

Équation 14 : Définition du coefficient de perméabilité

De nombreuses unités du coefficient de perméabilité ont été recensées, une des plus courantes pour les films polymères est le barrer :

$$1barrer = \frac{10^{-10} \cdot cm^3_{STP} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm_{Hg}}$$

Équation 15 : *Définition du Barrer*

Dans le cas d'un transport Fickien, la perméabilité résulte du produit du coefficient de solubilité avec le coefficient de diffusion :

$$P = D \times S$$

Équation 16 : *Expression du coefficient de perméabilité en fonction de D et S*

I.1.B.d. Mécanismes de la diffusion

Comme nous l'avons vu, la diffusion caractérise l'aspect cinétique du transport. On peut distinguer trois grands types de mécanisme de diffusion :

- Le cas I, ou Fickien : ici le processus de diffusion est plus lent que le processus de relaxation des chaînes de la matrice polymère. L'équilibre de sorption est atteint rapidement et les conditions limites sont indépendantes du temps et de l'éventuelle cinétique de gonflement.
- Le cas II, ou non-Fickien : renvoie à un processus de diffusion rapide en comparaison avec le processus simultané de relaxation du polymère. Ici, les phénomènes de sorption sont compliqués par une forte dépendance à la cinétique de gonflement. Ces écarts par rapport au comportement Fickien se trouvent en général dans le cas de la sorption des vapeurs organiques par des polymères et peuvent persister jusqu'à $T_g + 15^\circ C$;
- La diffusion anormale : Dans ce cas, le coefficient de diffusion dépend du temps. La diffusion anormale s'exprime ainsi :

$$\frac{\delta D}{\delta t} = \frac{\delta D_i}{\delta c} \cdot \frac{\delta c}{\delta t} + \alpha(D_e - D)$$

Équation 17 : *Diffusion anormale*

Avec :

D_i : Coefficient de diffusion instantané

D_e : Coefficient de diffusion à l'équilibre

α : coefficient propre au système gaz/polymère

La diffusion anormale se produit lorsque la face amont de la membrane gonfle au contact des molécules diffusantes et lorsque la concentration de molécules diffusantes ne varie plus linéairement. Il existe alors une discontinuité de concentration de soluté et de coefficient de diffusion, au niveau du front de relaxation, schématisé dans la figure 3 ci-après. De plus, lors de la diffusion anormale, l'égalité : $P = D.S$ n'est plus vérifiée.

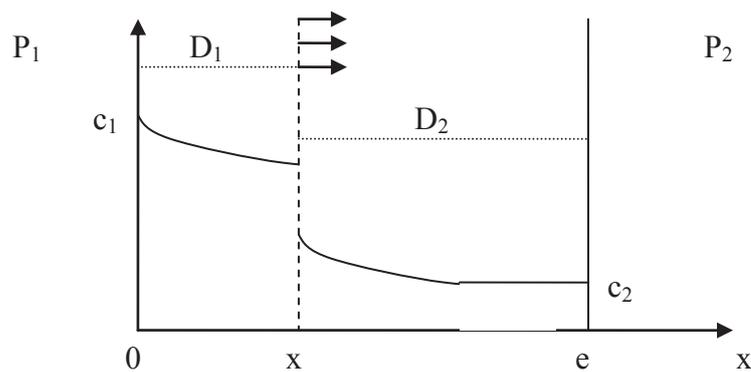


Figure 3 : Schémat des discontinuités lors de la diffusion anormale

1.1.B.e. Influence de la nature et de la taille du perméant sur les coefficients de transport

Nous avons vu précédemment que la perméabilité est régie par deux facteurs : la solubilité et la diffusion. Ces deux facteurs sont intimement liés à la nature du perméant.

La solubilité, qui rend compte des interactions pénétrant-polymère notamment, est sensible à la nature du gaz et plus précisément à sa température critique (T_c : température au

Chapitre I : Etude Bibliographique

dessus de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié par compression). Ainsi, plus la température critique du gaz est élevée plus la solubilité est importante [30, 31]. Le tableau 2 ci-après regroupe les températures critiques des gaz usuels.

Gaz	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
Température critique (°C)	-267,9	-240,0	-146,9	-118,6	-82,7	31,1

Tableau 2 : Températures critiques des gaz usuels [32]

En présence d'une espèce soluble, un phénomène de plastification peut avoir lieu synonyme d'une diminution des interactions intermoléculaires. Il y a alors une augmentation du volume libre ce qui favorise la mobilité des segments du polymère. Les molécules diffusantes ont alors davantage de degrés de liberté pour exécuter un saut de diffusion. Pour les gaz usuels, ce phénomène ne se produit qu'à des pressions élevées. Cependant, on observe souvent des phénomènes de plastification des polymères à structure polaire avec l'eau pour des faibles pressions.

En l'absence d'interactions spécifiques fortes entre polymère et molécules diffusantes, le coefficient de diffusion résultera quant à lui de la taille de la molécule diffusante mise en comparaison avec la quantité et la taille des volumes libres et de la mobilité moléculaire du polymère. Ainsi, une molécule 'volumineuse' nécessitera un vide de taille plus importante ou une plus grande mobilité moléculaire du milieu pour diffuser. Le tableau 3 ci-après regroupe les diamètres cinétiques des gaz usuels cités précédemment.

Gaz	H ₂	He	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄
Diamètres cinétiques (Å)	2,34	2,65	2,92	3,23	3,64	31,1

Tableau 3 : Diamètres cinétiques des gaz usuels [33-35]

Il est intéressant de noter que le coefficient de diffusion dépend également de la forme de la molécule. La diffusion de molécules linéaires ou de facteur de forme élevé est plus rapide que celle de molécules sphériques de tailles équivalentes.

I.2. Transport de gaz dans les matériaux biphasés ou hétérogènes

Cette partie est consacrée aux propriétés de transport des matériaux biphasés constitués d'une phase de perméabilité donnée dans laquelle se trouve dispersée une phase imperméable. Cette définition englobe les polymères semi-cristallins et les composites à inclusions inorganiques.

Le transport dans ces matériaux a souvent été appréhendé par une approche géométrique basée sur le principe de tortuosité [36].

Dans le cas des membranes denses et d'un mécanisme de transport Fickien, la perméabilité est régie par l'équation 16. Le coefficient D rend compte de l'aspect cinétique du transport, alors que le coefficient S décrit l'affinité polymère/pénétrant et l'aspect thermodynamique du transport. Cette relation, entre P , D et S est considérée comme étant aussi valable dans le cas des composites.

Si on considère que l'ajout de charges imperméables dans la matrice ne modifie pas les caractéristiques locales de la matrice et que les interactions charge/matrice sont suffisamment fortes pour éviter la formation de chemins préférentiels de diffusion aux interfaces, la solubilité dans le milieu composite peut être définie par une loi des mélanges (Équation 18) [37]:

$$S = (1 - \phi)S_0$$

Équation 18 : Coefficient de solubilité corrigé pour un matériau composite

Avec :

S_0 : Coefficient de solubilité du perméant dans la matrice polymère

ϕ : Fraction volumique d'objets imperméable

S : Coefficient de solubilité du perméant dans le composite

I.2.A. Notion de tortuosité

Les objets imperméables aux gaz introduits dans la matrice jouent le rôle de barrière de diffusion. Les molécules de gaz doivent les contourner lors de leur diffusion à travers le composite. Le chemin (d') parcouru dans le composite est donc plus grand que le chemin (d) parcouru dans le polymère seul: c'est ainsi qu'est défini le phénomène de tortuosité (Figure 4).

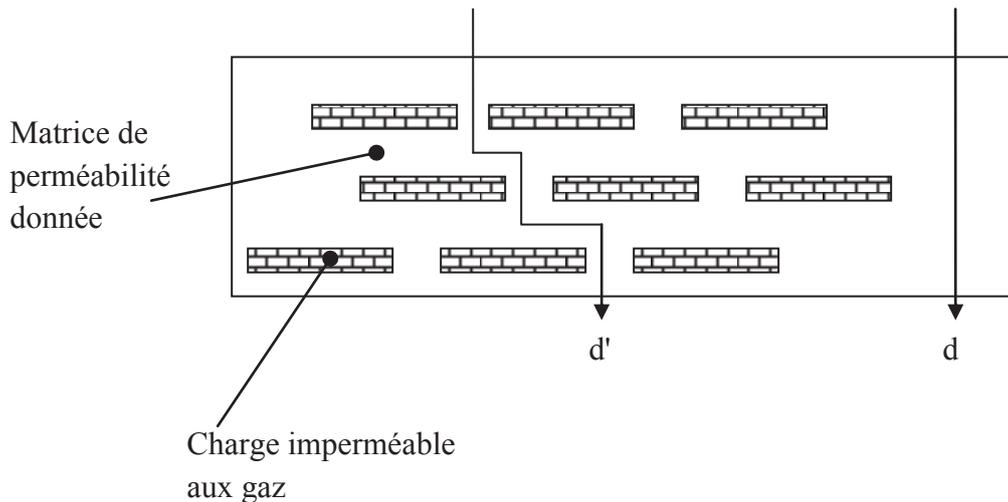


Figure 4 : Illustration de la notion de tortuosité dans un composite

La diffusion est donc ralentie ce qui peut être formulé de la manière suivante :

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

Équation 19 : Coefficient de diffusion pour un composite

Avec :

D_0 : Coefficient de diffusion dans le polymère

D : Coefficient de diffusion dans le composite

$\tau = d'/d$: Facteur de tortuosité

A l'aide de la relation $P = D \cdot S$ et des deux équations précédentes (cf. Équation 18 et Équation 19), on peut déterminer le coefficient de perméabilité P du composite suivant l'équation :

$$P = P_0 \cdot \frac{(1 - \phi)}{\tau}$$

Équation 20 : Expression du coefficient de perméabilité pour un composite

Avec :

P_0 : Coefficient de perméabilité du polymère de référence

ϕ : Fraction volumique d'objets imperméables

D'après ces considérations et d'après l'équation 20, l'ajout de charges imperméables a bien pour effet de diminuer la perméabilité.

Le facteur de forme (α) des espèces imperméables joue alors un rôle considérable sur la tortuosité. Le tableau ci-après montre la différence de comportement de la perméabilité vis-à-vis de deux types de géométrie (charges sphériques et charges plaquettaires). La loi de Maxwell (cf. Équation 21) définit la perméabilité relative (P/P_0) dans le cas d'une dispersion homogène de sphères imperméables dans une matrice et la loi de Nielsen (cf. Équation 22) définit la perméabilité relative dans le cas d'une dispersion homogène de plaquettes imperméables placées perpendiculairement au flux gazeux.

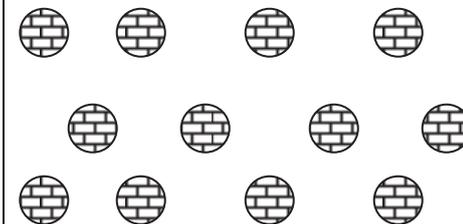
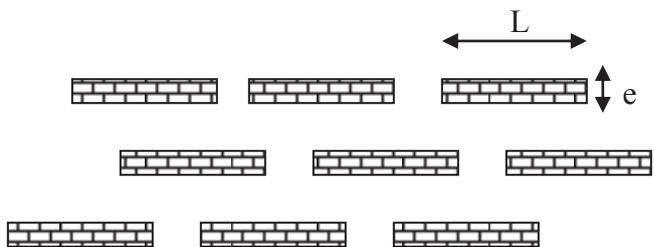
	Dispersion homogène de sphères	Dispersion homogène de plaquettes
Schéma		
Facteur de forme (α)	1	$\alpha = \frac{L}{e}$
Perméabilité relative (P/P_0)	$\frac{1-\phi}{1+\frac{\phi}{2}}$ <p style="text-align: center;"><i>Équation 21 : Loi de Maxwell</i></p>	$\frac{1-\phi}{1+\alpha\frac{\phi}{2}}$ <p style="text-align: center;"><i>Équation 22 : Loi de Nielsen</i></p>

Tableau 4 : Géométrie des espces imperméables et lois associées

L'analyse des équations de Maxwell et de Nielsen montre que plus le facteur de forme des charges imperméables dispersées sera grand et plus la perméabilité du nanocomposite sera réduite. C'est là tout l'enjeu et l'intérêt des nanocharges lamellaires. En effet, la dimension nanométrique de l'épaisseur des plaquettes élémentaires composant ces charges permet d'atteindre en théorie des facteurs de forme de l'ordre de quelques centaines. De plus, comme l'illustre la figure 5, il est possible d'obtenir des réductions de perméabilité similaires pour des quantités de nanocharges lamellaires beaucoup moins élevées que de charges sphériques. Un optimum de propriétés est par ailleurs obtenu pour des fractions volumiques de nanocharges lamellaires proches de 0,05.

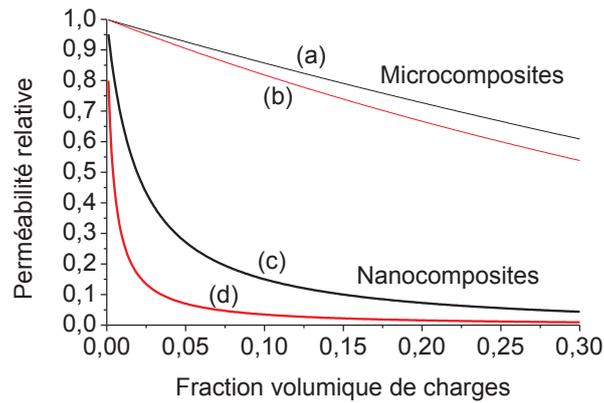


Figure 5 : Simulation des perméabilités relatives s'appuyant sur différentes approches géométriques : (a) sphères et feuillets parallèles à la surface du film avec des facteurs de forme : (b) $\alpha = 2$, (c) $\alpha = 100$ et (d) $\alpha = 500$

I.2.B. Effet de la dispersion des nanocharges sur la tortuosité

En réalité, l'approche nanocomposite n'est pas aussi simple que ne le montrent ces approches géométriques. En effet, plusieurs paramètres doivent être contrôlés pour espérer atteindre ces niveaux de propriétés barrière:

- la qualité de la distribution et de la dispersion des charges qui est liée à la qualité de l'exfoliation dans le cas de nanocomposites réalisés à partir de charges lamellaires. La distribution est reliée ici à la répartition des charges dans la matrice, alors que la dispersion représente l'évolution de la morphologie de l'état d'agrégat au feuillet unitaire
- l'orientation des charges par rapport au flux diffusant
- la qualité et nature des interfaces charges/matrice et des éventuelles interphases.

Les lois précédentes supposent une dispersion homogène et unitaire des plaquettes imperméables. La figure 6 montre qu'une distribution et une dispersion des charges non optimisées ont un impact sur la tortuosité par une réduction du facteur de forme.

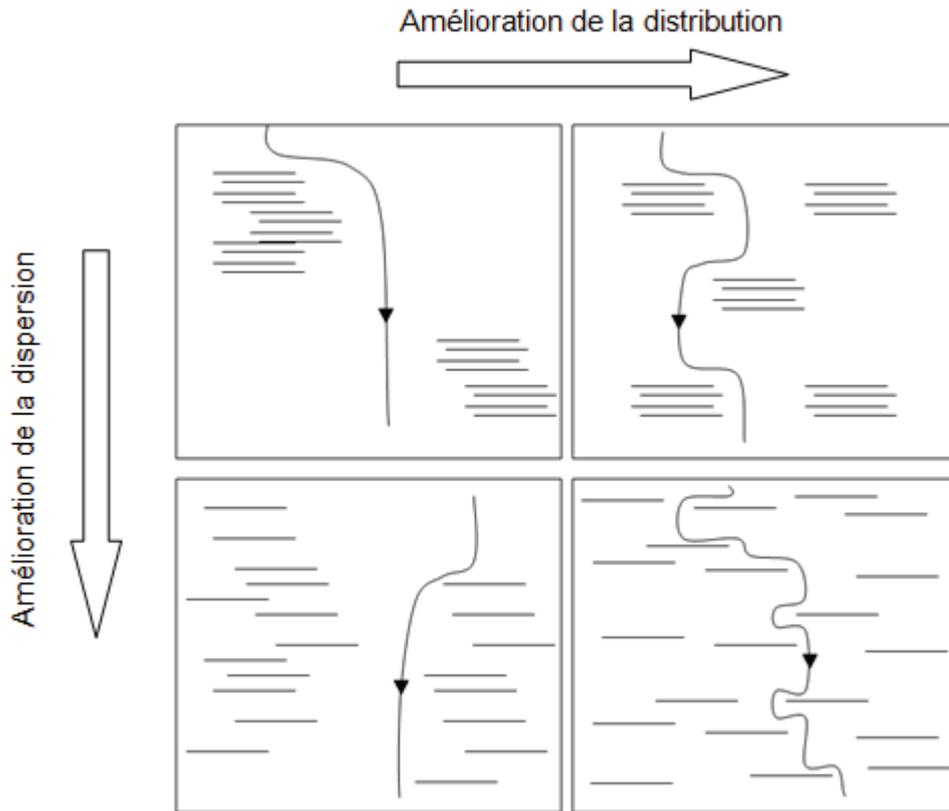


Figure 6 : Représentation du chemin de diffusion en fonction de l'état de dispersion et de la distribution des charges dans une matrice polymère

Concernant l'orientation des charges, son effet équivaut là encore à modifier le facteur de forme. En effet, le cas le plus défavorable est celui où les charges sont parallèles au flux diffusant. C'est notamment ce qu'a montré Bharadwaj [38] en introduisant le paramètre d'ordre "S" (cf. Figure 7), équivalent à un vecteur directeur, dans l'équation de Nielsen, (cf. Équation 24).

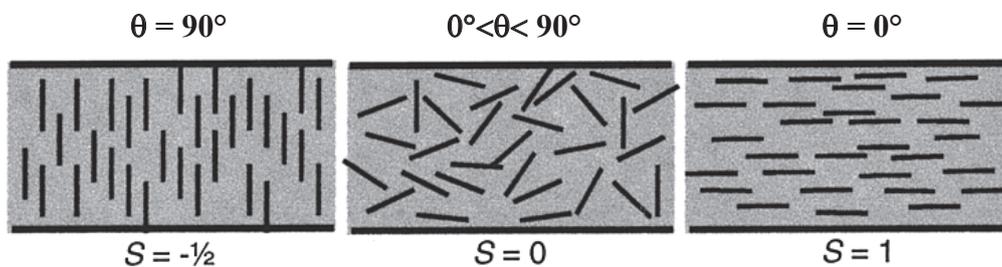


Figure 7 : Valeur du paramètre d'ordre S pour trois types d'orientation des plaquettes [38]

$$S = \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1)$$

Équation 23 : Définition du paramètre d'ordre S

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \frac{\phi}{3} (S + \frac{1}{2})}$$

Équation 24 : Perméabilité relative tenant compte du paramètre d'ordre S

I.2.C. Influence de la présence d'interphases sur les propriétés de transport

Les modèles présentés précédemment supposent un système binaire charges/matrice où la diffusion des gaz autour des charges s'effectue à la vitesse de diffusion dans la matrice polymère. Or la création d'une interphase, aux propriétés de diffusion spécifiques, entre charges et matrice conduira à des propriétés différentes de celles prévues par les lois géométriques et ces différences seront d'autant plus importantes que la dispersion des charges sera fine. Ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs auteurs dont Waché [39] et Picard *et al.* [34, 40, 41]. Ainsi selon la qualité de l'interface, on peut soit observer des diminutions de perméabilité plus élevées que celles prévues par les lois géométriques ou au contraire des diminutions bien moins élevées que celles prédites par les lois (Waché [39], Picard[34, 40, 41]). Waché a proposé de considérer le nanocomposite comme un système à 3 phases (Figure 8). Il considère alors la possibilité d'avoir des vitesses de déplacement des molécules différentes dans le polymère (V_p) et à l'interphase polymère/charge imperméable (V_i) comme l'illustre la figure 8.

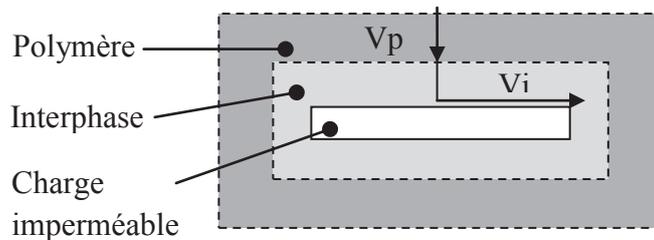


Figure 8 : Prise en compte des vitesses de diffusion dans les zones interfaciales et dans la matrice polymère

Il propose de faire intervenir ces vitesses de diffusion sur le facteur de tortuosité d'après l'équation 25. Il montre que lorsque le rapport V_p/V_i est inférieur à 1 l'interphase sera dite diffusives et donc défavorable aux propriétés barrières, alors qu'une interphase faiblement diffusives (rapport $V_p/V_i > 1$) favorisera les propriétés barrières.

$$\tau = 1 + \phi \left(\left(1 + \frac{\alpha}{3} \right) \frac{V_p}{V_i} - 1 \right)$$

Équation 25 : Définition du facteur de tortuosité selon Waché [39]

Beall [42] a proposé une approche à quatre paramètres pour certains nanocomposites à matrice polymère semi-cristalline. Il considère les charges et la phase cristalline du polymère comme imperméables aux petites molécules. Il suppose que les chaînes polymères au voisinage des charges n'ont pas forcément les mêmes propriétés que dans la masse du polymère du fait de possibles effets de confinement. Il considère alors des modèles à quatre paramètres : Feuillet imperméable/interphase/polymère contraint/polymère.

Si les interfaces charges/matrice sont un paramètre important à considérer pour l'amélioration des propriétés barrière, la nature du perméant peut également jouer un rôle sur ces propriétés. Cet aspect fait l'objet de la partie suivante.

I.2.D. Rôle de la nature du perméant sur le terme relatif à la solubilité

Dans tous les modèles géométriques présentés jusqu'à présent, il n'est question que d'orientation/dispersion des charges ou d'interphase entre les charges et le polymère. Ainsi selon les modèles géométriques simples, la tortuosité ne devrait pas dépendre de la nature du perméant. Par ailleurs, la solubilité d'un gaz dans un nanocomposite devrait diminuer proportionnellement à la quantité volumique de charges introduites et ce quel que soit le gaz considéré. Or plusieurs études [43-46] dont les travaux de Ryu présentés dans la figure 9 ci-

après, ont montré que pour un même nanocomposite l'évolution de la perméabilité relative pouvait dépendre de la nature du gaz.

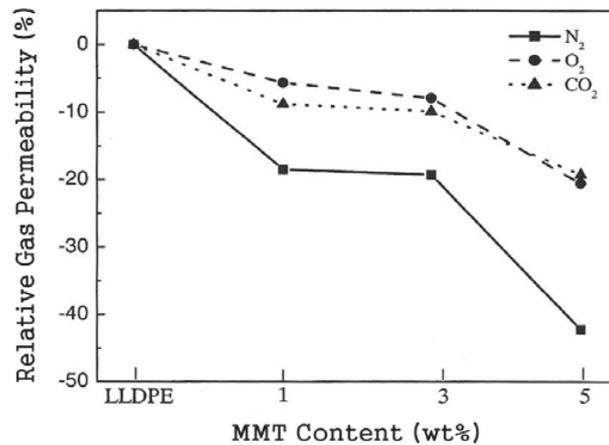


Figure 9 : Evolution de la perméabilité d'un nanocomposite à base de polyéthylène pour différents gaz [45]

Ces comportements différenciés selon les gaz ont été attribués par ces auteurs à des affinités plus ou moins marquées de certains gaz pour les charges ou les interfaces charges/matrice. Waché [39] a introduit un facteur correctif β , dans l'expression du coefficient de solubilité pour prendre en compte les interactions entre le perméant, la surface de la nanocharge lamellaire et les interphases. Il propose alors la définition du coefficient de solubilité suivante :

$$S = (1 - \beta\phi)S_0$$

Équation 26 : Coefficient de solubilité d'un composite selon Waché [39]

Le coefficient β peut être négatif et a été estimé par mesure de sorption. Par exemple, $b = -6,7$ pour le toluène dans des mélanges polyoléfinés/silicates [39].

On comprend d'après la présentation précédente, au travers des modèles géométriques, l'intérêt d'utiliser des charges lamellaires par rapport aux charges sphériques afin d'améliorer les propriétés barrière. Cette étude a également montré qu'il était nécessaire de tenir compte du rôle potentiel des interfaces polymère/charges lamellaires et d'essayer de promouvoir des interfaces faiblement diffusives.

I.3. Les charges α -ZrP

Plusieurs types de nanocharges lamellaires sont utilisées dans la réalisation de nanocomposites, les plus communes étant les argiles naturelles telles que la montmorillonite (noté MMT), la vermiculite ou encore la laponite. Cependant, une nanocharge synthétique est de plus en plus utilisée : le phosphate de zirconium en phase α (noté α -ZrP). L'un des intérêts des nanocharges de synthèse α -ZrP, vient entre autre du fait que leur facteur de forme peut être modifié et contrôlé par la synthèse. Ce paragraphe a pour but de présenter plus en détails ces charges lamellaires de synthèse. Nous établirons en particulier un tableau comparatif des principales grandeurs des charges α -ZrP/MMT et présenterons les voies de modification des charges α -ZrP.

I.3.A. Composition :

Le phosphate de zirconium se décline sous deux formes principales α et γ . La phase α du phosphate de zirconium a été plus largement utilisée que la phase γ pour la réalisation de nanocomposites en raison de sa plus grande capacité d'échange cationique : 6,64 meg/g pour la phase α contre 6,24 meg/g pour la phase γ [47-50]. La forme α du phosphate de zirconium, notée α -ZrP, est la forme hydratée du composé $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cette charge peut être synthétisée de différentes manières donnant lieu à des tailles de lamelles plus ou moins grandes. Les procédés de synthèse seront détaillés plus loin dans la partie consacrée au facteur de forme des charges. Néanmoins, on peut retenir que, de manière générale, les α -ZrP sont synthétisés par précipitation de chlorure de zirconyle ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dans de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

La structure monoclinique de l' α -ZrP et les paramètres associés sont présentés dans la figure 10 et le tableau 5 ci-après.

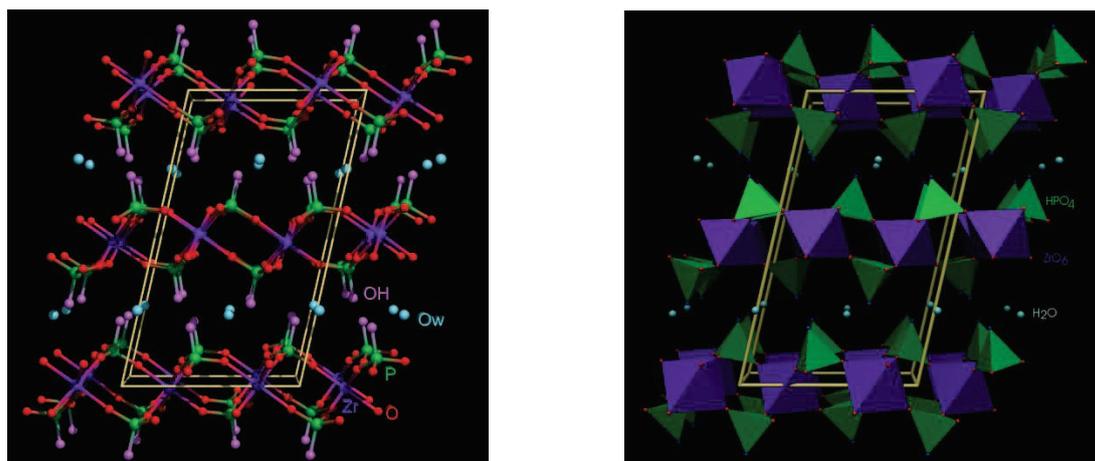


Figure 10 : Structure monoclinique du α -ZrP [51]

<i>D'après J. Troup et A. Clearfield [52]</i>	
a (Å)	9,06
b (Å)	5,30
c (Å)	15,41
β (°)	101,71
d (g/cm ³)	Mesurée : 2,72 Calculée : 2,76

Tableau 5 : Propriétés de structure du α -ZrP, [52]

Le spectre de diffraction de rayons X de la charge en suspension dans un milieu aqueux a été réalisé par Alberti et Costantino [48, 53] avec une cathode en cuivre (longueur d'onde moyenne de la raie $K\alpha$ du Cu : 1,5418 Å). Ce diffractogramme est présenté sur la figure 11.

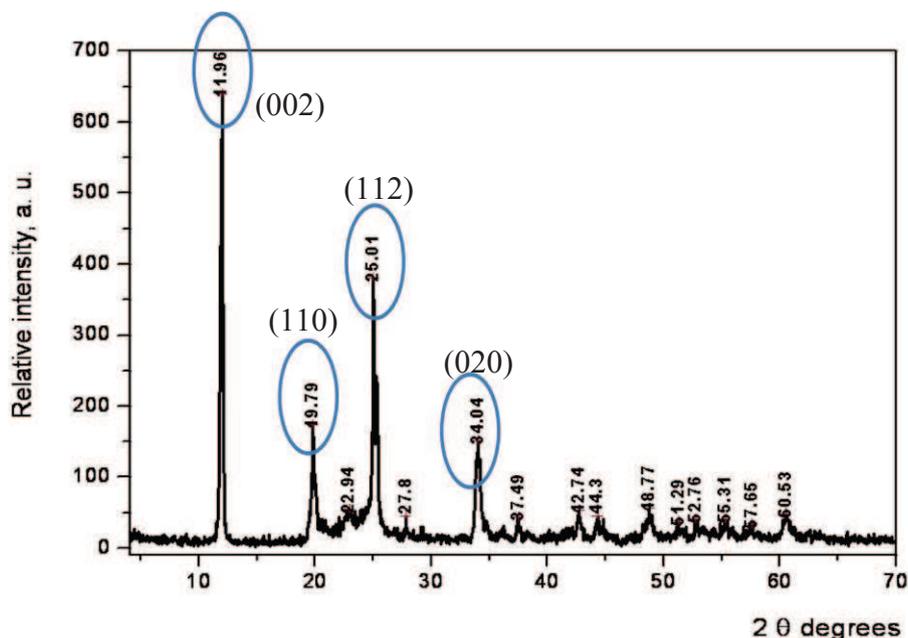


Figure 11 : Spectre de diffraction des rayons X du phosphate de zirconium [53] (Cathode: Cu; $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$)

On y retrouve les principaux pics caractéristiques de l' α -ZrP : les pics centrés aux valeurs de 2θ égales à 19,79, 25,01 et 34,04 \AA respectivement sont représentatifs des plans cristallins (110), (112) et (020) des lamelles [54, 55]. Le pic représentatif de la distance interfoliaire (plan (002)) se situe aux plus petits angles, soit $11,96^\circ$ ce qui correspond à une distance de 7,56 \AA .

Alberti et Costantino [48] assimilent ainsi chaque feuillet à un macro anion dont la formule est $\alpha\text{-}[\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{2n-}$. Dans la figure 10, la neutralité de l'édifice est assurée par les ions H^+ .

La connaissance de la structure des feuillets de α -ZrP a permis de déterminer le nombre de groupes P-OH présents par unité de surface sur chaque face. Ainsi, il y a $4,12 \cdot 10^{14}$ fonctions OH / cm^2 . [48]. Ce nombre de fonctions définit la capacité d'échange cationique (CEC) qui est alors de 6,64 meq/g [49].

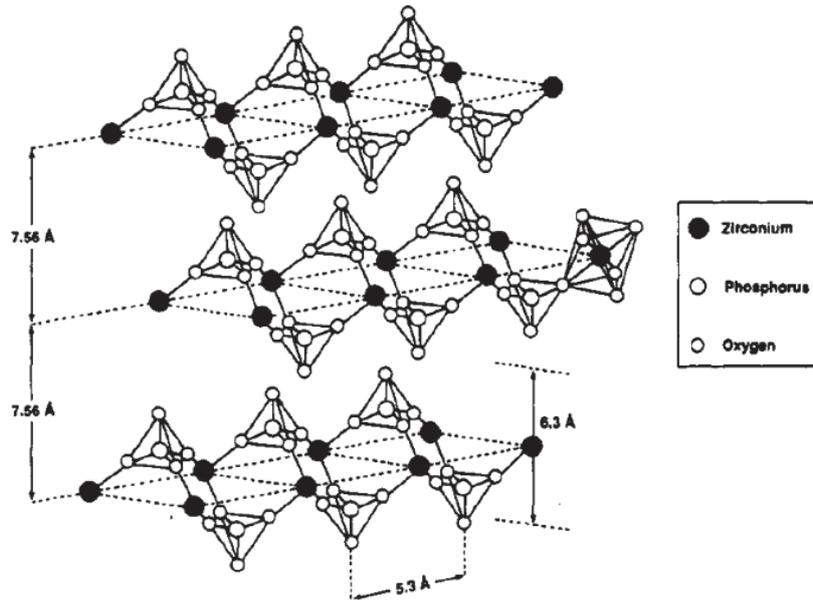


Figure 12 : Structure de trois feuillets adjacents d' α -ZrP [48, 56]

I.3.B. Facteur de forme et synthèse de l' α -ZrP:

L'étude bibliographique portant sur les propriétés de transport pour des nanocomposites, a mis en évidence le rôle et l'importance du facteur de forme des charges (α) pour les propriétés barrière. C'est pourquoi la Montmorillonite (MMT) a été longuement étudiée et associée aux polymères [30, 34, 40, 41, 57, 58] puisque d'après Sun *et al.* [59], le facteur de forme de la Montmorillonite (MMT) se situe généralement entre 80 et 200. Néanmoins, ce facteur de forme est peu maîtrisable.

Les charges synthétiques comme l' α -ZrP présentent alors de nombreux avantages qui sont:

- Une plus grande capacité d'échange cationique (0,92 meq/g pour la MMT contre 6,64 meq/g pour l' α -ZrP) qui est à priori susceptible de contribuer à une intercalation et une exfoliation plus aisées

Chapitre I : Etude Bibliographique

- Un facteur de forme maîtrisable et pouvant être supérieur à 1000 ($e = 0,63 \text{ nm}$ et $50 \text{ nm} < L < 4 \text{ }\mu\text{m}$ où 'e' et 'L' représentent respectivement l'épaisseur et la longueur d'un feuillet d' α -ZrP) [60]

Sun *et al.* [60] prouve la maîtrise du facteur de forme de l' α -ZrP en synthétisant des plaquettes dont la longueur varie de 50 à 4000 nm. La taille des plaquettes, dépend du mode de synthèse :

Méthode à reflux : 10g de chlorure de zirconyle ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) sont portés à reflux dans 100 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) de concentrations 3M, 6M, 9M et 12M à 100°C pendant 24 heures dans un flacon en Pyrex. Les produits finaux sont respectivement nommés ZrP(3M), ZrP(6M), ZrP(9M) et ZrP(12M). Après la réaction, les échantillons sont lavés et centrifugés trois fois puis séchés à 65°C pendant 24h. Les α -ZrP séchés sont broyés en fine poudre au marteau pilon.

Méthode hydrothermale : 4g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sont mélangés à 40 ml de H_3PO_4 de concentrations 3M, 6M, 9M et 12M et scellés dans un récipient sous pression avec un revêtement en Teflon®. Les échantillons sont chauffés à 200°C pendant 5h et 24 heures. Les échantillons sont alors répertoriés de la manière suivante : ZrP(3M-200C-5h), ZrP(6M-200C-5h), ZrP(9M-200C-5h), ZrP(12M-200C-5h) et ZrP(3M-200C-24h), ZrP(6M-200C-24h), ZrP(9M-200C-24h), ZrP(12M-200C-24h). Après la réaction les α -ZrP sont traités de la même manière que dans la méthode à reflux.

Méthode HF : 10g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sont mélangés à 100 ml de H_3PO_4 3M dans un flacon en Teflon®. L'acide fluorhydrique (HF) 5M est ajouté de façon à obtenir des rapports molaires $\text{F}^- / \text{Zr}^{4+}$ de 1, 2, 3 et 4. Le mélange est ensuite porté à reflux à 100°C pendant 24h dans un flacon en Teflon® couplé à un condenseur en Teflon®. Les produits finaux sont respectivement identifiés par ZrP(HF1), ZrP(HF2), ZrP(HF3) et ZrP(HF4). Après la réaction les α -ZrP sont traités de la même manière que dans la méthode à reflux.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Ces trois méthodes permettent d'obtenir des lamelles de longueurs variables (cf. Tableau 6 et Figure 13 à Figure 15).

Sample	Yield (%)	Typical particle length/nm
ZrP(3M)	96.4	50–100
ZrP(6M)	87.3	100–200
ZrP(9M)	85.8	100–200
ZrP(12M)	86.6	150–300
ZrP(HT3M-200-5)	85.6	100–200
ZrP(HT6M-200-5)	90.7	150–250
ZrP(HT9M-200-5)	98.0	150–250
ZrP(HT12M-200-5)	97.3	200–400
ZrP(HT3M-200-24)	89.3	300–500
ZrP(HT6M-200-24)	97.1	600–800
ZrP(HT9M-200-24)	96.0	800–1000
ZrP(HT12M-200-24)	93.7	1000–1200
ZrP(HF1)	83.5	1000–2000
ZrP(HF2)	72.0	1000–3000
ZrP(HF3)	53.5	1500–3500
ZrP(HF4)	41.8	2000–4000

Tableau 6 : Rendements et longueurs des ZrP synthétisés [60]

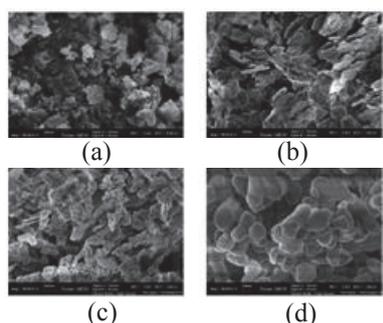


Figure 13 : Images MEB du (a) ZrP(3M), (b) ZrP(6M), (c) ZrP(9M) et (d) ZrP(12M) [60]

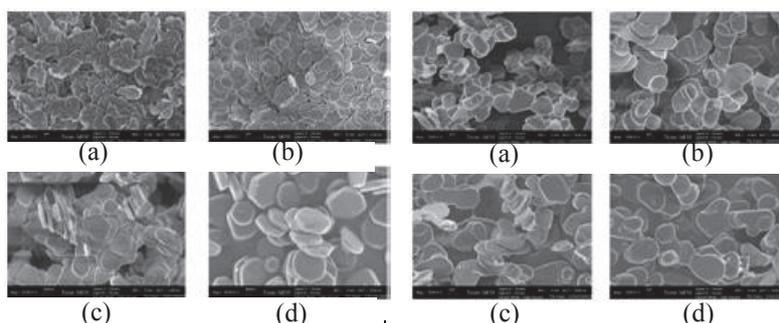


Figure 14 : Images MEB du (a) ZrP(3M-200C-24h), (b) ZrP(6M-200C-24h), (c) ZrP(9M-200C-24h) et (d) ZrP(12M-200C-24h) [60]

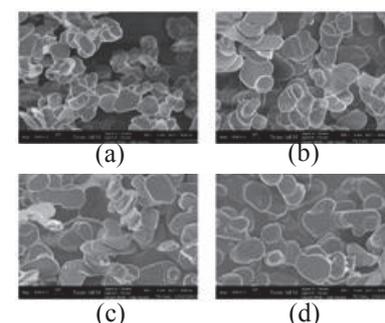


Figure 15 : Images MEB du (a) ZrP(HF1), (b) ZrP(HF2), (c) ZrP(HF3) et (d) ZrP(HF4) [60]

Dans chaque cas, la taille des feuillet cristallins augmente avec la concentration, soit en H_3PO_4 , soit en HF. Elle peut ainsi être contrôlée de 50 à 4 μm de longueur, ce qui permet la maîtrise du facteur de forme (de 80 à 6350)

I.3.C. Modification de l' α -ZrP:

De manière générale, la surface des charges lamellaires doit être modifiée afin d'obtenir des feuillets unitaires dans la matrice polymère. L'intérêt, nous l'avons vu, étant d'accéder à de grands facteurs de forme ce qui engendrera une tortuosité importante dans le nanocomposite. On recense à ce jour divers agents intercalants utilisés pour modifier les charges α -ZrP. On peut les regrouper suivant deux grandes classes :

- Les ions monoatomiques
 - Les ions polyatomiques
-
- Intercalation par des ions monoatomiques

Dans la méthode basée sur l'utilisation d'ion monoatomique, l'objectif est de remplacer le contre ion, généralement H^+ , par un ion monoatomique de diamètre supérieur [48, 49, 61-63]. L'espace interfoliaire devient alors plus important ce qui permet soit une exfoliation ultérieure plus facile, soit une seconde étape d'intercalation par un ion de taille encore supérieure.

Des échanges cationiques ont ainsi été effectués sur ce principe par Alberti et Costantino [48, 49] avec différents ions et l'échange a été étudié par pH-métrie. La figure 16 ci-après illustre l'évolution du pH au cours de la réaction d'échange pour différents ions.

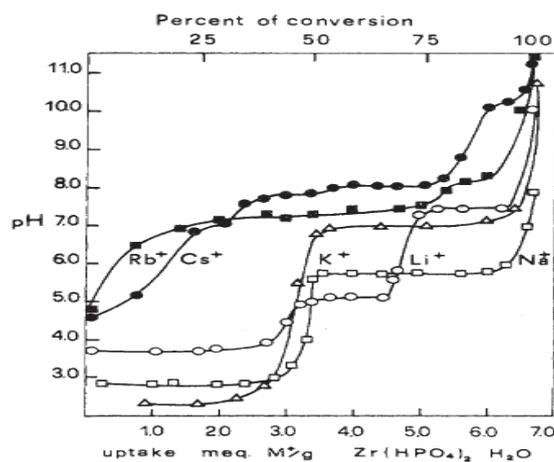


Figure 16 : Evolution du pH en fonction de la quantité d'ion ajoutée à la solution contenant les cristaux de α -ZrP [48, 49]

On observe que pour des ions de faible taille (Na^+) l'intercalation dans l'espace interfoliaire est immédiate. En effet, dans la première partie du graphique, on constate que le pH ne varie pas, car les ions ajoutés interagissent avec l'espace interfoliaire et ne participent alors pas à l'augmentation du pH. En revanche, pour des ions plus volumineux tels que Cs^+ , on constate d'abord une augmentation du pH, puis un palier qui représente l'intercalation des ions Cs^+ au sein de l'espace interfoliaire.

Ainsi, à chaque palier correspond une structure de l'espace interfoliaire et en particulier une évolution de la distance interfoliaire de la charge, déterminée à l'aide d'analyses DRX. Dans le cas de Na^+ , le premier palier représente une monocouche de Na^+ sur l'une des faces de l' α -ZrP. Puis, pour une valeur de pH proche de 5,8, le deuxième palier représente l'intercalation des ions Na^+ sur la deuxième face du feuillet. La figure ci-dessous illustre les différentes étapes du mécanisme d'intercalation.

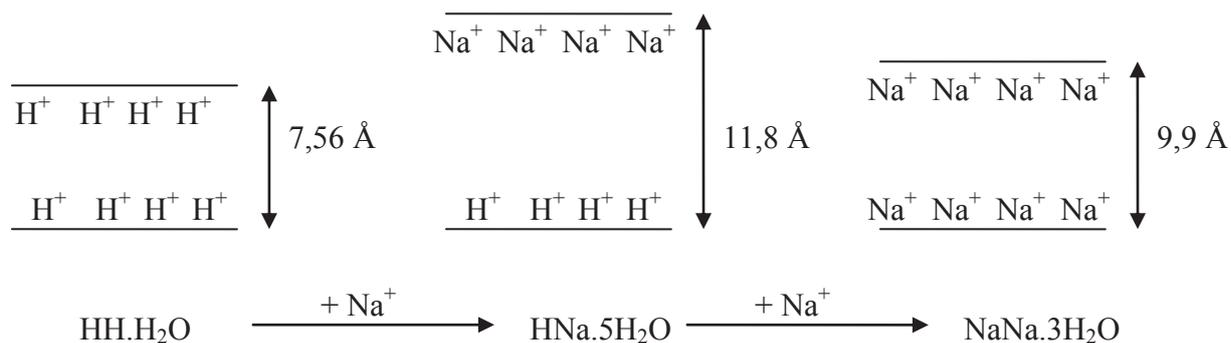


Figure 17 : Schéma de l'intercalation d'ions Na^+ entre deux feuillets de $\alpha\text{-ZrP}$ [48, 49]

En généralisant ce raisonnement, on constate que plus la taille de l'ion de substitution sera grande et plus grande sera la distance interfoliaire. Cependant, il faut également tenir compte de la valence de l'ion. Des ions bivalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} auront un impact moindre puisque deux ions H^+ seront substitués pour un Ca^{2+} ou un Mg^{2+} . Il n'y aura pas dans ces cas, de bicouche CaCa ou MgMg.

Alberti a également montré dans la même étude [49] que l'intercalation s'effectue par les extrémités des feuillets et qu'il est possible de réaliser l'intercalation par étapes successives. Par exemple, une première étape avec un faible taux de Na^+ permet d'intercaler par la suite les ions Mg^{2+} au cours d'une deuxième étape. Le processus est schématisé dans la figure 18.

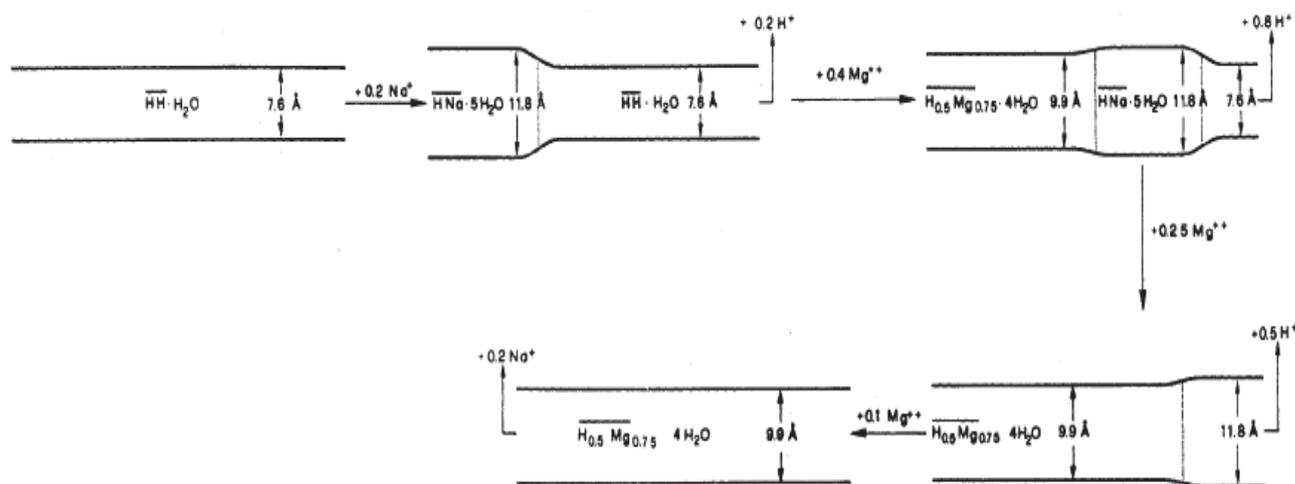


Figure 18 : Utilisation des ions Na^+ comme pré-intercalant pour l'intercalation des ions Mg^{2+} [49]

Il est donc possible, comme l'a montré Alberti [49], d'augmenter l'espace interfoliaire en substituant les ions H^+ par des ions monoatomiques de taille plus importante. Les évolutions de l'espace interfoliaire mesurées par cet auteur en fonction de la taille du contre-ion sont illustrées dans le graphique ci-après :

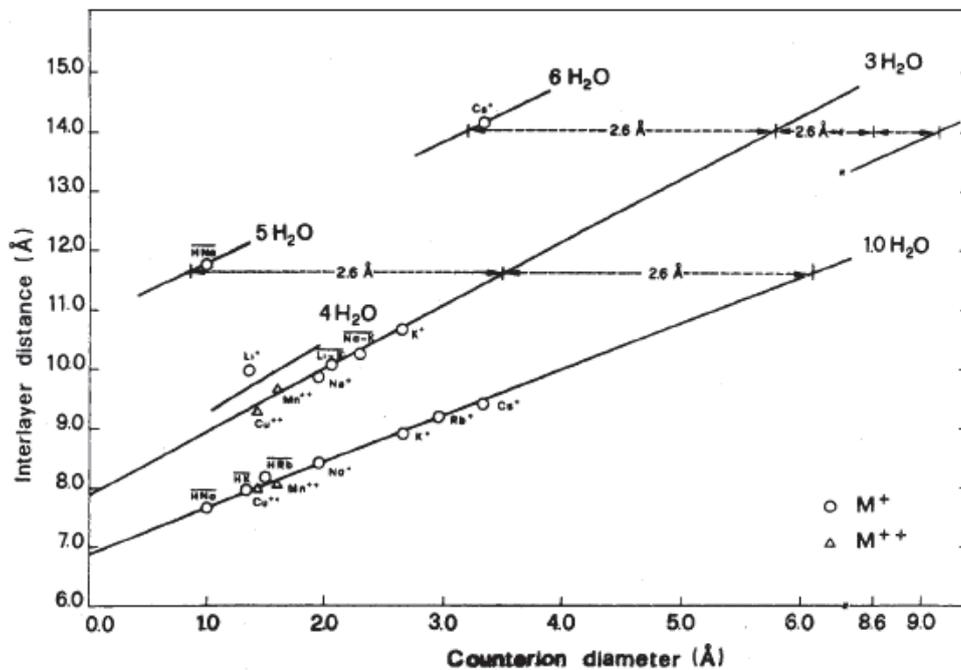


Figure 19 : Evolution de l'espace interfoliaire en fonction de la taille des contre-ions [49]

Après ces premiers travaux consacrés aux échanges par des ions monoatomiques, les recherches se sont ensuite orientées vers l'intercalation d'ions polyatomiques avec le même objectif, celui d'augmenter l'espace interfoliaire.

- Intercalation par des ions polyatomiques

Le principe d'intercalation des espèces polyatomiques est sensiblement le même que celui décrit précédemment. Dans la littérature on recense principalement l'utilisation des alkylamines, des alcools, des hydroxydes d'alkylammonium et des surfactants ioniques en tant qu'agents d'intercalation polyatomiques.

○ Intercalation par des alkylamines et des alcools : Cas des monoamines et monoalcools

L'intercalation des feuillets de charges α -ZrP par les alkylamines et les alcools, dans le cas de monoamines ou monoalcools, se fait schématiquement en trois étapes successives, contrairement à deux dans le cas des ions monoatomiques. La première étape consiste à intercaler les amines (ou alcools) parallèlement aux feuillets de α -ZrP sur une seule face. Ensuite, les chaînes alkyle intercalées s'orientent perpendiculairement aux feuillets. A ce stade, seule une face de l'espace interfoliaire interagit avec les espèces porteuses des chaînes alkyle. Enfin, de nouvelles chaînes alkyle se placent perpendiculairement à la face opposée. Ainsi, tous les sites anioniques sont occupés. Le schéma ci-dessous illustre ce mécanisme pour une alkylamine de type monoamine [64]:

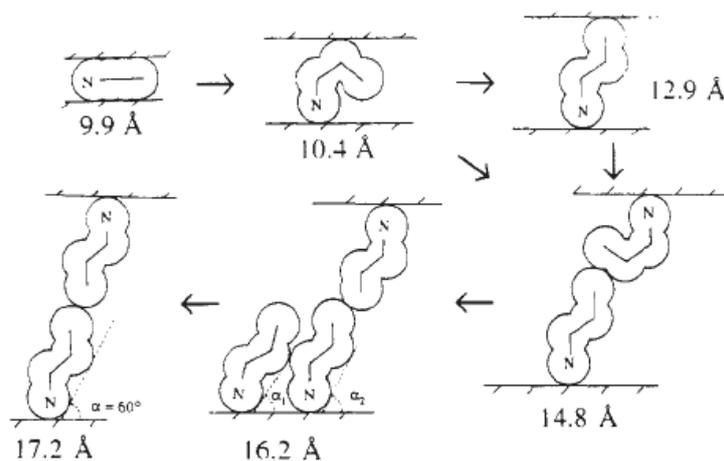


Figure 20 : Principe d'intercalation monoamine dans l'espace interfoliaire du α -ZrP (exemple de la *n*-propylamine) [64]

Ce procédé d'intercalation explique bien les différentes valeurs d'espace interfoliaire mesurées pour les échanges effectués avec les alkylamines les plus usuelles telles que les *n*-propylamine (Figure 20), *n*-butylamine (BA), *n*-octylamine (OA)... ou encore avec les alcools tels que l'éthanol, le pentanol, etc ... [47, 64-70]

Les différentes étapes d'intercalation peuvent être suivies par pH-métrie, comme dans le cas de l'échange avec des ions monoatomiques. La figure 21 et la figure 22 illustrent l'évolution de pH mesurée lors d'un échange avec l'éthylamine [71] et la butylamine [72] respectivement.

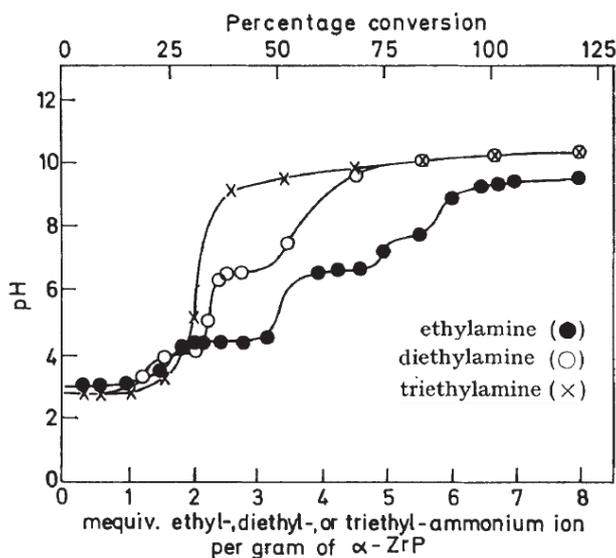


Figure 21 : Evolution du pH de la solution aqueuse contenant les charges α -ZrP en fonction de la quantité d'amine ajoutée dans le milieu (exemple de l'éthylamine) [71]

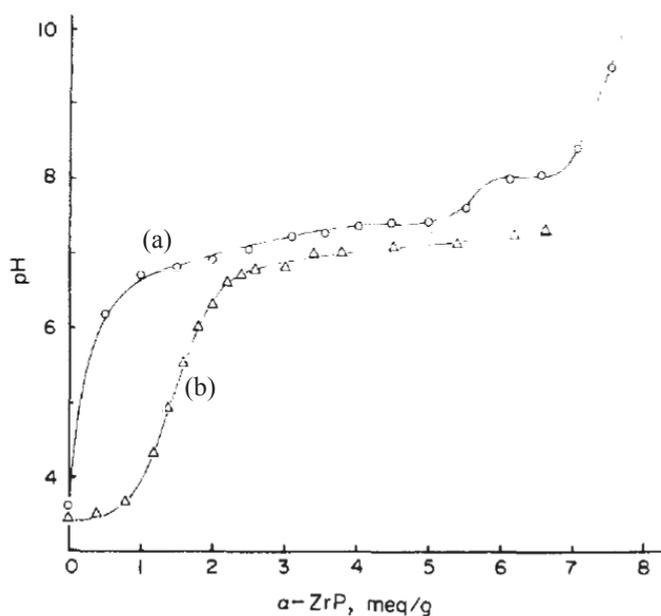


Figure 22 : Evolution du pH de la solution aqueuse contenant les charges d' α -ZrP en fonction de la quantité ajoutée de : (a) butylamine et (b) pyridine [72]

Ces graphiques de pH-métrie permettent de déterminer la quantité minimale d'alkylamine à ajouter à la dispersion aqueuse d' α -ZrP, dans des conditions de température

données, pour qu'il y ait amorçage du processus d'intercalation. Ainsi, dans l'exemple précédent, on remarque que la quantité minimum se situe aux environs de 0,5 mmol de butylamine par gramme de α -ZrP, alors qu'elle est immédiate dans le cas de l'éthylamine [69]. La quantité d'amine ou d'alcool pour démarrer le processus dépend donc de la longueur de la chaîne alkyle.

Les interactions α -ZrP/alkylamine ont également été étudiées à différents taux d'échange par des analyses thermogravimétriques (ATG) [68] et par résonance magnétique nucléaire (RMN) [64, 73]. Clearfield *et al.* [67] ont étudié la perte de masse de charges ZrP modifiées par la propylamine pour différents taux d'échange. Sur les courbes présentées en figure 23, trois pertes de masse sont observées. La première vers 100°C est attribuée à de l'eau résiduelle. La deuxième perte de masse, entre 200 et 300 °C, est quant à elle représentative de la dégradation de la propylamine. Enfin, la dernière perte de masse, vers 500°C, est due à la déshydratation et la condensation de l'hydrogène-phosphate en pyrophosphate. La propylamine se dégradant à une température supérieure à sa température d'évaporation (48°C), les auteurs en concluent qu'elle est en interaction et confinée entre les feuillets d' α -ZrP.

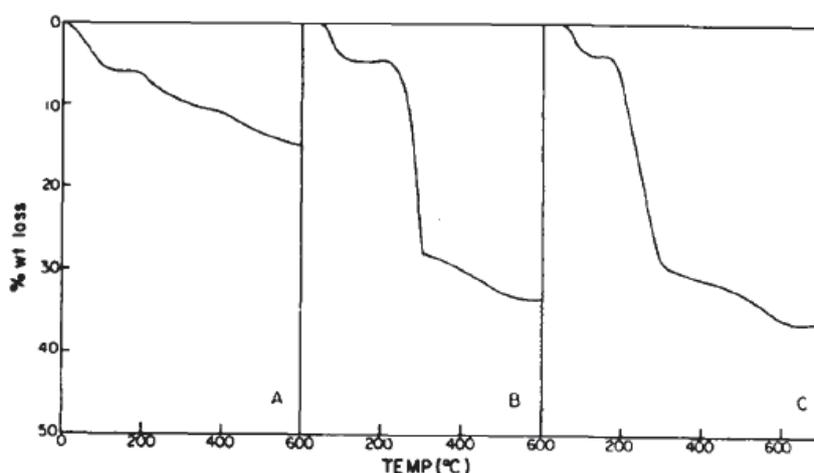


Figure 23 : Courbes thermogravimétriques de l' α -ZrP modifié par la propylamine à (A) 1 meq/g; (B) 6,6 meq/g et (C) 7,5 meq/g [68]

Les interactions alkylamine/ α -ZrP ont également été mises en évidence par RMN du phosphore du solide. La Figure 24 [73] montre l'évolution des spectres RMN pour des α -ZrP

Chapitre I : Etude Bibliographique

modifiés par la propylamine. Le spectre A représentatif de la charge non modifiée et sans traitement de séchage particulier montre un pic de résonance à -19,0 ppm caractéristique des α -ZrP non modifiés hydratés. Le spectre B relatif à cette même charge séchée présente quant à lui deux pics de résonance, le premier à -19,0 ppm et le second, caractéristique des α -ZrP anhydre, à -21,5 ppm. Ce spectre montre que même après séchage, une partie de l'eau subsiste entre les feuillets. Le spectre C présente les pics de résonances des α -ZrP non séchés et modifiés à la CEC théorique par la propylamine. Les auteurs montrent alors la présence de deux pics de résonance : le premier à -15,0 ppm caractérise le changement de l'environnement des sites P-OH⁻ du à l'échange avec la propylamine et le deuxième à -19,0 ppm est caractéristique des α -ZrP non modifiés hydratés. Les auteurs montrent ainsi que tous les sites P-OH⁻ des α -ZrP ne sont pas modifiés. Enfin, le spectre D présente les pics de résonance caractéristiques des α -ZrP modifiés par la propylamine en conditions anhydres. Ils attribuent ces pics de résonance à deux types de phosphate en interaction avec la propylamine. Ils tirent leur conclusion des travaux de Clayden *et al.* [74] qui ont mis en évidence la présence de deux types de phosphate dans l' α -ZrP via la méthode de Herzfeld-Berger [75]. Cependant les auteurs n'expliquent pas l'absence des pics de résonance représentatifs des sites P-OH⁻ non modifiés.

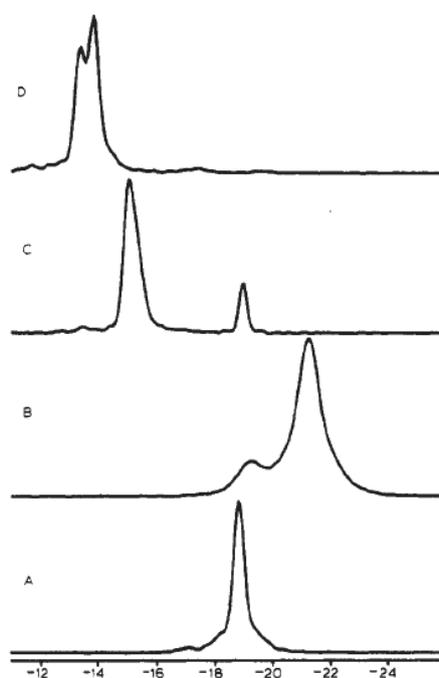


Figure 24 : Spectre RMN du solide ^{31}P de l' α -ZrP (A) hydraté, (B) anhydre et de l' α -ZrP modifié par la propylamine à la CEC (C) hydraté et (D) anhydre [73] (analyses effectuées à 5kHz à 25°C)

Ainsi, l'échange par des alkylamines ou alcools (monoamines ou monoalcools) s'effectue par étape ; il met, comme attendu, en action des interactions spécifiques mises en évidence par ATG et RMN. Cependant cet échange ne semble pas total à la CEC puisque les analyses RMN sur les échantillons hydratés montrent toujours la présence d'un pic certes faible mais toutefois d'amplitude significative correspondant à des sites P-OH non modifiés.

Un des avantages des molécules polyatomiques vis-à-vis de la modification des charges α -ZrP et en particulier des monoamines ou alcools résulte dans leur taille, que l'on peut choisir dans une large gamme. Etant donné le mécanisme de structuration proposé pour l'agent modifiant dans l'espace interfoliaire, on comprend que la taille de ce dernier aura une incidence directe sur la distance interfoliaire des charges modifiées à la CEC. Ainsi, Costantino [65] et Clearfield *et al.* [76] ont tracé l'évolution de l'espace interfoliaire des α -ZrP modifiés par des alkylamines et des alcools à la CEC en fonction du nombre de carbone dans la chaîne alcool et alkylamine, respectivement. Ces tracés sont représentés sur la figure 25 et sur la figure 26.

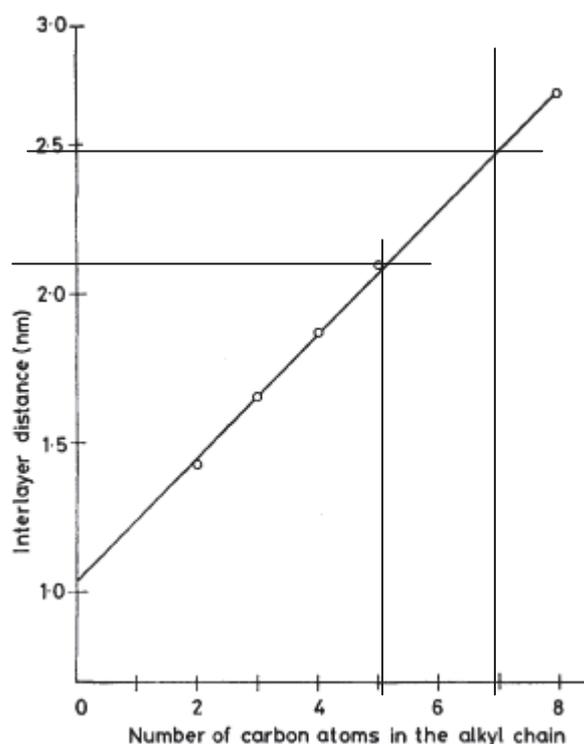


Figure 25 : Evolution de la distance interfoliaire de l' α -ZrP modifié par des alcools à la CEC en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle de l'alcool [65]

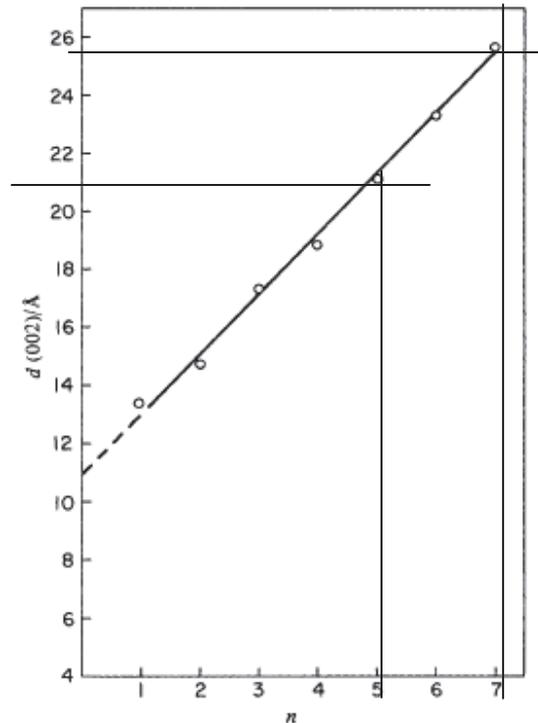


Figure 26 : Evolution de la distance interfoliaire de l' α -ZrP modifié par des alkylamines à la CEC en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkylamine [76]

Qu'il s'agisse des amines ou des alcools, on constate que l'espace interfoliaire varie linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle de l'espèce modifiante. On remarque également que le comportement des alcools est sensiblement le même que celui des amines.

- Comparaison entre l'intercalation des α -ZrP par des diamines ou des dialcools et des monoamines ou monoalcools

Comme dans l'intercalation des α -ZrP par les ions monoatomiques, la fonctionnalité de l'agent modifiant joue un rôle important sur l'espace interfoliaire. En effet, dans le cas de monoamines [48] ou de monoalcools [65], les chaînes alkyle s'organisent en bicouche dans l'espace interfoliaire. (cf. figure 27)

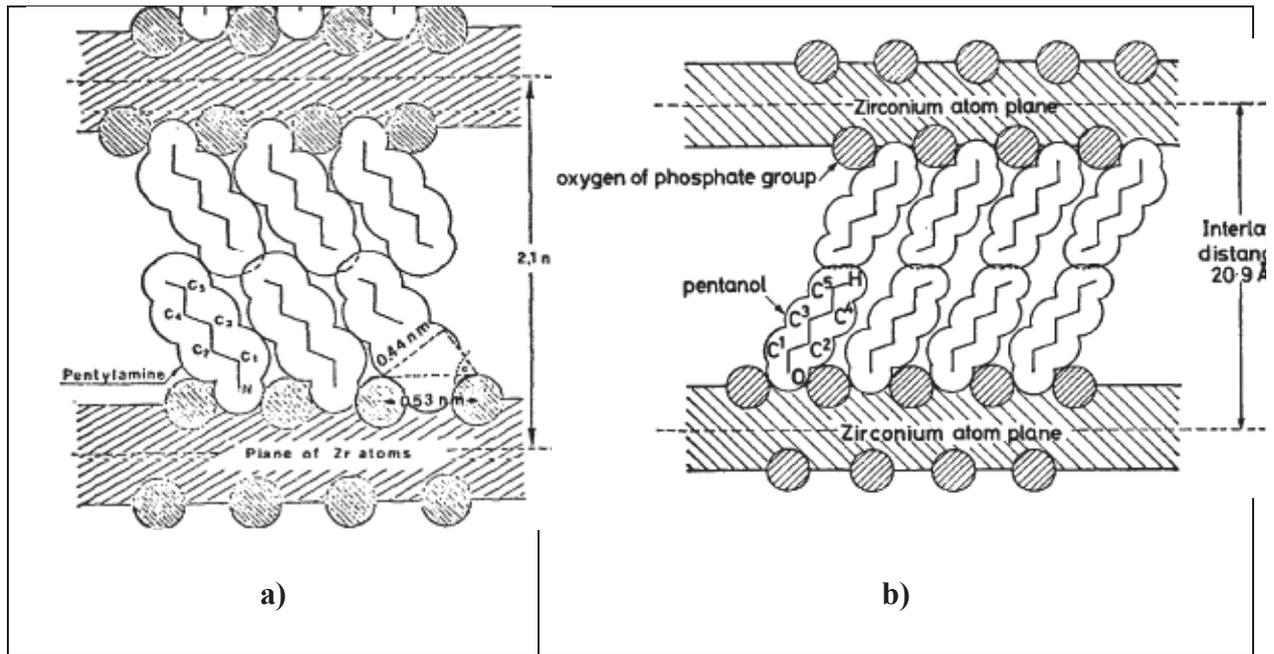


Figure 27 : Organisation dans l'espace interfoliaire de l' α -ZrP par : a) des pentylamines [48] et b) des pentanols [65]

En revanche, dans le cas des diamines ou des dialcools, les chaînes alkyle s'organisent en monocouche. Pour un même nombre d'atome de carbone dans la chaîne alkyle, l'espace interfoliaire est donc plus restreint, comme l'illustre la figure 28 [48] :

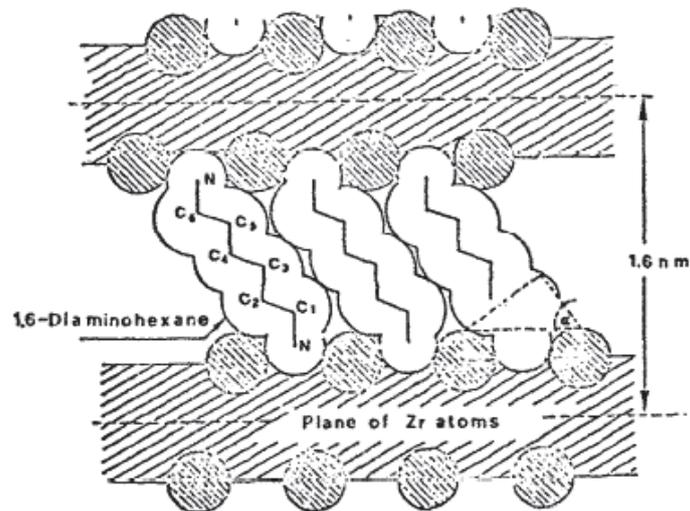


Figure 28 : Occupation de l'espace interfoliaire par des diamines [48]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Cette organisation en monocouche met en évidence un autre inconvénient des chaînes bifonctionnelles utilisées comme agents intercalant. En effet, les feuillets sont liés les uns aux autres, ce qui rend l'exfoliation ultérieure des charges dans la matrice polymère plus difficile.

Clearfield *et al.* [77] ont mis en évidence le fait que les monoamines possèdent un pouvoir intercalant supérieur à celui des diamines en traçant l'évolution de l'espace interfoliaire en fonction de la masse molaire de l'amine pour des monoamines et des diamines (Figure 29).

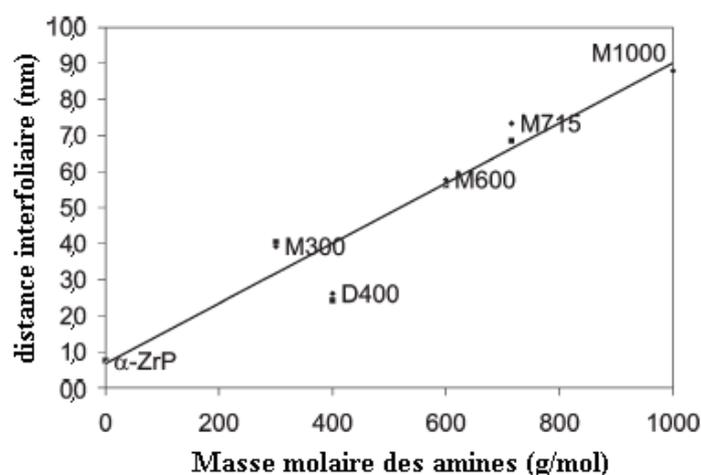


Figure 29 : Evolution de la distance interfoliaire des α -ZrP en fonction de la masse molaire d'amines utilisées comme agents intercalants [77]

Les amines utilisées dans cette étude sont des amines de type polyether, les poly(oxyde de propylène-co-oxyde d'éthylène) commercialisées sous le nom de Jeffamines et nommées Jeffamines dans la suite du manuscrit dont les structures sont les suivantes :

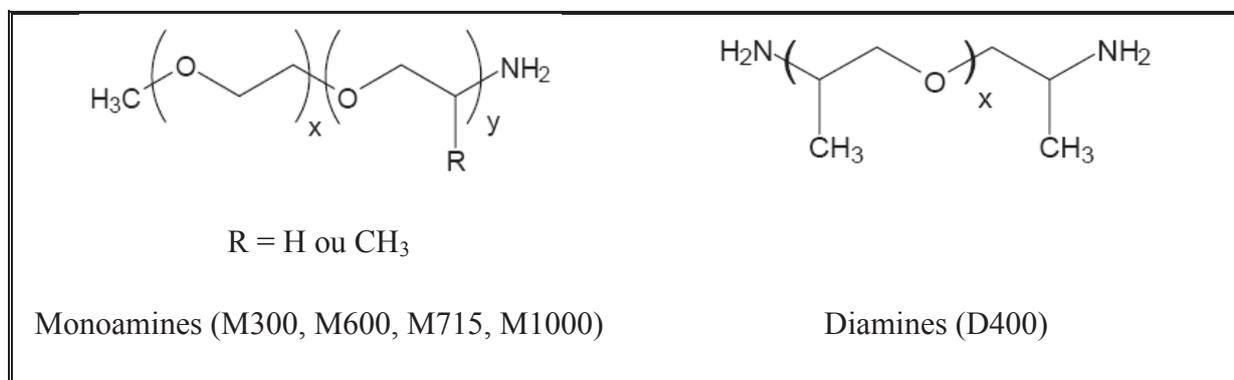


Tableau 7: Structure des Jeffamines

Chapitre I : Etude Bibliographique

Dans le graphique présenté en figure 29, la lettre désigne la fonctionnalité de l'amine (M=Monoamine, D=Diamine) et le chiffre correspond à la masse molaire. On constate alors que la distance interfoliaire des α -ZrP modifiés par le M300 est bien plus grande que celle des α -ZrP modifiés par le D400. Pourtant, la longueur de l'intercalant pour le D400 est plus importante que dans le M300. On confirme donc ici le phénomène de pontage entre deux feuillets par l'intermédiaire de la diamine.

Sur ce même graphique, est représentée l'influence du milieu dans lequel est effectuée l'intercalation des α -ZrP. Les carrés et les losanges représentent une intercalation réalisée dans l'eau et dans le Méthyléthylcétone (MEK) respectivement. Les auteurs concluent que les valeurs obtenues sont sensiblement égales quelque soit le milieu d'intercalation et expliquent les faibles différences observées par la présence de solvant résiduel dans l'espace interfoliaire.

Grâce à ces ions polyatomiques, il est donc possible d'obtenir des distances interfoliaires proches de 90 Å, contre 14 Å dans le cas des ions monoatomiques, sous réserve d'utilisation de monoamines.

- Intercalation par des sels d'ammoniums : cas des ammoniums quaternaires et des liquides ioniques

D'autres agents intercalants des α -ZrP ont été identifiés, notamment les sels d'ammoniums tels que les hydroxydes d'alkylammoniums comme l'hydroxyde de tétra-n-butylammonium (noté TBA^+OH^- ou TBA par la suite) dont la formule est $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ [54]. La structure du TBA^+OH^- est schématisée ainsi :

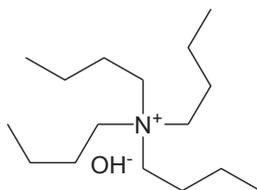


Figure 30 : Hydroxyde de tétra-n-butylammonium

Le processus d'intercalation et d'exfoliation en milieu aqueux proposé par Kim *et al.* [54] est présenté dans la figure 31 ci-après.

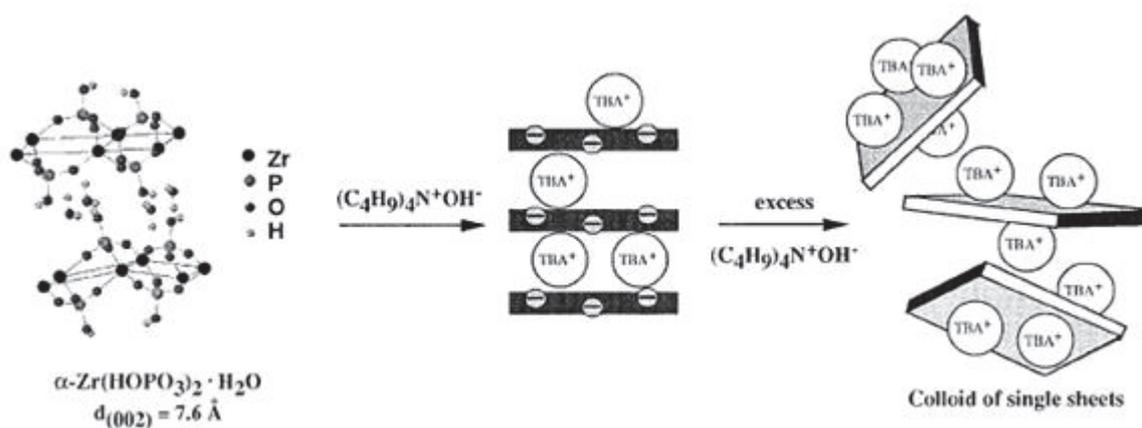


Figure 31 : Processus d'intercalation et d'exfoliation des charges $\alpha\text{-ZrP}$ par le TBA^+OH^- [54]

L'utilisation de cet agent modifiant permet d'intercaler et d'exfolier les charges de $\alpha\text{-ZrP}$ dans un milieu aqueux. L'exfoliation est atteinte à partir d'un certain rapport molaire $\text{P-OH}^- : \text{TBA}^+\text{OH}^-$ (noté aussi $\text{ZrP} : \text{TBA}^+\text{OH}^-$) qui a été déterminé par Sun *et al.* [59]. Ce rapport molaire est de 1 : 0,8 comme l'illustre le graphique ci-après (Figure 32) et correspond à un taux d'échange de 80 % de la CEC. En effet, sur ce graphique sont représentés les diffractogrammes des $\alpha\text{-ZrP}$ modifiés par le TBA^+OH^- à 30% de la CEC (en bas) et à 80% de la CEC (en haut). Pour les charges modifiées à 30% de la CEC on observe un pic de diffraction vers $2\theta = 26^\circ$, qui correspond à la distance caractéristique de la maille cristalline de l' $\alpha\text{-ZrP}$ et deux pics de diffraction vers $2\theta = 6^\circ$ et 12° , représentatifs de deux distances interfoliaires : 15,2 Å et 7,6 Å respectivement. Le pic de diffraction à $2\theta = 12^\circ$ n'est pas une harmonique de celui à 6° , car l'intensité n'obéit pas à une loi exponentielle. L'existence de ces deux distances interfoliaires montre que les charges ne sont pas exfoliées. De plus, le pic de diffraction à 15,2 Å est représentatif des $\alpha\text{-ZrP}$ intercalés par TBA^+OH^- , alors que le pic à 7,6 Å prouve la présence de charges non modifiées par TBA^+OH^- . Ainsi, à 30% de la CEC, d'une part les charges ne sont pas exfoliées mais intercalées et une partie des charges ne sont pas modifiées. En revanche, pour les charges modifiées à 80% de la CEC par le TBA^+OH^- , le diffractogramme ne présente qu'un pic de diffraction vers $\theta = 26^\circ$, qui correspond à la maille cristalline de l' $\alpha\text{-ZrP}$. Pour ce taux d'échange, toutes les charges ont donc été modifiées et

l'effacement de tout pic de diffraction aux faibles valeurs de 2θ montre que les charges sont exfoliées en solution aqueuse.

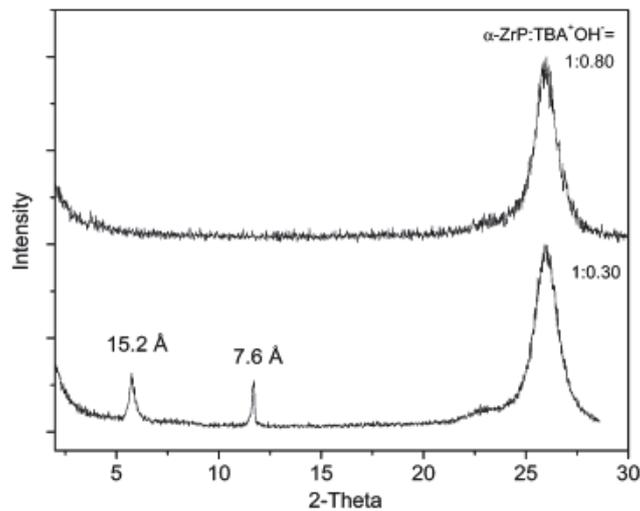


Figure 32 : Spectres DRX des échantillons de $\alpha\text{-ZrP}$ modifiés par le TBA^+OH^- pour deux rapports molaires $\text{ZrP/TBA}^+\text{OH}^-$ différents. Analyses réalisées en phase aqueuse. [54]

Ces travaux ont été complétés par une étude Takei *et al.* [78] qui montre que la nature du contre ion du TBA^+ joue un rôle dans l'exfoliation des $\alpha\text{-ZrP}$. Ainsi, pour des anions basiques tels que OH^- et F^- , les auteurs montrent que les $\alpha\text{-ZrP}$ sont exfoliés alors que ce n'est pas le cas avec des anions neutres ou acides tels que Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- et H_2PO_4^- pour lesquels les charges sont intercalées.

Le dernier type d'agent intercalant traité dans cette partie bibliographique concerne les sels d'ammoniums de types liquides ioniques tels que les chlorures de 1-alkyl-3-méthylimidazolium notés $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2, 4, 6$ ou 8). Leur structure est la suivante [67]:

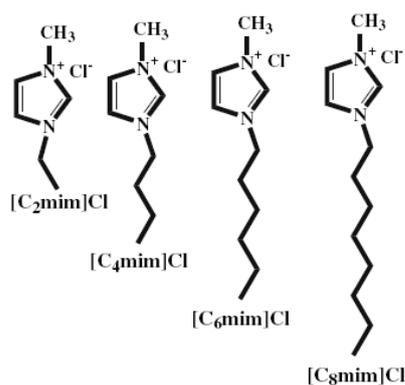


Figure 33 : Structure moléculaire des liquides ioniques $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2, 4, 6, 8$) [67]

L'utilisation de ces liquides ioniques semble moins appropriée pour intercaler les α -ZrP car, d'une part, ceux-ci nécessitent, d'après les auteurs, une pré-intercalation des α -ZrP par le n-butylamine (BA) ou le n-octylamine (OA) (Tableau 8) et d'autre part la distance interfoliaire évolue peu (Figure 34) et n'est pas fonction du nombre de carbone dans le $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ (Tableau 9).

Zirconium phosphates	Interlayer distances (Å)	
	Before interaction	After interaction
α -ZrP	7.6	7.7
γ -ZrP	12.0	12.1
α -ZrP · 2OA	27.9	28.5
α -ZrP · BA	10.4	10.7
α -ZrP · 2BA	16.4	17.9
γ -ZrP · 2BA	18.3	18.0
γ -ZrP · 2OA	25.3	25.6

Tableau 8 : Distance interfoliaire de charges α -ZrP avant et après intercalation du $[C4\text{mim}]\text{Cl}$ [67]

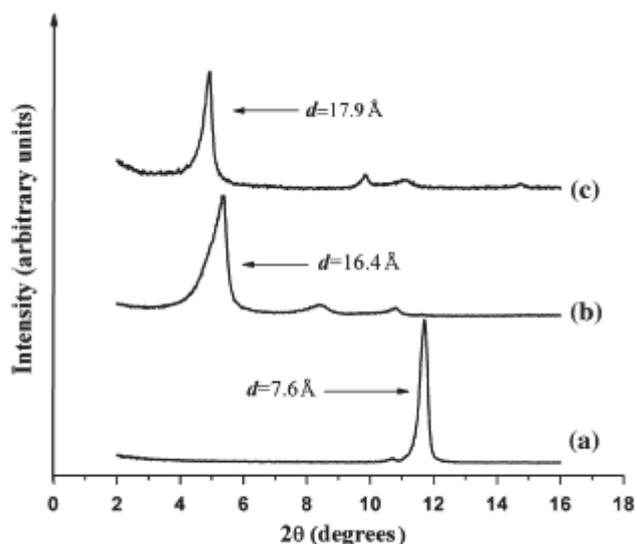


Figure 34 : Diffractogrammes RX des échantillons de α -ZrP : (a) non modifiés, (b) modifiés par le BA et (c) modifiés par le BA en pré-intercalation puis par le [C4mim]Cl (c) [67]

Intercalation compounds	α -ZrP · 2BA	[C ₂ mim]Cl- α -ZrP	[C ₄ mim]Cl- α -ZrP	[C ₆ mim]Cl- α -ZrP	[C ₈ mim]Cl- α -ZrP
Interlayer distances (Å)	16.4	18.0	17.9	18.1	18.0

Tableau 9 : Evolution de la distance interfoliaire des α -ZrP modifiés par le BA et BA + [C_nmim]Cl [67]

D'après le tableau 9, nous constatons que la principale augmentation de la distance interfoliaire est due à la butylamine et que la présence d'un liquide ionique n'augmente que de 1,6 Å la distance interfoliaire des α -ZrP. Par cette faible augmentation supplémentaire de la distance interfoliaire, les auteurs prouvent l'intercalation des liquides ioniques dans les espaces inter-feuillets. Cependant, on constate que la distance interfoliaire n'évolue pas avec la taille de ceux-ci, ce qui montre que les liquides ioniques ne se placent pas perpendiculairement aux feuillets comme dans le cas des alkylamines. Il aurait été intéressant d'observer l'évolution de l'espace interfoliaire sans modification préalable par la butylamine mais aucune donnée relative à ce point n'est recensée à notre connaissance dans la littérature. De plus, d'après l'étude précédente, on peut s'interroger quant au rôle du contre ion qui ici est Cl⁻. En effet d'après ce que nous avons constaté dans les études relatives aux ammoniums quaternaires, ce contre-ion n'est pas approprié pour l'exfoliation des α -ZrP. Ainsi, dans ces conditions, ces liquides ioniques semblent moins intéressants pour l'utilisation souhaitée : l'intercalation et l'exfoliation des α -ZrP.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Cette partie bibliographique sur les charges α -ZrP a mis en avant les intérêts de ces charges de par leurs facteurs de forme élevés et maîtrisables ainsi que leur grande capacité d'échange cationique. Le tableau 10 ci-après souligne cet intérêt en comparaison des montmorillonites.

	α -ZrP	MMT
Taille des lamelles (nm)	50-4000	80-200
Epaisseur des lamelles (nm)	0,63	1,00
Facteur de forme	80-6000	80-200
Capacité d'échange cationique : CEC (meq/g)	6,64	0,92
Densité (g/cm ³)	2,76	2,80

Tableau 10 : Comparaison des propriétés des α -ZrP et des montmorillonites [79]

Par ailleurs, notre étude bibliographique a montré qu'il était aisé de modifier les α -ZrP par des mono-cations et des poly-cations tels que les alkylamines et que ces modifications se faisaient par étapes. Les études ont également montré que les distances interfoliaires augmentaient linéairement avec la taille de la chaîne alkyle à la CEC. Ainsi, une large gamme de distance interfoliaire des charges est accessible pour la réalisation ultérieure de nanocomposite.

Cette étude bibliographique a mis en exergue l'exfoliation des α -ZrP par le TBA⁺OH⁻ en solution aqueuse et l'importance du contre anion sur l'exfoliation.

Nous avons également vu que très peu d'études sont consacrées à l'intercalation des α -ZrP par les liquides ioniques. Dans la seule étude recensée, les liquides ioniques choisis ne semblent pas permettre une intercalation efficace des charges, après une pré-intercalation par la butylamine.

Après cette partie consacrée aux propriétés d'intercalation et d'exfoliation des charges α -ZrP par des agents modifiants, il est important d'analyser les états de dispersion de ces charges dans les matrices polymères et d'étudier les interactions charges/matrice et

intercalant/matrice dans les nanocomposites. En effet, les agents modifiants, au même titre que les charges, vont jouer un rôle important sur les propriétés finales des nanocomposites et notamment dans la composition des interphases formées comme l'a montré la partie consacrée au transport des gaz.

I.4. Nanocomposites à base de charges lamellaires

Les premiers nanocomposites à base de charges lamellaires ont été étudiés par Blumstein en 1961 [80, 81]. Cet auteur s'est intéressé aux propriétés thermiques ignifugeantes de nanocomposites à matrice polyvinylique chargée par de la montmorillonite. Mais ce sont les recherches menées par le groupe Toyota, sur le PA6 et les argiles, qui ont provoqué un nouveau regain d'intérêt pour les nanocomposites à charges lamellaires [82-84].

La littérature ne recense pas à ce jour d'étude portant sur des nanocomposites à matrice SBR chargée avec du phosphate de Zirconium en phase α . Nous avons donc élargi notre recherche bibliographique et nous nous sommes intéressés aux nanocomposites préparés par introduction de charges α -ZrP dans diverses matrices et aux nanocomposites à matrice SBR chargée par des argiles lamellaires. Dans ces études, nous nous sommes focalisés sur l'effet de l'état dispersion des charges et sur le rôle des interactions charge/matrice sur les propriétés mécaniques et barrière, le but étant d'établir les relations structure/morphologie/propriétés.

I.4.A. Nanocomposites à base de charges α -ZrP

Les nanocharges α -ZrP, de par leur structure lamellaire et leur capacité d'échange ionique, présentent certains intérêts quant à la réalisation de nanocomposites. Elles ont été utilisées dans des matrices très diverses visant un panel d'applications larges allant des membranes pour piles à combustible aux matériaux de structure. On recense ainsi le choix de matrices polymères perfluorés et/ou conducteurs protoniques tels que le Nafion® [85-103], le

polytétrafluoroéthylène (PTFE) [104], le poly(éther éther cétone) sulfoné (sPEEK) [105-108], pour des applications membranes pour piles à combustible. Les autres nanocomposites réalisés à base d' α -ZrP visent quant à eux à améliorer les propriétés de structure des matériaux et font appel à des matrices PA6[109], PET [109], PVA[110, 111] et surtout époxy [112-120] ou dans certains cas, les propriétés thermiques et ignifugeantes. C'est le cas notamment des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA6) [109], polypropylène (PP) [109], polyéthylène téréphtalate PET [109], copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA) [109], polystyrène (PS) [121, 122], polyvinyl alcool (PVA) [110] et époxy [112]. Très peu d'études se sont focalisées sur les propriétés barrière de nanocomposites à base d' α -ZrP. Elles concernent essentiellement les matrices PA6 [123] et époxy [113, 124].

Nous nous sommes essentiellement focalisés dans cette partie bibliographique sur les études portant sur les nanocomposites à matrice époxy dans un premier temps et à matrice thermoplastique dans un second temps.

1.4.A.a. Nanocomposites à matrice époxy à base de charges α -ZrP

Ces nanocomposites constituent les principaux nanocomposites formulés à base d' α -ZrP. Les auteurs se sont surtout intéressés à la mise en œuvre, à la morphologie et aux propriétés mécaniques et barrière aux gaz de ces nanocomposites. Les nanocomposites époxy/ α -ZrP ont été étudiés grâce à leur facilité de mise en œuvre. En effet, nous avons vu dans la partie précédente portant sur les charges, que les α -ZrP sont facilement modifiables par les amines ce qui peut être intéressant pour leur utilisation avec un système réactif époxy de type époxy/amine. Ainsi, les différents auteurs ont tout d'abord modifié les α -ZrP par des amines linéaires telles que la dodécylamine [125], les Jeffamines M600 [113, 124, 125] et M715 [70, 115] puis par des amines contenant un cycle comme la cyclohexylamine [125] ou bien encore par des ammoniums quaternaires comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) [59, 118, 124-126]. Dans ces études, les charges sont tout d'abord soit intercalées en solution dans le cas des amines linéaires ou cycliques ou soit exfoliées en solution dans le cas des ammoniums quaternaires. La mise en œuvre des nanocomposites se fait alors par polymérisation *in-situ* d'un système réactif époxy-amine. Cette voie de mise en œuvre est

d'autant plus intéressante que des études préalables, notamment celle de Le Pluart [127], ont montré qu'il était possible d'obtenir des charges lamellaires exfoliées dans les systèmes époxy-amine/MMT.

I.4.A.a.i Morphologie des nanocomposites époxy/ α -ZrP

L'étude de Boo, Sun et Clearfield [125] a montré que dans le cas de charges modifiées à la CEC par une alkylamine (dodécylamine), une amine cyclique (cyclohexylamine) ou un mélange de ces deux intercalants, le monomère époxy ne pouvait pas ou très peu pénétrer dans l'espace interfoliaire. Le tableau 11 ci-après présente les charges modifiées par ces auteurs et la figure 35 illustre les diffractogrammes des charges modifiées et des nanocomposites correspondants.

	α -ZrP (mmol, dispersed in acetone)	cyclohexylamine (mmol, 0.02 M solution in acetone)	dodecylamine (mmol, 0.02 M solution in acetone)
C-ZrP	1	2	
D-ZrP	1		2
CD-ZrP	1	1	1

Tableau 11: Composition des solutions d'intercalant utilisées pour modifier les α -ZrP destinés à être introduits dans des matrices époxy-amine [125]

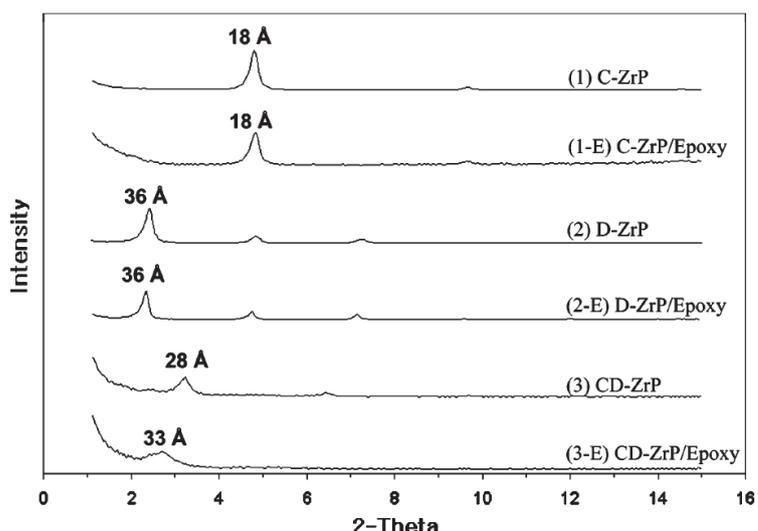


Figure 35: Analyses DRX des charges α -ZrP modifiées par la dodécylamine, la cyclohexylamine, le mélange des deux intercalants et leurs composites respectifs [125]

Par ces diffractogrammes, les auteurs prouvent d'une part que les α -ZrP sont intercalés avant la mise en œuvre du nanocomposite quelle que soit la solution d'intercalant utilisée. D'autre part, ils montrent que la réalisation du nanocomposite, c'est-à-dire la polymérisation de la matrice, ne permet pas d'exfolier les charges dans la matrice et qu'il n'y a pas d'augmentation de la distance interfoliaire, excepté pour les charges modifiées par le mélange d'intercalants pour lequel ils observent une légère augmentation (de 5 Å) de la distance interfoliaire de la charge. Ils attribuent cette augmentation aux volumes libres disponibles entre les intercalants comme l'illustre la figure 36 (c).

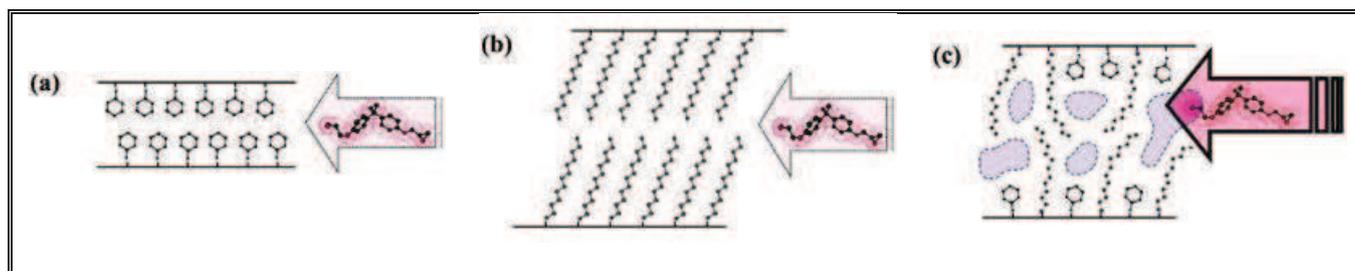


Figure 36 : Illustration schématique de l'organisation de l'espace interfoliaire des α -ZrP modifiés par : (a) du cyclohexylamine, (b) du dodécylamine et (c) un mélange dodécylamine/cyclohexylamine

Ces mêmes auteurs se sont interrogés quant à l'effet de la nature de l'intercalant sur l'insertion du monomère époxy dans l'espace interfoliaire des α -ZrP. Ils ont alors utilisé une

polyétheramine (Jeffamine M600) [113, 124, 125] et un ammonium quaternaire (TBA) [59, 118, 124-126].

Dans le cas des charges modifiées par la Jeffamine M600, ils montrent par diffraction des rayons X que les charges sont intercalées en solution et que la mise en œuvre du nanocomposite permet l'exfoliation des α -ZrP dans la matrice (cf. Figure 37). La distance interfoliaire des charges avant mise en œuvre du nanocomposite est de 34 Å, soit 4 Å de moins que dans le cas des charges intercalées par la dodécylamine. Pourtant les charges modifiées par la Jeffamine M600 sont exfoliées après mise en œuvre du nanocomposite. Ces études montrent que ce n'est pas la distance interfoliaire initiale qui gouverne l'exfoliation des α -ZrP dans la matrice, mais elles soulignent le rôle important de la nature de l'intercalant. Les auteurs ont confirmé l'exfoliation des charges modifiées par la Jeffamine M600 dans la matrice par microscopie électronique à transmission. Les clichés sont présentés dans la figure 38. A travers cette étude ils montrent également l'importance du taux de charges sur l'orientation des α -ZrP dans la matrice. Ainsi, lorsque la fraction volumique de charges augmente (de 1 à 2%), les charges s'orientent d'elles mêmes du fait des volumes exclus générés par les charges voisines. Ces résultats avaient déjà été observés par Sue *et al.* [70] pour des α -ZrP modifiés par la Jeffamine M715.

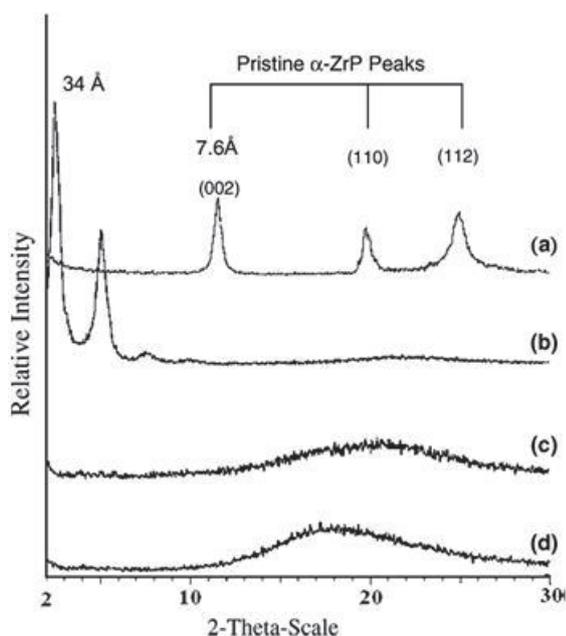


Figure 37 : Analyse DRX de (a) α -ZrP non modifié, (b) α -ZrP modifié par la Jeffamine M600, (c) mélange réactif monomère d'époxy/ α -ZrP modifiés Jeffamine M600 et (d) nanocomposite époxy-amine/ α -ZrP modifiés Jeffamine M600 réticulé [118]

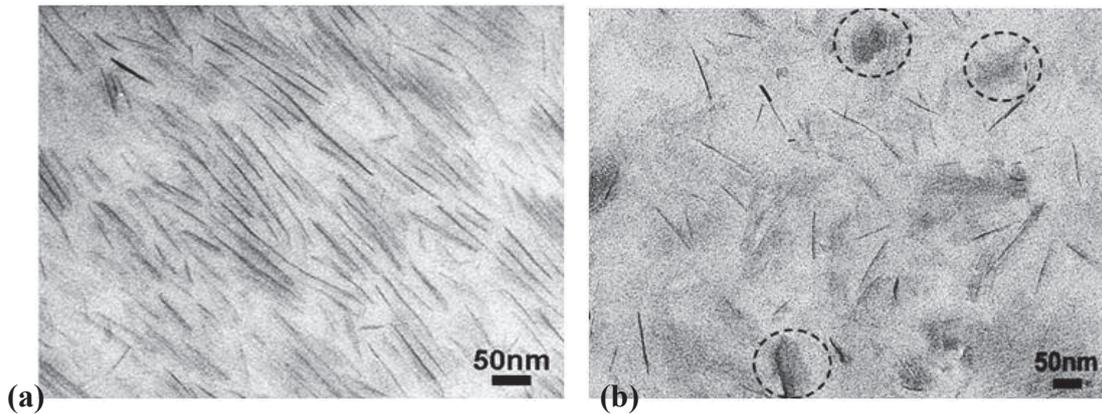


Figure 38 : Clichés TEM des nanocomposites époxy-amine/ α -ZrP intercalés par la Jeffamine M600 avec un facteur de forme de 100 pour un pourcentage volumique de (a) 2% et (b) 1% [118]

Cette même équipe a réalisé une étude en parallèle [113] qui traite de l'influence de la procédure d'intercalation sur la dispersion des charges dans la solution du monomère d'époxy. Les différentes voies d'intercalation sont présentées en figure 39. Les auteurs jugent de l'état d'intercalation des charges en définissant, de manière peu précise, trois états « d'exfoliation » : faible, moyen et bon.

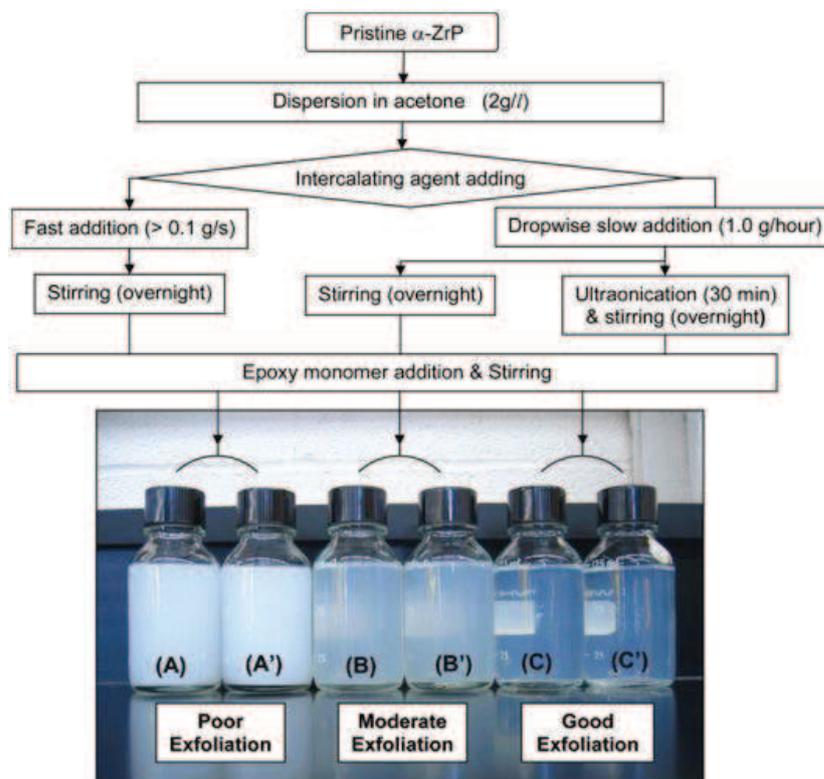


Figure 39 : Procédure de préparation de suspension époxy-amine/ α -ZrP pour contrôler le degré "d'exfoliation" des charges dans la solution de monomère d'époxy [113]

Ils utilisent ces trois types de dispersion de charges modifiées pour réaliser des nanocomposites. Ils montrent que, pour un même agent modifiant, la Jeffamine M600, l'état d'exfoliation initial des charges a un impact direct sur leur exfoliation dans la matrice (cf. Figure 40). Cette étude permet de montrer que dans le cas des charges avec une faible exfoliation en solution la polymérisation ne permet pas d'exfolier les charges dans la matrice époxy. En revanche, dans le cas d'une moyenne et bonne exfoliation, l'exfoliation est obtenue dans la matrice époxy.

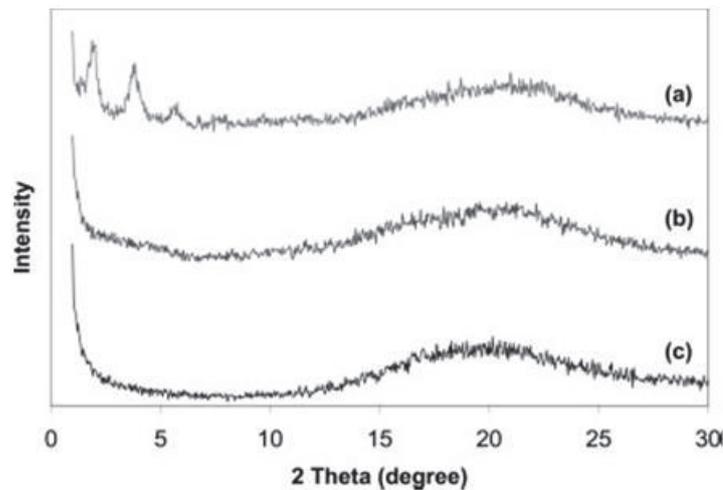


Figure 40 : Diffractogrammes des nanocomposites à matrice époxy à base d' α -ZrP modifiés par la Jeffamine M600 pour différents états d'exfoliation initiaux: (a) faible, (b) moyen et (c) bon. [113]

Les clichés TEM de ces nanocomposites sont présentés ci-après dans la figure 41. On constate que la dispersion des charges dans la matrice s'affine avec la qualité de la dispersion initiale dans le monomère, c'est-à-dire avant polymérisation.

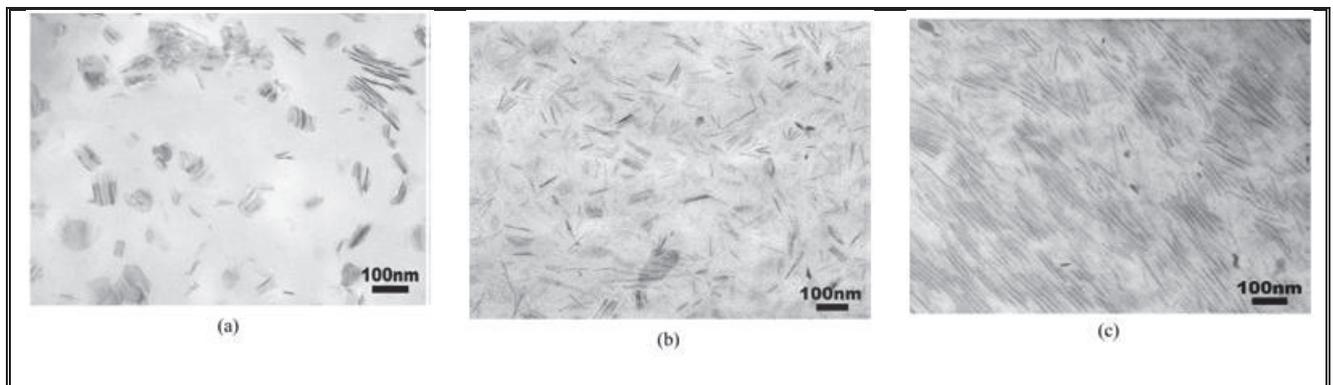


Figure 41: Clichés TEM des nanocomposites à matrice époxy à base d' α -ZrP modifiés par la Jeffamine M600 pour différents états d'exfoliation : (a) faible, (b) moyen et (c) bon. [113]

Ces auteurs se sont intéressés aux nanocomposites à matrice époxy à base d' α -ZrP modifiés par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) [59, 118, 124-126]. L'intérêt est ici d'utiliser des charges initialement exfoliées en solution. Le diffractogramme de la figure 42 (a) ne présente pas de pic de diffraction représentatif de la distance interfoliaire des charges et confirme ainsi que les α -ZrP sont exfoliés en solution. D'autre part, ce diffractogramme montre que l'exfoliation des charges dans la matrice est conservée après mise en œuvre du nanocomposite (courbe (b)).

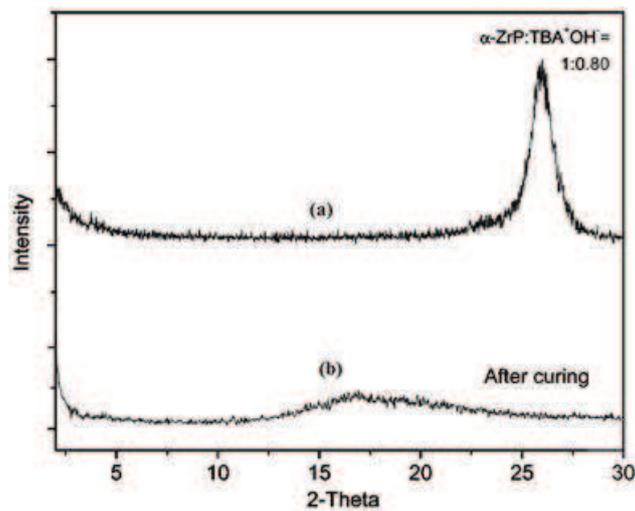


Figure 42 : Spectres DRX (a) d' α -ZrP exfoliés par le TBA en solution et (b) du nanocomposite à matrice époxy préparé à partir de ces charges [59]

L'analyse de la dispersion par TEM (cf. Figure 43) confirme l'influence du taux de charges sur l'orientation des α -ZrP dans la matrice. Dans ce cas précis, les auteurs ont travaillé avec un pourcentage volumique de charges de 0,7 % [59] ce qui ne donne pas lieu à une orientation préférentielle de ces charges.

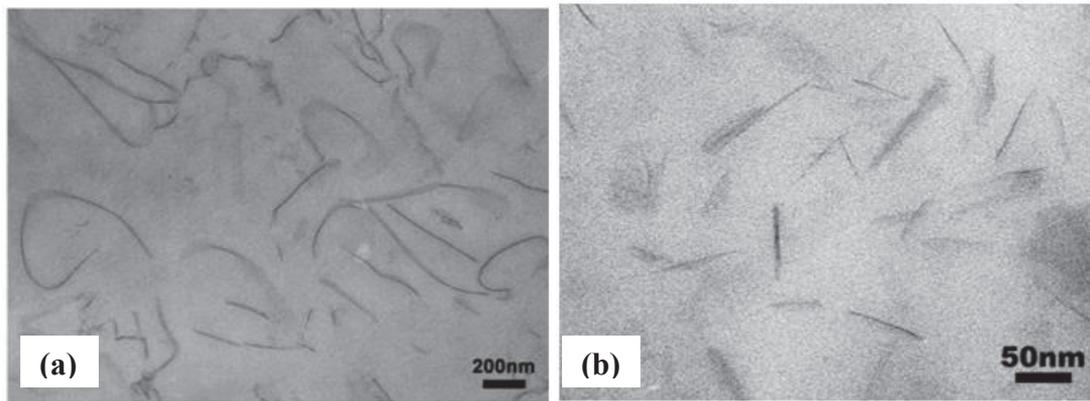


Figure 43 : Clichés TEM des nanocomposites Epoxy- α -ZrP intercalés par le TBA avec une fraction volumique de 0,7% et un facteur de forme de (a) 1000 et (b) 100 [59]

Au travers de cette étude et d'une étude complémentaire [126], ces auteurs ont également montré que le facteur de forme avait une influence sur l'état de dispersion au sein de la matrice. Ainsi, lorsque facteur de forme est important (1000), les charges exfoliées dans la matrice se courbent, ce qui pourra avoir des conséquences sur les propriétés des nanocomposites.

Plusieurs morphologies de nanocomposites ont donc été obtenues dans les systèmes époxy-amine/ α -ZrP. Les auteurs se sont alors intéressés aux propriétés de ces nanocomposites, principalement mécaniques et barrière aux gaz en relation avec les morphologies développées.

I.4.A.a.ii Etude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites époxy/ α -ZrP

Les nanocomposites mentionnés précédemment n'ont pas tous fait l'objet d'études des propriétés mécaniques et barrière au gaz. C'est le cas notamment des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par la dodécylamine et la cyclohexylamine du fait de leur morphologie intercalée et non exfoliée dans la matrice. En revanche, les propriétés mécaniques et barrière des nanocomposites à base de charges modifiées par les Jeffamines et le TBA ont fait l'objet de plusieurs études.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tout d'abord, plusieurs travaux se sont focalisés sur les propriétés mécaniques des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les Jeffamines M715 [70, 115] et M600 [113, 118]. Elles montrent d'une part que les charges modifiées augmentent le module d'Young au même titre que les charges non modifiées comme l'illustre la figure 44. D'autre part, d'après ces études, on constate que les charges modifiées augmentent davantage le module d'Young que les charges non modifiées et surtout qu'elles permettent d'améliorer la contrainte à rupture, notamment pour un taux volumique de charges de 2% dans la matrice. On observe également que l'intercalant, utilisé seul, diminue le module d'Young et peut même avoir un effet plastifiant important dans le cas de la Jeffamine M715 [70]. Nous avons vu précédemment que les charges modifiées par la Jeffamine M600 pouvaient donner lieu à différents états "d'exfoliation". Les auteurs ont alors montré que dans le cas d'une intercalation "grossière", qui se caractérise par de gros amas dans la matrice à l'image des charges non modifiées, les propriétés mécaniques étaient sensiblement les mêmes que celles des nanocomposites à base de charges non modifiées [113]. Ils montrent alors que les charges doivent présenter une intercalation suffisante pour avoir un rôle de renfort et que ce rôle est directement lié à l'état de dispersion.

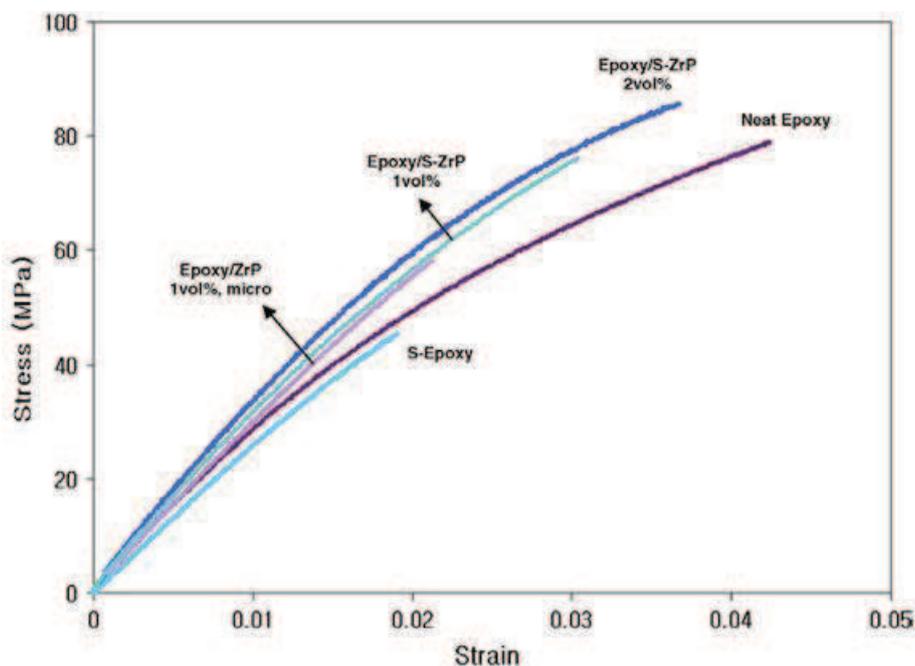


Figure 44 : Essais de traction uniaxiale des matériaux à base d'époxy. Dans la nomenclature, le S correspond au surfactant : Jeffamine M600 (essais réalisés à 5mm/min à 25°C) [118]

Chapitre I : Etude Bibliographique

La même équipe [126] a montré que les charges modifiées par le TBA pouvaient d'une part être exfoliées en solution et que cette exfoliation pouvait être conservée au sein de la matrice époxy et d'autre part que différentes morphologies de charges (rectilignes, courbées) pouvaient être obtenues suivant les facteurs de forme des charges. Ces nanocomposites ont donc été testés mécaniquement et les résultats figurent dans le tableau 12 ci après.

	Neat epoxy	Epoxy/ZrP-100	Epoxy/ZrP-1000	Epoxy/TBA
Young's modulus (GPa)	2.90 ± 0.05	3.04 ± 0.12	3.25 ± 0.19	2.89 ± 0.13
Tensile strength (MPa)	75.3 ± 6.4	54.7 ± 4.9	46.0 ± 4.4	43.2 ± 4.3
Elongation-at-break (%)	4.1 ± 0.4	2.5 ± 0.4	1.9 ± 0.2	2.3 ± 0.5

Tableau 12 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice époxy et nanocharges α -ZrP modifiées par le TBA avec deux facteurs de formes différents : 100 et 1000 [126]

Les auteurs montrent par cette étude que malgré les bons états de dispersion des charges, la résistance à la traction n'est pas améliorée et ce quel que soit le facteur de forme des charges et que les charges modifiées fragilisent même la matrice époxy. Cette étude prouve que l'état de dispersion n'est pas le seul paramètre responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques, mais que la nature de l'intercalant semble être un paramètre tout aussi important. Cependant, il semblerait que pour des nanocomposites à base de charges avec des facteurs de forme élevés (1000), qui sont courbées dans la matrice, l'aptitude à déformation soit plus faible.

Concernant les propriétés barrière aux gaz, l'état de dispersion et le facteur de forme des charges dans la matrice époxy sont des paramètres prépondérants comme l'illustrent les résultats de l'étude Sun *et al.* [124] présentés dans le tableau 13.

Sample	Intercalating agent	Aspect ratio of ZrP	Permeability coefficient (cm ³ mm/m ² day atm)	Relative permeability
Neat epoxy			4.56	1
Epoxy/ZrP nanocomposites				
Exfoliation level				
Poor (2.0 vol%)	Jeffamine® M600	100	3.69	0.81
Moderate (2.0 vol%)	Jeffamine® M600	100	2.83	0.62
Good (1.0 vol%)	Jeffamine® M600	100	3.33	0.73
Good (2.0 vol%)	Jeffamine® M600	100	2.32	0.51
Aspect ratio				
100 (0.7 vol%)	TBA	100	3.51	0.77
1000 (0.7 vol%)	TBA	1000	1.92	0.42

Tableau 13 : Perméabilité à l'oxygène à 50°C et 0% d'humidité des nanocomposites à matrice époxy [124]

Les résultats obtenus pour les nanocomposites à base de charges modifiées par la Jeffamine M600 [124] montrent que plus l'état de dispersion des charges est abouti et plus la perméabilité diminue. De plus, comme annoncé dans la partie consacrée au transport des petites molécules, à état de dispersion identique, plus le taux de charges est élevé et plus la perméabilité est faible. Ces auteurs montrent alors que dans le cas d'une "bonne" dispersion, la perméabilité suit les lois de Fredrickson-Bicerano [7, 128], Gusev-Lusti [129] et Nielsen [37, 38], basées sur une approche géométrique (cf. Figure 45). Leur étude confirme également qu'une mauvaise dispersion équivaut à une réduction du facteur de forme des entités dispersées.

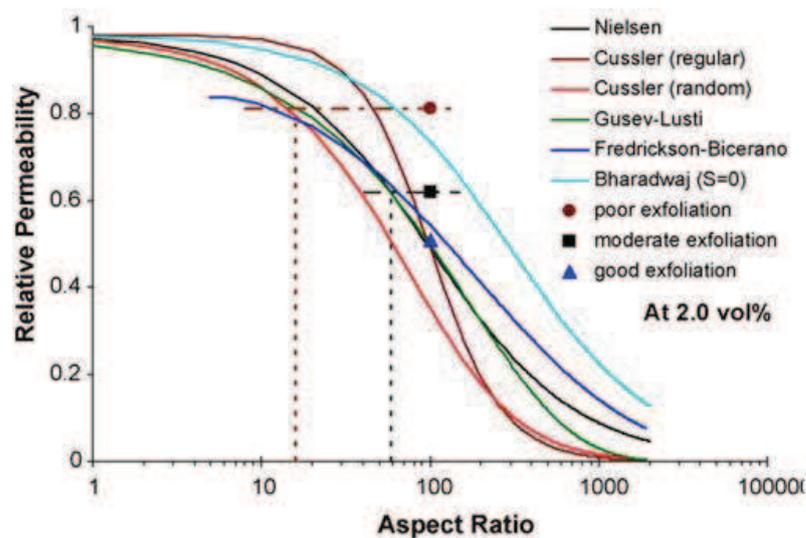


Figure 45 : Perméabilité relative à l'oxygène à 50°C et 0% d'humidité des nanocomposites à matrice époxy à base de charges α -ZrP modifiées par la Jeffamine M600 [124]

Les essais de perméabilité réalisés sur les nanocomposites à base de charges modifiées par le TBA permettent de confirmer que dans ces systèmes, plus le facteur de forme des charges est élevé et plus la perméabilité est réduite (cf. Figure 46) [124]. Ils montrent également que la perméabilité des nanocomposites suit la loi géométrique de Fredrickson-Bicerano. Ils confirment enfin qu'un facteur de forme de charge trop important qui conduit à des charges courbées dans la matrice équivaut à une réduction du facteur de forme. Cependant, le gain de propriétés barrière reste important.

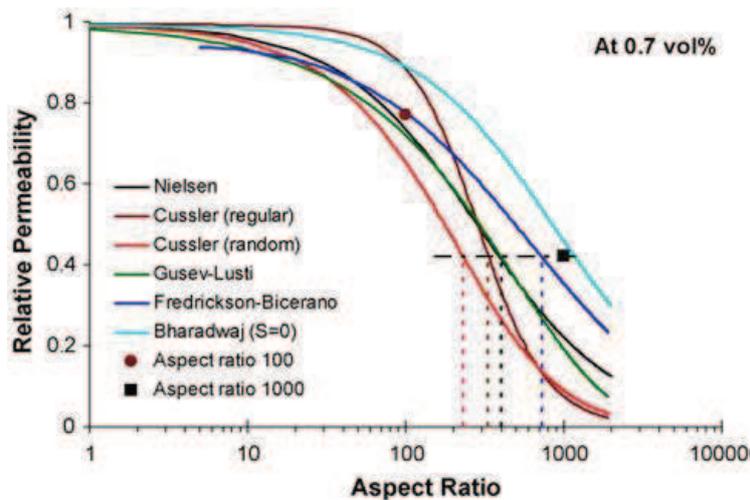


Figure 46 : Perméabilité relative à l'oxygène à 50°C et 0% d'humidité des nanocomposites à matrice époxy à base de charges α -ZrP modifiées par le TBA [124]

Nous avons vu par cette étude bibliographique qu'il était assez aisé de disperser des α -ZrP dans une matrice époxy sous réserve du choix de l'intercalant adéquat et de l'obtention d'une distance interfoliaire de la charge modifiée suffisante. Ainsi, dans les nanocomposites à base de charges modifiées par les Jeffamines et le TBA, les α -ZrP sont exfoliés. Ces structures exfoliées permettent de réduire considérablement la perméabilité au gaz comme annoncé par les lois s'appuyant sur une approche strictement géométrique. Cependant, l'exfoliation et la bonne dispersion des charges dans la matrice ne sont pas des facteurs suffisants pour améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites. La nature de l'intercalant prend aussi toute son importance.

I.4.A.b. Nanocomposites à matrice thermoplastique à base de charges α -ZrP

Les nanocomposites à matrice époxy ne constituent pas les seuls nanocomposites à base d' α -ZrP. L'influence des α -ZrP sur les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques tels que le PA6 [109, 123], le PP [109], le PET [109], l'EVA [109], le PVA [110, 111] et le PS [121, 122] a également fait l'objet de plusieurs études.

I.4.A.b.i Etude morphologique des nanocomposites thermoplastique/ α -ZrP

La littérature recense plusieurs types de morphologies qui dépendent du procédé de mise en œuvre d'une part et de la modification des charges d'autre part.

Ainsi, dans le cas de nanocomposites réalisés par voie fondu avec des charges non modifiées, les auteurs [109, 123] s'accordent à montrer que le procédé de mise en œuvre ne permet ni d'intercaler ni d'exfolier les charges dans les différentes matrices : PA6, PP, PET et EVA. Ces résultats sont illustrés par les diffractogrammes de la figure 47 et les clichés TEM de la figure 48 ci-après.

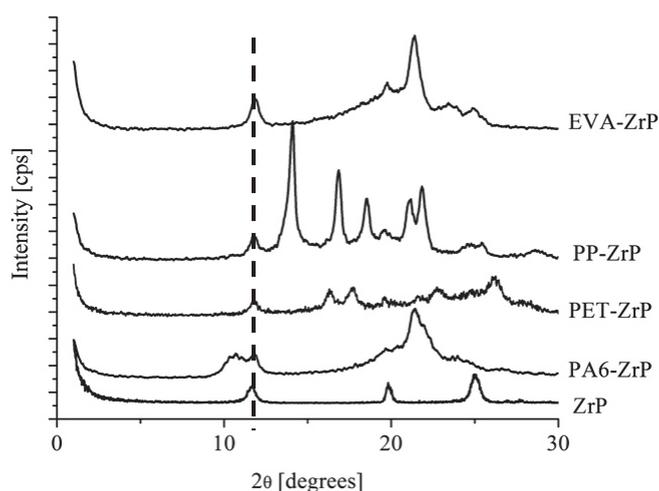


Figure 47 : *Diffractogrammes des α -ZrP non modifiés et des nanocomposites à matrice EVA, PP, PET, et PA6 correspondants chargés à 5% en masse [109]*

Sur la figure 47, le pic de diffraction représentatif de la distance interfoliaire initiale de la charge est schématisé par la droite en pointillés. On constate, que ce pic est présent pour tous les nanocomposites considérés et qu'il n'est pas décalé vers les plus petits angles, c'est-à-dire les plus grandes distances. Ceci montre que les charges ne sont ni exfoliées ni intercalées dans ces matrices.

L'analyse par microscopie électronique prouve que les charges sont sous forme d'amas de plusieurs centaines de nanomètre d'épaisseur et qu'elles ne sont pas exfoliées dans la matrice PA6 (cf. Figure 48).

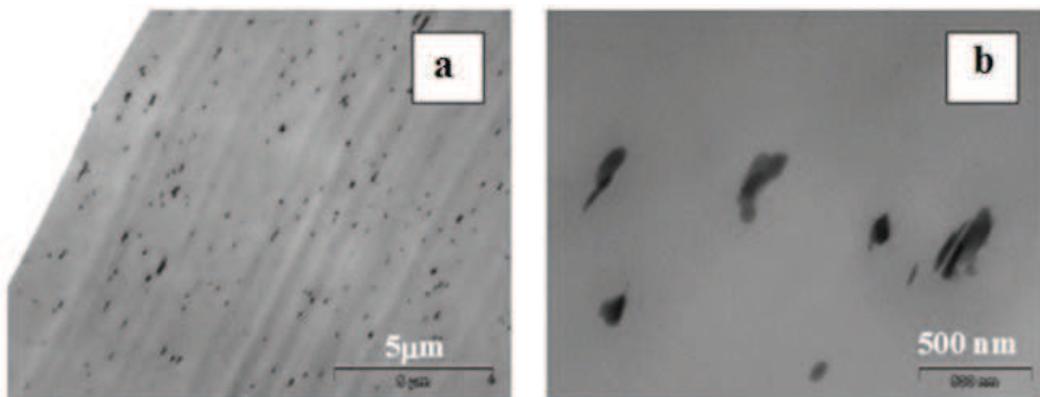


Figure 48 : Clichés TEM du nanocomposite à matrice PA6 à base d' α -ZrP non modifiés [123]

D'autres voies de mise en œuvre ont été utilisées pour réaliser des nanocomposites, notamment la voie solvant pour les nanocomposites à matrice PVA [110, 111] et PS [121]. Dans ces études les charges sont intercalées soit par de la butylamine dans le cas des nanocomposites à matrice PVA soit par la propylamine ou un ammonium quaternaire (le bromure de cetyltriméthylammonium : CTAB) pour les nanocomposites à matrice PS.

Dans le cas des nanocomposites à matrice PVA, les auteurs montrent que les charges sont partiellement exfoliées dans la matrice comme l'illustre la figure 49 ci-après.

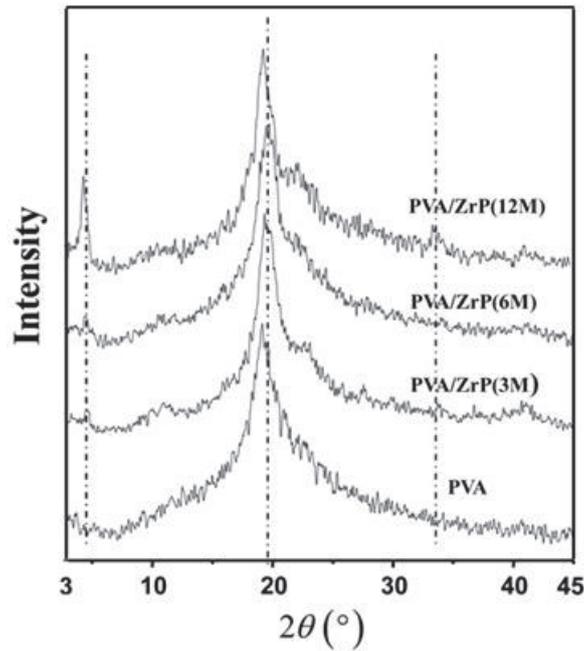


Figure 49 : Diffractogramme des nanocomposites à matrice PVA à base de charges α -ZrP modifiées par la butylamine avec différents facteurs de formes [110]

Dans leur étude, Liu et Yang [110] se sont intéressés à l'effet du facteur de forme sur la dispersion et les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PVA. Ils ont fait varier le facteur de forme des charges en variant la concentration en acide phosphorique lors de la préparation des α -ZrP de 3M, 6M et 12M. Les facteurs de forme des charges obtenus sont respectivement de 390, 500 et 1300. Le pic représentatif de la distance interfoliaire est situé à $2\theta = 4,6^\circ$ pour toutes les charges modifiées par la butylamine et correspond donc à une distance interfoliaire de 19,3 Å. Les analyses DRX des nanocomposites montrent que pour les charges à facteur de forme très grand (1300), le pic de diffraction représentatif de la distance interfoliaire est intense. Ce pic est également présent pour les composites préparés à partir des charges à facteurs de forme plus faibles, mais il est moins intense. Les auteurs montrent ainsi que les charges sont partiellement exfoliées dans la matrice polymère et ils attribuent les différences d'intensité aux différents états de dispersion des charges comme l'illustrent les clichés MEB de la figure 50. Ils confirment avec ces clichés que les charges dont le facteur de forme est le plus grand sont sous forme d'amas de feuillets.

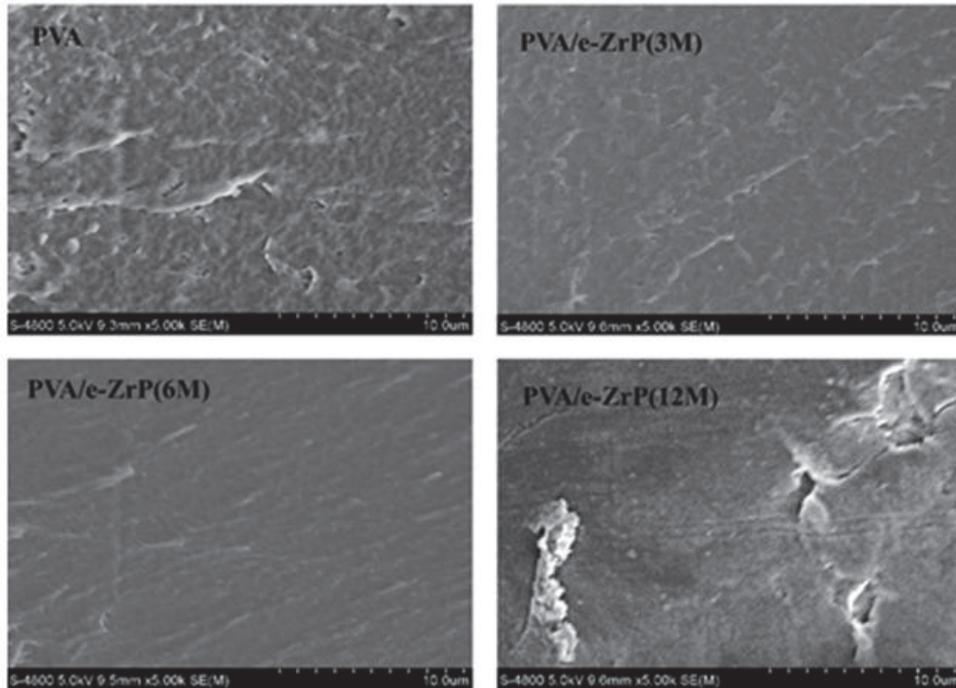


Figure 50 : Clichés MEB des nanocomposites à matrice PVA et à base d' α -ZrP modifiés par la butylamine avec différents facteurs de forme [110]

En revanche, dans leur étude sur les nanocomposites à matrice PS, Casciola *et al.* [121] montrent que les α -ZrP modifiés par la propylamine sont exfoliés dans la matrice après mise en œuvre par voie solvant (THF). Cette conclusion est illustrée par le cliché TEM de la figure 51.

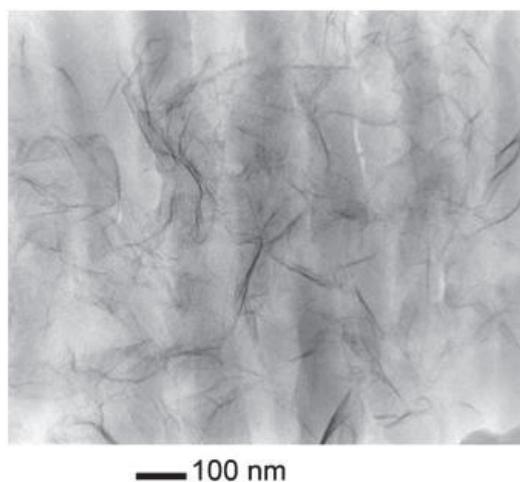


Figure 51 : Cliché TEM du nanocomposite à matrice PS contenant 2% en masse de charges α -ZrP modifiées par la propylamine (mise en œuvre par voie solvant)

D'après ces études, il semblerait que la nature du polymère et de l'intercalant de la charge joue un rôle important sur l'exfoliation. En effet, le cas le moins favorable a été obtenu pour les nanocomposites à matrice PVA dont les charges sont modifiées avec l'intercalant possédant la plus grande chaîne alkyle.

Enfin, une dernière voie de mise en œuvre a été utilisée pour réaliser des nanocomposites dont la matrice est un copolymère du PS. Dans cette étude, Tai *et al.* [122] ont entrepris la polymérisation *in situ* du copolymère de PS en présence des charges modifiées par le CTAB. Les diffractogrammes obtenus sur les nanocomposites sont présentés dans la figure 52 ci-après.

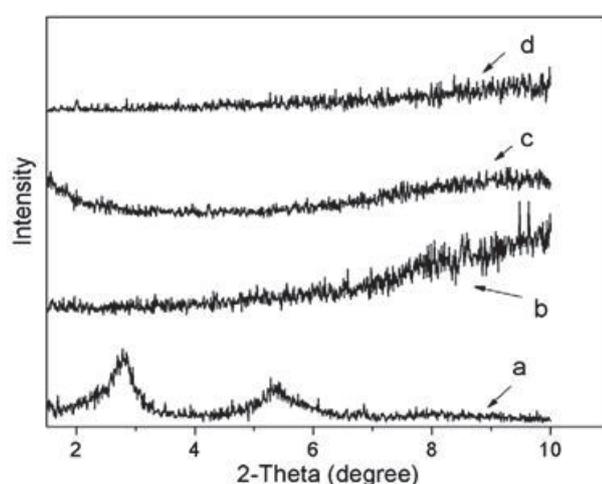


Figure 52 : Diffractogramme (a) des α -ZrP modifiés par le CTAB et des nanocomposites à matrice PS à base de ces charges modifiées avec des taux de charges à (b) 1%, (c) 3% et (d) 5% en masse [122]

Ces diffractogrammes montrent tout d'abord que les charges modifiées par le CTAB sont intercalées en solution (courbe a). Ensuite, on constate que les charges sont exfoliées dans la matrice après polymérisation quel que soit le taux de charges. Ces observations ont été complétées par des analyses de microscopie à transmission (cf. Figure 53). Les clichés montrent alors que la dispersion n'est pas optimale et que quelques feuillets sont regroupés sous forme de tactoïdes de 3-4 feuillets élémentaires. L'empilement de feuillets est, selon les auteurs, trop faible pour présenter une signature par DRX.

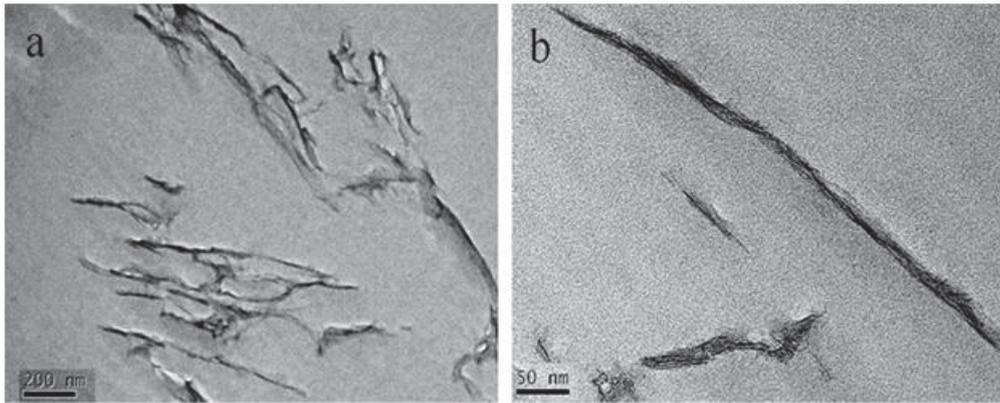


Figure 53 : Clichés TEM des nanocomposites à matrice PS à base des charges α -ZrP modifiées par le CTAB avec un taux de charges de 5% en masse [122]

Ces études ont montré que les charges non modifiées ne peuvent être ni intercalées ni exfoliées par voie fondu. La voie solvant permet quant à elle d'intercaler les charges modifiées par des alkylamines et même de les exfolier dans le cas du PS. Enfin, la polymérisation *in situ* permet d'obtenir une structure exfoliée avec quelques amas très fins de charges modifiées dans une matrice PS.

I.4.A.b.ii Etude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites à matrice thermoplastique et à charges α -ZrP

Une grande partie des nanocomposites présentés précédemment a été formulé à des fins de propriétés rhéologiques, thermiques ou ignifugeantes. Les propriétés mécaniques et barrière aux gaz n'ont été étudiées que pour quelques matériaux.

Nous avons vu que les α -ZrP non modifiés sont dispersés sous forme d'amas micrométriques. Les propriétés mécaniques n'ont alors pas été améliorées de manière considérable comme l'illustre le tableau 14 [109].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Formulation	Young modulus [N/mm ²]	Δ [%]	Elongation at break [%]	Δ [%]
PA6	3055 \pm 301	–	189 \pm 92	–
PA6-ZrP	4136 \pm 502	+35	7 \pm 2	–97
PET	3112 \pm 10	–	3.0 \pm 0.4	–
PET-ZrP	2820 \pm 36	–9	2.6 \pm 0.3	–13

Tableau 14 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale de nanocomposites à matrice PA6 et PET à base de 5% en masse de charges α -ZrP non modifiées [109]

Cette étude montre que dans le cas du nanocomposite à matrice PA6 les charges non modifiées permettent une légère augmentation du module d'Young au vu de la dispersion des résultats. Les auteurs montrent également que l'ajout des charges non modifiées réduit considérablement l'allongement à la rupture. Dans ce cas, les charges jouent le rôle de renfort au même titre que des charges micrométriques. En revanche, dans le cas du nanocomposite à matrice PET, les charges non modifiées ne permettent pas de renforcer mécaniquement le matériau. Les auteurs observent une très légère et peu significative diminution du module d'Young et de l'allongement à la rupture. L'effet des charges non modifiées est alors quasiment sans conséquence sur les propriétés mécaniques. Les auteurs attribuent les différences de comportement entre les matrices PA6 et le PET aux différences de polarité des polymères. Ils expliquent que le PA6 qui est hydrophile, contrairement au PET, a plus d'affinité avec l' α -ZrP qui est hydrophile également. Ainsi, les interactions interfaciales charges/matrice sont plus fortes et permettent une légère augmentation du module d'Young.

Yang *et al.* [110, 111] ont étudié quant à eux des nanocomposites, à matrice PVA chargée par des α -ZrP modifiés par la butylamine, dont les états de dispersion sont globalement plus aboutis que ceux des nanocomposites à matrice PA6 et PET. La figure 54 ci-après présente les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PVA.

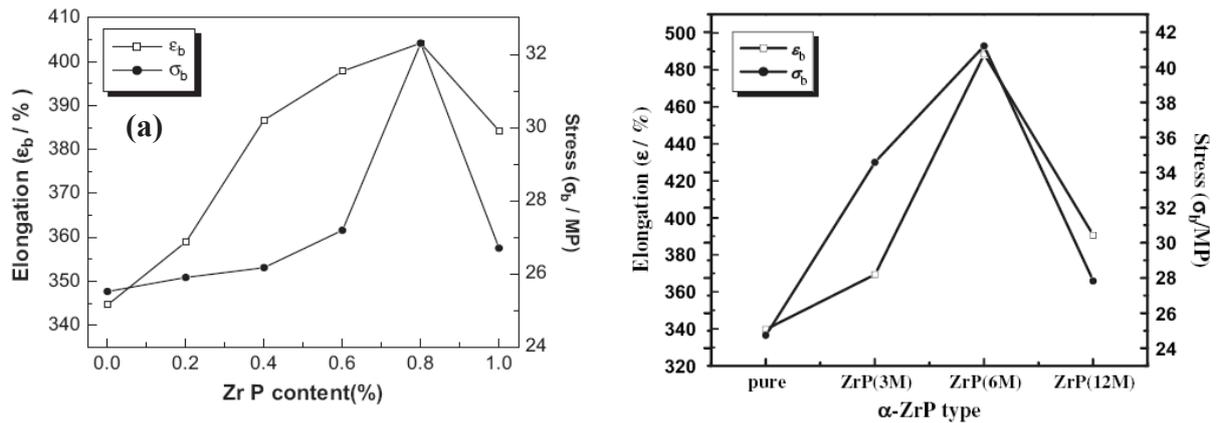


Figure 54 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale (● : contrainte et □ : allongement) des nanocomposites à matrice PVA à base de charges (a) α -ZrP (12M) et (b) à 0,8% en masse [110, 111]

Les auteurs montrent par ces études qu'une dispersion plus aboutie permet d'augmenter l'allongement à la rupture et la contrainte maximale. De plus, ils confirment que l'amélioration des propriétés est directement liée au taux de charges.

Il aurait été intéressant de confronter ces résultats à ceux des nanocomposites à matrice PS à base de charges exfoliées dans la matrice. Mais les auteurs en question [110, 111] ne se sont pas intéressés à ces propriétés.

Un seul article traite des propriétés barrière aux gaz des nanocomposites. Dans cette étude réalisée par Olivier *et al.* [123], les nanocomposites, à matrice PA chargés par des α -ZrP non modifiés, sont mis en œuvre par extrusion soufflage ou par procédé cast. Les résultats de perméabilité à l'hélium à 20°C sont présentés ci-après.

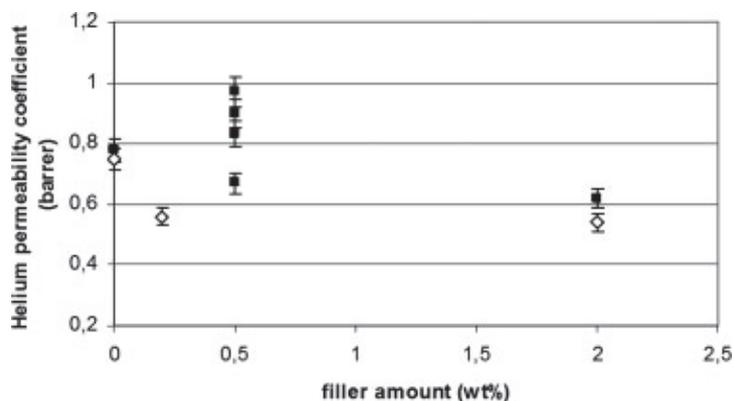


Figure 55 : Perméabilité à l'hélium à 20°C des nanocomposites PA6/ α -ZrP [123]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Ces résultats montrent que globalement la perméabilité évolue peu, ce qui peut se comprendre car dans cette étude, les charges sont sous forme d'amas micrométriques dans la matrice, les facteurs de forme sont donc très faibles. De plus, les auteurs attribuent la diminution de perméabilité principalement au taux de phase cristalline γ du PA6 et à une orientation des lamelles cristallines dans le film. Les charges non modifiées ne permettent donc pas d'augmenter la tortuosité.

Ces études sur les nanocomposites à matrices thermoplastiques ont montré qu'il était nécessaire de modifier les α -ZrP pour pouvoir atteindre un état de dispersion des charges abouti, permettant de bénéficier ainsi de leur grand facteur de forme et de ce fait, d'influer sur les propriétés mécaniques et barrière au gaz. Ainsi, plus la dispersion est fine et plus grands sont les effets des charges sur ces propriétés. Nous avons vu que les états de dispersion dépendaient des agents modifiants d'une part et des voies de mise en œuvre d'autre part. Ainsi, les dispersions les plus fines ont été obtenues dans le cas de la voie solvant et la polymérisation *in-situ* du PS.

L'étude bibliographique des nanocomposites à base d' α -ZrP a montré que les propriétés mécaniques dépendaient des morphologies, elles mêmes dépendantes des voies de mise en œuvre et des modifications des charges. Les cas les moins favorables ont été obtenus pour les nanocomposites réalisés en voie fondu à base de charges non modifiées. Dans ces nanocomposites, les charges étaient sous forme d'amas micrométriques et les propriétés mécaniques et barrière aux gaz n'ont quasiment pas évolué. Les dispersions se sont affinées avec les nanocomposites réalisés en voie solvant, des structures exfoliées ont même été obtenues dans le cas du nanocomposite à matrice PS à base de charges α -ZrP modifiées par du TBA. En comparant ces résultats à ceux des nanocomposites réalisés par voie solvant à base de charges modifiées par la butylamine, nous avons constaté l'importance de l'intercalant sur les dispersions des charges dans la matrice. Ces nanocomposites dont la dispersion est plus fine ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques. Enfin, les états de dispersion les plus aboutis ont été obtenus pour les nanocomposites réalisés par polymérisation *in-situ* des charges. C'est le cas du copolymère de PS et de systèmes époxy (thermodurcissable). D'après l'étude sur les nanocomposites à matrice époxy, nous avons constaté que l'état d'intercalation des charges avant mise en œuvre avait un effet sur l'exfoliation. Globalement, ces

nanocomposites possèdent une structure exfoliée et les propriétés mécaniques et barrières ont alors été améliorées.

I.4.B. Nanocomposites à matrice SBR et à charges lamellaires

Notre étude expérimentale concerne les nanocomposites à matrice de type élastomère de poly(styrène-butadiène) (SBR : Styrene Butadiene Rubber) à base d' α -ZrP. A ce jour aucune étude ne traite de ce sujet. Notre étude bibliographique est donc orientée sur des nanocomposites constitués d'une matrice SBR, dans laquelle sont insérées des charges lamellaires. On étudiera en particulier l'influence de la nature de l'intercalant et de la voie de mise en œuvre sur les interactions charge/intercalant/matrice.

Le SBR est un copolymère statistique constitué de styrène et de butadiène dont les structures sont présentées dans la figure 56. Communément, les proportions massiques styrène/butadiène sont de 25/75 %.

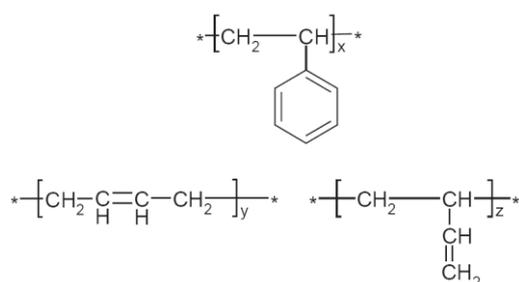


Figure 56 : Structure chimique du polystyrène, du polybutadiène 1-4 et du polybutadiène 1-2.

Les nanocomposites à matrice SBR recensés dans la littérature sont chargés par des nanocharges lamellaires de type argile phyllosilicate comme la rectorite [130, 131], mais surtout bentonite [132-137] et montmorillonite (MMT) [132, 138-149]. Les auteurs ont utilisé différentes voies de mise en œuvre à savoir, la voie solvant, la voie fondu mais principalement la voie latex. Dans leurs études, les charges lamellaires sont soit non modifiées, soit modifiées par des alkylamines, des ammoniums quaternaires ou soit modifiées par des intercalants pouvant potentiellement réagir avec la matrice. Cette partie bibliographique présentera les

morphologies et les propriétés mécaniques et barrière aux gaz de ces nanocomposites en fonction du type d'intercalant.

I.4.B.a.i Etude morphologique des nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires

Nous comparerons ici les morphologies des nanocomposites SBR/charges lamellaires en fonction des modifications de surface des charges et des méthodes de mise en œuvre : (voie fondu, voie latex ou voie solvant) qui correspondent à des milieux de viscosité différente. On rappelle qu'un latex désigne une dispersion colloïdale stable de particules de polymère ($\varnothing < 5\mu\text{m}$) dans un milieu aqueux.

Plusieurs études [132-137, 139, 142-145, 148] se sont focalisées sur la réalisation, par voie latex et fondu, de nanocomposites à base de charges non modifiées. Les morphologies de ces nanocomposites ont été étudiées tout d'abord par DRX. La figure 57 confronte les diffractogrammes de la bentonite non modifiée et d'un nanocomposite à matrice SBR réalisé par voie fondu avec cette même charge. Sur cette figure on constate que le pic de diffraction représentatif de la distance interfoliaire de la bentonite n'a pas évolué après mise en œuvre du nanocomposite. Les auteurs [134, 137, 143] montrent que dans le cas de charges lamellaires phyllosilicates non modifiées, la voie fondu ne permet pas d'augmenter la distance interfoliaire, la matrice ne pénétrant pas dans l'espace interfoliaire des charges de par la forte viscosité du milieu.

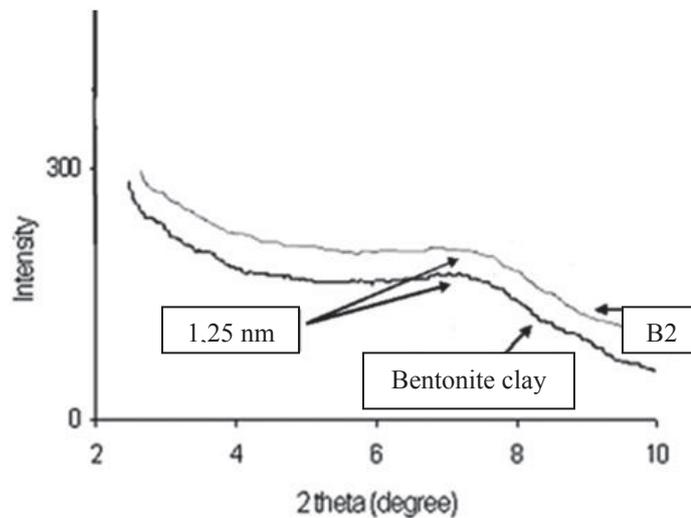


Figure 57 : Diffractogrammes de la bentonite non modifiée et du nanocomposite à matrice SBR chargé à 10 pce réalisé par voie fondu (B2) [134]

L'étude de Kim *et al.* [148] qui traite de la mise en œuvre des nanocomposites par voie latex présente des diffractogrammes différents (cf. Figure 58). Il est montré que la distance interfoliaire des charges (MMT) non modifiées passe de 1,2 nm à 1,4 nm après mise en œuvre du nanocomposite et que l'effet de la vulcanisation est négligeable sur la distance interfoliaire. La voie latex permet donc à une faible quantité de SBR de s'introduire dans l'espace interfoliaire.

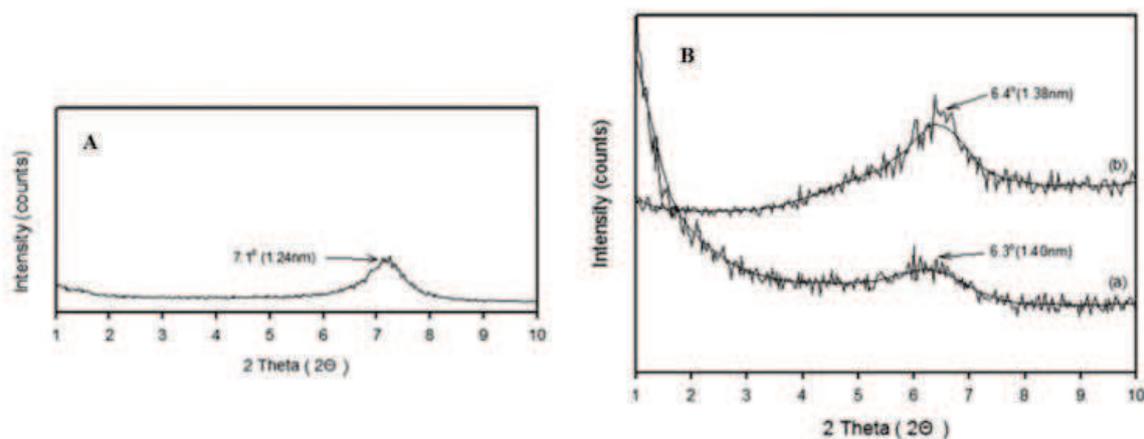


Figure 58 : Diffractogrammes (A) de la MMT non modifiée et (B) du nanocomposite à matrice SBR chargé à 7 pce mis en œuvre par voie latex (a) cru et (b) vulcanisé [148]

Malgré la faible augmentation de distance interfoliaire des charges mesurée après mise en œuvre avec la matrice, des dispersions plus fines sont obtenues comme l'illustrent les clichés TEM de la figure 59.

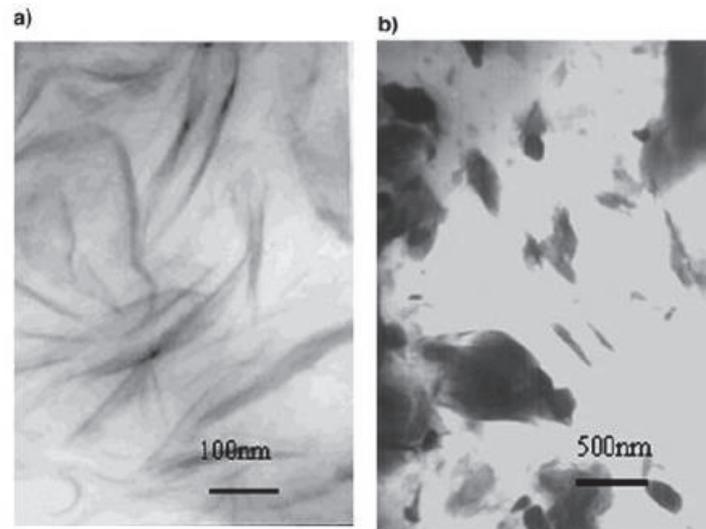


Figure 59 : Clichés TEM des nanocomposites à matrice SBR chargés à 4% en volume par de la MMT non modifiée réalisés par voie (a) latex et (b) fondu [139]

Afin d'améliorer les états de dispersion des charges, des études ont été réalisées avec des charges modifiées par des alkylamines. Dans ces cas, on recense les voies latex, fondu et solvant. L'étude de Lopez-Manchado [150] a montré que la bentonite pouvait être intercalée par l'octadécylamine et qu'ainsi la distance interfoliaire passait de 1,26 nm à 1,76 nm. L'équipe de Chakraborty *et al.* [134, 137] a utilisé ce type de charges dans du SBR voie latex. Ils montrent alors que la distance interfoliaire des charges modifiées évolue de 1,76 nm à 1,88 nm après mise en œuvre par voie latex. La distance interfoliaire des charges dispersées dans la matrice augmente du même ordre de grandeur que les charges soient modifiées ou non. Le SBR latex pénètre donc dans l'espace interfoliaire quelle que soit la distance interfoliaire initiale de la charge et les dispersions sont alors similaires pour les nanocomposites à base de charges modifiées ou non. Concernant les nanocomposites réalisés par voie fondu, les observations sont tout autres. La figure 60 présente les diffractogrammes des MMT modifiées par l'octadécylamine et des nanocomposites voie fondu correspondants.

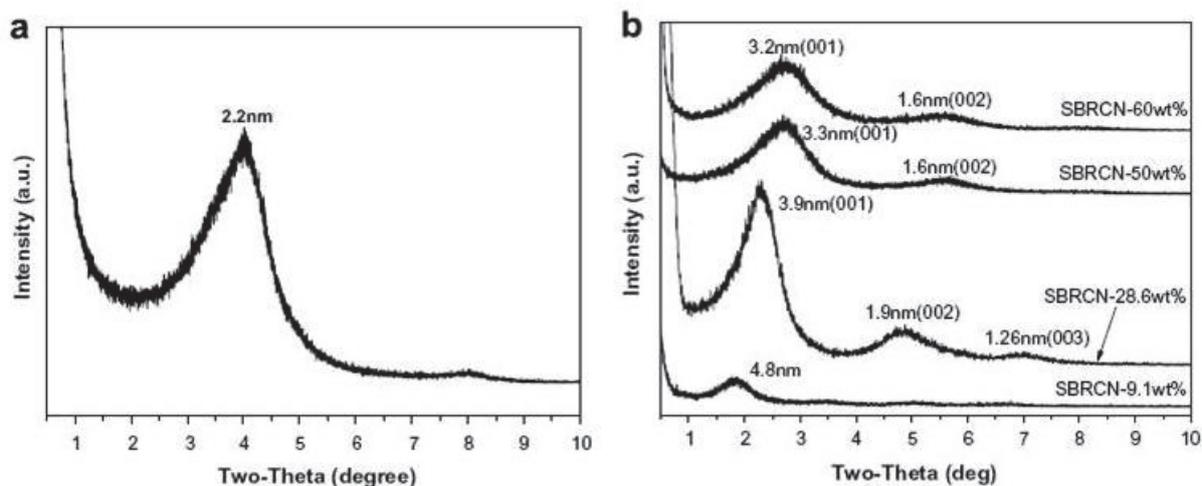


Figure 60 : Diffractogrammes (a) de la MMT modifiée par l'octadécylamine (OMMT) et (b) des nanocomposites à matrice SBR chargés par l'OMMT en voie fondu pour différents taux de charges [146]

Cette étude montre d'une part que l'octadécylamine permet d'augmenter la distance interfoliaire des MMT, celle-ci évoluant de 1,2 nm à 2,2 nm. D'autre part, on constate que la mise en œuvre par voie fondu permet une augmentation de la distance interfoliaire des charges modifiées au sein de la matrice. La distance interfoliaire initiale est donc suffisamment grande pour que les chaînes de SBR pénètrent l'espace interfoliaire des MMT malgré la forte viscosité du milieu. Elle peut ainsi passer de 2,2 nm à 4,8 nm dans le cas d'un nanocomposite chargé à 9,1% en masse de MMT. Cette étude montre également que l'évolution de la distance interfoliaire est sensible au taux de charges. En effet, les auteurs montrent que lorsque le taux de charges dans les nanocomposites augmente, l'augmentation de la distance interfoliaire des MMT semble moins importante. De plus, ils montrent que l'état de dispersion des nanocomposites est plus abouti lorsque les MMT sont modifiées, c'est-à-dire lorsqu'elles possèdent des distances interfoliaires initiales plus élevées (cf. Figure 61).

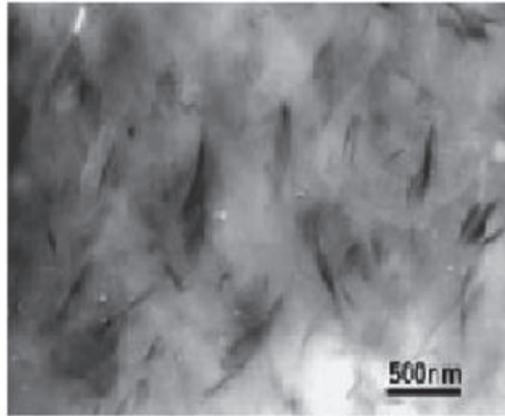


Figure 61 : Cliché TEM du nanocomposite à matrice SBR voie fondu chargé à 10 pce par la MMT modifiée par l'octadécylamine [147]

Une étude de Wang *et al.* [133] a montré que la voie solvant permettait d'obtenir une augmentation de d-spacing encore plus importante dans le nanocomposite final. Dans leur étude, les bentonites sont modifiées par de l'octadécylamine et la distance interfoliaire évolue alors de 1,76 nm à 4,16 nm après mise en œuvre.

Plusieurs études se sont focalisées sur la réalisation de nanocomposites à base de charges modifiées par des ammoniums quaternaires. Dans leurs études, Wang *et al.* [130, 131] modifient des rectorites par un bromure d'ammonium quaternaire ($C_4H_9N^+$; $(CH_2CH_2OH)_3Br^-$) et réalisent des nanocomposites par voie latex. Les diffractogrammes des charges modifiées et des nanocomposites correspondants sont présentés ci-après (cf. Figure 62).

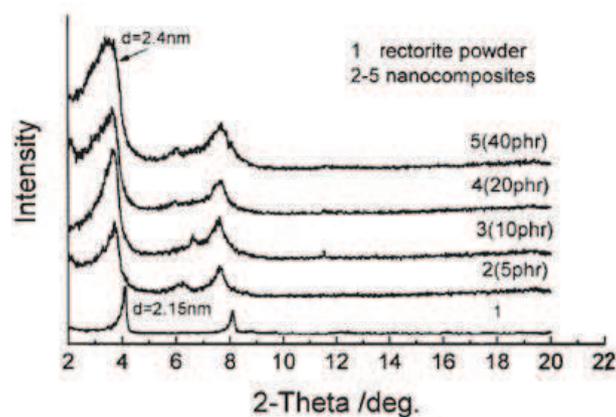


Figure 62 : Diffractogrammes des rectorites modifiées par un ammonium quaternaire et des nanocomposites à matrice SBR correspondants réalisés par voie latex [131]

Leur étude montre que la mise en œuvre par voie latex permet une légère augmentation de la distance interfoliaire, au même titre que pour les autres charges (modifiées par des alkylamines ou non modifiées). Les auteurs montrent cependant que l'état de dispersion est un peu plus abouti pour ces nanocomposites par rapport à ceux à base de charges modifiés par les alkylamines. En revanche, l'état de dispersion est similaire à celui des nanocomposites à base de charges non modifiées. Ils ont alors comparé leurs résultats, obtenus pour les rectorites, à ceux obtenus pour les MMT (cf. Figure 63). Ces clichés mettent en évidence, d'une part la similitude de l'état de dispersion entre les nanocomposites à matrice SBR chargés par la MMT et la rectorite et d'autre part la présence de petits amas constitués de quelques feuilletts.

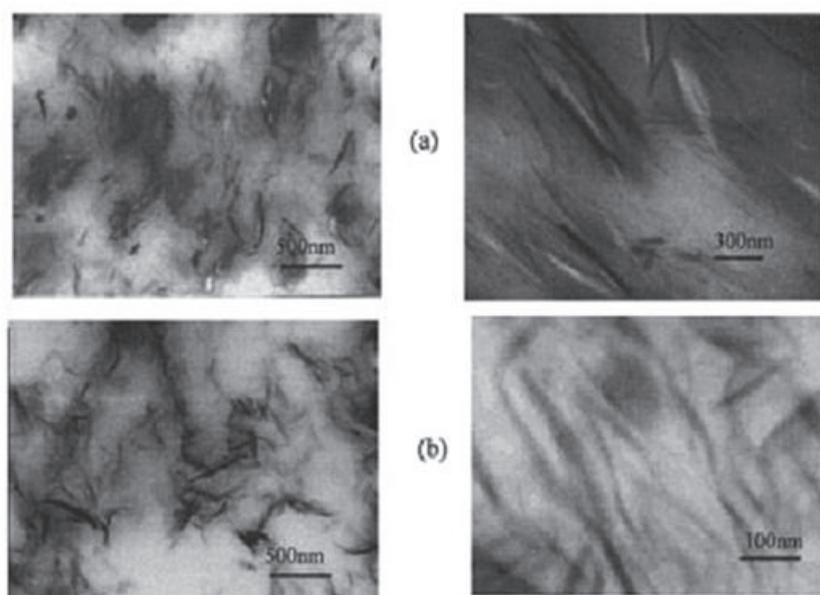


Figure 63 : Clichés TEM des nanocomposites à matrice SBR voie latex à base de charges lamellaires modifiées par un ammonium quaternaire (a) rectorite et (b) MMT

D'autres études [139, 140] ont porté sur des nanocomposites voie fondu à base de charges (MMT) modifiées par des ammoniums quaternaires (chlorure d'octadécyltriméthylammonium = OTMA). Les auteurs montrent ainsi par DRX (cf. Figure 64) que la distance interfoliaire des MMT modifiées évolue de 2,16 nm à 4,23 nm après mise en œuvre par voie fondu. Les résultats sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour les charges modifiées par les alkylamines. Le cliché TEM (cf. Figure 65) confirme cette similitude.

Les nanocomposites voie solvant à base de charges lamellaires modifiées par les ammoniums quaternaires n'ont pas fait l'objet d'étude morphologique.

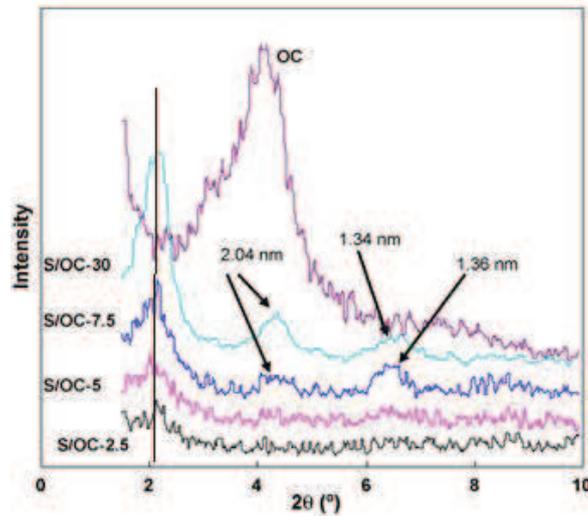


Figure 64 : *Diffractogrammes des MMT modifiées par le chlorure d'octadécyltriméthylammonium et des nanocomposites à matrice SBR élaborés par voie fondu correspondants [140]*



Figure 65 : *Cliché TEM du nanocomposite à matrice SBR voie fondu à base de MMT modifiées par le chlorure d'octadécyltriméthylammonium [139]*

Un dernier type d'intercalants recensés dans la littérature appartient à la famille des intercalants potentiellement réactifs avec la matrice SBR. L'objectif est alors d'établir des liaisons covalentes à l'interface nanocharge/matrice. Le premier intercalant est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS) ([134, 142, 148]) et seule la voie latex a été recensée.

Pour produire ces nanocomposites, les auteurs [142] utilisent un procédé en deux étapes. La première étape consiste à intercaler les MMT avec un aminosilane : le 3-

Chapitre I : Etude Bibliographique

aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS). La deuxième étape consiste à introduire du bis(triéthoxysilylpropyl)tétrasilfide (appelé Si69) après incorporation des MMT modifiées dans la matrice SBR. Les structures et formules chimiques du γ -APS et du Si69 sont illustrées dans la figure 66 ci après :

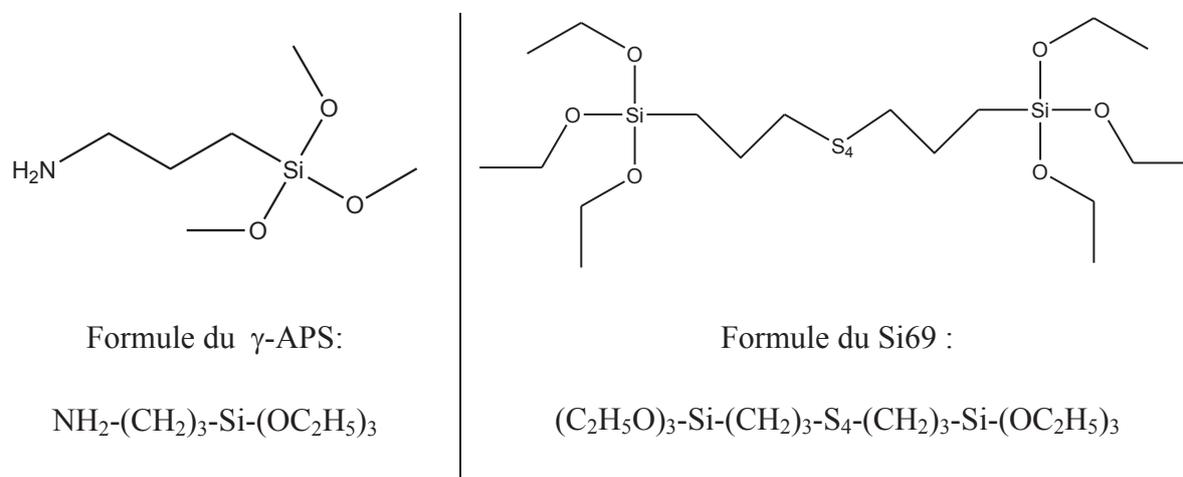


Figure 66 : Structure et formule du γ -APS et du Si69

L'étude montre que le γ -APS, grâce à sa fonction amine, permet d'intercaler les MMT. Par ailleurs, la distance interfoliaire est fonction du taux de γ -APS, comme le montrent les spectres de diffraction des rayons X présentés dans la figure 67 ci-après :

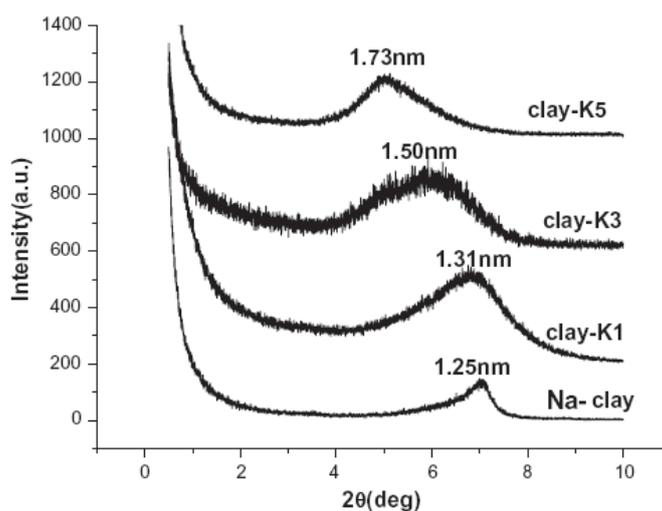


Figure 67 : DRX des MMT traitées avec différents taux de γ -APS (0, 10, 30 et 50% en masse) [142]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Après avoir intercalé les MMT, les auteurs mélangent les charges à la matrice SBR sous forme latex. C'est au cours de l'étape de vulcanisation que le Si69 est ajouté dans le but d'augmenter les interactions MMT/SBR. Les charges, intercalées par le γ -APS, sont selon les auteurs, liées au Si69 par réaction de condensation après hydrolyse des silanes. Le Si69 est lui-même greffé à la matrice par l'intermédiaire des ponts soufre. Le procédé d'intercalation et de greffage des MMT à la matrice SBR proposé par les auteurs est illustré dans la figure 68 ci-après :

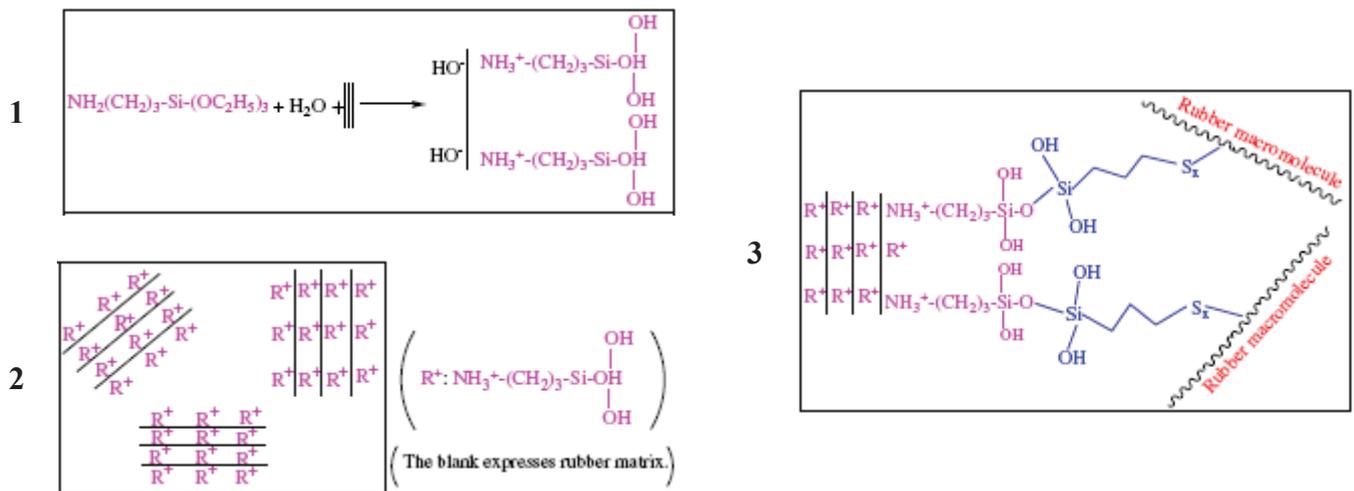


Figure 68 : Procédé d'intercalation et d'interaction des MMT avec la matrice [142]

Les auteurs jugent ensuite la qualité de l'intercalation avec des analyses DRX qui sont illustrées dans la figure 69.

La nomenclature employée pour les composites est la suivante :

- Le premier "S" représente le SBR
- "C" symbolise la charge (MMT)
- "K" désigne le γ -APS et le chiffre son pourcentage massique par rapport au SBR
- Le deuxième "S" représente le Si69 et le chiffre associé donne son pourcentage massique par rapport au SBR

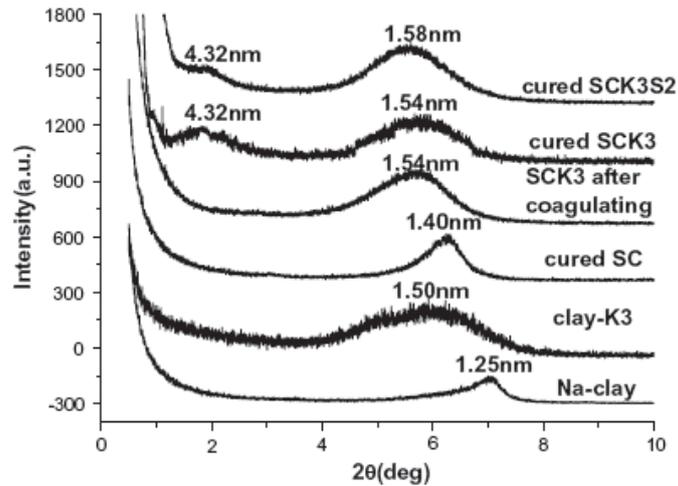


Figure 69 : DRX des MMT (poudre) et des nanocomposites SBR/MMT correspondants [142]

On constate que l'exfoliation n'a pas été atteinte et que la distance interfoliaire maximale est obtenue pour les composites à matrice réticulée et à charges modifiées avec le γ -APS + Si69. Cependant, les mesures ci-dessus montrent que la distance interfoliaire augmente principalement grâce à l'introduction du γ -APS et que le Si69 a peu d'effet sur l'intercalation.

Malgré la morphologie intercalée, les nanocomposites à charges modifiées γ -APS contenant le Si69 montrent une dispersion très fine comme l'illustre le cliché TEM ci-après (cf. Figure 70).



Figure 70 : Cliché TEM du nanocomposite à matrice SBR élaboré par voie latex à base de charges MMT modifiées par le γ -APS contenant du Si69 (SCK3S2) [142]

Cette voie réactive semble prometteuse car la dispersion observée pour ces nanocomposites est la plus aboutie, ce qui laisse penser que les interactions charges/matrice sont assez fortes.

L'autre voie "réactive" concerne des nanocomposites voie fondu à base de MMT modifiées par du chlorure de vinylbenzyl octadécyl diméthyl ammonium (VODAC) ou du chlorure de vinylbenzyl dodécyl diméthyl ammonium (VDAC) [143]. Ces ammoniums quaternaires sont potentiellement réactifs avec le SBR car ils contiennent une double liaison qui peut rentrer dans le processus de vulcanisation. Les structures de ces intercalants sont présentées dans la Figure 71 ci-après. Dans leur étude, les auteurs ont également utilisé d'autres intercalants : l'octadécylamine (nommé ici C18-amine) et l'octadécyl diméthylbétaine (C1-DMB) qui est un sel. Notre étude sera focalisée sur les nanocomposites à base de MMT modifiées par le VODAC et le VDAC.

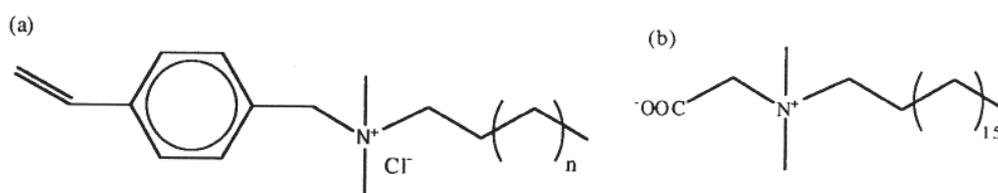


Figure 71 : Structure chimique (a) du VODAC ($n=17$) et du VDAC ($n=11$) et (b) du Cl-DMB [143]

Les auteurs montrent dans un premier temps que les MMT peuvent être modifiées par ces intercalants, comme l'illustrent les diffractogrammes de la figure 72. Ces diffractogrammes montrent que le pic de diffraction des MMT modifiées par le VODAC se situe aux plus petits angles que celui des charges modifiées par l'octadécylamine lui-même situé à un angle plus faible que celui des MMT modifiées VDAC. La distance interfoliaire de toutes ces charges modifiées a donc augmenté et est de 2,05 nm, 2,24 nm et 2,35 pour les agents modifiants VDAC, octadécylamine et VODAC respectivement.

Ces auteurs ont réalisé des nanocomposites à partir de ces charges modifiées. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux morphologies obtenues pour les nanocomposites à base de MMT modifiées par le VODAC et le VDAC. La figure 73 illustre

les diffractogrammes obtenus pour les nanocomposites à base de MMT modifiées par le VODAC en fonction du taux de charge.

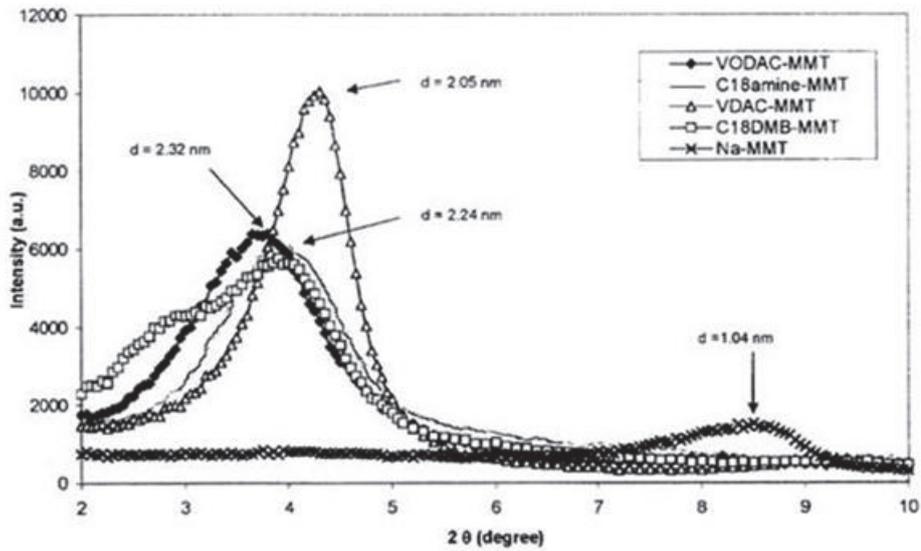


Figure 72 : Diffractogrammes des MMT non modifiées et modifiées par différents intercalants avant mise en œuvre des nanocomposites [143]

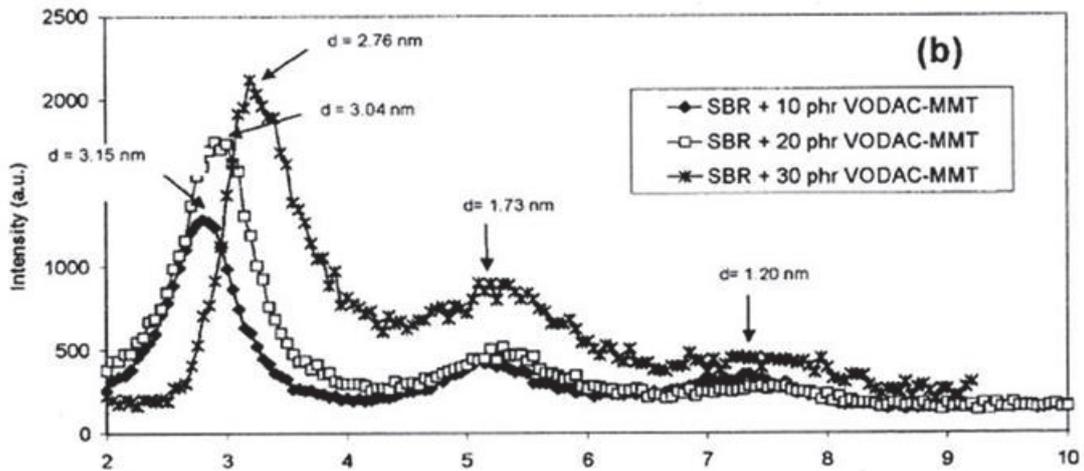


Figure 73 : Diffractogramme des nanocomposites à matrice SBR à base de MMT modifiées par le VODAC [143]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Les diffractogrammes des nanocomposites voie fondu à base de charges modifiées par le VODAC montrent que les distances interfoliaires ont augmenté après mise en œuvre quel que soit le taux de charges. Cependant, une faible quantité de charges a également vu sa distance interfoliaire diminuer du fait d'un collapse des charges. Les mêmes tendances ont été observées pour les nanocomposites à base de MMT modifiées par le VDAC avec un phénomène de ré-agglomération plus important. Les auteurs expliquent que le SBR a une forte interaction avec les charges modifiées, mais qu'il y a une compétition avec le collapse des charges. Ils expliquent la différence de comportement des charges modifiées face au collapse par les valeurs de la distance interfoliaire avant la mise en œuvre. Ainsi, plus la distance est faible (cas de la charge modifiée par le VDAC) et plus les interactions charge-charge sont fortes ce qui favorise le collapse.

Ces observations ont été confirmées par analyse microscopique, comme l'illustrent les clichés TEM de la figure 74.

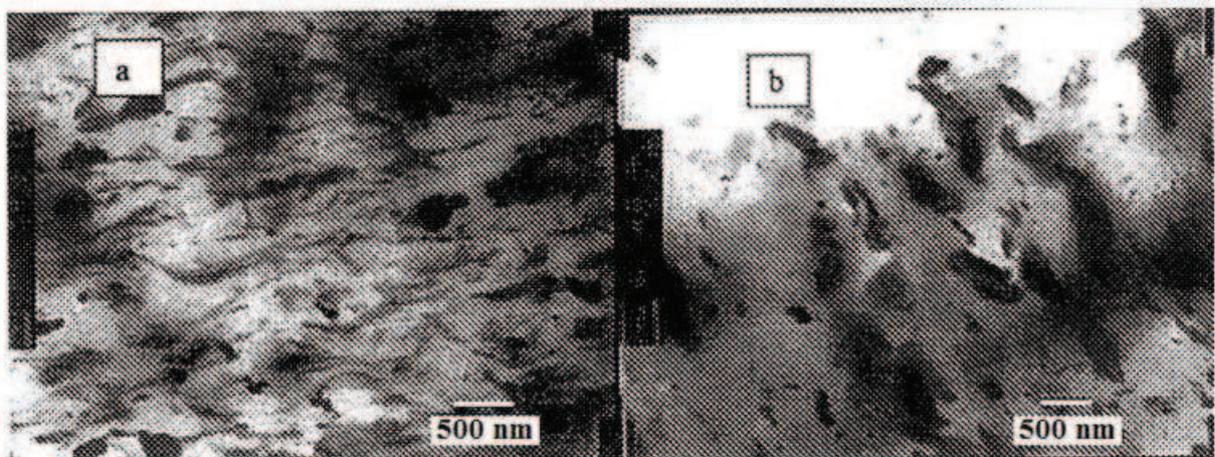


Figure 74 : Clichés TEM des nanocomposites à base de MMT modifiées par (a) le VODAC et (b) le VDAC [143]

Le cliché TEM du nanocomposite à base de MMT modifiées VODAC montre une dispersion des charges assez aboutie et même plus fine que dans le cas de charges modifiées par des alkylamines. En revanche, la dispersion du nanocomposite à base de MMT modifiées par le VDAC est plus grossière et les amas de charges sont plus gros. Ceci confirme que l'état de collapse des charges est plus important dans ce cas. Le facteur de forme de ces charges est

Chapitre I : Etude Bibliographique

considérablement réduit (inférieurs à 5). en comparaison de celui des MMT modifiées par le VODAC qui est de l'ordre de 25.

Cette étude sur les nanocomposites voie fondu à base de charges modifiées par le VODAC et le VDAC montre que la taille de l'intercalant est un facteur important à cause de la compétition entre l'intercalation des charges et le phénomène de ré-agglomération pouvant survenir au cours de l'étape de vulcanisation (action des agents de vulcanisation et notamment de l'oxyde de zinc). Ainsi, pour une distance interfoliaire initiale suffisamment grande (cas de la modification par le VODAC) le phénomène d'intercalation l'emporte. On observe dans ce cas une dispersion aboutie, alors que dans le cas du nanocomposite à base de charges modifiées par le VDAC la dispersion est "grossière".

Nous avons vu au travers de cette partie bibliographique consacrée aux nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires, que la morphologie variait en fonction du procédé de mise en œuvre et du type d'intercalant utilisé pour modifier la charge.

Ainsi, pour la voie latex, nous avons vu que les distances interfoliaires des charges étaient légèrement augmentées pour les charges non modifiées et modifiées par les alkylamines et les ammoniums quaternaires. Ces nanocomposites présentent une dispersion assez aboutie. En revanche, les distances interfoliaires d'une partie des charges peuvent être nettement plus augmentées dans le cas des nanocomposites à base de charges modifiées par l'amine réactive (γ -APS) avec ou sans Si69. Le nanocomposite à base de ces charges modifiées et contenant le Si69 a montré la dispersion la plus aboutie de tous les nanocomposites à matrice latex.

Concernant la voie solvant, nous avons pu constater que cette voie était peu employée mais qu'elle permettait d'augmenter la distance interfoliaire de charges modifiées par les alkylamine. C'est par cette voie que la distance interfoliaire des charges modifiées par les alkylamine a le plus augmenté.

Enfin, nous avons vu que la distance interfoliaire des charges non modifiées n'évoluait pas après mise en œuvre par voie fondu et les dispersions sont alors grossières, les charges sont sous forme de gros amas. En revanche, après modification par des alkylamines ou des

ammoniums quaternaires, les distances interfoliaires augmentent après mise en œuvre. L'augmentation est même plus importante que celle rencontrée pour ces mêmes charges mises en œuvre par voie latex. Les nanocomposites mis en œuvre par voie fondu à base de charges modifiées par les alkylamines et les ammoniums quaternaires présentent des dispersions assez abouties similaires à celles des nanocomposites mis en œuvre par voie latex. Nous avons également vu que l'approche réactive dans cette voie permettait d'augmenter la distance interfoliaire des charges au sein de la matrice, mais qu'il y avait une compétition entre l'intercalation des charges et la ré-agglomération des charges due aux agents de réticulation. Cependant dans le cas d'un intercalant assez long (VODAC) le phénomène d'intercalation est prépondérant. Les charges sont alors bien dispersées dans la matrice contrairement aux nanocomposites à base de charges modifiées par le VDAC dont le phénomène de ré-agglomération est prépondérant.

Aucune structure exfoliée n'a été obtenue, contrairement aux nanocomposites à matrice époxy ou thermoplastique. Les morphologies des nanocomposites à matrice SBR étant définies, nous pouvons faire à présent un état de l'art de leurs propriétés mécaniques et barrières.

I.4.B.a.ii Etude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires

Nous chercherons dans cette partie bibliographique à établir les relations entre les morphologies et les propriétés mécaniques et barrière. Nous analyserons les nanocomposites en fonction du type d'intercalant.

- *Charges non modifiées*

La première étude concerne donc les nanocomposites à base de charges lamellaires non modifiées préparés par voie fondu. Menegehtti *et al.* [143] montrent que les propriétés mécaniques des matériaux dépendent du taux de charges. Les résultats sont présentés dans le tableau 15 ci-après.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Rubber systems	Modulus 100%, MPa	Modulus 200%, MPa	Modulus 300%, MPa	Modulus 400%, MPa	Tensile Strength MPa	Elongation at break, %
SBR	0.9	1.3	1.8	—	4.0	227
5 phr NaMMT	0.9	1.2	1.6	2.1	2.3	443
10 phr NaMMT	0.9	1.3	1.6	2.0	2.8	529
30 phr NaMMT	1.5	2.3	2.8	3.3	4.5	561

Tableau 15 : Propriétés mécaniques en traction des nanocomposites à matrice SBR voie fondu à base de MMT non modifiées [143]

Cette étude montre que pour des taux de charges de 5 et 10 phr les modules élastiques n'évoluent pas ou peu et que la résistance à la rupture à la traction diminue. Les charges non modifiées ne jouent pas le rôle attendu de renfort mécanique. En revanche, on constate l'effet de renfort pour des taux de charges élevés : 30 phr. Ces résultats montrent qu'une structure mal dispersée ne permet pas de profiter de l'effet de renfort des charges. Cette conclusion a été confirmée par l'étude de Chakraborty *et al.* [137] et de Kim *et al.* [148]. Dans l'étude de l'équipe de Kim, les auteurs comparent les propriétés mécaniques des nanocomposites mis en œuvre par voie latex à celles de la matrice latex non chargée correspondante. Les propriétés mécaniques en traction de ces matériaux sont présentées dans le tableau 16.

No.	Items	A-1	A-2
1	M ₁₀₀ (MPa)	1.09	1.42
2	M ₃₀₀ (MPa)	1.76	3.03
3	Tensile strength (MPa)	2.01	3.73
4	Elongation (%)	368	458

Tableau 16 : Propriétés mécaniques en traction (A-1) de la matrice SBR voie latex non chargée et (A-2) du nanocomposite à base de MMT non modifiées à 7phr [137]

On observe dans ce tableau que les propriétés mécaniques du nanocomposite sont supérieures à celles de la matrice non chargée. Ces nanocomposites montrant une bonne dispersion, on confirme que plus la dispersion est fine plus les propriétés mécaniques augmentent. Le rôle de renfort des charges est alors effectif.

Concernant les propriétés barrière, seuls les nanocomposites réalisés par voie fondu ont été étudiés. La figure 75 présente les perméabilités à l'oxygène à 25°C des matériaux préparés à partir de charges non modifiées.

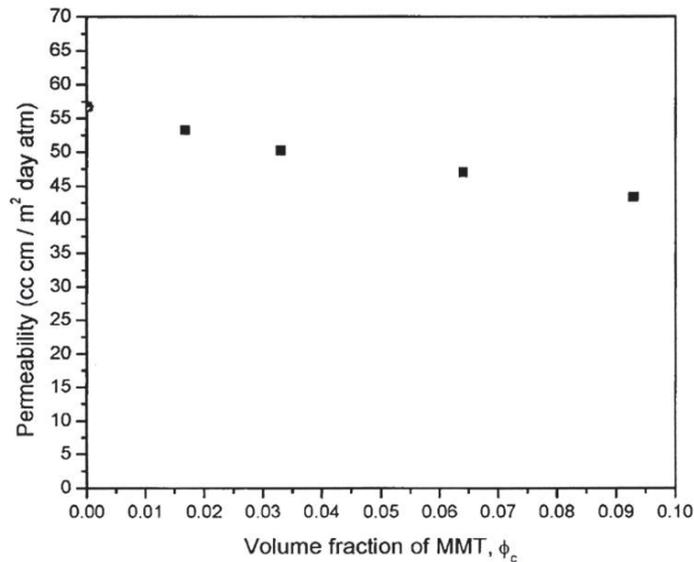


Figure 75 : Perméabilité à l'oxygène à 25°C et 0% d'humidité du nanocomposite à matrice SBR voie fondu à base de MMT non modifiées [143]

Cette étude montre que la perméabilité à l'oxygène diminue légèrement en fonction du taux de charges. De plus, l'évolution de la perméabilité suit la loi géométrique de Nielsen pour un facteur de forme de 4. Ce résultat est en accord avec les états de dispersion observés.

- *Charges modifiées par les alkylamines*

Plusieurs études des propriétés des nanocomposites à base de charges modifiées par des alkylamines ont été recensées. Tout d'abord, concernant les nanocomposites réalisés par la voie solvant [133] et latex [133, 148], les auteurs montrent que les propriétés mécaniques s'améliorent d'autant plus que la dispersion des charges modifiées est aboutie et que le taux de charges est élevé. Les propriétés sont généralement supérieures à celles obtenues avec les charges non modifiées comme le montrent les résultats du tableau 17 [143].

Rubber systems	Modulus 100%, MPa	Modulus 200%, MPa	Modulus 300%, MPa	Modulus 400%, MPa	Tensile Strength MPa	Elongation at break, %
SBR	0.9	1.3	1.8	–	4.0	227
5 phr C18amine	1.3	2.0	2.7	3.6	6.3	534
10 phr C18amine	1.7	2.4	3.1	4.0	13.2	630
30 phr C18amine	3.2	4.4	5.6	7.0	18.1	680
5 phr NaMMT	0.9	1.2	1.6	2.1	2.3	443
10 phr NaMMT	0.9	1.3	1.6	2.0	2.8	529
30 phr NaMMT	1.5	2.3	2.8	3.3	4.5	561

Tableau 17 : Propriétés mécanique des nanocomposites à matrice SBR voie fondu à base de MMT non modifiées et modifiées par l'octadécylamine (C18amine) [143]

Un seul exemple illustre les propriétés barrière aux gaz de nanocomposites réalisés par voie fondu avec une montmorillonite modifiée par l'octadécylamine [143, 146]. Les perméabilités relatives calculées pour l'azote sont présentées ci-après dans la figure 76 en fonction du taux de charge.

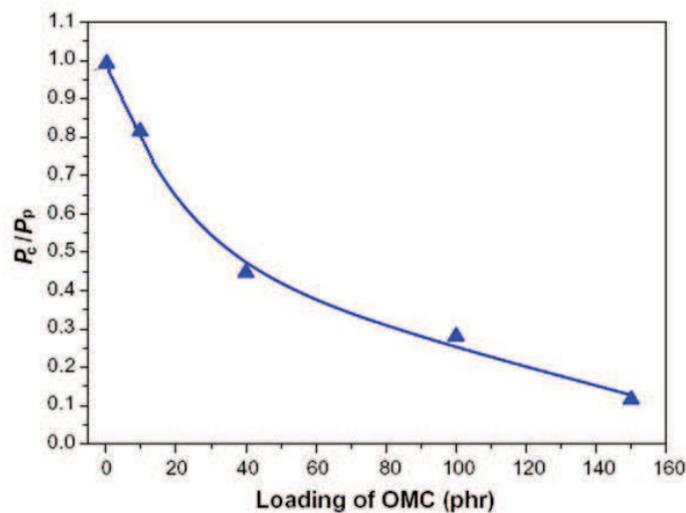


Figure 76 : Perméabilité relative pour l'azote à 40°C des nanocomposites voie fondu en fonction du taux de MMT modifiées par l'octadécylamine [146]

La perméabilité relative suit la loi de Nielsen pour un facteur de forme de 30 qui reflète bien les états de dispersion des charges observés. Ainsi, ces études expérimentales confirment là encore l'influence de la dispersion sur la perméabilité. Plus la dispersion est

aboutie et plus le facteur de forme est réduit. La tortuosité augmente alors et réduit la perméabilité aux gaz.

- *Charges modifiées par les ammoniums quaternaires*

La littérature ne recense que très peu d'exemples de nanocomposites à matrice SBR et à base de charges modifiées par des sels d'ammoniums quaternaires. De plus, les auteurs ne se sont pas tous intéressés aux propriétés mécaniques et barrières de ces nanocomposites. Cependant, dans ces études, les propriétés des nanocomposites sont là encore directement reliées aux morphologies développées. L'étude de Shojaei et Faghihi [140] montre que les MMT modifiées par un sel d'ammonium quaternaire jouent le rôle de renfort mécanique dans les nanocomposites voie fondu grâce à la bonne dispersion des charges.

L'équipe de Wang *et al.* [130, 131] s'est intéressée quant à elle aux propriétés barrière des nanocomposites voie latex. La perméabilité relative à l'azote des nanocomposites voie latex à base de rectorites modifiées par un ammonium quaternaire est présentée dans la figure 77. L'effet des nanocharges lamellaires est comparé à celui du noir de carbone (N326). Les évolutions de perméabilité relative sont confrontées au modèle de Nielsen pour différents facteurs de forme.

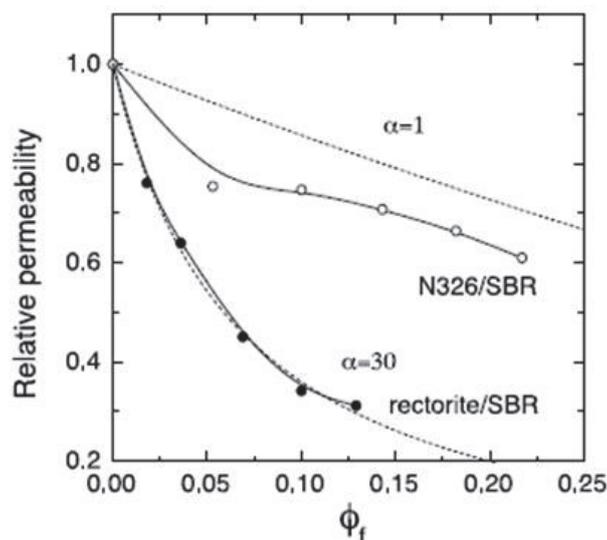


Figure 77 : Perméabilité relative à l'azote des nanocomposites à matrice SBR voie latex à base de rectorites modifiées par un ammonium quaternaire. Comparaison au SBR chargé noir de carbone (N326) [130]

On constate que, à taux de charges égal, la perméabilité du nanocomposite à base de rectorites modifiées par un ammonium quaternaire est plus faible que celle du SBR chargé noir de carbone. De plus, la perméabilité du nanocomposite à base de rectorites modifiées évolue selon la loi de Nielsen pour un facteur de forme de 30. Ceci montre que la perméabilité suit une loi géométrique et que c'est la morphologie qui régit la perméabilité de ce nanocomposite. Ainsi, ces nanocomposites qui montrent des dispersions de charges abouties permettent de réduire la perméabilité par rapport à la matrice non chargée.

- *Charges modifiées par des intercalant potentiellement réactifs*

Enfin, la dernière partie de cette étude concerne les nanocomposites à base de charges lamellaires modifiées par des intercalants potentiellement réactifs. Les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice SBR voie latex à base de MMT modifiées par l'aminosilane (γ -APS) sont présentées ci-après [142]. La nomenclature est la suivante : SC = SBR + 10 phr de MMT non modifiées; SCS2 = SBR + 10 phr de MMT non modifiées + 2 phr de Si69; SCK3 = SBR + 10 phr de MMT modifiée γ -APS et SCK3S2 = SBR + 10 phr de MMT modifiée γ -APS + 2 phr de Si69.

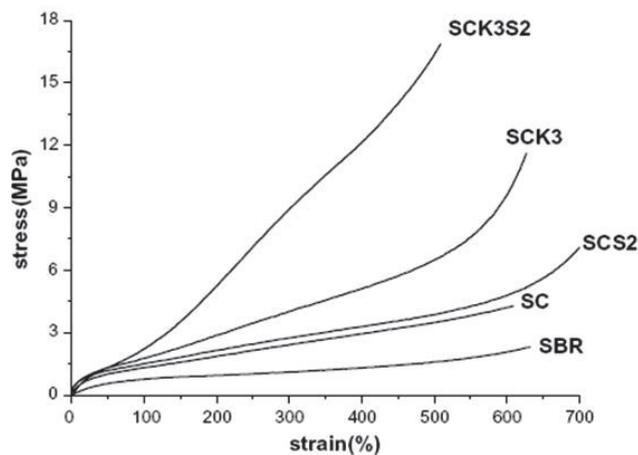


Figure 78 : Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice SBR voie latex à base de MMT : effet du γ -APS et du Si69 [142]

On constate dans cette figure que les modules élastiques et les contraintes à rupture des nanocomposites sont supérieurs à ceux de la matrice non chargée. De plus, d'après les

résultats du nanocomposite SC et SCK3, cette étude confirme que plus l'état de dispersion est fin et plus les propriétés mécaniques augmente. Enfin, le nanocomposite contenant les charges modifiées et le Si69 montre les module et contrainte à la rupture les plus élevés. Le couplage γ -APS/Si69 permettrait donc d'améliorer les interactions charges matrice et l'état de dispersion ne serait alors plus le seul facteur responsable de l'augmentation des propriétés.

Dans leur étude, Meneghetii *et al.* [143] se sont intéressés aux propriétés barrière des nanocomposites voie fondu à base de charges modifiées par les intercalants réactifs VODAC et VDAC. L'évolution des coefficients de perméabilité à l'oxygène à 25°C est présentée dans la figure 79 en fonction du taux de charges.

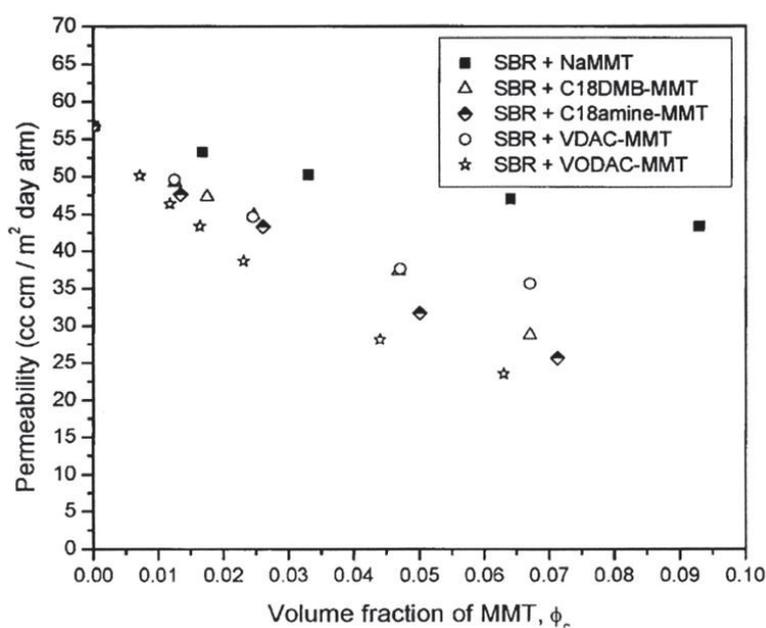


Figure 79 : Perméabilité à l'oxygène à 25°C et 0% d'humidité des nanocomposites à base de MMT modifiée par différents intercalants [143]

Cette étude montre que la perméabilité du nanocomposite à base de MMT modifiée par le VDAC est nettement plus faible que celle des charges non modifiées. Dans ce cas l'évolution suit une loi de Nielsen avec un facteur de forme de 20. Or, nous avons vu que pour ces nanocomposites la dispersion des charges n'était pas aboutie et que le facteur de forme des objets dispersés se situait aux environs de 4. Il n'y a donc pas que l'effet de tortuosité qui joue un rôle sur la perméabilité. Ces tendances sont confirmées par l'étude des nanocomposites à base de charges modifiées par le VODAC. En effet, ces nanocomposites

montrent les plus faibles perméabilités. Une dispersion assez fine des charges est observée dans ces nanocomposites et le facteur de forme moyen des charges peut être considéré comme égal à 25. Néanmoins les perméabilités relatives suivent une loi de Nielsen pour un facteur de forme de 43.

Ces résultats montrent là encore l'intérêt des intercalants réactifs qui peuvent améliorer les interactions charges/matrice. Ainsi dans les nanocomposites préparés à partir des charges modifiées par des intercalants potentiellement réactifs, la perméabilité serait réduite par effet de tortuosité et par la création d'interphases charges/matrice faiblement diffusives.

Cette partie bibliographique sur les propriétés des nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaire nous a montré que les propriétés mécaniques et barrières sont souvent directement liées à la morphologie des nanocomposites. Ainsi plus la dispersion est aboutie et plus les charges jouent le rôle de renfort mécanique et plus la perméabilité diminue. De plus, nous avons vu que les intercalants réactifs avec la matrice SBR permettent d'améliorer les interactions charge/matrice ce qui accroît le rôle de renfort mécanique et l'effet barrière aux gaz.

I.5. Conclusion et problématique

Cette partie bibliographique a permis d'identifier les problématiques que nous allons rencontrer dans la mise en œuvre et l'étude des propriétés barrière des nanocomposites à matrice SBR chargée par des charges lamellaires α -ZrP.

Ce chapitre a montré, l'importance de la tortuosité sur les propriétés de transport des gaz dans les composites. On comprend alors pourquoi les nanocomposites sont, en théorie, plus appropriés que les composites classiques pour l'amélioration des propriétés barrières aux gaz. En particulier, les propriétés barrières devraient être d'autant plus élevées que le facteur

Chapitre I : Etude Bibliographique

de forme des charges est grand. C'est pourquoi on préférera des charges lamellaires de faibles épaisseurs aux charges sphériques. Une charge lamellaire d'épaisseur nanométrique présente en effet un très grand facteur de forme. De plus, nous avons vu que la perméabilité n'est pas uniquement régie par des lois géométriques mais que les phénomènes d'interphase sont tout aussi importants à considérer. Il faudra donc veiller dans notre étude à ne pas créer de chemin fortement diffusif aux interphases charges/matrice.

Notre étude bibliographique nous a permis d'identifier un certain nombre de caractéristiques intéressantes des nanocharges lamellaires de synthèse de type phosphate de zirconium en regard de la montmorillonite qui est la nanocharge lamellaire la plus utilisée en combinaison avec les polymères. La longueur des feuillets d' α -ZrP peut être contrôlée et maîtrisée permettant d'atteindre des facteurs de forme allant jusqu'à plusieurs milliers. Du fait de leur grande capacité d'échange cationique, les α -ZrP sont facilement modifiables par différents types d'agents d'intercalation, notamment par des amines primaires qui permettent d'augmenter la distance interfoliaire des charges α -ZrP et par des sels d'ammoniums quaternaires qui permettent quant à eux d'exfolier les charges α -ZrP en solution aqueuse. A ce jour, les charges α -ZrP n'ont jamais été associées au SBR. Néanmoins, l'étude bibliographique a montré que les α -ZrP ne peuvent être ni intercalées ni exfoliées, par une matrice polymère, sans modifications préalables. En revanche, lorsque les α -ZrP sont modifiés avec des agents intercalant à base d'amines primaires tels que les n-alkylamines et les Jeffamines, on observe souvent une forte augmentation de la distance interfoliaire dans le nanocomposite final à matrice diverse telles que PA6, PP, PET, EVA, PVA, PS et epoxy-amine. Ces nanocomposites ont ainsi vu leurs propriétés mécaniques et barrières augmenter. Ces mêmes agents de modification sont également utilisés avec les MMT et ont alors permis d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières des nanocomposites à matrice SBR. Cependant, aucune structure exfoliée n'a été observée dans ces systèmes. Il est coutume de chercher l'état d'exfoliation des charges dans la matrice polymère car la littérature a mis en évidence un lien direct entre l'état de dispersion des charges et les propriétés finales des nanocomposites. Quelques approches originales ont été relevées dans la littérature car elles tendent certes à améliorer la qualité de dispersion des MMT dans le SBR mais aussi à promouvoir des interactions fortes entre charges et matrice. Ces approches concernent des intercalants réactifs avec la matrice qui ont permis d'accroître encore les propriétés des

Chapitre I : Etude Bibliographique

nanocomposites. Ainsi, l'étude des nanocomposites à base de charges lamellaires a montré que les propriétés des nanocomposites dépendaient de l'état de dispersion et des interactions charges/matrice. Dans notre étude, il sera intéressant de travailler selon ces 2 approches.

Une partie de notre étude aura pour objectif d'enrichir une partie des travaux portant sur les mécanismes d'intercalation des α -ZrP en se focalisant d'une part sur la modification des α -ZrP par des alkylamines et des mélanges d'alkylamines et d'autre part sur la modification des α -ZrP par des sels d'ammoniums quaternaires tels que le TBA^+OH^- et le TMA^+OH^- (hydroxyde de tétraméthylamonium). Puis, nous nous intéresserons à l'intercalation des α -ZrP par un liquide ionique sans intercalation préalable avec une alkylamine, afin de voir s'il y a une réelle interaction entre le liquide ionique les α -ZrP. Enfin, nous étudierons la modification des α -ZrP par des intercalants potentiellement réactifs avec la matrice SBR. Notre étude s'intéressera donc à l'étude de la modification des α -ZrP par des alkylamines, des sels d'ammoniums et des intercalants potentiellement réactifs.

La deuxième partie de ce travail concernera l'étude inédite des nanocomposites à matrice SBR élaborés selon différentes voies de mise en œuvre (solvant, latex et fondu) chargés par des α -ZrP modifiés par les intercalants cités précédemment. Nous aurons alors accès à différents états de dispersion initiaux des charges pour réaliser les nanocomposites et ainsi nous pourrons étudier l'influence de ce paramètre sur la morphologie finale des matériaux. De plus, les charges modifiées seront utilisées et introduites dans la matrice SBR sous forme de slurry, ce qui représente une originalité d'élaboration. Nous étudierons ensuite les propriétés mécaniques et barrières aux gaz des nanocomposites réalisés en établissant un lien avec les propriétés morphologiques.

Références bibliographiques

1. T. Graham, *The American Journal of the Medical Sciences* **23**, 189 (1833).
2. G. S. Park, J. Crank, *Academic Press, London and New York* (1968).
3. B. S. Kirkland, D. R. Paul, *Polymer* **49**, 507 (Jan, 2008).
4. D. R. Paul, W. J. Koros, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **14**, 675 (1976).
5. W. J. Koros, D. R. Paul, A. A. Rocha, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **14**, 687 (1976).
6. C. L. Aitken, W. J. Koros, D. R. Paul, *Macromolecules* **25**, 3651 (1992).
7. S. Takahashi *et al.*, *Polymer* **47**, 3083 (Apr, 2006).
8. D. R. Paul, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **11**, 289 (1973).
9. M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **56**, 223 (2001).
10. B. Flaconneche, J. Martin, M. H. Klopffer, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **56**, 245 (2001).
11. T. V. Naylor, *Comprehensive Polymers Science* **2**, 643 (1989).
12. A. E. Fick, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie* **94**, 59 (1855).
13. J. Crank, *Clarendon Press* (1975).
14. W. J. Koros, M. W. Hellums, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 725 (1985).
15. P. Neogi, *Diffusion in Polymers*, 173 (1996).
16. C. E. Rogers, *Polymer Permeability*, 11 (1985).
17. C. E. Rogers, *Engineering Design for Plastics*, 609 (1964).
18. A. F. Stancel, *Polymers Science and Materials*, 247 (1971).
19. F. Gouanvé, *Thèse-Université de Rouen* (2005).
20. R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders, R. Yui, *Journal of Membrane Science* **15**, 157 (1983).
21. L. M. Costello, W. J. Koros, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **32**, 2277 (1993).
22. M. J. Thundyil, Y. H. Jois, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **152**, 29 (1999).
23. V. Stannett, *Diffusion in Polymers*, 41 (1968).
24. R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, *Journal of Polymer Science* **27**, 177 (1958).
25. J. Stastna, D. D. Kee, *Technomic Publishing Company* (1995).
26. J. H. Petropoulos, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **8**, 1797 (1970).
27. P. J. Flory, *Ithaca, Cornell University Press* (1953).
28. R. J. Hernandez, R. Gavara, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **32**, 2367 (1994).
29. R. J. Hernandez, J. R. Giacín, E. A. Grulke, *Journal of Membrane Science* **65**, 187 (1992).
30. E. Picard, A. Vermogen, J. F. Gérard, E. Espuche, *Journal of Membrane Science* **292**, 133 (2007).
31. M. LeDigabel, *Thèse-Université de Bourgogne-France* (2003).
32. E. Picard, *Thèse-université Claude Bernard Lyon 1* (2009).
33. C. A. Kumins, T. K. Kwei, *Diffusion in Polymers*, 107 (1968).
34. E. Picard, *Thèse-Université de Lyon-France* (2007).
35. F. Bueche, *Journal of Chemical Physics* **21**, 1850 (1953).

36. R. M. Barrer, J. H. Petropoulos, *British Journal of Applied Physics*, 691 (1961).
 37. L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science A* **1**, 929 (1967).
 38. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules* **34**, 9189 (2001).
 39. R. Waché, *Thèse-Université de Bretagne occidentale-France* (2004).
 40. E. Picard, H. Gauthier, J. F. Gérard, E. Espuche, *Journal of Colloid and Interface Science* **307**, 364 (2007).
 41. E. Picard, A. Vermogen, J. F. Gérard, E. Espuche, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **46**, 2593 (2008).
 42. G. W. Beall, *Polymer-Clays Nanocomposites*, 268 (2001).
 43. T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* **6**, 573 (1994).
 44. J. H. Chang, K. M. Park, D. H. Cho, H. S. Yang, K. J. Ihn, *Polymer Engineering and Science* **41**, 1514 (Sep, 2001).
 45. S. H. Ryu, Y.-W. Chang, *Polymer Bulletin* **55**, 385 (2005).
 46. I. S. Suh, S. H. Ryu, J. H. Bae, Y. W. Chang, *Journal of Applied Polymer Science* **94**, 1057 (2004).
 47. T. Takei, K. Sekijima, D. Wang, N. Kumada, N. Kinomura, *Solid State Ionic* **170**, 111 (2004).
 48. G. Alberti, U. Costantino, *Journal of Molecular Catalysis* **27**, 235 (1984).
 49. G. Alberti, *American Chemical Society* **11**, 163 (1978).
 50. A. Clearfield, J. M. Kalnins, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **40**, 1933 (1978).
 51. inconnus, *Site internet* <http://www.chm.unipg.it/chimino/1/fig/astick.html>.
 52. J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorganic chemistry* **16**, 3311 (1977).
 53. G. R. Genoveva, O. R. Enrique, R. G. E. Teresita, O. R. Eduardo, *J of Minerals & Materials Characterization & Engineering* **6**, 39 (2007).
 54. H. N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, J. Schmitt, G. Decher, *Chemistry of Materials* **9**, 1414 (1997).
 55. S. G. Bogdanov *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 4031 (1997).
 56. L. Li, X. Liu, Y. Ge, L. Li, J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 5910 (1991).
 57. B. Alexandre *et al.*, *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 8827 (Jul).
 58. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **31**, 2493 (1993).
 59. L. Sun, W. J. Boo, D. Sun, A. Clearfield, H. Sue, *Chemistry of Materials* **19**, 1749 (2007).
 60. L. Sun, W. J. Boo, H. Sue, A. Clearfield, *New Journal of Chemistry* **31**, 39 (2007).
 61. A. Clearfield, G. D. Smith, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **30**, 327 (1968).
 62. G. Alberti, U. Costantino, R. Bertrami, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 1729 (1976).
 63. G. Alberti, U. Costantino, J. P. Gupta, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 2109 (1974).
 64. D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 3458 (1992).
 65. U. Costantino, *Journal of the Chemical Society Dalton trans.* **2**, 402 (1979).
 66. U. Costantino, R. Vivani, V. Zima, E. Cernoskova, *Journal of Solid State Chemistry* **132**, 17 (1997).
 67. H. Wang, M. Zou, N. Li, K. Li, *Journal of Materials Science* **42**, 7738 (2007).
-

Chapitre I : Etude Bibliographique

68. A. Clearfield, R. M. Tindwa, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **41**, 871 (1979).
 69. H. Wang, D. Han, N. Li, K. A. Li, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **52**, 247 (2005).
 70. H. J. Sue, K. T. Gam, N. Bestaoui, N. Spurr, A. Clearfield, *Chemistry of Materials* **16**, 242 (2004).
 71. J. P. Gupta, D. V. Nowell, *Journal of the Chemical Society Dalton trans.* **8**, 1178 (1979).
 72. S. Yamanaka, Y. Horibe, M. Tanaka, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 323 (1976).
 73. D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 7656 (1990).
 74. N. J. Clayden, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1877 (Aug, 1987).
 75. J. Herzfeld, A. E. Berger, *Journal of Chemical Physics* **73**, 6021 (1980).
 76. A. Clearfield, R. M. Tindwa, D. K. Ellis, G. Z. Peng, *Journal of the Chemical Society Faraday trans.* **81**, 545 (1985).
 77. A. Clearfield, N. Bestaoui, A. Spurr, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 759 (2006).
 78. T. Takei *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 16634 (Dec, 2006).
 79. V. E. Yudin *et al.*, *Express Polymer Letters* **2**, 485 (Jul, 2008).
 80. A. Blumstein, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 889 (1961).
 81. J. W. Gilman, *Applied Clay Science* **15**, 31 (Sep, 1999).
 82. Y. Kojima *et al.*, *Journal of Materials Research* **8**, 1185 (1993).
 83. A. Usuki *et al.*, *Journal of Materials Research* **8**, 1174 (1993).
 84. A. Usuki *et al.*, *Journal of Materials Research* **8**, 1179 (1993).
 85. M.-K. Song, J.-S. Hwang, Y.-T. Kim, H.-W. Rhee, J. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **407**, 25 (2003).
 86. C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger, *Journal of Membrane Science* **237**, 145 (2004).
 87. M. Casciola *et al.*, *Fuel Cells* **9**, 394 (2009).
 88. G. Vaivars, T. Mokrani, N. Hendricks, V. Linkov, *Journal of Solid State Electrochemistry* **8**, 882 (2004).
 89. F. Bauer, M. Willert-Porada, *Journal of Membrane Science* **233**, 141 (2004).
 90. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta* **47**, 1023 (2002).
 91. E. Chalkova, M. V. Fedkin, S. Komarneni, S. N. Lvov, *Journal of The Electrochemical Society* **154**, B288 (2007).
 92. M. Casciola *et al.*, *Fuel Cells* **8**, 217 (2008).
 93. G. Alberti *et al.*, *Electrochimica Acta* **52**, 8125 (2007).
 94. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, J. S. Kim, *Journal of Power Sources* **106**, 173 (2002).
 95. H.-C. Kuan *et al.*, *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, A76 (2006).
 96. S. Sang, Q. Wu, K. Huang, *Journal of Membrane Science* **305**, 118 (2007).
 97. M. Casciola *et al.*, *Fuel Cells* **9**, 381 (2009).
 98. A. Hickner Michael, in *Functional Polymer Nanocomposites for Energy Storage and Conversion*. (American Chemical Society, 2010), vol. 1034, pp. 155-170.
 99. Y.-i. Park, M. Nagai, *Solid State Ionics* **145**, 149 (2001).
 100. G. Vaivars, M. Furlani, B. E. Mellander, C. G. Granqvist, *Journal of Solid State Electrochemistry* **7**, 724 (2003).
-

101. D. Truffier-Boutry, A. D. Geyer, L. Guetaz, O. Diat, G. Gebel, *Macromolecules* **40**, 8259 (2007).
102. H.-K. Lee, J.-I. Kim, J.-H. Park, T.-H. Lee, *Electrochimica Acta* **50**, 761 (2004).
103. N. H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, *Electrochimica Acta* **51**, 553 (2005).
104. Y.-I. Park, J.-D. Kim, M. Nagai, *Journal of Materials Science* **19**, 1735 – 1738 (2000).
105. J. A. Kerres, *Fuel Cells* **5**, 230 (2005).
106. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau, *Journal of Membrane Science* **203**, 215 (2002).
107. B. Ruffmann, H. Silva, B. Schulte, S. P. Nunes, *Solid State Ionics* **162-163**, 269 (2003).
108. G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, M. Pica, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 1910 (2004).
109. J. Alongi, A. Frache, *Polymer Degradation and Stability* **95** (2010).
110. C. Liu, Y. Yang, *Polymer Testing* **28**, 801 (2009).
111. Y. Yang, C. Liu, H. Wu, *Polymer Testing* **28**, 371 (2009).
112. R. Bongiovanni, M. Casciola, A. Di Gianni, A. Donnadio, G. Malucelli, *European Polymer Journal* **45**, 2487 (2009).
113. W. J. Boo *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **45**, 1459 (2007).
114. B. R. Varadharajan, W. N. P. Hung, H. Sue, *Proceedings of the 2005 ASEE Gulf-Southwest Annual Conference* (2005).
115. H. J. Sue *et al.*, *Acta Materialia* **52**, 2239 (2004).
116. I. M. Low, C. Shi, M. Hussain, S. Yamaguch, K. Niihara, *Journal of Applied Polymer Science* **81**, 931 (2001).
117. W. J. Boo, L. Sun, J. Weon, A. Clearfield, H. Sue, *Polymeric Materials Science and Engineering* **93** (2005).
118. W. J. Boo *et al.*, *Composites Science and Technology* **67**, 262 (2007).
119. K. T. Gam, N. Bestaoui, N. Spurr, A. Clearfield, H. Sue, *ANTEC 2003 Conference Proceedings*, 1434 (2003).
120. E. Moghbelli, L. Sun, H. Jiang, W. J. Boo, H. J. Sue, *Polymer Engineering & Science* **49**, 483 (2009).
121. M. Casciola *et al.*, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 4262 (2005).
122. Q. Tai *et al.*, *Reactive and Functional Polymers* **70**, 340 (2010).
123. L. Olivier *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **46**, 1734 (2008).
124. L. Y. Sun, W. J. Boo, A. Clearfield, H. J. Sue, H. Q. Pham, *Journal of Membrane Science* **318**, 129 (Jun, 2008).
125. W. J. Boo, L. Sun, J. Liu, A. Clearfield, H.-J. Sue, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10377 (2007).
126. W. J. Boo *et al.*, *Polymer* **48**, 1075 (2007).
127. L. Pluart, *Thèse-Insa de Lyon* (2002).
128. G. H. Fredrickson, J. Bicerano, *Journal of Chemical Physics* **110**, 2181 (Jan, 1999).
129. A. A. Gusev, H. R. Lusti, *Advanced Materials* **13**, 1641 (Nov, 2001).
130. Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang, *Polymer* **46**, 719 (2005).
131. H. Z. Yiqing Wang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang, *Journal of Applied Polymer Science* **96**, 324 (2005).

132. Z. Liqun, W. Yizhong, W. Yiqing, S. Yuan, Y. Dingsheng, *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1873 (2000).
133. W. Yizhong, Z. Liqun, T. Chunhong, Y. Dingsheng, *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1879 (2000).
134. C. Sugata *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 1660 (2010).
135. S. Chakraborty *et al.*, *Polymer Testing* **29**, 181 (2010).
136. S. Chakraborty *et al.*, *Polymer Engineering and Science* **49**, 1279 (Jul, 2009).
137. S. Chakraborty *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **113**, 1316 (2009).
138. C. Franco, *Macromolecular Symposia* **247**, 67 (2007).
139. Y. Q. Wang *et al.*, *Macromolecular Rapid Communications* **25**, 1973 (Dec, 2004).
140. A. Shojaei, M. Faghihi, *Materials Science and Engineering: A* **527**, 917 (2010).
141. G. Anna Di *et al.*, *Macromolecular Materials and Engineering* **294**, 705 (2009).
142. Q. X. Jia, Y. P. Wu, Y. Q. Wang, M. Lu, L. Q. Zhang, *Composites Science and Technology* **68**, 1050 (2007).
143. P. Meneghetti, S. Shaikh, S. Qutubuddin, S. Nazarenko, *Rubber Chemistry and Technology* **81**, 821 (Nov-Dec, 2008).
144. S. Sadhu, A. K. Bhowmick, *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 698 (2003).
145. S. Sadhu, A. K. Bhowmick, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **42**, 1573 (2004).
146. Y.-L. Lu *et al.*, *Composites Science and Technology* **67**, 2903 (2007).
147. L. Yu-Rong, L. Yong-Lai, W. You-Ping, M. Yong, Z. Li-Qun, *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 926 (2005).
148. K. Wook-Soo *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 3373 (2010).
149. A. Mousa, J. Karger-Kocsis, *Macromolecular Materials and Engineering* **286**, 260 (2001).
150. M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polymer International* **52**, 1070 (Jul, 2003).

Chapitre II:
Matériaux et Méthodes

Sommaire

<u>II.1. Présentation des matériaux</u>	107
II.1.A. Les charges α -ZrP : Synthèse et structure	107
II.1.B. La matrice élastomère : copolymère de Styrène Butadiène (SBR)	110
II.1.C. Les intercalants.....	111
<u>II.2. Méthodes expérimentales</u>	114
II.2.A. Modification des charges	114
II.2.B. Caractérisation des charges	117
II.2.C. Elaboration des nanocomposites	123
II.2.D. Caractérisation des nanocomposites	126
<u>Références bibliographiques</u>	135

Cette partie est consacrée à la présentation des matériaux utilisés pour la réalisation des nanocomposites, c'est-à-dire les charges phosphate de zirconium en phase α (α -ZrP), le copolymère de styrène butadiène et les agents de modification des nanocharges. La méthodologie employée pour la modification des charges et les modes de préparation des nanocomposites seront présentés dans un second temps. Ce chapitre s'attachera enfin à décrire les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser d'une part les modifications de nos charges et pour appréhender d'autre part les morphologies, propriétés thermiques, mécaniques et de transport des nanocomposites.

II.1. Présentation des matériaux

Les nanocomposites de notre étude sont réalisés à partir d'une matrice élastomère et de nanocharges lamellaires synthétiques. La matrice utilisée est un copolymère de styrène et de butadiène (SBR) fourni par l'entreprise MICHELIN. Les nanocharges sont des charges lamellaires de synthèse de type phosphate de zirconium en phase α (α -ZrP) et sont quant à elles fournies par l'entreprise RHODIA en dispersion dans l'eau (slurry). On s'intéressera ici à la synthèse et à la structure de ces charges, aux différents intercalants employés pour les modifier et à la matrice SBR.

II.1.A. Les charges α -ZrP : Synthèse et structure

Les charges utilisées sont des nanocharges synthétiques lamellaires de type phosphate de zirconium, fournies et synthétisées par RHODIA [1]. La synthèse de l' α -ZrP s'effectue en trois étapes : précipitation, lavage et cristallisation.

Précipitation : Une solution d'oxychlorure de zirconium (140 ml à 2,1M en ZrO_2) est préparée et ajoutée à une solution constituée d'un mélange de 50 ml d'acide phosphorique (à 85%), 50 ml d'acide chlorhydrique (36%) et 150 ml d'eau. Le mélange des solutions se fait sous agitation mécanique à température ambiante.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Lavage : Les eaux mères de la solution issue de l'étape de précipitation sont éliminées. Le précipité est rincé avec 1,2 litre d'une solution d'acide phosphorique à 20 g/l puis avec 4 litres d'eau distillée. Un précipité à base de phosphate de zirconium est obtenu. Le précipité est ensuite séché à 50°C pendant 15 heures.

Cristallisation : Le précipité séché est redispersé dans une solution d'acide phosphorique à 3 mol/l. la dispersion est portée et maintenue à 150 °C pendant 5 heures dans un autoclave. Après un lavage à l'eau déionisée, la dispersion est centrifugée. On obtient alors un gâteau qui est redispersé dans de l'eau déionisée de manière à obtenir un extrait sec de 20% environ. Cette dispersion aqueuse sera désignée sous le terme slurry. Le pH est de 2,1.

Ces charges ainsi synthétisées, constituent la forme α du phosphate de zirconium (α -ZrP) qui est la forme hydratée du composé $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. La structure monoclinique de l' α -ZrP et les paramètres structuraux ont été présentés dans la partie bibliographique. La structure de l' α -ZrP est rappelée dans la figure 80 [2].

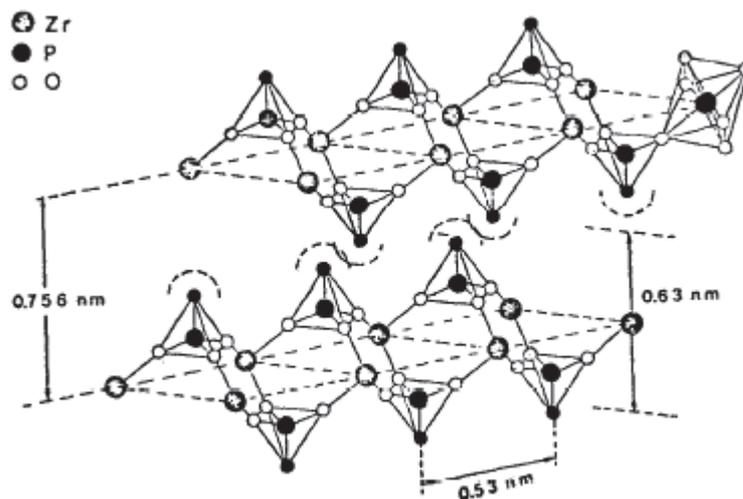


Figure 80 : Représentation de deux feuillets adjacents d' α -ZrP[2]

La distance entre deux feuillets, appelée distance interfoliaire, est caractérisée par le plan de diffraction (002). Cette distance a été mesurée par diffraction des rayons X (cf. Figure

81). Elle est généralement utilisée pour caractériser l'intercalation des charges lamellaires. La distance interfoliaire est de 7,5 Å pour notre charge non modifiée dont le contre ion est H⁺.

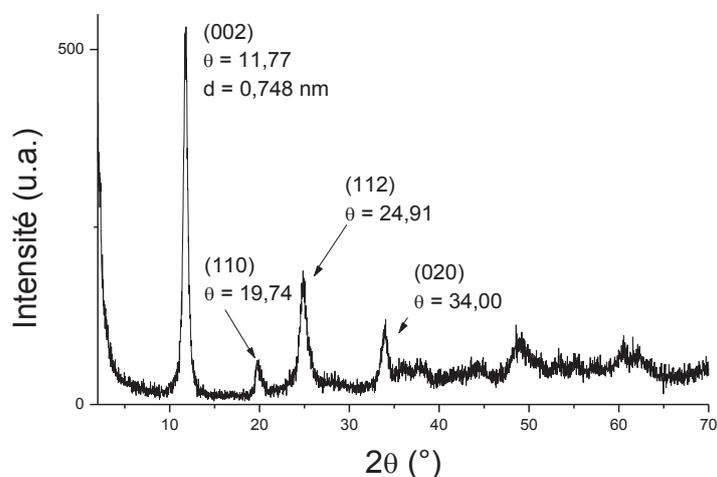


Figure 81 : Diffractogramme RX des α -ZrP non modifiés

Les nanocharges lamellaires sont également caractérisées par leur facteur de forme α , déterminé par le rapport longueur sur épaisseur de la charge. Ce facteur de forme est donc directement relié à la longueur des feuilletts qui dépend du mode de synthèse utilisé [3]. Dans notre cas, le procédé de synthèse permet d'obtenir des charges plaquettaires dont la taille est comprise entre 150 et 400 nm pour la longueur et 0,63 nm pour l'épaisseur. Le facteur de forme d'une plaquette élémentaire se situe donc entre 240 et 630.

Le dernier paramètre utilisé pour caractériser les nanocharges lamellaires est la capacité d'échange cationique (CEC). Elle permet de connaître la quantité théorique maximale de surfactant pouvant être échangé sur la surface des α -ZrP. La CEC nous servira donc par la suite à déterminer la quantité d'intercalant à utiliser.

La littérature [2] montre que les charges lamellaires α -ZrP sont considérées comme des macros anions (Figure 80). On voit alors que les sites ioniques d'échange sont les fonctions OH⁻ et que la neutralité est assurée par des contre ions H⁺. Lors de l'étape d'intercalation, le surfactant se substitue à l'ion H⁺ en interagissant avec une fonction OH⁻. Il est donc nécessaire de connaître le nombre de fonctions OH⁻ disponibles. Selon les données

de RHODIA, la surface spécifique est de 37 m²/g et il y a 4,12.10¹⁴ OH/cm²_{α-ZrP} ce qui correspond à 7,98.10⁻³ moles d'OH-/g_{α-ZrP} soit une CEC de 7,98 meq/ g_{α-ZrP}.

II.1.B. La matrice élastomère : copolymère de Styène Butadiène (SBR)

Le SBR (poly(styrène-co-butadiène)) (Styrene Butadiene Rubber) représente l'élastomère synthétique le plus industrialisé à ce jour, notamment pour les bandes de roulement des pneumatiques. Cet élastomère a été choisi comme matrice des nanocomposites pour notre étude. C'est un copolymère statistique de styrène et de butadiène et le butadiène peut polymériser sous trois formes :

- Le polybutadiène cis 1-4 qui est linéaire
- Le polybutadiène trans 1-4 qui est linéaire
- Le polybutadiène 1-2 qui possède des groupements vinyle (CH₂=CH-) pendants

Les structures chimiques du polystyrène et des polybutadiènes sont rappelées dans la figure 82 ci-après :

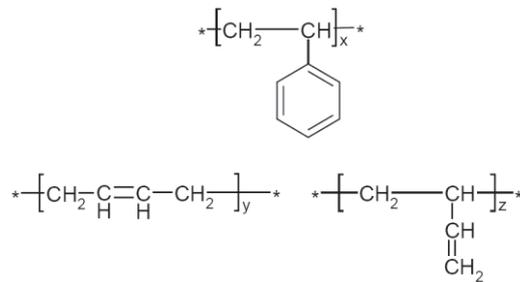


Figure 82 : Structure chimique du polystyrène, du polybutadiène 1-4 et du polybutadiène 1-2.

Il existe différentes compositions des copolymères SBR. De manière générale, le styrène est en plus faible proportion massique par rapport au butadiène et cette proportion massique varie de 15% à 40% ([4, 5]).

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Les SBR choisis pour notre étude se présentent sous deux formes : gomme et latex. Ils sont fournis par MICHELIN et commercialisés sous le nom de SBR25E et SBR1500 pour la gomme et le latex respectivement. Les compositions massiques de ces élastomères sont présentées dans le tableau 18 ci-après. Ces copolymères sont amorphes et leur température de transition vitreuse est de $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$.

	Gomme de SBR SBR25E	Latex de SBR SBR1500
% massique de styrène	25	22
% massique de butadiène 1-2	19	11
% massique de butadiène cis 1-4	20	12
% massique de butadiène trans 1-4	36	55
Tensioactifs	/	Résinate de sodium
Stabilisation		Soude

Tableau 18 : Composition de la gomme de SBR et du latex de SBR

II.1.C. Les intercalants

Les nanocharges lamellaires α -ZrP, de par leur structure sont polaires (cf. Figure 80) et donc peu susceptibles de conduire à de fortes interactions avec une matrice apolaire comme le SBR (paramètre de solubilité du SBR compris entre 8,1 et $8,6\text{ J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ [6]). Il convient alors de modifier la surface des nanocharges à l'aide d'agents modifiants.

En réalité, le rôle de l'agent modifiant est triple. Dans un premier temps il doit augmenter la distance interfeuille des charges et diminuer si possible l'énergie de cohésion des feuillets entre eux. Dans un second temps, il doit avoir suffisamment d'affinité avec la matrice pour promouvoir l'insertion des chaînes polymères entre les plaquettes et conduire à une structure intercalée voire exfoliée des α -ZrP au sein de la matrice. Enfin, cet intercalant ne doit pas générer d'interphase charges/matrice diffuse.

Ainsi plusieurs intercalants ont été utilisés avec des objectifs différents. Ils sont répartis en trois grandes classes : les alkylamines, les intercalants ioniques (ammonium et imidazolium) et les amines potentiellement réactives avec la matrice SBR. Ces intercalants sont présentés dans les tableaux ci-après (cf. Tableau 19 à Tableau 21). Les longueurs des

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

intercalants ont été déterminées à l'aide du logiciel ChemDraw®. Ces choix ont été effectués afin de répondre à différentes problématiques :

- étudier, l'influence du taux d'échange sur l'intercalation.
- étudier, à taux d'échange maximal, l'influence de la longueur de l'intercalant sur la distance interfoliaire des charges.
- étudier l'influence de la nature du groupe en interaction avec la charge sur l'intercalation des α -ZrP. Ce groupe en interaction pouvant être une amine primaire protonée, un ammonium quaternaire ou un liquide ionique.
- On s'intéressera également à l'effet de mélange d'intercalants de mêmes natures ou non sur le procédé d'intercalation.
- Enfin, on pourra étudier l'effet de la nature de la partie libre de l'intercalant sur les interactions avec le SBR. La partie libre pouvant être soit compatibilisante soit potentiellement réactive avec la matrice. On tentera de cette manière notamment de confirmer la réactivité des intercalants potentiellement réactifs.

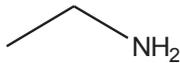
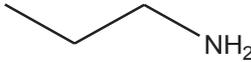
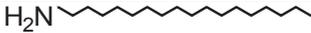
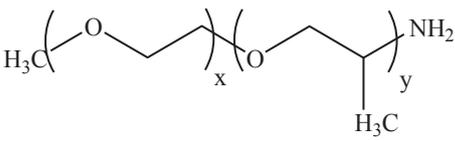
Nom	Structure	Masse molaire (g/Mol)	Longueur (Å)	
Ethylamine		45	3,2	
Propylamine		59	3,9	
Octadécylamine		270	14,6	
Jeffamine M600		X=1Y=9	597	19,3
Jeffamine M1000		X=19Y=3	1041	48,0
Jeffamine M2005		X=6Y=29	1977	53,0

Tableau 19 : Structure des alkylamines et des Jeffamines utilisées en tant qu'intercalants compatibilisants avec la matrice

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

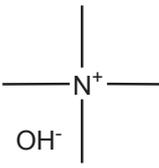
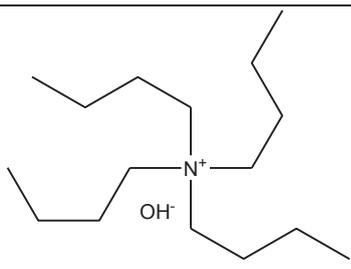
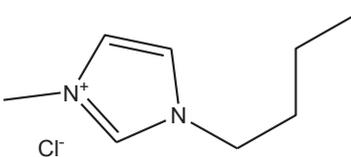
Nom	Structure	Masse molaire (g/Mol)	Longueur (Å)
Hydroxyde de Tétraméthyl ammonium (TMA)		91	4,4
Hydroxyde de Tétrabutyl ammonium (TBA)		259	7,7
Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Liquide ionique : BMIMCL)		175	7,7

Tableau 20 : Structure des intercalants ioniques : ammoniums quaternaires et liquide ionique BMIMCL, utilisés en tant qu'intercalants compatibilisants avec la matrice

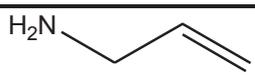
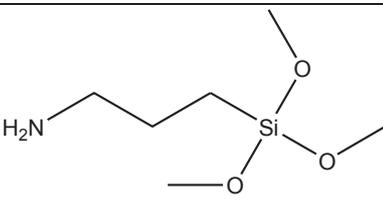
Nom	Structure	Masse molaire (g/Mol)	Longueur (Å)
allylamine		57	3,7
Aminopropyltri-méthoxysilane (APTMS)		179	6,0

Tableau 21 : Structure de l'allylamine et de l'APTMS utilisés en tant qu'intercalants potentiellement réactifs avec la matrice

II.2. Méthodes expérimentales

Après la présentation des matériaux de l'étude, cette partie s'intéresse aux méthodes et méthodologies utilisées pour réaliser et caractériser les échantillons, c'est-à-dire les charges modifiées ou non et les nanocomposites correspondants.

Cette partie traitera dans un premier temps des modifications des nanocharges et de leurs méthodes de caractérisation. Puis dans un second temps, elle présentera la préparation des nanocomposites et les méthodes de caractérisation associées.

II.2.A. Modification des charges

La littérature nous a montré que les intercalations des charges lamellaires α -ZrP s'effectuaient en plusieurs étapes, se manifestant par des paliers de pH des suspensions [2, 7-17]. Nous mènerons deux types d'études. Dans la première approche, nous étudierons l'influence du taux d'échange sur les distances interfoliaires des charges et nous chercherons à déterminer l'organisation des intercalants au sein de l'espace interfoliaire. Cette méthodologie sera déroulée pour les alkylamines (éthylamine, propylamine et octadécylamine). Les autres intercalants seront étudiés quant à eux pour des échanges effectués à la CEC et à 56% de la CEC.

Nous avons mis en place un protocole d'intercalation nous permettant de suivre l'évolution du pH du milieu d'intercalation d'une part et d'autre part, de maîtriser les quantités de réactifs introduits pour l'échange. Le montage expérimental est présenté en figure 83 :

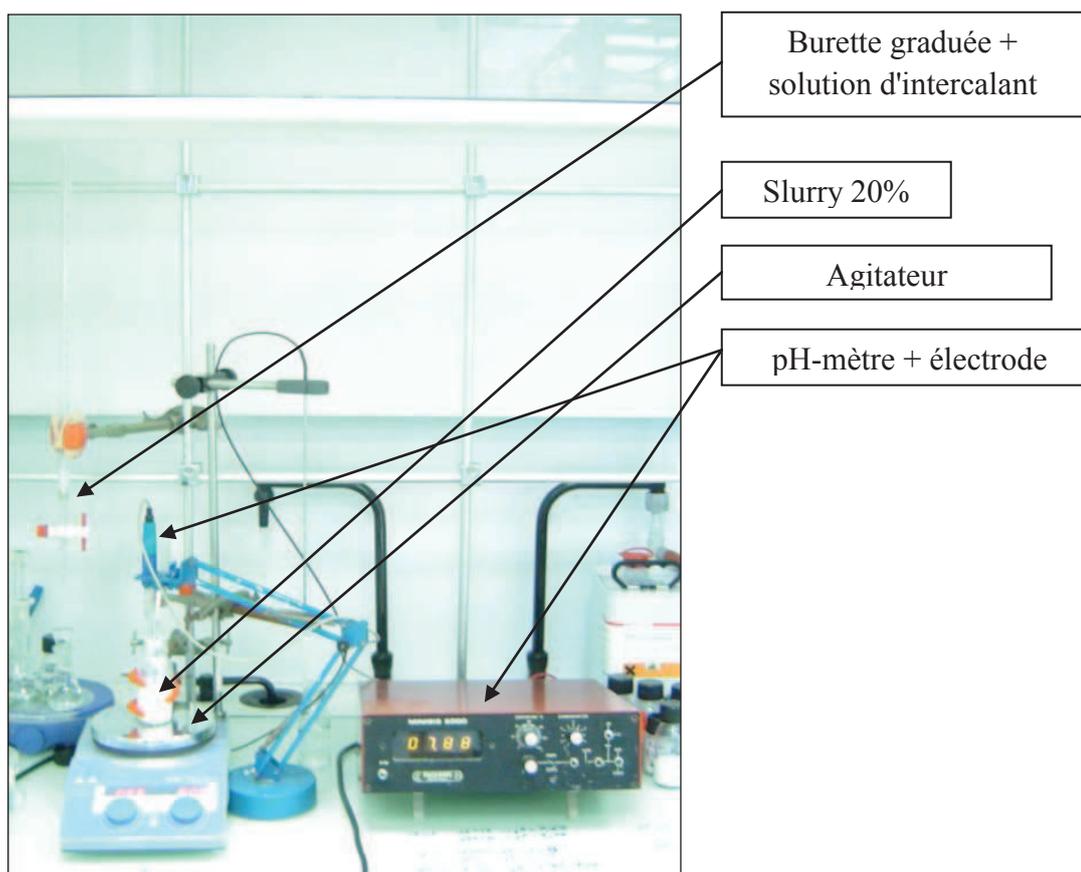


Figure 83 : Schéma de montage des intercalations

La solution d'intercalant est préparée, avec une concentration de $0,33 \text{ meq/g}_{\alpha\text{-ZrP}}$ par ml de solution d'intercalant, puis elle est placée dans la burette graduée. Le slurry (20 ml) est placé dans un erlen sur un agitateur magnétique. On ajoute ensuite la quantité désirée de solution d'intercalant.

Après l'ajout de la solution d'intercalant, on mesure le pH. On peut alors travailler suivant deux méthodes différentes. Soit on ajoute progressivement la solution d'intercalant et on mesure le pH en continu en attendant toutefois la stabilisation de ce dernier avant d'ajouter toute nouvelle quantité d'intercalant. Soit on travaille en "batch", c'est-à-dire qu'on réalise une solution par taux de CEC choisi et on considère la valeur de pH obtenue après stabilisation.

Le tableau 22 précise les quantités de chacun des intercalants nécessaire à un échange total. Nous pouvons remarquer que ces quantités sont importantes pour les amines longues.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Intercalant	pKa	Masse d'intercalant pour 20 ml de slurry (g)	Masse d'intercalant par g d' α -ZrP (g/g α -ZrP)
Ethylamine	10,7	1,65	0,36
Propylamine	10,6	2,17	0,47
Octadécylamine	10,6	9,93	2,16
Jeffamine M600	>10	21,95	4,77
Jeffamine M1000	>10	38,28	8,31
Jeffamine M2005	>10	72,70	15,79
TMA	/	3,35	0,73
TBA	/	9,52	2,07
BMIMCL	/	6,44	1,40
Allylamine	9,5	2,10	0,46
Aminopropyltriméthoxysilane	9,0	6,58	1,43

Tableau 22 : Quantité d'intercalant nécessaire pour réaliser un échange à la CEC

Nous avons également préparé des charges modifiées par des mélanges d'intercalants afin d'obtenir une combinaison de propriétés. L'intérêt de ces mélanges sera expliqué plus en détails dans la partie expérimentale consacrée aux charges. Le protocole d'échange est réalisé dans ce cas par étapes. Tout d'abord on modifie les α -ZrP à X% de la CEC par l'intercalant de plus grande taille. Puis on modifie ces charges modifiées avec (100-X)% de la CEC de l'intercalant de plus petite taille. Le tableau 23 ci-après présente les mélanges et quantités d'intercalant respectives utilisées.

Toutes les charges modifiées sont en slurry et suivant les caractérisations effectuées, nous analyserons soit directement les slurrys soit les charges modifiées séchées. Les α -ZrP séchés sont obtenus par une première évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavap) à 85°C. Puis les charges pré-séchées sont séchées sous vide dans une étuve à 65°C. Nous préciserons à chaque fois sur quel type de conditionnement des charges les analyses sont effectuées.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Mélange et nomenclature	Intercalant	%CEC	Masse d'intercalant pour 20 ml de slurry (g)	Masse d'intercalant par g d' α -ZrP (g/g α -ZrP)
Octadécylamine/Ethylamine 56/44	Octadécylamine	56	0,92	0,20
	Ethylamine	44	4,37	0,95
TMA/Allylamine 56/44	TMA	56	1,88	0,41
	Allylamine	44	4,19	0,91
TBA/Allylamine 56/44	TBA	56	5,33	1,16
	Allylamine	44	4,19	0,91
TBA/Allylamine 33/67	TBA	33	0,69	0,15
	Allylamine	67	4,41	0,96

Tableau 23 : Composition des mélanges d'intercalants

II.2.B. Caractérisation des charges

La caractérisation des charges a pour objectif de déterminer la qualité d'intercalation en suivant l'évolution de la distance interfoliaire par diffraction et diffusion des rayons X aux petits angles si nécessaire, mais également de mettre en évidence les interactions entre les intercalants et l' α -ZrP par analyse thermogravimétrique, spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du solide du phosphore. Le dernier objectif de la caractérisation des charges est de déterminer le taux réel d'intercalation et la résistance thermique des charges modifiées.

II.2.B.a. *Evolution de l'espace interfoliaire: DRX et SAXS*

Le phosphate de Zirconium est une charge cristalline et de ce fait, diffracte les rayons X avec une signature qui lui est propre. D'autre part, les feuillets sont distants d'une longueur déterminée. Cette organisation périodique conduit également à un phénomène de diffraction des rayons X. En utilisant la loi de BRAGG présentée ci-après (Équation 27) on peut déterminer à partir des pics de diffraction observés sur le diffractogramme du phosphate de

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

zirconium les dimensions caractéristiques du réseau cristallin de la charge ainsi que la distance interfoliaire.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Équation 27 : Expression de la loi de Bragg

Avec :

- n : l'ordre de diffraction (sans unité)
- λ : la longueur d'onde du rayonnement X (Å)
- d : la longueur du réseau ou la distance interfoliaire (Å)
- θ : l'angle de diffraction (°)

De plus, connaissant le réseau cristallin de l' α -ZrP et ses paramètres de maille (présentés dans la partie bibliographique), on voit que la distance interfoliaire diffracte à $\frac{1}{2}$ de c , soit au plan (002). On peut calculer la distance interfoliaire théorique d_{th} grâce aux paramètres de maille ($c = 15,441 \text{ \AA}$ et $\beta = 101,70^\circ$), à la figure 84 et à l'équation 28:

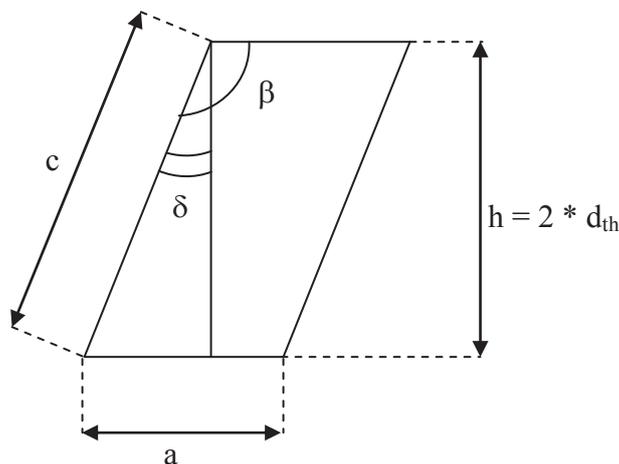


Figure 84 : Illustration des paramètres de maille

$$d_{th} = \frac{h}{2} = \frac{c * \cos(\delta)}{2} = \frac{c * \cos(\beta - 90)}{2}$$

Équation 28 : distance interfoliaire théorique des α -ZrP

On trouve après calculs une distance interfoliaire théorique d_{th} égale à 7,56 Å.

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur des charges en slurry avec un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, soit une longueur d'onde de 1,54182 Å. Les mesures ont été réalisées avec rotation dans la gamme de 2θ de $[0,5-70^\circ]$ avec un pas de $0,0217^\circ$. A partir de la mesure de l'angle de diffraction (2θ) aux bas angles ($2\theta < 20^\circ$) et de la loi de BRAGG (Équation 27), nous pouvons déterminer la valeur de la distance interfoliaire d et suivre son évolution à différents taux d'échange et pour différents types d'intercalants.

Si la distance interfeuille est supérieure à 4,4 nm ($2\theta < 1^\circ$) après intercalation, il est alors nécessaire d'utiliser la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-ray Scattering). Le principe de l'analyse SAXS est le suivant : les électrons sont générés dans l'injecteur puis envoyés dans le synchrotron où ils sont accélérés (cf Figure 85). Ils sont ensuite dirigés vers l'anneau de stockage avec une énergie de 13 à 18 keV. A chaque changement de courbure, les électrons sont soumis à une accélération centripète qui produit un rayonnement X. Le rayonnement est recueilli au niveau de la ligne d'analyse où est placé l'échantillon (cf Figure 86).

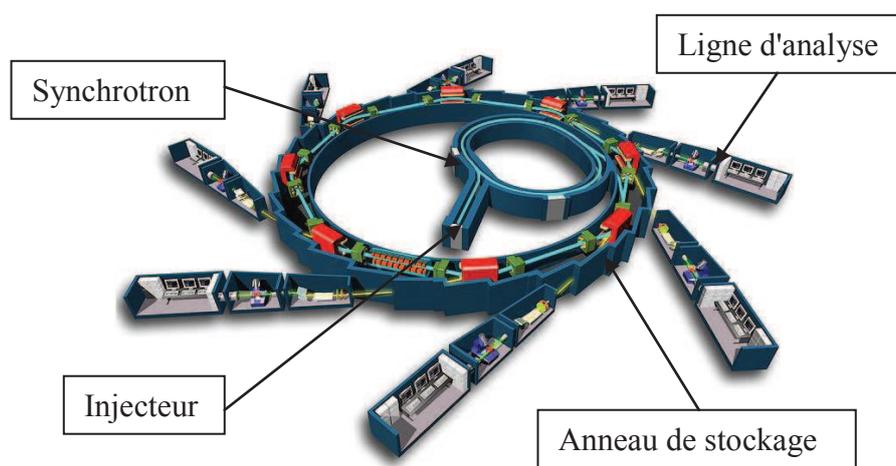


Figure 85 : Schéma de principe du synchrotron

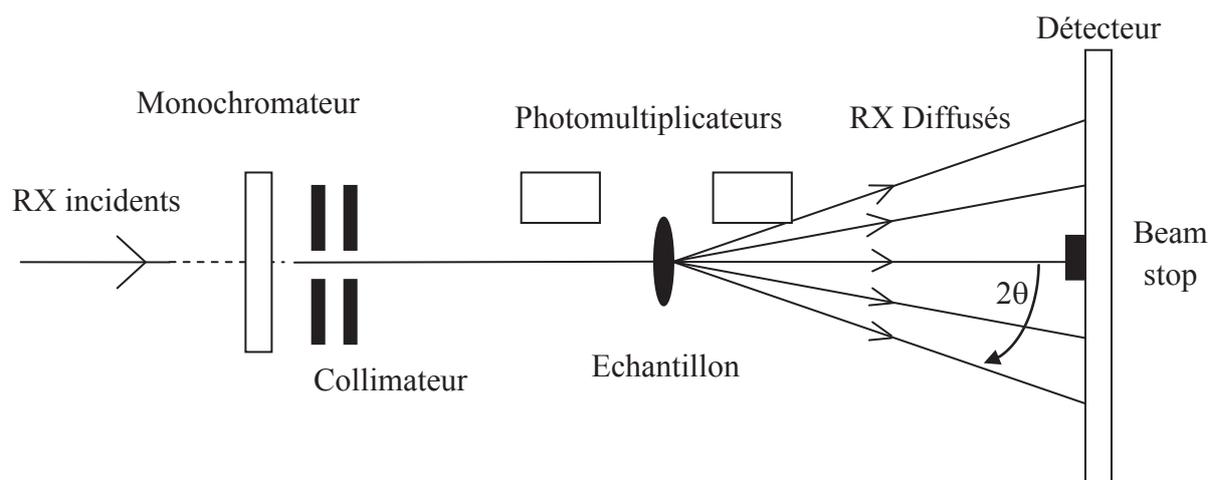


Figure 86 : Principe de la diffusion aux petits angles

L'échantillon à analyser est soumis à une radiation X de longueur d'onde λ déterminée par l'équation 29 ci-après. Les rayons diffusés sont captés par le détecteur et après regroupement radial on peut tracer l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion q , que l'on peut traduire en fonction de 2θ grâce à l'expression du vecteur de diffusion q (Équation 30).

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Équation 29 : Expression de l'énergie synchrotron

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Équation 30 : Expression du vecteur de diffusion

Avec h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la célérité de la lumière dans le vide ($299\,792\,458$ m.s⁻¹).

Les analyses SAXS ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) avec une énergie de 18 keV ($\lambda = 0,6889$ Å). Le détecteur CCD-2D (Ropper Scientific) est placé à environ 1,60 m de l'échantillon. L'appareillage est étalonné avec les

valeurs de diffusion du bécénate d'argent dont le vecteur d'onde q est bien défini ($q = 0,1076 \text{ \AA}^{-1}$ pour le plan principal (001)). Les diagrammes sont obtenus après soustraction de la cellule vide.

II.2.B.b. Etude des interactions charges-intercalant : FTIR et ^{31}P RMN

Les analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour étudier les éventuelles modifications des bandes de vibration qui peuvent être induites par la formation d'interactions entre l'intercalant et la nanocharge. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles préparées à partir de KBr et des charges séchées (poudre). Le ratio massique poudre/KBr est de 1/100. L'appareil utilisé est un spectromètre FT-IR Perkin Elmer 2000. Les spectres sont enregistrés entre 4000 à 370 cm^{-1} et 16 scans sont réalisés.

Les analyses par résonance magnétique nucléaire du solide du phosphore (RMN ^{31}P) ont été réalisées afin de mettre en évidence les évolutions des pics de résonance du phosphore au cours des échanges cationiques du fait de la modification de l'environnement des sites P-OH. Les études ont été réalisées sur un appareil Bruker DSX300 équipé d'une sonde Bruker CPMAS (Polarisation croisée rotation à l'angle magique) de 4mm. Les essais sont réalisés à température ambiante avec une vitesse de rotation de 10 kHz.

II.2.B.c. Taux d'intercalation et résistance thermique: ATG

L'intérêt de l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour la caractérisation des charges est triple. Elle permet tout d'abord de connaître la résistance thermique des charges modifiées. Ensuite, elle renseigne sur la quantité d'intercalant en interaction avec les charges. Enfin, l'ATG permet d'évaluer les interactions charges/intercalant. En effet, plus l'intercalant sera fortement lié à la charge, plus l'énergie nécessaire pour dégrader cet intercalant sera grande ce qui se traduira par une température de dégradation de l'espèce intercalée plus élevée.

Les analyses ont été réalisées avec un appareil TGA 2950 de chez DuPont Instruments. Les pertes de masse ont été mesurées sur des échantillons séchés sous vide à 80°C pendant 36

heures. Les essais sont réalisés, sous hélium, de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une rampe de température de 10 K.min⁻¹.

Les analyses ATG permettent de mesurer la fraction massique d'espèce inorganique présente dans les échantillons. La quantité d'intercalant et donc le taux réel d'échange peuvent être déterminés grâce à l'analyse graphique de la perte de masse (Figure 87) et à l'équation 31.

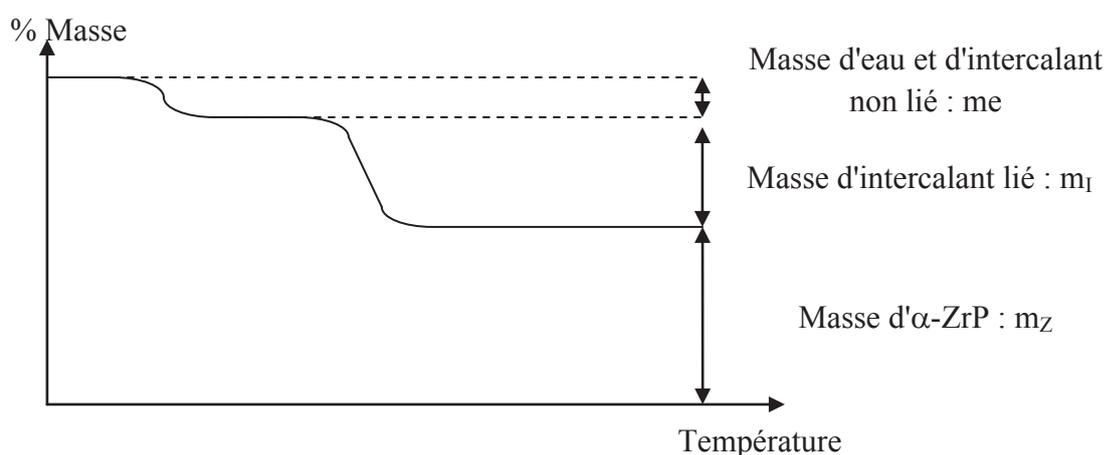


Figure 87 : Représentation de la perte de masse

$$\%CEC = \frac{m_l \cdot 100}{CEC \cdot m_z \cdot M_{mol.I}}$$

Équation 31 : Calcul du taux d'échange

Avec :

m_l : masse d'intercalant

%CEC : Taux d'échange ou d'intercalation

CEC : Capacité d'échange cationique de l' α -ZrP = 7,98 mmol/g $_{\alpha}$ -ZrP

m_z : masse d' α -ZrP

$M_{mol.I}$: masse molaire de l'intercalant

II.2.C. Elaboration des nanocomposites

Les nanocomposites ont été réalisés par voies solvant, latex et fondu. Dans le cadre du projet, nous avons réalisé les nanocomposites par voies solvant et latex au sein de notre laboratoire IMP@LYON1. Ces voies ont été adoptées pour être complémentaires à la voie fondu qui fait l'objet d'une étude spécifique réalisée en parallèle à l'IMP@UJM dans le cadre de la thèse d'Yvong Hung. Les nanocomposites sont réalisés avec un pourcentage massique d'inorganique final de 5% afin de comparer l'influence des intercalants sur les propriétés des nanocomposites.

II.2.C.a. Voie solvant

On réalise une première solution (S1) en solubilisant le SBR (5 g) dans du cyclohexane (100 ml) sous agitation magnétique. Parallèlement on réalise la solution S2 : on solubilise 35g de SBR dans 300 ml de cyclohexane dans un réacteur sous agitation mécanique. Ces deux solutions sont agitées pendant 12 heures. La solution d' α -ZrP, contenant les nanocharges modifiées ou non, est ajoutée à la solution S1 de sorte à conduire à un taux massique final d'inorganique dans le composite de 5%. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un Ultraturax à 2000 tr/min pendant 15 minutes. Cette nouvelle solution est incorporée à la solution S2 dans le réacteur. L'ensemble est agité pendant 6 heures.

La solution est ensuite évaporée à température ambiante sous hotte pendant 12 heures puis à 85°C dans une étuve à vide jusqu'à élimination totale du solvant. On obtient le nanocomposite cru chargé à environ 5% en masse d'inorganique.

Le même protocole a été suivi pour réaliser un matériau référence à partir de la matrice SBR non chargée.

II.2.C.b. Voie latex

L'utilisation du latex de SBR a nécessité au préalable sa caractérisation : mesure du pH et détermination de la quantité de SBR. La quantité de SBR présente dans le latex a été mesurée par différence de masse après évaporation sous vide à 85°C. Le pourcentage de SBR trouvé se situe entre 16 et 18% suivant les lots de latex utilisés. Une valeur de pH de 8,3 a été mesurée avec un pH-mètre.

Pour cette voie, le pH de la solution d' α -ZrP modifiés est ajusté avec une solution de soude 1M s'il est inférieur à 8,3 pour ne pas faire coaguler le latex prématurément puis la solution est introduite dans le latex. La solution finale est ensuite agitée à l'Ultraturax à 1600 tr/min pendant 15 minutes. L'étape d'évaporation est identique à celle utilisée pour la voie solvant. Le même protocole a été suivi pour réaliser des films de SBR non chargé.

II.2.C.c. Voie fondu

Les nanocomposites mis en œuvre par la voie fondu ont été réalisés dans le cadre de la thèse d'Yvong Hung. Deux protocoles ont alors été adoptés :

- Pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines, le SBR et le slury de charges modifiées sont placés dans un mélangeur interne de type HAAKE, avec un taux de remplissage initial de 70%. Le mélange s'effectue tout d'abord à 80°C à 80 tr.min⁻¹ pendant 10 minutes. La température est ensuite élevée à 110 °C pendant 10 minutes pour éliminer l'eau.
- Concernant le nanocomposite à base de charges modifiées par le TBA, le SBR est ajouté seul au mélangeur interne à 120°C à 80 tr.min⁻¹. Le slury d' α -ZrP modifiés par le TBA est alors ajouté de manière fractionnée. Le taux de remplissage final est de 70% et le nanocomposite est récupéré dès que le couple est stable.

II.2.C.d. Vulcanisation in-situ

La vulcanisation utilisée est une vulcanisation au soufre. La méthode employée est plus simple que celle utilisée en général en industrie. Elle fait intervenir quatre réactifs, nommés agents de vulcanisation. Le premier est l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un activateur. Cependant, du fait de sa mauvaise solubilisation dans les élastomères, il nécessite l'utilisation conjointe d'un acide gras. Le plus communément utilisé est l'acide stéarique. Le troisième agent de vulcanisation est le n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (CBS) qui est un accélérateur à action différée. Son action ne se déclenche qu'au delà d'une certaine température. Le dernier agent de vulcanisation est le soufre. Une vulcanisation sans activateur et accélérateur est possible, mais elle est beaucoup plus longue. Les mélanges crus sont vulcanisés avec un outil à cylindre chauffé à 50°C et dont les cylindres sont espacés d'environ 2 mm. Le protocole de vulcanisation est le suivant :

- Deux passes porte feuille avec le mélange SBR/Charge
- Introduction de 1 pce de ZnO et de 1 pce d'acide stéarique dans le mélange SBR/Charge, puis on réalise 12 passes porte feuille
- Introduction de 1 pce de soufre et de 1 pce de CBS dans le mélange SBR/Charge/ZnO/Acide stéarique, puis on réalise 12 passes porte feuille
- Vulcanisation du mélange à 150°C pendant une heure sous une presse.

On prépare ainsi des films de nanocomposites vulcanisés chargés à 5% en masse d'inorganique. Pour satisfaire à des conditions de mélangeage reproductibles lors de la vulcanisation, on travaille avec une quantité minimale de 50g de nanocomposite.

Le même protocole a été suivi pour réaliser des plaques à partir de la matrice SBR non chargée.

II.2.D. Caractérisation des nanocomposites

Cette partie est consacrée d'une part, à l'étude morphologique des nanocomposites et d'autre part, à la détermination de leurs propriétés. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermiques, mécaniques et de perméabilité aux gaz, l'objectif étant d'établir les relations morphologie/propriétés.

II.2.D.a. Etude morphologique

La morphologie des nanocomposites est caractérisée par des études de diffraction et diffusion des rayons X et de microscopie électronique. L'intérêt de ces caractérisations étant de juger l'état d'intercalation/exfoliation et de la dispersion des nanocharges dans la matrice.

II.2.D.a.i Analyse de l'évolution de l'espace interfoliaire des nanocharges par diffraction et diffusion des rayons X

Les nanocomposites sont analysés par diffraction et diffusion des rayons X afin de savoir si la distance interfoliaire des charges a été modifiée après introduction dans la matrice SBR.

Les essais sont réalisés sur les films nanocomposites avec les mêmes appareillages et protocoles que pour l'étude des charges modifiées.

II.2.D.a.ii Etat de dispersion : Analyses MET et MEB

Les études de dispersion sont réalisées au centre d'étude des microstructures (CT μ , Université Lyon 1, France) par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).

Les objets morphologiques de l'ordre du micron ou supérieurs sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les films sont cryofracturés puis métallisés au palladium. Les échantillons sont ensuite analysés avec un microscope Hitachi S800 sous une tension d'accélération de 15kV.

Les détails nanométriques et de la centaine de nanomètres sont observés par microscopie électronique à transmission (MET). Les échantillons sont tout d'abord coupés à froid (de -90°C à -110°C) à l'aide d'un ultramicrotome Leica EMFCS équipé d'un couteau diamant. Les coupes obtenues ont une épaisseur de l'ordre de 70 à 90 nm et sont observées sur des grilles en cuivre recouvertes de formvar. Les échantillons sont ensuite analysés à température ambiante avec un microscope Philips CM120 sous une tension d'accélération de 80kV.

II.2.D.b. Propriétés physiques des nanocomposites

Cette partie présente les méthodologies utilisées pour déterminer les propriétés thermiques, mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites.

II.2.D.b.i Dégradation thermique et calcul de la quantité d'inorganique présent dans les nanocomposites: ATG

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les nanocomposites avec le même appareillage et dans les mêmes conditions que pour l'étude des nanocharges seules. On utilise cette technique afin de déterminer le taux d'inorganique et la résistance thermique des nanocomposites qui est caractérisée par la température de dégradation T_d . Cette température est mesurée au milieu d'un palier de perte de masse comme l'illustre la figure 88. Le taux de charges est déterminé via la mesure de perte de masse du SBR non chargé (Figure 88) et des nanocomposites (Figure 89) et grâce à l'équation 32.

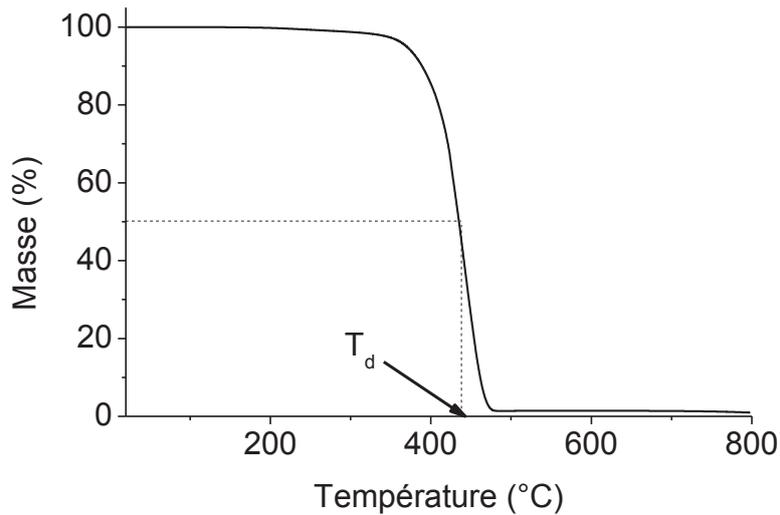


Figure 88 : Perte de masse du SBR non chargé ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

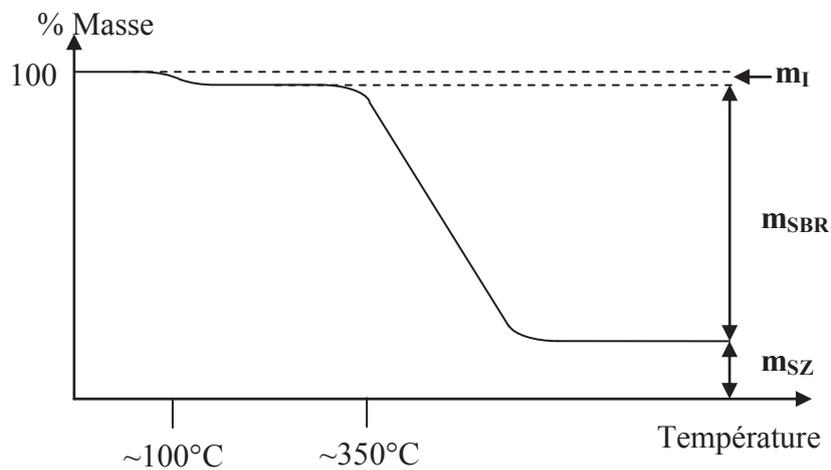


Figure 89 : Représentation de la perte de masse des nanocomposites

Dans cette figure 89, m_I représente la perte de masse liée à l'évaporation de l'eau et à l'intercalant non lié à la charge α -ZrP, m_{SBR} correspond à la perte de masse liée aux espèces issues du SBR et m_{SZ} est la masse d' α -ZrP et de SBR résiduel.

En analysant préalablement le SBR non chargé on peut déterminer la quantité de SBR résiduelle (m_{SR}), provenant du SBR et des agents de vulcanisation. On peut ainsi extraire la quantité d' α -ZrP (m_Z) de la masse restante (m_{SZ}) et calculer le pourcentage massique d'inorganique dans le composite.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

$$\%ZrP \text{ (en masse)} = \frac{m_Z \cdot 100}{m_Z + m_{SBR} + m_{SR} + m_I}$$

Équation 32 : Expression du pourcentage de charge en masse

Avec

- m_{SZ} : Masse de composés restants (α -ZrP et SBR)
- m_Z : Masse d' α -ZrP
- m_{SBR} : Masse de SBR dégradée
- m_{SR} : Masse de SBR résiduelle
- m_I : Masse d'eau et d'intercalant non lié

On peut alors déterminer la fraction volumique de charge dans le nanocomposite à l'aide de l'équation 33 suivante :

$$\text{Fraction volumique d'inorganique} = \frac{V_Z}{V_{Total}} = \frac{V_Z}{V_Z + V_{SBR} + V_I} = \frac{\frac{m_Z}{\rho_Z}}{\frac{m_Z}{\rho_Z} + \frac{m_{SBR}}{\rho_{SBR}} + \frac{m_I}{\rho_I}}$$

Équation 33 : Calcul de la fraction volumique d'inorganique dans le nanocomposite

Avec

- m_{SBR} : Masse de SBR
- V_{SBR} : Volume de SBR
- ρ_{SBR} : Masse volumique de SBR
- m_Z : Masse d' α -ZrP
- V_Z : Volume d' α -ZrP
- ρ_Z : Masse volumique d' α -ZrP
- m_I : Masse d'intercalant
- V_I : Volume d'intercalant
- ρ_I : Masse volumique d'intercalant (estimé à l'aide du logiciel chemdraw)

II.2.D.b.ii Propriétés mécaniques des nanocomposites : Essais de traction

Les nanocomposites ont été testés mécaniquement sur un banc de traction uniaxial QT 25 de MTS avec un capteur de 500 N et des mords pneumatiques. Pour chaque nanocomposite, cinq éprouvettes de traction sont découpées à l'emporte pièce. Ces

éprouvettes, de type H3, ont une longueur utile de 20 mm. Les épaisseurs ont été mesurées avec un pied à coulisse et sont comprises entre $0,50 \pm 0,02$ et $0,80 \pm 0,02$ mm en fonction de l'échantillon. La vitesse de traction est fixée à 8,3 mm/s.

Un exemple de courbe sur lequel sont portés les différents paramètres caractéristiques, que nous discuterons dans le chapitre IV, est représenté en figure 90. On obtient alors le module séquent à 100 et 300% de déformation (E_{100} et E_{300}) et les paramètres à la rupture : contrainte à la rupture ou contrainte en traction (σ_R) et déformation à la rupture (ϵ_R).

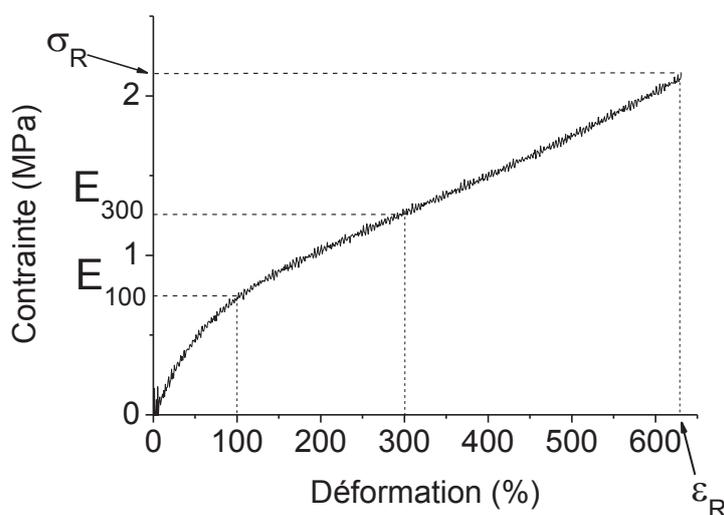


Figure 90 : Courbe contrainte-déformation du SBR voie solvant non chargé

II.2.D.b.iii Propriétés de transport : Mesure de la perméabilité aux gaz par remontée de pression

Le perméamètre à remontée de pression est un appareil qui permet de mesurer la perméabilité aux gaz des matériaux pour différentes températures et différents gaz. Le principe du perméamètre est illustré dans la figure 91.

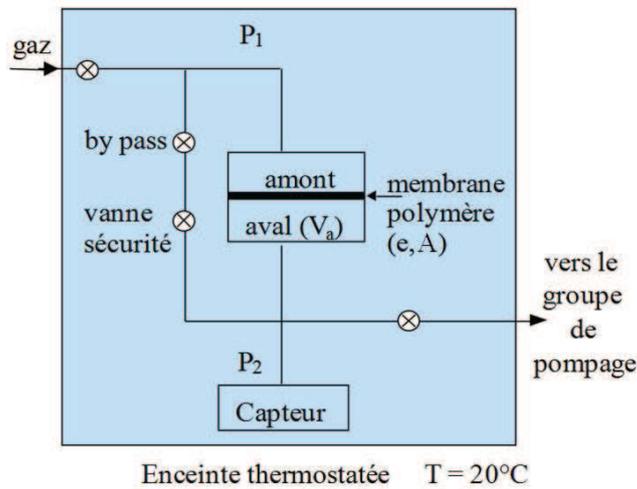


Figure 91 : Schéma de principe du perméamètre

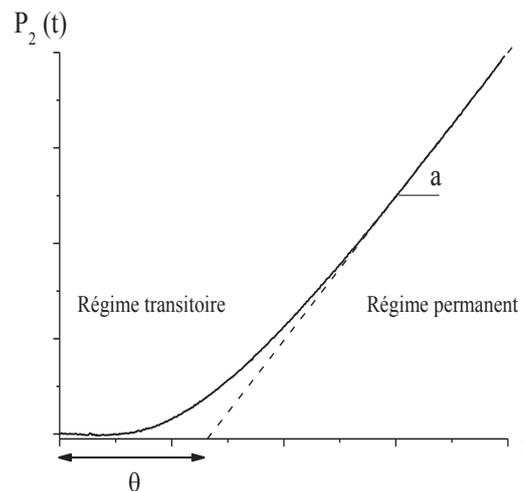


Figure 92 : Exemple d'évolution de la pression en fonction du temps

Le perméamètre permet de mesurer le flux de gaz traversant une membrane d'épaisseur e et de surface utile A soumise à une différence de pression. Après désorption sous vide secondaire, une pression de gaz P_1 est appliquée en amont de la membrane polymère et l'évolution de la pression P_2 en aval de la membrane est enregistrée en fonction du temps (cf. Figure 92). On observe deux régimes. Le régime permanent qui est caractérisé par une évolution linéaire de P_2 en fonction du temps et qui s'établit après le régime transitoire. La droite caractéristique du régime permanent dont la pente a est directement liée à la

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

perméabilité du matériau, s'établit donc après un temps de retard, ou time lag θ . Ce paramètre est déterminé par extrapolation de la droite du régime permanent sur l'axe des temps.

Les deux paramètres a et θ permettent de déterminer le coefficient de perméabilité P et le coefficient de diffusion D . Pour résoudre les équations de Fick en perméation, Daynes [18] et Barrer [19] ont proposé les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La concentration amont en espèce diffusante c_1 est constante pendant la mesure
- La concentration aval c_2 est nulle ou négligeable devant c_1 .
- La membrane est initialement vide en soluté.
- Le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en molécules diffusantes

L'intégration de la seconde loi de Fick donne accès à la quantité de perméant ayant traversé la membrane au bout d'un temps t .

$$Q(t) = \left(\frac{Dt}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(- \frac{Dn^2\pi^2 t}{e^2} \right) \right) c_1 e$$

Équation 34 : Quantité de perméant ayant traversé la membrane

Avec e l'épaisseur de la membrane et D le coefficient de diffusion.

Pour des temps suffisamment long, l'exponentielle tend vers zéro et l'équation 34 se simplifie en une équation de droite :

$$Q(t) = \left(\frac{Dt}{e^2} - \frac{1}{6} \right) c_1 e = \frac{Dc_1}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) = a(t - \theta)$$

$$\text{Où : } a = \frac{Dc_1}{e} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{e^2}{6D}$$

Équation 35 : Quantité de perméant ayant traversé la membrane pour des temps longs

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

On rappelle que a est la pente de la droite en régime stationnaire. Par ailleurs, à l'aide de la figure 92 on détermine θ et on déduit D . L'expression du coefficient de diffusion est alors :

$$D = \frac{e^2}{6\theta}$$

Équation 36 : Expression du coefficient de diffusion D

L'expression de la densité du flux J (cf. Équation 37) combinée à l'expression de la perméabilité (cf. Équation 38), permet de déterminer la perméabilité à partir de la pente a de la droite $P_2 = f(t)$ en régime stationnaire.

$$J = \frac{dQ}{A \cdot dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{d}{dt}(a(t - \theta)) = \frac{a}{A}$$

Équation 37 : Expression du coefficient de la densité du flux J

$$P = \frac{J \cdot e}{P_1 - P_2} = \frac{a \cdot e}{A \cdot (P_1 - P_2)}$$

Équation 38 : Expression du coefficient de perméabilité P

Dans le cas d'un mécanisme de transport Fickien, on peut alors déterminer le coefficient de solubilité du matériau étudié à l'aide de la relation :

$$P = D \times S$$

Équation 39 : Relation entre les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité

L'intérêt de cet appareillage est de pouvoir faire des études avec différents gaz ce qui permettra par la suite de discuter des effets de tortuosité. En effet, la tortuosité définie selon les approches géométriques simples présentées dans le chapitre bibliographique devrait être un paramètre indépendant de la nature de la molécule diffusante.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Les manipulations ont été réalisées avec un gradient de pression de 3 bars pour quatre gaz différents : l'hélium (He), le dioxyde de carbone (CO₂), le diazote (N₂) et le dioxygène (O₂). Les mesures ont été réalisées à 20°C.

En conclusion, ce chapitre a permis de présenter les constituants de notre système : les charges α -ZrP, la matrice SBR et les intercalants.

Nous avons ensuite détaillé le protocole d'intercalation des charges ainsi que les techniques de caractérisation employées, l'objectif étant d'étudier les mécanismes d'intercalation.

Enfin, ce chapitre a décrit le procédé d'élaboration des nanocomposites et les moyens de caractérisation morphologique et physique qui permettront d'établir les relations charges modifiées/morphologie et morphologie/propriétés.

Références bibliographiques

1. N. Aupaix, D. Dupuis, *Rhodia Chimie Brevet n°FR2871792-A1* (2005).
2. G. Alberti, U. Costantino, *Journal of Molecular Catalysis* **27**, 235 (1984).
3. L. Sun, W. J. Boo, H. Sue, A. Clearfield, *New Journal of Chemistry* **31**, 39 (2007).
4. S. Sadhu, A. K. Bhowmick, *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 698 (2003).
5. S. Sadhu, A. K. Bhowmick, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **42**, 1573 (2004).
6. M. J. Forest, *Rapra review reports* **12** (2001).
7. G. Alberti, *American Chemical Society* **11**, 163 (1978).
8. U. Costantino, *Journal of the Chemical Society Dalton trans.* **2**, 402 (1979).
9. U. Costantino, R. Vivani, V. Zima, E. Cernoskova, *Journal of Solid State Chemistry* **132**, 17 (1997).
10. T. Takei, K. Sekijima, D. Wang, N. Kumada, N. Kinomura, *Solid State Ionic* **170**, 111 (2004).
11. H. Wang, M. Zou, N. Li, K. Li, *Journal of Materials Science* **42**, 7738 (2007).
12. A. Clearfield, R. M. Tindwa, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **41**, 871 (1979).
13. H. Wang, D. Han, N. Li, K. A. Li, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **52**, 247 (2005).
14. H. J. Sue, K. T. Gam, N. Bestaoui, N. Spurr, A. Clearfield, *Chemistry of Materials* **16**, 242 (2004).
15. D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 3458 (1992).
16. J. P. Gupta, D. V. Nowell, *Journal of the Chemical Society Dalton trans.* **8**, 1178 (1979).
17. S. Yamanaka, Y. Horibe, M. Tanaka, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 323 (1976).
18. H. A. Daynes, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **97**, 286 (Jun, 1920).
19. R. M. Barrer, *Transactions of the Faraday Society* **35**, 0628 (1939).

Chapitre III:
Etude des Charges α -ZrP

Sommaire

<u>III.1. Propriétés caractéristiques des charges α-ZrP non modifiées.....</u>	<u>140</u>
<u>III.2. Charges modifiées par des alkylamines : études modèles</u>	<u>145</u>
III.2.A. Modification par les alkylamines à différents taux de CEC : Etude modèle	145
III.2.B. Modification par les amines à la CEC : Etude modèle	168
<u>III.3. Charges modifiées par des sels d'ammoniums</u>	<u>173</u>
III.3.A. Charges modifiées par des ammoniums quaternaires.....	174
III.3.B. Charges modifiées par le liquide ionique.....	179
<u>III.4. Charges modifiées par les amines réactives.....</u>	<u>183</u>
<u>III.5. Charges modifiées par des mélanges d'intercalants</u>	<u>193</u>
III.5.A. Etude des α -ZrP modifiés par un mélange octadécylamine/éthylamine	193
III.5.B. Etude des α -ZrP modifiés par un mélange ammonium quaternaire/allylamine	196
<u>III.6. Conclusions sur les charges modifiées.....</u>	<u>201</u>
<u>Références bibliographiques</u>	<u>205</u>

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

L'objectif final de ce travail est d'obtenir des matériaux dont les propriétés barrière aux gaz sont supérieures ou au moins équivalentes à celles du matériau de référence utilisé actuellement, à savoir le caoutchouc butyl. La stratégie utilisée repose sur la réalisation de nanocomposites en essayant d'augmenter la tortuosité et de ralentir la diffusion aux interfaces charges/matrice. Il convient alors d'exfolier ou d'intercaler les charges et de créer des interactions charge/matrice fortes. Le challenge est de taille puisque cette problématique s'attache à un système constitué initialement de charges polaires et d'une matrice apolaire. Nous voyons donc tout l'intérêt et l'enjeu de pouvoir modifier les charges initiales par différents types d'intercalants et de pouvoir contrôler dans chaque cas les mécanismes d'intercalation et les propriétés finales des charges.

Ainsi cette étude présentera et caractérisera en premier lieu avec précision les charges α -ZrP.

Dans un second temps, ce chapitre sera consacré à l'étude des nanocharges modifiées par des amines modèles, afin de comprendre les mécanismes d'intercalation et de pouvoir mieux appréhender dans le chapitre 4 les relations entre structure des charges modifiées et propriétés des nanocomposites.

Dans un troisième temps nous nous focaliserons sur l'étude des charges modifiées par des ammoniums quaternaires. En effet, l'étude bibliographique nous a montré que les α -ZrP pouvaient être exfoliés par ces intercalants mais les études portant sur ce couple charge/intercalants sont peu nombreuses dans la littérature. Il semble donc intéressant d'avoir plus d'informations sur ces modifications de charges.

Nous nous attacherons ensuite à l'étude des charges modifiées par un liquide ionique, le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (noté par la suite BMIMCL). L'intérêt ici étant de coupler à la structure ionique initiale de l'intercalant la présence d'un cycle aromatique dans sa structure.

Dans une cinquième partie nous étudierons les charges modifiées par respectivement deux intercalants potentiellement réactifs avec la matrice SBR, l'allylamine et un aminosilane. L'intérêt de cette partie sera de comprendre le principe d'intercalation de ces intercalants dont la nature, notamment celle de l'aminosilane, peut susciter quelques interrogations vis-à-vis de potentielles réactions d'hydrolyse et de condensation en surface et dans l'espace interfoliaire

des charges. En effet, il est important que les charges ne soient pas pontées par les intercalants mais qu'au contraire ces derniers facilitent l'introduction ultérieure des chaînes SBR au sein de l'espace interfeuillelet voire favorisent même une réaction ultérieure entre leurs bouts de chaîne et la matrice élastomère.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par l'étude de mélanges d'intercalants. L'objectif de ces mélanges est de coupler les propriétés de divers intercalants, afin d'obtenir des structures mixtes qui pourront avoir des influences sur les mécanismes d'intercalation mais surtout des conséquences bénéfiques sur les propriétés des nanocomposites.

III.1. Propriétés caractéristiques des charges α -ZrP non modifiées

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, les nanocharges lamellaires α -ZrP de l'étude sont fournies par l'entreprise Rhodia sous forme de slurry. On appelle ici "slurry" la dispersion contenant les charges en suspension concentrée, directement issue du milieu de synthèse. La concentration en α -ZrP dans le slurry a été mesurée par évaporation sous vide à 80°C. Elle est de 20,1 % en masse.

Cette partie consacrée à la caractérisation des nanocharges non modifiées vise à déterminer les propriétés de structure, la distance interfoliaire et les mécanismes de dégradation des charges références.

Comme il a été précisé précédemment, les nanocharges sont constituées de plaquettes cristallines qui donnent un spectre caractéristique en diffraction des rayons X. De plus, outre la structure cristalline des lamelles, l'organisation périodique des feuillettes les uns par rapport aux autres génère une réponse spécifique supplémentaire en diffraction des rayons X. C'est cette réponse qui est représentative de la distance interfoliaire. La figure 93 ci-après représente le diffractogramme des nanocharges non modifiées. L'analyse a été réalisée directement sur le slurry.

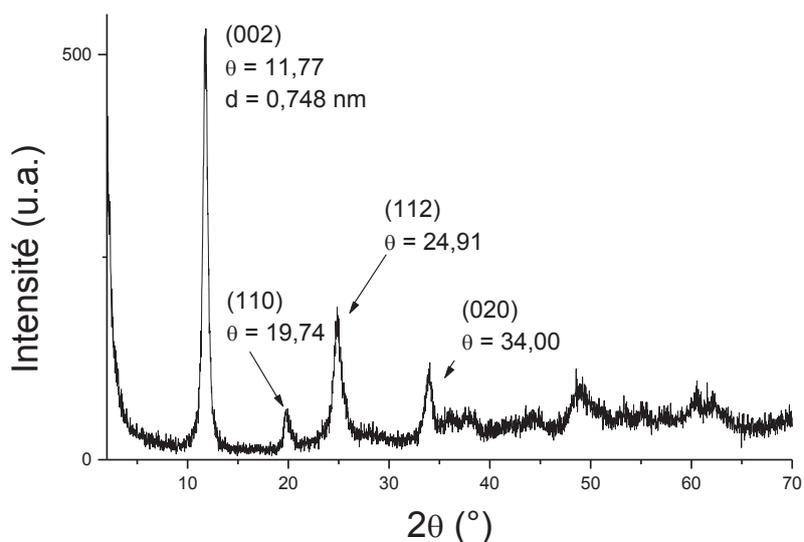


Figure 93 : *Diffractogramme des α -ZrP non modifiés ($\text{Cu-K}\alpha = 1,54182 \text{ \AA}$)*

On observe sur le spectre les principaux pics caractéristiques du phosphate de zirconium (plans (110), (112) et (020)), ainsi que celui caractéristique de la distance interfoliaire (plan (002)). Le plan (002) qui diffracte à $11,77^\circ$ permet de calculer la distance interfoliaire des α -ZrP qui est de 7,48 Å. Cette valeur est proche de la valeur théorique [1] et des valeurs expérimentales relevées dans la littérature [1-4]

Les charges non modifiées ont été analysées par ATG afin d'identifier les phénomènes de dégradation propres au phosphate de zirconium. On rappelle que l'analyse a été réalisée sous He à $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ sur la poudre de α -ZrP. Les résultats, sont illustrés dans la figure 94 ci-après :

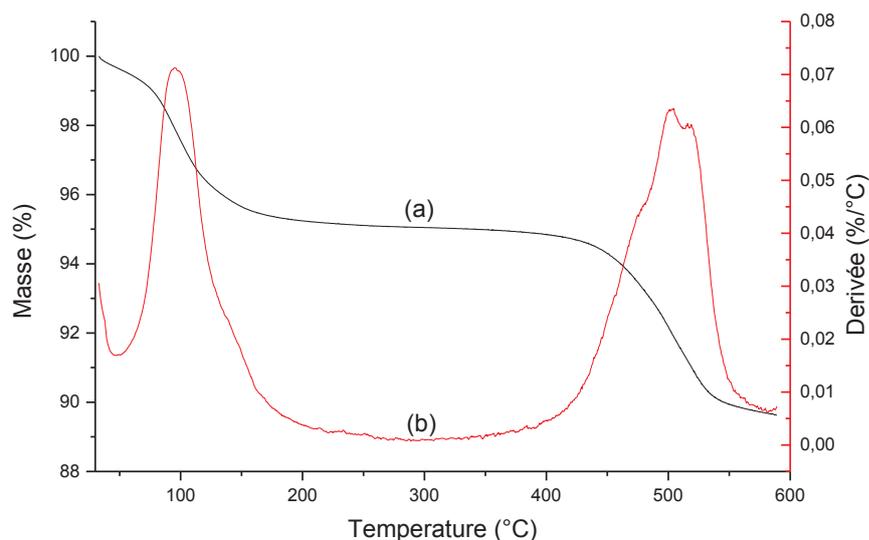


Figure 94 : Thermogramme ATG de l' α -ZrP non modifié (a) courbe de perte de masse (b) dérivée associée.
Essai réalisé à 10 K.min^{-1} sous He sur de la poudre de α -ZrP

Cette figure montre la perte de masse en fonction de la température et la dérivée associée permettant de mettre en évidence deux pertes de masse. La première, aux environs de 100°C , est caractéristique de la perte d'eau initialement adsorbée sur la charge. La deuxième perte de masse, aux environs de 500°C , est due à la déshydratation et à la condensation de l'hydrogène-phosphate en pyrophosphate [1, 5]. Cette seconde perte d'eau s'effectue pour une gamme de température allant de 460°C à 680°C conformément à ce qui est observé dans la littérature [1].

Une caractérisation physicochimique des charges a été entreprise par FTIR et RMN du solide. Dans les deux cas, les analyses ont été effectuées non pas sur slurry mais sur poudre.

Le spectre infrarouge caractéristique des nanocharges est présenté sur la figure 95. Il met en évidence les bandes d'absorption caractéristiques des charges : vibrations R-O-P à 1258 cm^{-1} , PO_4^{3-} à 1038 cm^{-1} , O-P à 958 cm^{-1} , ZrO à 600 cm^{-1} et PO_2 à 524 cm^{-1} [6-8]. La présence de groupes hydroxyle dus à l'eau adsorbée en surface des feuillettes est également détectée de par la bande d'adsorption à 1016 cm^{-1} [6, 9, 10].

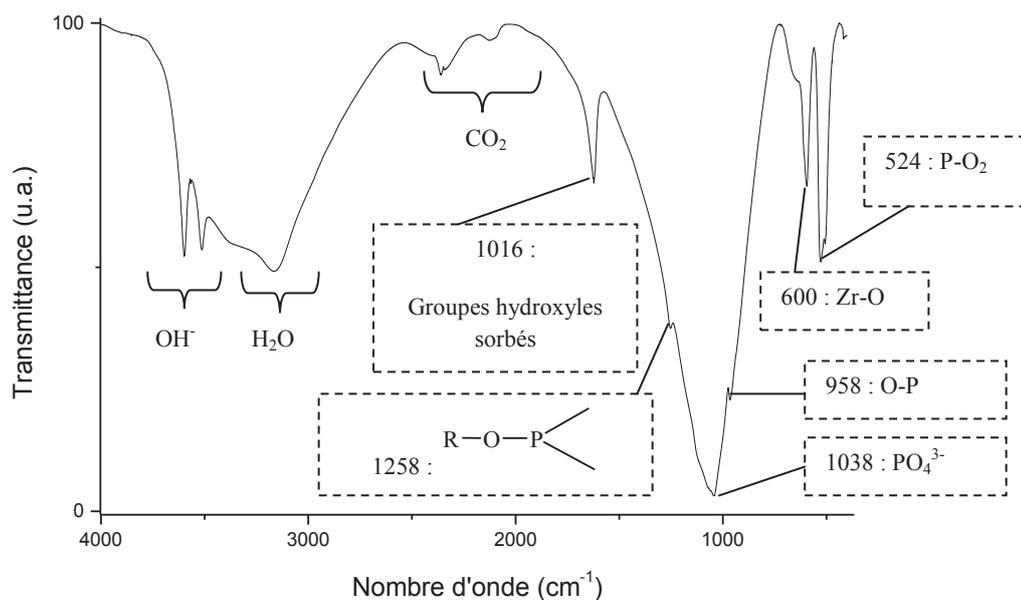


Figure 95 : Spectre infrarouge de l' α -ZrP non modifié

Les analyses par résonance magnétique nucléaire du solide du phosphore (RMN ³¹P du solide) ont pour objectif d'apporter des renseignements sur l'environnement des atomes de phosphore. Le spectre RMN caractéristique des charges est présenté dans la figure 96.

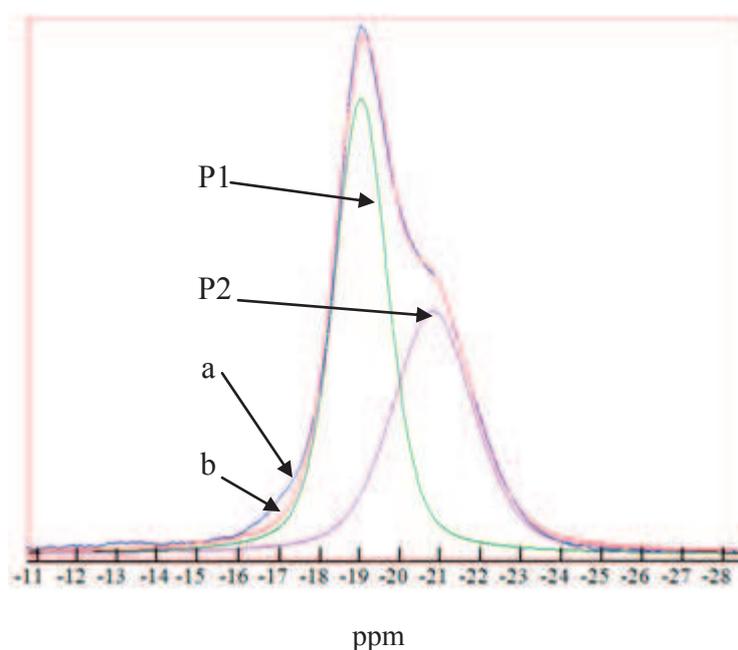


Figure 96 : RMN du Phosphore de l' α -ZrP non modifié

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Le spectre 'a' représente les données expérimentales. Ce spectre est comparable à ceux présentés dans la littérature [9, 11, 12]. Il résulte en réalité, de la contribution de deux pics de résonance (nommés P1 et P2) que l'on peut définir par déconvolution et dont la somme est représentée par la courbe 'b'. Le premier pic à -19,06 ppm est caractéristique de l' α -ZrP hydraté, alors que le deuxième pic (-20,81 ppm) est caractéristique de l' α -ZrP anhydre [11]. La déconvolution permet également de réaliser une étude semi-quantitative. Notre étude permet ainsi de compléter celles réalisées sur l' α -ZrP. Nous montrons que la forme d' α -ZrP hydraté est présente à 59% alors que celle de l' α -ZrP anhydre n'est présente qu'à 41%.

De manière analogue aux analyses FTIR, on s'attend à ce que ces pics de résonance soient décalés après intercalation des surfactants dans l'espace interfoliaire puisque l'environnement va, pour certains atomes de phosphore, être modifié.

Les charges lamellaires d' α -ZrP non modifiées étant caractérisées, nous nous sommes attachés à modifier ces charges par différents types d'agents intercalants, pour différents taux d'échange et nous avons caractérisé ces charges modifiées.

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à la compréhension des mécanismes d'intercalation par des alkylamines. Ces intercalants ont été largement utilisés dans la littérature [2, 5, 8, 11-18] et l'étude de leur intercalation constituera une étude modèle pour nos systèmes.

Comme nous l'avons vu dans la littérature, certains intercalants permettent d'exfolier les α -ZrP dans les milieux aqueux [3, 19, 20]. Nous avons ainsi étudié la modification de ces charges par des sels d'ammoniums tels que des ammoniums quaternaires et nous avons élargi notre étude à un liquide ionique.

Notre étude bibliographique a montré l'intérêt d'utiliser avec les charges monmorillonites des intercalants réactifs avec la matrice SBR. Nous avons cherché à adapter ce procédé à notre système SBR/ α -ZrP par l'étude d'un aminosilane mais aussi d'une amine comportant une double liaison terminale: l'allylamine. Enfin, nous avons cherché à coupler plusieurs propriétés d'intercalants. Pour ce faire, nous avons utilisé des mélanges

d'alkylamines afin d'augmenter l'espace interfoliaire tout en limitant la quantité massique d'agents intercalants utilisés. Nous avons étudié dans un second temps des mélanges ammonium quaternaire / allylamine afin de favoriser l'exfoliation en milieu aqueux tout en apportant une réactivité potentielle ultérieure des charges vis-à-vis du SBR.

III.2. Charges modifiées par des alkylamines : études modèles

Cette partie est consacrée à l'étude de l'intercalation des α -ZrP par des molécules largement recensées dans la littérature pour modifier les charges lamellaires telles que l' α -ZrP, la MMT et d'autres argiles. Ces molécules que nous pouvons considérer comme des molécules modèles sont les alkylamines. Notre étude a été effectuée suivant deux axes.

Tout d'abord nous avons étudié l'effet du taux d'intercalant pour trois alkylamines.

Nous avons ensuite étudié l'effet de la taille de l'intercalant pour le taux d'échange maximal correspondant à la CEC.

III.2.A. Modification par les alkylamines à différents taux de CEC : Etude modèle

Trois alkylamines ont été utilisées pour cette étude modèle qui consiste à augmenter progressivement le taux d'échange afin d'observer les modifications de la charge en fonction de la quantité et de la longueur de l'intercalant. Les trois alkylamines choisies sont l'éthylamine, la propylamine et l'octadécylamine. Les caractéristiques de ces intercalants sont présentées dans le tableau 2 du chapitre II.

Le mécanisme d'intercalation a été suivi par l'évolution du pH suite à l'ajout d'intercalant dans le slurry. Nous avons également étudié les interactions charge/intercalant et l'évolution de l'espace interfoliaire pour différents taux d'échange.

III.2.A.a. Evolution de pH au cours de l'intercalation

Cette étude n'a pu être menée que pour les nanocharges modifiées par l'éthylamine et la propylamine. En effet, la viscosité élevée du milieu en présence de l'octadécylamine pose des difficultés pour cette caractérisation. Les courbes d'évolution du pH du slurry en fonction de la quantité d'amine ajoutée sont présentées dans la figure 97 ci après. On rappelle que les valeurs de pH reportées sont celles obtenues après stabilisation.

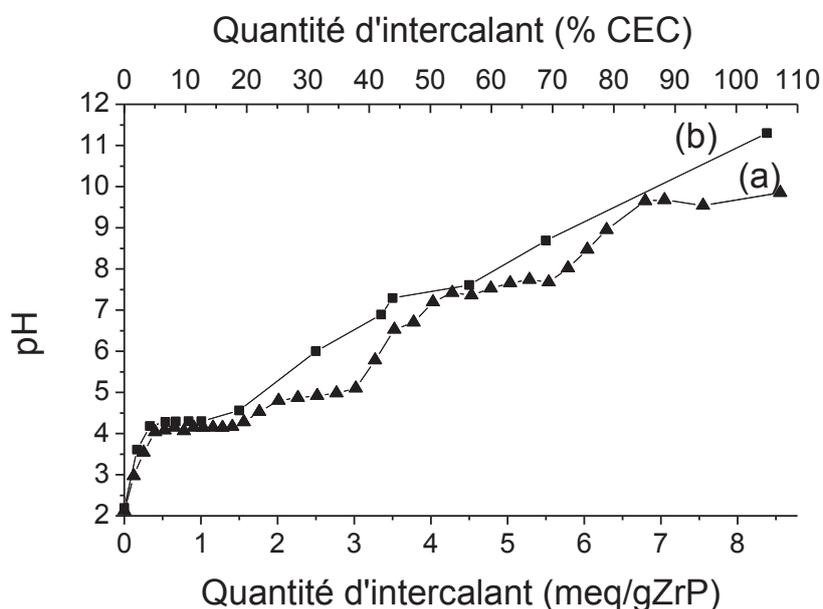


Figure 97: Evolution du pH à 25°C en fonction de la quantité d'intercalant ajoutée : (a) cas de l'éthylamine; (b) cas de la propylamine

La valeur initiale de pH (2,2) correspond au pH du slurry. On observe pour les 2 intercalants que le pH du milieu augmente progressivement avec la quantité d'intercalant. Cependant, l'allure des courbes diffère selon l'amine utilisée. On recense ainsi quatre paliers dans le cas de l'éthylamine alors qu'une évolution de pH plus "continue" est observée pour la propylamine.

Pour l'éthylamine, nous retrouvons les 3 paliers décrits dans la littérature (cf. figure 21 du chapitre I [13]), et un palier supplémentaire aux valeurs élevées de pH. La présence de ce

dernier palier s'explique par le fait que nous ayons poursuivi l'expérience jusqu'à des quantités importantes d'intercalant ajoutées, correspondant à 8,5 meq/g_{ZrP}. Pour ce dernier palier, nous tendons donc vers le pH de la solution d'intercalant. L'observation de trois paliers de pH au cours du processus d'échange montre que l'intercalation s'effectue par étape. En effet, lors de l'ajout de la solution d'intercalant dans le slurry, les amines se protonent ($pK_a \approx 10$). Leur concentration augmentant, nous devrions observer une augmentation de pH de la solution slurry/intercalants. L'obtention de paliers de pH signifie donc que les intercalants protonés sont en interaction avec les feuillettes et/ou qu'ils sont confinés dans l'espace interfoliaire et qu'ils ne peuvent donc pas contribuer à une augmentation de pH.

La courbe obtenue pour les charges modifiées par la propylamine est quant à elle sensiblement identique à celle qui a été présentée par Clearfield et Tindwa [5]. On remarque que pour ces charges modifiées les paliers sont plus difficilement discernables. Ceci pourrait en partie s'expliquer du fait de la viscosité élevée et croissante de la solution slurry/intercalant au cours du processus d'échange qui rend difficile la mesure du pH. Il est également envisageable que la fréquence d'échantillonnage soit trop faible ce qui ne nous a pas permis d'accéder à tous les paliers de pH.

Pour approfondir notre analyse des mécanismes d'intercalation des charges par ces amines, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des interactions intercalant/charge par des techniques d'analyse complémentaires pour les quantités d'amines correspondant aux différents paliers de pH et nous avons étudié dans un second temps l'organisation des intercalants dans l'espace interfoliaire des nanocharges.

III.2.A.b. Interactions Charges/Intercalants

Les interactions charges/intercalants ont été étudiées par ATG, FTIR et RMN. Dans tous les cas, les analyses ont été réalisées sur poudre.

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Les pertes de masse mesurées par ATG au cours d'une montée en température à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et les dérivées correspondantes sont représentées dans les figures ci-après (Figure 98 à Figure 103).

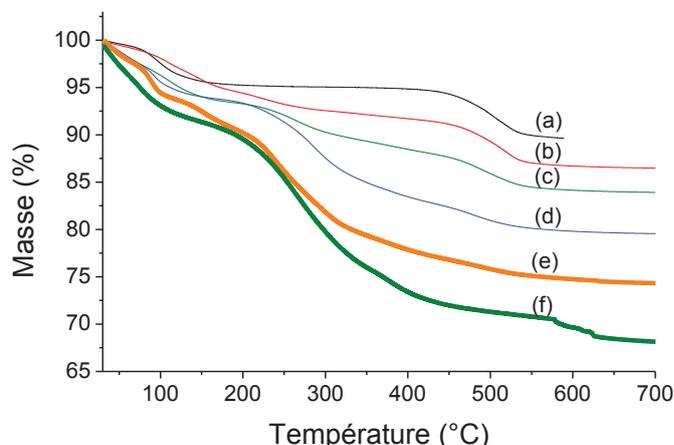


Figure 98 : Thermogrammes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'éthylamine: (b) à 6 % de la CEC; (c) à 13 % de la CEC; (d) à 31 % de la CEC; (e) à 56% de la CEC et (f) 100% de la CEC ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

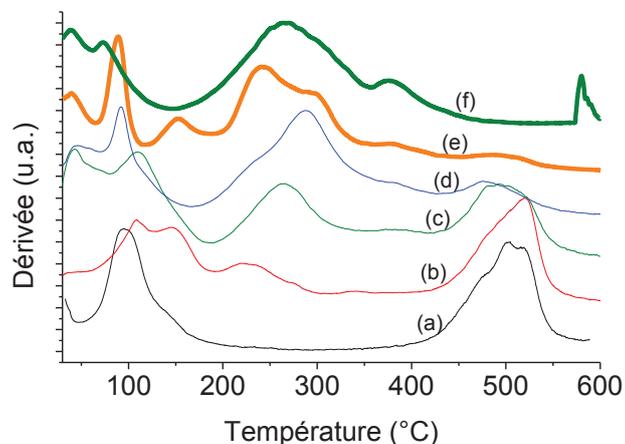


Figure 99 : Dérivées des courbes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'éthylamine: (b) à 6 % de la CEC; (c) à 13 % de la CEC; (d) à 31 % de la CEC; (e) à 56% de la CEC et (f) 100% de la CEC ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

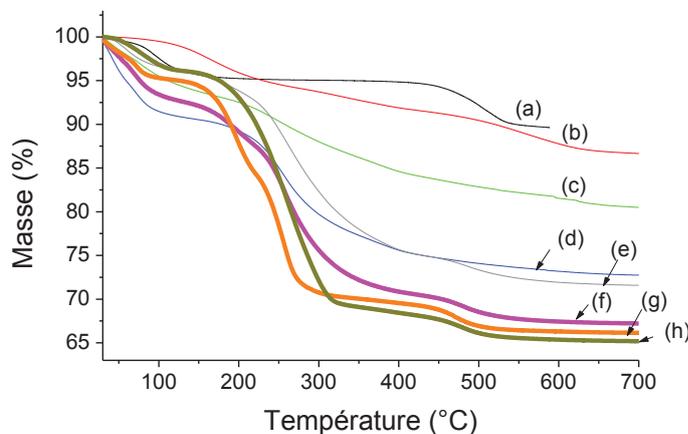


Figure 100 : Courbes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par la propylamine: (b) à 6 % de la CEC; (c) à 19 % de la CEC; (d) à 31 % de la CEC; (e) à 44% de la CEC; (f) à 56% de la CEC; (g) à 69% de la CEC et (h) 100% de la CEC ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

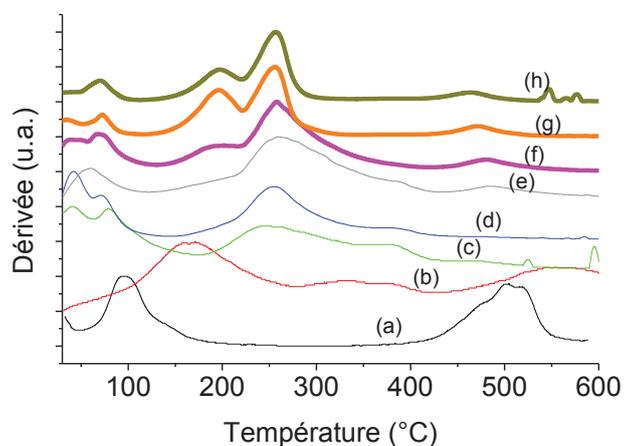


Figure 101 : Dérivées des courbes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par la propylamine: (b) à 6 % de la CEC; (c) à 19 % de la CEC; (d) à 31 % de la CEC; (e) à 44% de la CEC; (f) à 56% de la CEC; (g) à 69% de la CEC et (h) 100% de la CEC ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

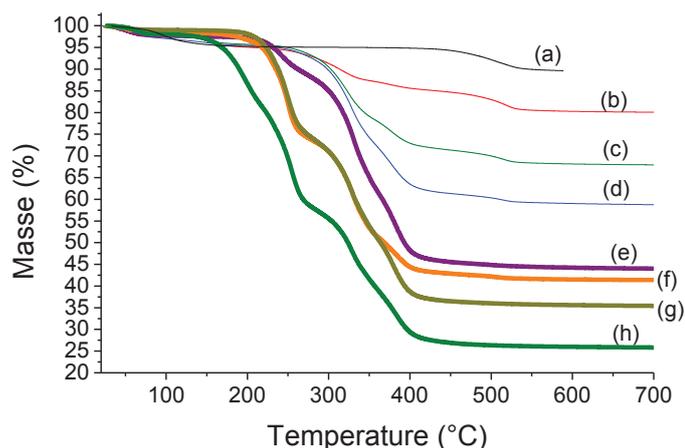


Figure 102 : Thermogrammes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'octadécylamine: (b) à 5 % de la CEC; (c) à 15 % de la CEC; (d) à 25 % de la CEC; (e) à 50% de la CEC (f) à 56% de la CEC; (g) à 75% de la CEC et (h) 100% de la CEC (10 K .min-1)

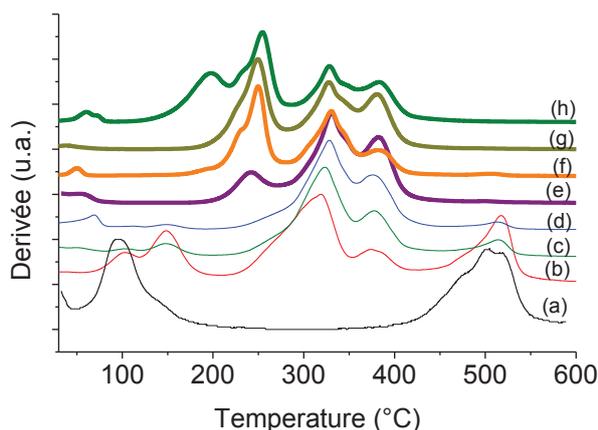


Figure 103 : Dérivées des courbes ATG (a) des α -ZrP non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'octadécylamine: (b) à 5 % de la CEC; (c) à 15 % de la CEC; (d) à 25 % de la CEC; (e) à 50% de la CEC (f) à 56% de la CEC; (g) à 75% de la CEC et (h) 100% de la CEC (10 K .min-1)

Ces thermogrammes mettent en évidence plusieurs pertes de masse, quelle que soit la charge modifiée considérée. Tout d'abord, on constate vers 100-150°C une perte de masse due à l'évaporation de l'eau résiduelle et aux amines non liées à la charge. En effet, les amines seules se dégradent dans ces gammes de température, excepté l'octadécylamine qui se dégrade à 232°C. Les pertes de masse observées à plus haute température, dans la gamme 150-450°C, sont associées au phénomène de dégradation des amines en interaction à des degrés différents avec la charge. Nous reviendrons plus en détails sur ces différentes pertes de masse ultérieurement. On retrouve enfin la dernière perte de masse centrée à 450-600°C qui correspond à la déshydratation et la condensation de l'hydrogène-phosphate en pyrophosphate [1]. Concernant cette dernière perte de masse, on remarque qu'elle diminue lorsque le taux d'intercalation augmente. Cette perte de masse est proportionnelle à la quantité d'inorganique, qui est proportionnellement plus faible dans le cas des charges modifiées pour des taux élevés d'échange. La précision de mesure de l'appareillage ne permet pas, a priori, de mesurer cette faible variation de perte de masse.

Ces analyses montrent que, de manière générale, les charges modifiées résistent assez bien thermiquement (Température de dégradation supérieure à 200°C). Elles permettent par ailleurs d'évaluer la quantité d'amine en interaction avec la charge et de calculer ainsi les taux

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

d'échange obtenus. Ce calcul est effectué en supposant que toutes les amines qui se dégradent à des températures comprises entre 150 et 450°C participent au mécanisme d'intercalation. Nous avons comparé les valeurs de taux d'échange calculés à partir de ces hypothèses aux taux d'échange théorique visés (cf. Tableau 24). Le détail des calculs est présenté dans le chapitre II.

Intercalants	Ethylamine					Propylamine						Octadécylamine							
Taux d'échange (en %) visé par rapport à la CEC ($\pm 5\%$)	6	13	31	56	100	6	19	31	44	56	69	100	5	15	25	50	56	75	100
Taux d'échange (en %) mesuré par rapport à la CEC ($\pm 5\%$)	8	18	39	52	83	6	18	37	46	54	78	87	6	17	27	39	54	83	89

Tableau 24 : Comparaison entre taux d'échange visé et taux d'échange mesuré

On observe de manière générale que les taux d'échange calculés sont proches de ceux visés. Les écarts étant dus d'une part aux incertitudes de détermination des bornes de calcul sur les courbes ATG et d'autre part aux incertitudes mêmes de manipulation. Les hypothèses proposées peuvent donc être validées.

L'étude fine des dérivées des courbes des pertes de masse dans la gamme 150-450°C permet de mettre en évidence l'existence de différents types d'interactions entre l'intercalant et l' α -ZrP, au cours du processus d'échange. Dans le cas des charges modifiées par l'éthylamine, on recense deux pertes de masse. Une première située entre 200 et 250°C et une deuxième située entre 250 et 400°C. On peut alors attribuer des forces d'interaction différentes entre l'intercalant et l' α -ZrP. Les pertes de masse situées aux plus faibles températures de dégradation concernent des intercalants en faible interaction avec la surface de la charge. Ces intercalants sont probablement physisorbés et ne mettent en jeu que des interactions de type

Van der Waals. Les pertes de masse observées à des températures de dégradation plus élevées renseignent sur l'existence d'une population d'intercalants en plus forte interaction, c'est à dire notamment via des interactions ioniques. On observe le même comportement pour les charges modifiées par la propylamine. Cependant, les deux populations sont mieux définies et se situent entre 150 et 225°C pour les espèces propylamines physisorbées et entre 225 et 300°C pour les intercalants fortement liés. La dégradation et le type d'interaction de l'octadécylamine au sein de l' α -ZrP sont quant à eux plus complexes. En effet, pour ces charges modifiées, on observe trois populations caractérisées par trois domaines de dégradation distincts dans la gamme 150-450°C. La dégradation observée vers 200°C pour l' α -ZrP modifié à la CEC est attribuée à une impureté car cette température est inférieure à la température de dégradation de l'octadécylamine seule et si elle était associée à de l'eau physisorbée, nous l'observerions alors pour les autres charges modifiées par l'octadécylamine. Nous nous focaliserons donc essentiellement sur les dégradations observées à 250, 330 et 383 °C. La première dégradation à 250°C correspond à de l'octadécylamine physisorbée car la température de dégradation est légèrement supérieure à celle de l'octadécylamine seule (232°C). L'obtention de deux autres températures de dégradation semble montrer que les espèces octadécylamine en forte interaction peuvent être subdivisées en deux familles. Ce phénomène n'a jamais été observé dans la littérature et il n'est pas décelé pour les amines de plus petite longueur (propylamine et éthylamine). Ainsi, il est possible que l'encombrement stérique de l'octadécylamine engendre deux types d'interactions fortes : une interaction ionique, similaire à celle des autres intercalants, observée aux plus hautes températures de dégradation (383°C) et une interaction "intermédiaire" dont le mécanisme est plus complexe. Il est à noter que l'octadécylamine a été largement utilisée pour modifier la MMT [14, 15]. Cependant, dans ces études, les courbes d'ATG ne présentent pas autant de domaines de dégradation même pour des charges modifiées à 200% de la CEC. En effet, on observe la dégradation propre à l'octadécylamine vers 230°C et celle de l'octadécylamine intercalée pour des températures plus élevées (cf. Figure 104 [21]). Cette différence de comportement entre la charge α -ZrP et la MMT est probablement due à la différence de capacité d'échange des deux types de charges. La MMT possédant une CEC quasiment dix fois plus faible que celle de l' α -ZrP, la quantité d'intercalant dans l'espace interfoliaire, à surface de feuillet égale, est donc plus faible. Les intercalants physisorbés sont alors certainement en nombre très restreint et sont de ce fait non discernables par ATG (du fait du pouvoir de résolution de la technique). De plus, les sites

d'interaction de la MMT étant plus distants les uns des autres, aucun effet d'encombrement stérique ne vient empêcher la formation d'interactions directes entre intercalant et charge. On n'observe alors dans ce cas qu'un seul type d'interaction, les interactions ioniques. Le phénomène de "masquage" pourrait peut-être être observé pour des MMT intercalées par des alkylamines avec des chaînes beaucoup plus grandes. Cependant, la littérature ne recense pas d'étude permettant d'affirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

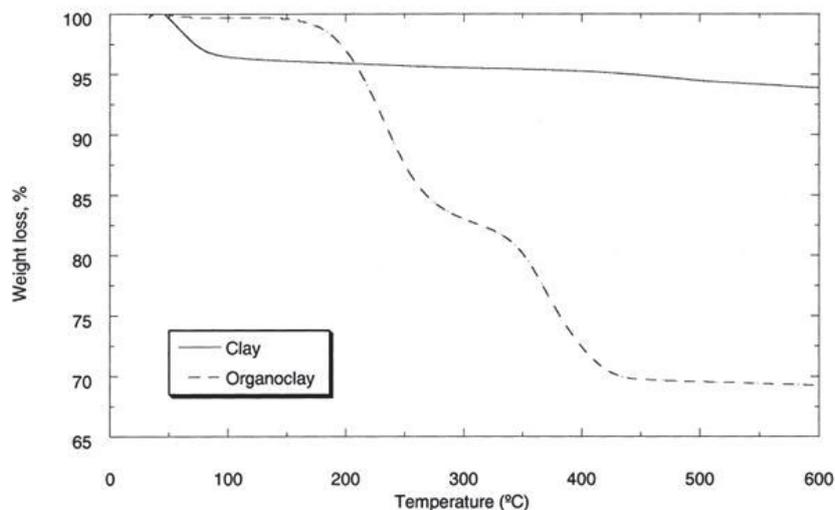


Figure 104 : Thermogrammes de la MMT et de la MMT modifiée par l'octadécylamine 200% de la CEC [21]

Nous avons cherché à quantifier les proportions d'intercalant faiblement et fortement lié (I_p et I_i respectivement) par rapport au taux d'intercalation global à l'aide de l'équation 40 et de l'équation 41. La figure 105 définit à titre d'exemple les pertes de masse attribuées à chacune des populations d'intercalants considérées pour les α -ZrP modifiés par la propylamine à 69% de la CEC.

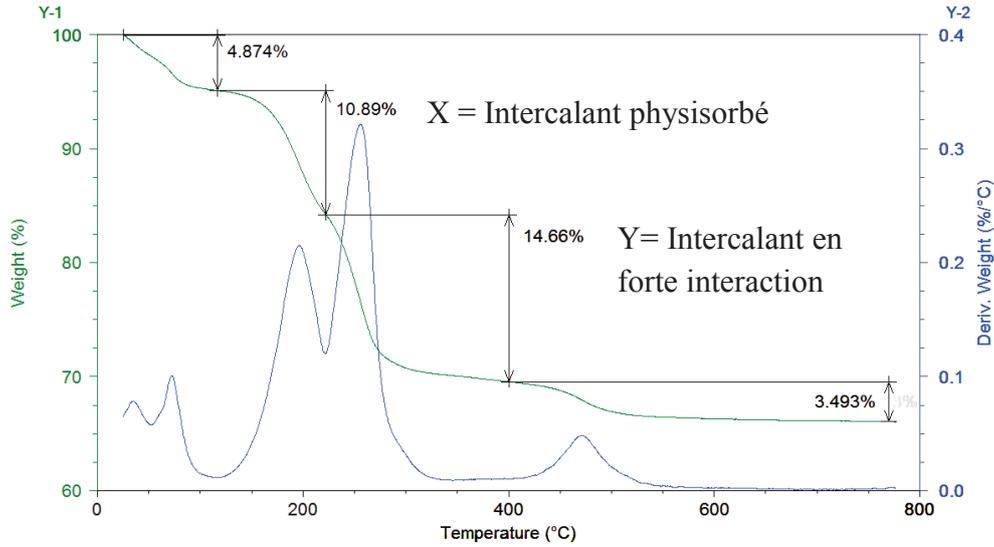


Figure 105 : Définition des populations d'intercalant selon leur force d'interaction à partir des thermogrammes obtenus avec une vitesse de montée en température de 10 K.min^{-1}

$$I_p = \frac{X}{X + Y} \times 100$$

Équation 40 : Calcul de la proportion d'intercalant physisorbé : I_p

$$I_i = 100 - I_p$$

Équation 41 : Calcul de la proportion d'intercalant en interaction forte : I_i

Dans le cas des charges modifiées par l'octadécylamine il y a trois domaines de dégradation représentatifs des intercalants en interaction avec la charge. Pour ces charges modifiées, la quantité d'intercalant physisorbé (X) est déduite de la perte de masse située entre 200 et 280°C et la quantité d'intercalant en forte interaction (Y) est obtenue à partir de la perte de masse située entre 280 et 440 °C. Les calculs de I_p et de I_i restent quant à eux inchangés.

On peut alors représenter l'évolution des proportions des populations d'intercalant en interaction, I_p et I_i , en fonction du taux d'échange comme illustré par la figure 106 ci-après. Les courbes en trait plein représentent les intercalants en interaction forte et les courbes en pointillés représentent les intercalants en interaction faible.

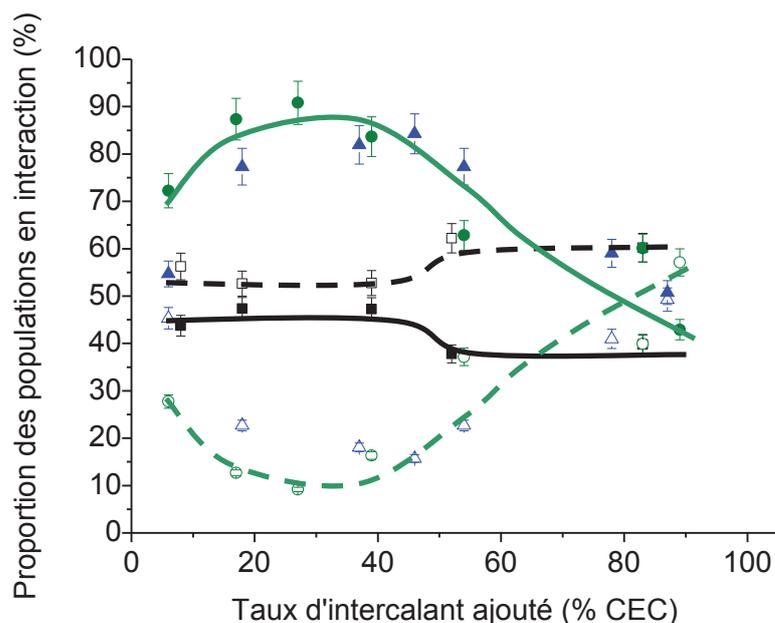


Figure 106 : Evolution de la proportion des intercalants physisorbés (pointillés) et des intercalants liés par des interactions fortes (trait plein) en fonction du taux d'intercalant ajouté pour les charges modifiées par : (■) l'éthylamine, (▲) la propylamine et (●) l'octadécylamine

On observe deux types de comportement. Tout d'abord pour les charges modifiées par l'éthylamine, on constate que les deux types de populations en interaction sont, difficilement discernables, mais qu'elles sont a priori à proportion équivalente jusqu'à 52 % de la CEC puis la proportion d'intercalant en faible interaction augmente. Ensuite, on observe des comportements similaires pour les charges modifiées par la propylamine et l'octadécylamine. Les deux populations d'intercalants sont là encore présentes dès le début de l'échange mais leur pourcentage respectif évolue de façon différente en comparaison de ce qui a été observé avec l'éthylamine. On constate en effet que la proportion d'intercalants fortement liés augmente avec l'ajout d'intercalant et atteint la valeur de 80-90% pour un taux d'intercalant ajouté de l'ordre de 30% de la CEC. La proportion d'intercalants fortement liés stagne ensuite jusqu'à l'ajout de l'ordre de 54% de la CEC. Enfin, elle diminue au profit des intercalants en faible interaction. Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu avec la propylamine et l'octadécylamine, nous avons également représenté en figure X l'évolution de la quantité d'intercalants fortement liés et plus faiblement liés en fonction du taux d'intercalant. Ces grandeurs sont en fait le résultat du produit de I_f et I_p par le taux d'intercalant ajouté. De la même manière que précédemment les courbes en trait plein représentent les intercalants en interaction forte et les courbes en pointillés représentent les intercalants en interaction faible.

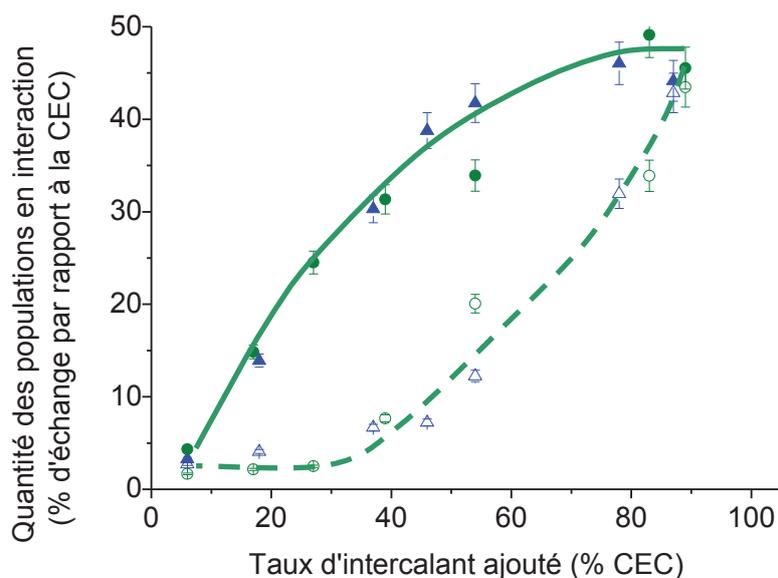


Figure 107 : Evolution de la quantité des intercalants physisorbés (pointillés) et des intercalants liés par des interactions fortes (trait plein) en fonction du taux d'intercalant ajouté pour les charges modifiées par : (▲) la propylamine et (●) l'octadécylamine

D'après cette figure, nous constatons tout d'abord que les premiers intercalants (propylamine et octadécylamine) ajoutés sont en interaction forte avec l' α -ZrP. A partir de 35% de la CEC, nous remarquons qu'une partie des intercalants ajoutés se lie fortement à l' α -ZrP et qu'une autre partie se lie plus faiblement aux nanocharges là encore du à un problème d'encombrement stérique plus ou moins marqué. En effet, cette étude montre que plus le taux d'intercalant augmente et plus la quantité d'intercalant en faible interaction est élevée.

Ces études thermogravimétriques ont confirmé que les intercalations se font par étape et qu'il y a bien création d'interactions entre les intercalants et l' α -ZrP. De plus, nous avons pu constater qu'il existe différents types d'interaction. Afin de confirmer l'interaction charge/intercalant, des analyses infrarouge et RMN ^{13}P du solide ont été réalisées.

III.2.A.b.i Etude des interactions Charges/Intercalants par analyse FTIR

Les études FTIR ne concernent que les charges modifiées par l'éthylamine et la propylamine.

Les analyses par spectroscopie infrarouge permettent également de vérifier si des interactions sont établies entre les intercalants et les charges. Si on ne peut juger de l'intensité des interactions avec cette méthode, on peut cependant montrer que les intercalants interagissent via des liaisons physiques fortes avec les sites de l' α -ZrP. Nous avons identifié précédemment les bandes d'absorption caractéristiques de l' α -ZrP. Nous avons également identifié les bandes caractéristiques des alkylamines (Figure 108). Nous sommes donc en mesure d'identifier les déplacements de pics propres aux α -ZrP d'une part et propres aux alkylamines d'autre part. Ces déplacements traduiront alors la présence d'une interaction entre l'intercalant et l' α -ZrP. On rappelle que dans le cas des charges modifiées, les alkylamines sont protonées

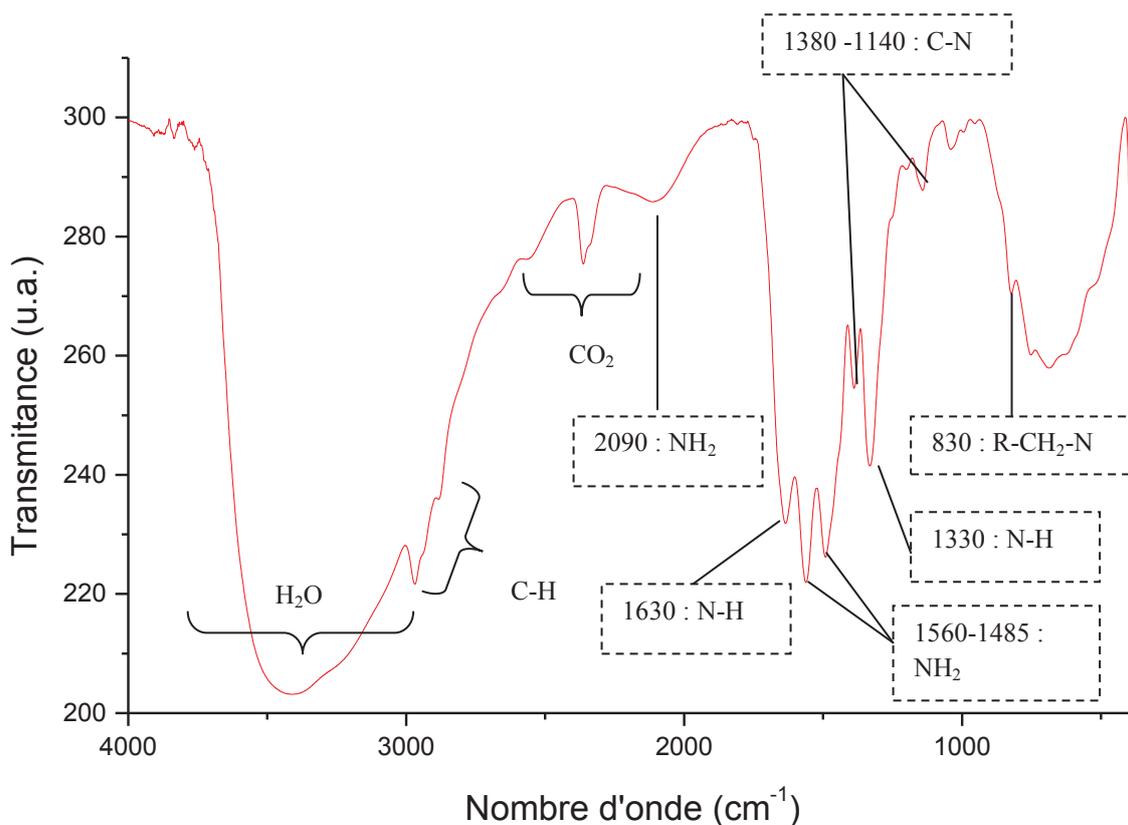


Figure 108 : Spectre FTIR de la propylamine

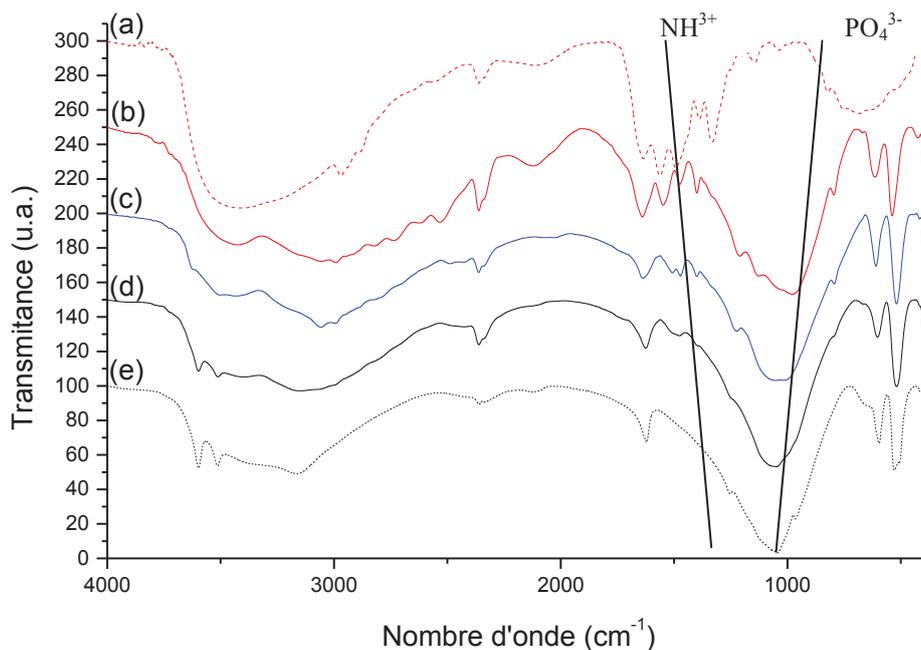


Figure 109 : Spectre FTIR (a) de l'éthylamine et des charges modifiées par l'éthylamine : (b) à 100 % de la CEC; (c) à 30 % de la CEC; (d) à 12 % de la CEC; et (e) des α -ZrP non Modifiées

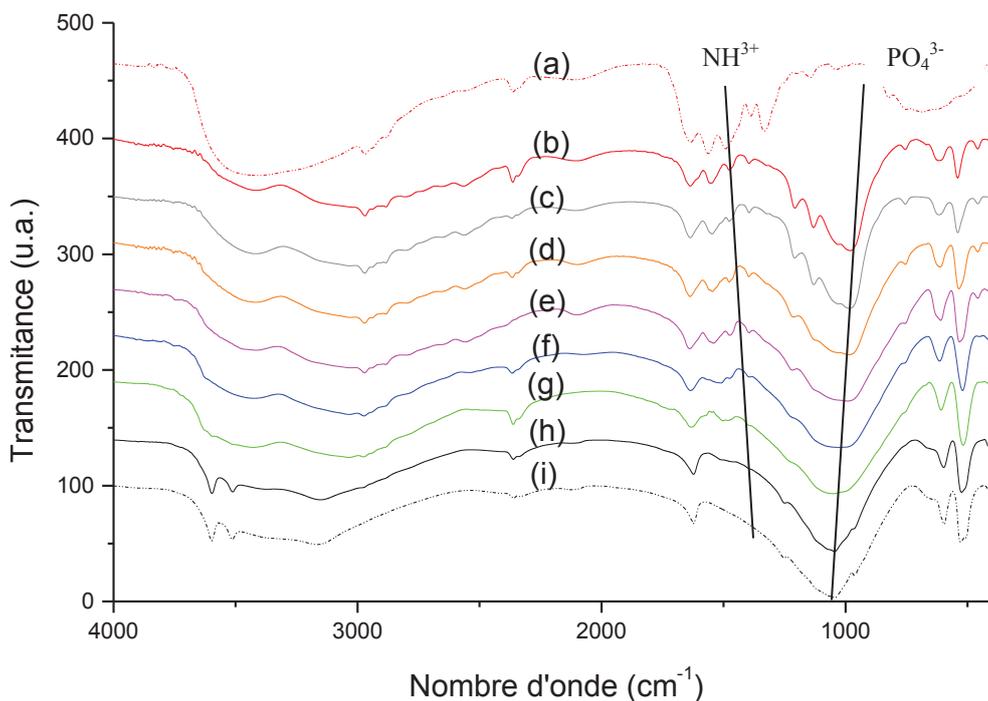


Figure 110 : Spectre FTIR (a) de la propylamine et des charges modifiées par la propylamine (b) à 100 % de la CEC; (c) à 69 % de la CEC; (d) à 55 % de la CEC; (e) à 44 % de la CEC; (f) à 31 % de la CEC; (g) à 19 % de la CEC; (h) à 6 % de la CEC; et (i) des α -ZrP non Modifiées

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Pour les deux systèmes étudiés (ZrP/éthylamine) et (ZrP/propylamine), nous nous sommes plus particulièrement intéressés au déplacement des bandes NH^{3+} et PO_4^{3-} du fait des interactions attendues entre amine et site P-OH⁻ durant l'échange. Nous observons un déplacement de chacune de ces bandes d'absorption. Ce déplacement, matérialisé en figure 18 et 19, par une droite pour chacune des bandes concernées est en accord avec le taux d'échange.

Ces analyses prouvent donc également et en accord avec les analyses ATG que les alkylamines interagissent avec les α -ZrP.

III.2.A.b.ii Interactions Charges/Intercalants : RMN ^{31}P du solide

Les analyses par RMN ^{31}P du solide, comme les analyses FTIR, permettent de mettre en évidence le changement de l'environnement des atomes de phosphore à différents taux d'échange. Pour cette étude, seules les charges modifiées par la propylamine ont été analysées pour tous les taux d'échange. Les charges modifiées par l'éthylamine et l'octadécylamine ont été analysées uniquement à la CEC. Les spectres obtenus pour les charges modifiées par la propylamine sont présentés sur la figure 111.

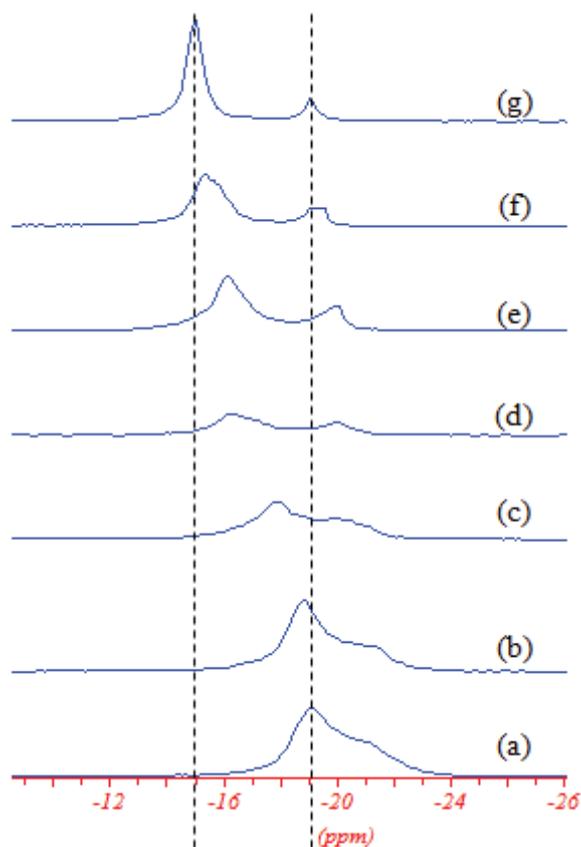


Figure 111 : Spectres RMN ^{31}P du solide des charges α -ZrP **(a)** non modifiées et modifiées par la propylamine à **(b)** 6% de la CEC; **(c)** 31% de la CEC; **(d)** 44% de la CEC; **(e)** 56% de la CEC; **(f)** 69% de la CE et **(g)** 100% de la CEC

Nous avons vu que les charges non modifiées sont caractérisées par deux pics, à -20.81ppm et -19.06ppm pour le phosphate anhydre et le phosphate hydraté. Lorsque le taux d'échange augmente (cf. Figure 111 spectres b à g) on observe la diminution de l'aire de ces pics au profit de pics situés vers les déplacements chimiques plus faibles en valeur absolue. Ces nouveaux pics voient leur amplitude augmenter progressivement et ils se décalent également jusqu'à former, à la CEC, un pic très fin situé vers les -15 ppm. Selon Mac Lachlan et Morgan [11, 12], les positions des pics caractéristiques des charges modifiées par la propylamine sont de -15 ppm pour le phosphate modifié hydraté et de -13,5 ppm pour le phosphate modifié anhydre. Si le pic situé à -15ppm est clairement identifié sur le spectre, la déconvolution du spectre global présenté en figure 112 permet de définir la contribution à -13.5 ppm. Nous pouvons par ailleurs toujours observer pour cette charge modifiée la présence du pic caractéristique du phosphate non modifié (pic 4 sur la figure 112). Ceci signifie donc

que l'échange n'est pas total. Ce phénomène a aussi été observé par Mac Lachlan et Morgan [11, 12]. La déconvolution fait enfin apparaître une dernière composante de faible amplitude à -17ppm.

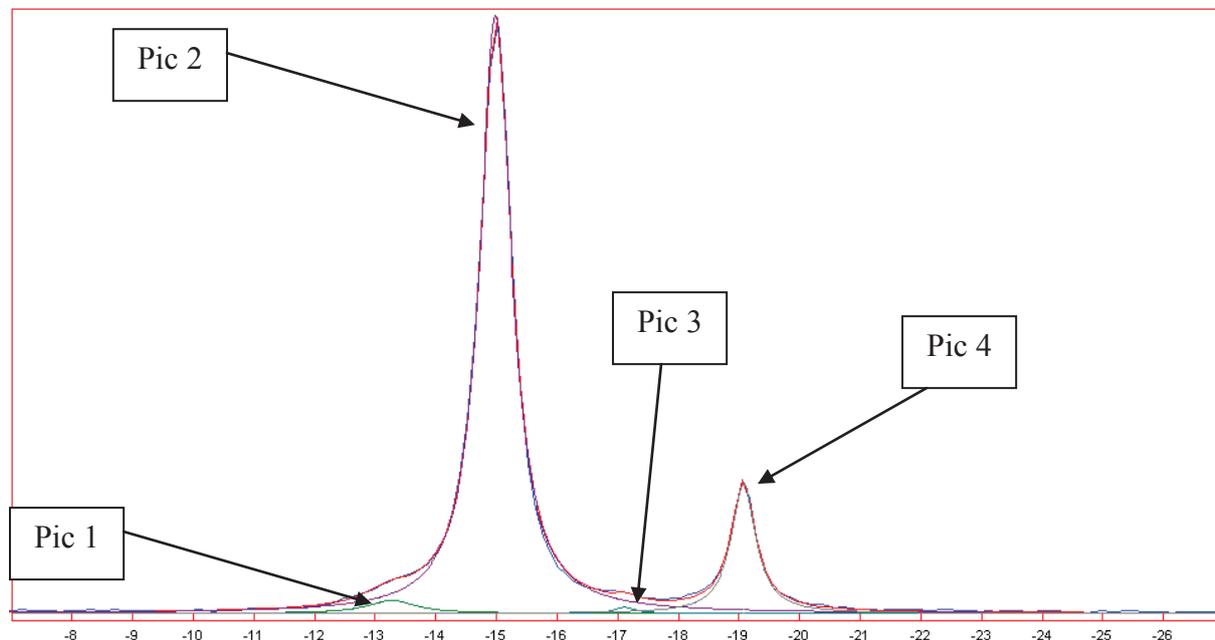


Figure 112 : Spectre RMN ^{31}P des charges modifiées par la propylamine à la CEC et sa déconvolution

Les positions de chacune des composantes utilisées pour la déconvolution sont présentées dans le tableau 25. Par cette approche, nous pouvons quantifier la proportion d'espèces n'ayant pas été modifiées. Ainsi à la CEC, il resterait 13,8% de groupements P-OH non modifiés. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par Mac Lachlan et Morgan [11, 12].

N° de pic	Pics	Position (ppm)	Proportion (%)
1	α -ZrP modifiés anhydres	-13.27	2.74
2	α -ZrP modifiés hydratés	-14.99	82.89
3	α -ZrP en cours de modification	-17.11	0.55
4	α -ZrP non modifiés hydratés	-19.08	13.82

Tableau 25 : Résultat de la déconvolution du spectre RMN ^{31}P des charges modifiées par la propylamine à la CEC

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

En procédant selon la même approche, nous avons tracé sur la figure 113, l'évolution de l'aire des pics formés rapportée à l'aire totale des pics observés. Ce rapport est représentatif de la quantité de P-OH⁻ modifiés. Nous avons également représenté sur cette figure, la bissectrice (en pointillés) qui correspondrait au taux d'échange théorique pour chacun des systèmes considérés. On constate que les points expérimentaux obtenus pour les taux d'intercalant compris entre 10 et 70% de la CEC sont situés au dessus de la bissectrice. Ceci tendrait à montrer que le phénomène d'échange modifie également les P-OH⁻ non échangés présents au voisinage des P-OH⁻ échangés.

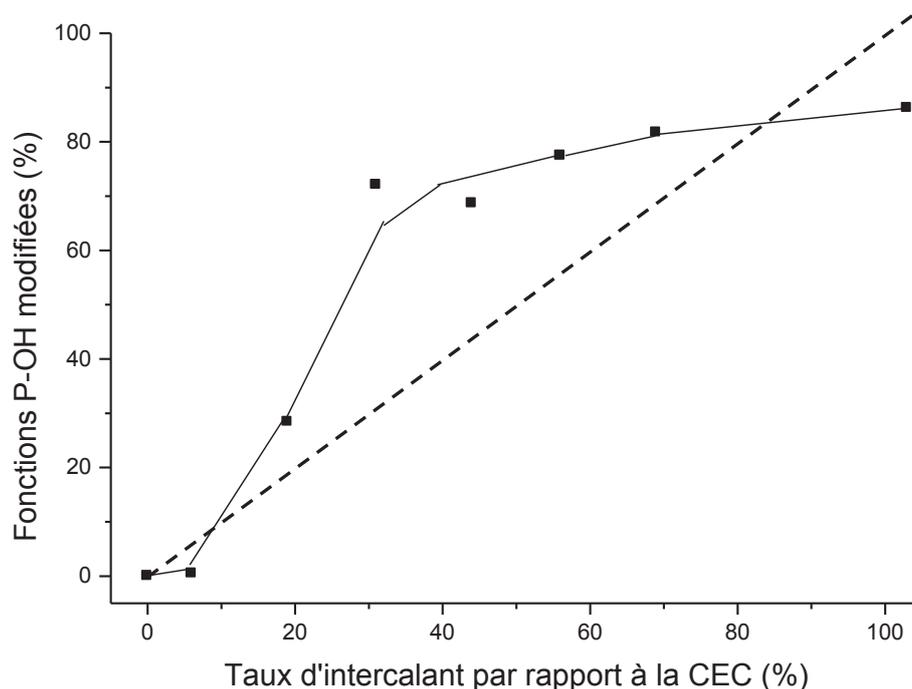


Figure 113 : Evolution de la quantité de fonctions P-OH modifiées avec le taux d'intercalant

L'étude des charges modifiées par l'éthylamine et l'octadécylamine, n'a été effectuée que pour un taux d'échange correspondant à la CEC. La figure 114 ci-après présente les analyses RMN des charges modifiées.

On observe des spectres différents pour chaque couple charge/intercalant, ce qui montre que les déplacements chimiques dépendent du nombre de carbone de la chaîne alkyle de l'intercalant. On constate également la présence du pic de résonance caractéristique de l' α -ZrP non modifié.

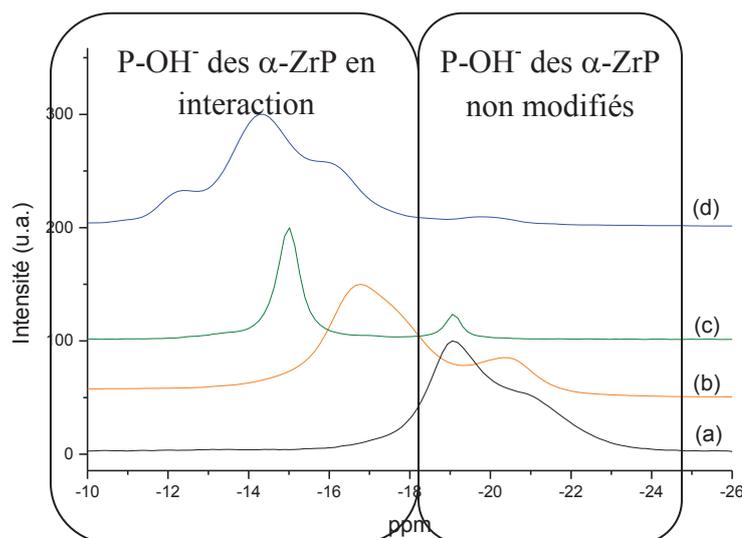


Figure 114 : Analyses RMN (a) des α -ZrP non modifiés et des α -ZrP modifiés à la CEC par (b) l'éthylamine, (c) la propylamine et (d) l'octadécylamine

Grâce à notre approche de déconvolution, nous avons pu montrer que le pic de résonance représentatif des α -ZrP modifiés est toujours constitué de plusieurs contributions. Deux contributions sont mises en évidence pour les charges modifiées éthylamine et propylamine (pic 1 et 2 sur la figure 112). Ces résultats sont en accord avec les résultats de Maclachlan et Morgan [11, 12] et ils vont également dans le sens des conclusions tirées des analyses ATG que nous avons exposées précédemment. On remarque que les déplacements chimiques sont moins importants dans le cas des charges modifiées par l'éthylamine.

Pour les charges modifiées par l'octadécylamine on distingue trois déplacements chimiques (cf. Figure 114) caractéristiques de trois environnements différents des sites P-OH modifiés. Ce résultat pourrait remettre en question l'interprétation de Maclachlan et Morgan [11, 12] sur les deux pics de résonance des charges modifiées par la propylamine concernant les formes anhydres et hydratées. Ainsi, les deux pics représenteraient plutôt deux types d'interaction charge/intercalant : des intercalants en interaction ionique et des intercalants physisorbés. Dans le cas des charges modifiées par l'octadécylamine nous observons trois types d'interaction qui seraient alors : des intercalants physisorbés, des intercalants en interaction ionique et des intercalants en interaction forte mais intermédiaire aux deux autres, dont le mécanisme est plus complexe du fait probablement de l'encombrement stérique qui opère au cours de l'échange

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

On peut évaluer le taux de site P-OH⁻ en interaction grâce à la déconvolution. Les résultats figurent dans le tableau 26.

Intercalants	% de P-OH ⁻ en interaction
ZrP non modifiés	0
Ethylamine	87
Propylamine	86
Octadécylamine	98

Tableau 26 : Nombre de sites P-OH en interaction

Ces mesures montrent que la majorité des sites sont en interaction avec les amines et les résultats sont en accord avec ceux obtenus par ATG et reportés dans le tableau 2.

Cette étude par RMN a confirmé d'une part que plusieurs types d'interactions entrent en jeu entre les intercalants et les α -ZrP et d'autre part que tous les sites ne sont pas échangés à la CEC.

Ces études sur les interactions charge/intercalant nous ont permis d'estimer qu'environ 10% des sites ne sont pas échangés à la CEC, et que le mécanisme d'échange s'effectue par étape, impliquant différents types d'interaction charge/intercalant. Ainsi, les premières molécules d'intercalant ajoutées semblent se placer tout d'abord majoritairement en regard des sites OH⁻ (interaction ionique), puis vers 52-54 % de la CEC la population d'intercalants physisorbée augmente. Ce mécanisme est illustré par la figure 115.

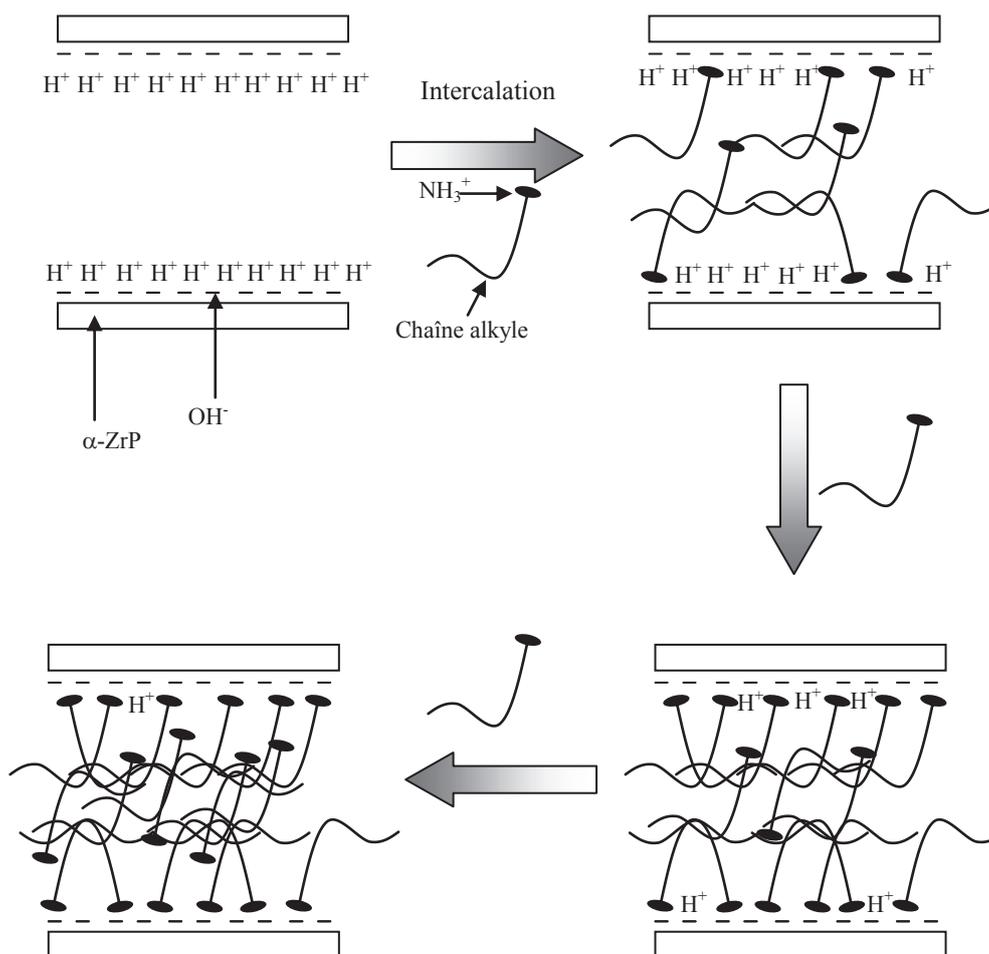


Figure 115 : Schématisation de l'organisation des amines dans l'espace interfoliaire pour des taux d'échange croissants.

III.2.A.c. Etude de l'espace interfoliaire par DRX et SAXS

La partie consacrée à la caractérisation des charges α -ZrP référence a montré que la diffraction des rayons X permettait de déterminer la distance interfoliaire, qui est de 7,48 Å pour les α -ZrP non modifiés.

Lors de l'étape d'intercalation, les ligands des chaînes amines se placent dans l'espace interfoliaire et modifient de ce fait la distance entre les plaquettes. Les diffractogrammes des charges modifiées par l'éthylamine, la propylamine et l'octadécylamine sont représentés dans la figure 116, figure 117 et figure 118 respectivement pour différents taux d'échange.

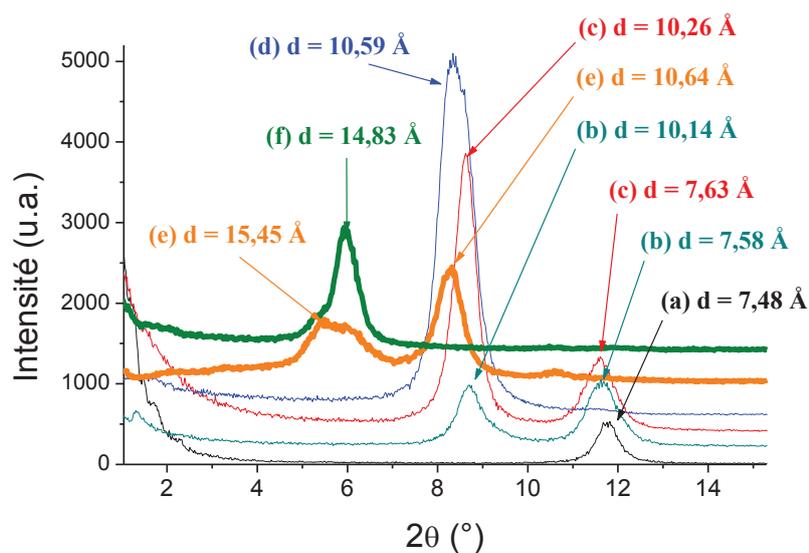


Figure 116 : Diffractogrammes (a) des α -ZrP Non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'éthylamine à différents pourcentages de la CEC: (b) 6%; (c) 13%; (d) 31%; (e) 56% et (f) 100 %

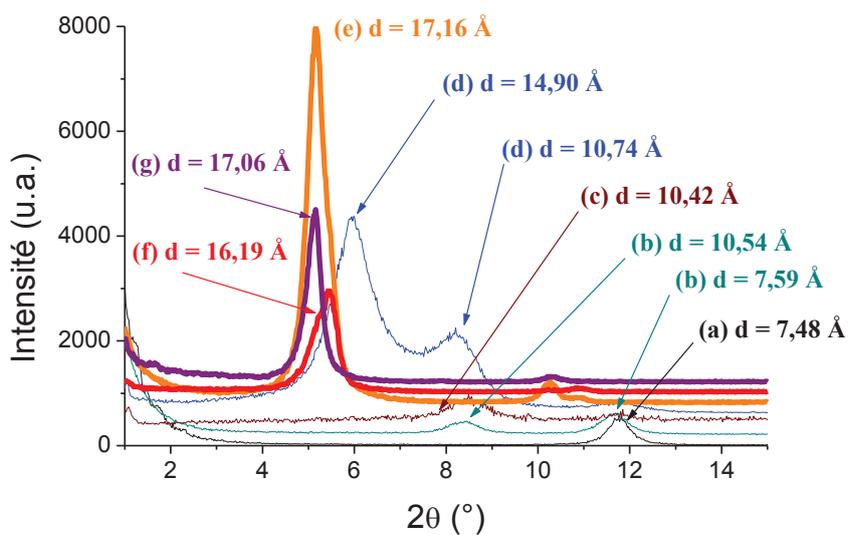


Figure 117 : Diffractogrammes (a) des α -ZrP Non Modifiés et des α -ZrP modifiés par la propylamine à différents pourcentages de la CEC: (b) 6%; (c) 19%; (d) 31%; (e) 56%; (f) 69% et (g) 100 %

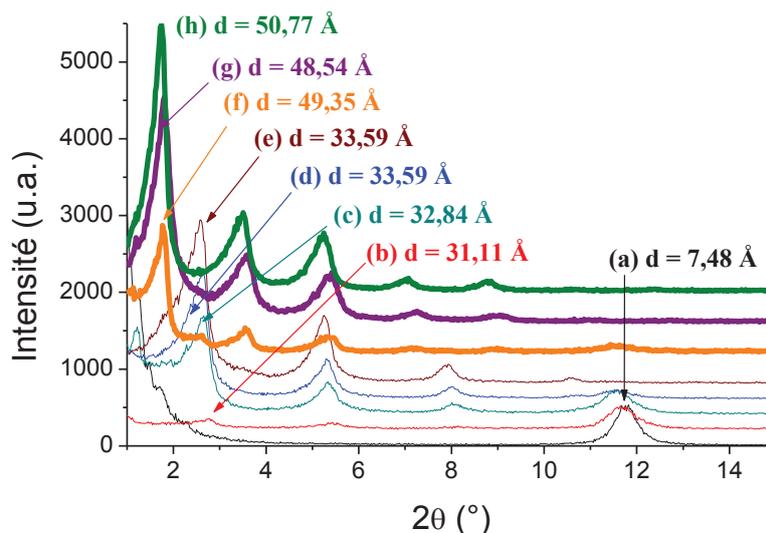


Figure 118 : Diffractogrammes (a) des α -ZrP Non Modifiés et des α -ZrP modifiés par l'octadécylamine à différents pourcentages de la CEC: (b) 5 %; (c) 15 %; (d) 25 %; (e) 50 %; (f) 56 %; (g) 75 % et (h) 100 %

De la même manière que pour l'étude sur l'influence du pH, on constate par ces diffractogrammes (figure 116 à figure 118) que l'intercalation se fait par étape. Le pic de diffraction caractéristique de l'espace interfoliaire se décale par étape vers les plus faibles valeurs de 2θ montrant que la distance interfoliaire augmente de manière séquentielle. Ainsi, on observe avant 19% de la CEC deux populations de distances inter-feuillet : l'une représentant les charges non intercalées et l'autre représentant les charges intercalées avec une distance interfoliaire inférieure à la distance interfoliaire maximale. Cette dernière population concerne la majorité des charges du fait de l'intensité du pic de diffraction et des harmoniques qu'il engendre. Entre 19% de la CEC et 54 % de la CEC on constate d'une part la disparition du pic représentatif des charges non intercalées et d'autre part on observe là encore la présence de deux populations de charges : l'une caractéristique des charges intercalées avec une distance interfoliaire inférieure à la distance interfoliaire maximale et l'autre caractéristique des charges intercalées présentant la distance interfoliaire maximale. Enfin, entre 54% et la CEC on n'observe qu'une seule population représentative des charges intercalées avec une distance interfoliaire maximale pour une majorité des feuillets car les pics sont intenses et engendrent des harmoniques. On passe ainsi de 7,48 Å à 15,5 Å, 17,2 Å et 50,8 Å pour les charges modifiées par l'éthylamine, la propylamine et l'octadécylamine, respectivement. Ces valeurs montrent que la distance interfoliaire maximale atteinte augmente avec la taille de l'intercalant. Il est important de noter que les distances interfoliaires maximales correspondent à un peu plus de deux fois la longueur de l'alkylamine, ce qui tend à montrer que les

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

intercalants sont en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire (c'est-à-dire placés perpendiculairement aux feuillets sous forme de bicouche). Une étude approfondie de ce paramètre sera présentée dans la partie suivante : III.2.B.b.

Quatre conclusions importantes sont à tirer de cette étude. Tout d'abord on constate que les intercalations se font par palier et qu'au-delà de 19% de la CEC tous les feuillets sont modifiés. En effet, on ne distingue plus le pic représentatif de la distance interfoliaire initiale. Ensuite, cette analyse montre qu'entre 50 et 54% de la CEC la distance interfoliaire maximale est obtenue. Et enfin, les intercalants se placent en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire.

L'étude de l'intercalation des α -ZrP par les alkylamines en fonction du taux d'échange a montré que les surfactants se placent par étapes au sein de l'espace interfoliaire, mais que, à la CEC théorique, tous les sites OH^- ne sont pas échangés. Cette étude a mis en évidence l'existence de plusieurs forces d'interaction charge/intercalant. Ainsi, les intercalants peuvent être soit liés aux charges par des liaisons fortes, soit physisorbés. A propos de ces types d'interaction, nous avons constaté qu'au début du procédé d'intercalation, les interactions étaient principalement fortes, puis à partir d'un taux d'échange de 54% de la CEC, les intercalants se plaçaient dans l'espace interfoliaire par physisorption. L'intercalation par étape a ensuite été confirmée par DRX et nous avons constaté qu'au-delà de 19% de la CEC, tous les sites des feuillets sont modifiés. Cette étude a montré aussi qu'à partir de 54% de la CEC la distance interfoliaire maximale est atteinte et que les intercalants étaient en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire. Nous pouvons alors proposer le mécanisme d'intercalation présenté dans la figure 119 ci-après.

longueurs de ces intercalants sont présentées dans le tableau 2 du chapitre II. Cette étude est réalisée pour un taux d'intercalation maximal et complète l'étude sur les alkylamines précédentes. Le but est ici de voir si les tendances observées sur les alkylamines de plus petite longueur s'appliquent aux amines de grande taille, indépendamment de la structure de la chaîne (alkyl ou polyether).

III.2.B.a. Interactions Charges/Intercalants : ATG

Pour ces charges modifiées, nous avons étudié les interactions charges/intercalants uniquement par analyse thermogravimétrique.

Les pertes de masse des charges modifiées par les Jeffamines et leurs dérivés sont présentées dans les figures ci-après (Figure 120 et Figure 121). Les températures de dégradation des Jeffamines ont également été déterminées par ATG et sont de 290, 332 et 383 °C pour la Jeffamine M600, M1000 et M2005 respectivement.

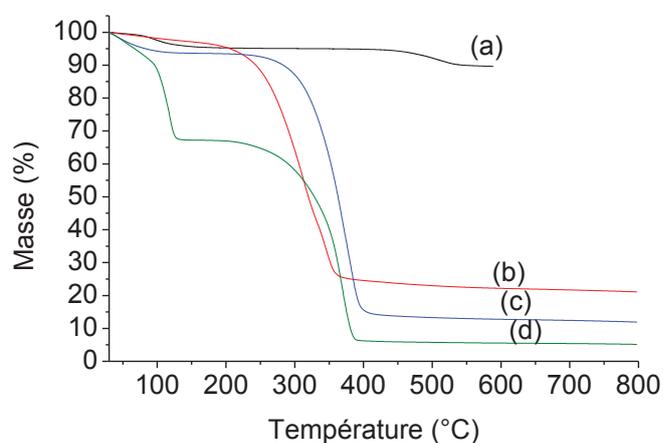


Figure 120 : Thermogrammes (a) des α -ZrP non modifiés et des α -ZrP modifiés par les Jeffamines: (b) M-600 à la CEC; (c) M-1000 à la CEC; (d) M-2005 à la CEC

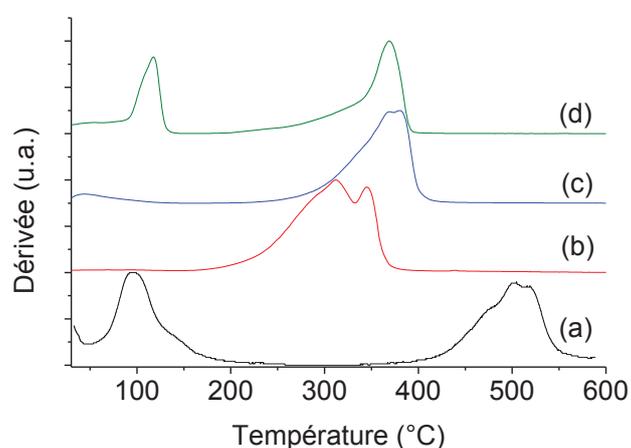


Figure 121 : Dérivées des courbes ATG (a) des α -ZrP non modifiés et des α -ZrP modifiés par les Jeffamines: (b) M-600 à la CEC; (c) M-1000 à la CEC; (d) M-2005 à la CEC

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Outre la présence importante d'eau dans les charges modifiées par la Jeffamine M2005, les thermogrammes montrent que les premières dégradations observées se situent à des températures proches mais toujours supérieures à la température de dégradation de la Jeffamine seule correspondante. On observe que le signal relatif à la dérivée de perte de masse dans la gamme de température de 200°C à 400°C est constitué de plusieurs contributions, ces contributions étant plus ou moins bien définies selon les Jeffamines. Différents types d'interaction sont là encore mis en jeu entre les Jeffamines et les charges durant le processus d'intercalation. A partir des pertes de masse, nous avons estimé le taux d'intercalant en interaction avec les charges (Tableau 27). Nous avons également reporté dans le tableau 6 les valeurs déterminées précédemment pour les alkylamines. Là encore on constate que les taux mesurés sont proches de ceux visés. On note cependant que le taux d'intercalation des Jeffamines M600 et M2005 est légèrement plus faible que celui attendu et que celui des charges modifiées par la Jeffamine M1000. Cette différence pourrait s'expliquer par le caractère plus hydrophobe des ces deux intercalants. En effet, les valeurs HLB (Balance Hydrophile-Lipophile) des Jeffamines M600, M1000 et M2005 sont de 2, 17 et 3 respectivement. Les Jeffamines M600 et M2005 étant les moins hydrophiles, il semble logique qu'elles aient moins d'affinités avec l' α -ZrP qui est elle-même hydrophile.

Intercalant	Ethylamine	Propylamine	Octadécylamine	Jeffamine		
				M600	M1000	M2005
CEC visée	100	100	100	100	100	100
CEC mesurée	83	87	93	75	82	76

Tableau 27 : Comparaison des taux d'intercalation déterminés par ATG et des taux d'échange visés.

III.2.B.b. Etude de l'espace interfoliaire par DRX et SAXS

Les distances interfoliaires des nanocharges modifiées par les alkylamines et Jeffamines à la CEC ont été mesurées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus par DRX pour les alkylamines ont été présentés précédemment (cf. Figure 116 à Figure 118). L'intercalation par les Jeffamines a quant à elle été analysée par SAXS et les spectres correspondants sont présentés en Figure 122.

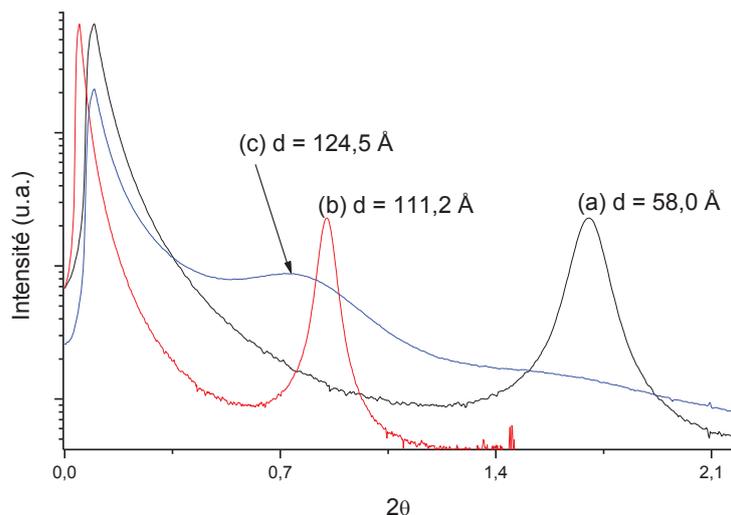


Figure 122 : Spectres SAXS des α -ZrP modifiés à la CEC par les Jeffamines: (a) M600; (b) M1000 et (c) M2005

La figure 123 représente les valeurs des distances interfoliaires en fonction de la taille des intercalants. Les longueurs des intercalants ont été déterminées à l'aide du logiciel ChemDraw[®]. La distance interfoliaire de la charge non modifiée a également été reportée sur le graphique.

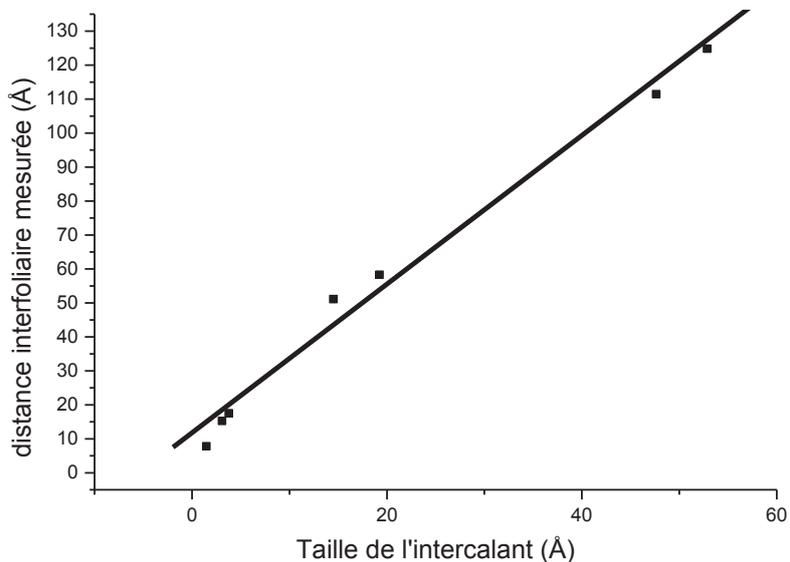


Figure 123 : Evolution de la distance interfoliaire en fonction de la taille de l'intercalant

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Cette étude confirme que la distance interfoliaire augmente linéairement avec la taille de l'intercalant. Les valeurs mesurées sont regroupées dans le tableau 28 et sont confrontées aux valeurs théoriques attendues en faisant l'hypothèse que les intercalants sont liés aux plaquettes par les groupes amines, qu'ils se placent perpendiculairement aux feuillettes, face à face et qu'ils se trouvent en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire. Le calcul des valeurs théoriques (d_{th}) est présenté dans l'équation 42. L'hypothèse concernant cette configuration a été faite car le coefficient directeur de la droite de la figure 123 est de 2,1, ce qui montre que la distance interfoliaire mesurée correspond à environ deux fois la taille de l'intercalant.

$$d_{th} = d_{\alpha-ZrP} - 2 * D_{H^+} + 2 * D_{Intercalant}$$

Équation 42 : Calcul de la distance interfoliaire théorique

Avec :

- $d_{\alpha-ZrP} = 7,48 \text{ \AA}$: distance interfoliaire des α -ZrP non modifiés
- D_{H^+} : Taille de l'ion H_3O^+
- $D_{Intercalant}$: Taille de l'intercalant

Agent d'intercalation	Taille de la molécule (Å)	distance interfoliaire théorique (Å)	distance interfoliaire mesurée (Å)	Ecart entre théorique et mesuré (Å)
H ⁺	2,00	7,48	7,48	0
Ethylamine	3,20	9,88	14,92	5,04
Propylamine	3,89	11,26	17,20	5,94
Octadécylamine	14,61	32,7	50,80	18,1
Jeffamine M600	19,34	42,16	58,02	15,86
Jeffamine M1000	47,75	98,98	111,15	12,17
Jeffamine M2005	52,96	109,4	124,50	15,1

Tableau 28 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des distances interfoliaires des charges modifiées en regard de la taille de l'intercalant considéré.

Les valeurs théoriques des distances interfoliaires sont très proches de celles mesurées, ce qui confirme que les intercalants sont placés perpendiculairement aux feuillets et qu'ils forment une bicouche dans l'espace interfoliaire. Cependant, les valeurs mesurées sont supérieures à celles attendues. La différence entre valeur expérimentale et valeur théorique semble dans un premier temps augmenter avec la taille des intercalants puis elle paraît se stabiliser vers une valeur d'environ 15Å. Ce phénomène pourrait s'expliquer du fait de la présence des intercalants physisorbés dans l'espace interfoliaire qui contribueraient alors à une augmentation supplémentaire de la distance interfoliaire.

Ainsi, cette étude de la distance interfoliaire pour un taux d'échange égal à la CEC nous a permis de voir que cette dernière dépend de la taille de l'intercalant. Nous avons également constaté qu'il y avait deux contributions à l'augmentation de la distance interfoliaire : les intercalants en interaction forte et les intercalants physisorbés, ce qui vient conforter le mécanisme d'intercalation déjà proposé en figure 119.

En conclusion, cette étude réalisée à partir des molécules modèles en fonction du taux d'intercalation jusqu'à la CEC a montré que les intercalations se font par étapes et que plusieurs types d'interactions charge/intercalant entrent en jeu, les interactions fortes s'établissant préférentiellement aux premiers stades du mécanisme d'intercalation. Nous avons également montré que les intercalants fortement liés aux plaquettes se placent en bicouches et en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire dès un taux d'échange de 54% de la CEC et que les intercalants physisorbés contribuent à une augmentation supplémentaire de la distance interfoliaire. Ainsi à la CEC, la distance interfoliaire est légèrement supérieure (d'une valeur maximale d'une quinzaine d'angströms pour la famille d'intercalants étudiés) à celle qui correspond à 2 molécules d'intercalant placées en configuration trans trans et en regard l'une de l'autre.

III.3. Charges modifiées par des sels d'ammoniums

Nous avons vu dans la littérature [3] que des intercalants de types sels d'ammoniums tels que les ammoniums quaternaires pouvaient exfolier les α -ZrP en solution. De plus,

l'équipe de Wang *et al.* [22] a utilisé des sels d'ammoniums de type liquides ioniques pour modifier les α -ZrP. Cependant, dans cette étude ils ont modifié les nanocharges avec les liquides ioniques par l'intermédiaire de la butylamine et ont obtenu une structure intercalée.

Notre étude se focalisera donc dans un premier temps, sur l'étude des nanocharges modifiées par des ammoniums quaternaires afin de confirmer l'exfoliation des α -ZrP par ce type d'agents modifiants. Dans un deuxième temps, nous étudierons la modification des nanocharges par un liquide ionique sans intercalation préalable par la butylamine.

III.3.A. Charges modifiées par des ammoniums quaternaires

Les nanocharges ont été modifiées par des ammoniums quaternaires, car ces derniers sont susceptibles de conduire à l'exfoliation des charges dans le slurry comme le montre la littérature [3]. Cependant, les études portant sur ce type de couple charge/intercalant restent limitées. Les ammoniums quaternaires choisis pour cette étude sont l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA^+OH^- ou TMA) et l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA^+OH^- ou TBA). Leurs caractéristiques ont été présentées dans le tableau 3 du chapitre II. Les charges ont été modifiées par la voie batch, dans les conditions présentées dans le chapitre II, à 56% de la CEC et à la CEC. En effet, il sera intéressant de voir si, comme avec les amines précédemment étudiées, on tend vers l'état de dispersion/intercalation voire même exfoliation ici optimale des charges dans le slurry dès 56% de la CEC.

De la même manière que pour les charges modifiées par les amines, nous évaluons les interactions charge/intercalant et les quantités d'intercalant présentes dans l'espace interfoliaire par ATG. Les résultats obtenus pour les α -ZrP modifiés par le TMA^+OH^- sont présentés dans la figure 124 et dans la figure 125, alors que ceux des α -ZrP modifiés par le TBA^+OH^- se trouvent dans la figure 126 et dans la figure 127.

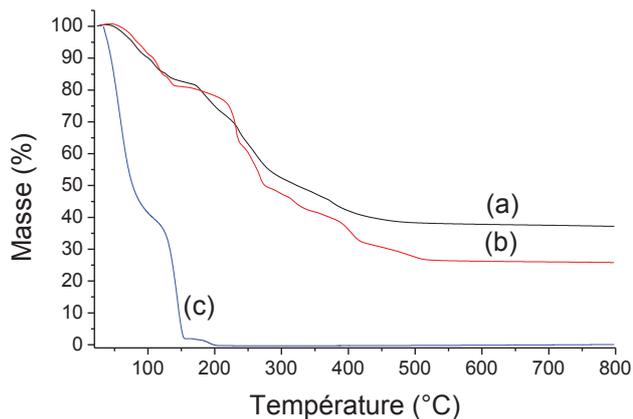


Figure 124 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TMA à : (a) 56% de la CEC; (b) la CEC et (c) TMA seul (mesures réalisées à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

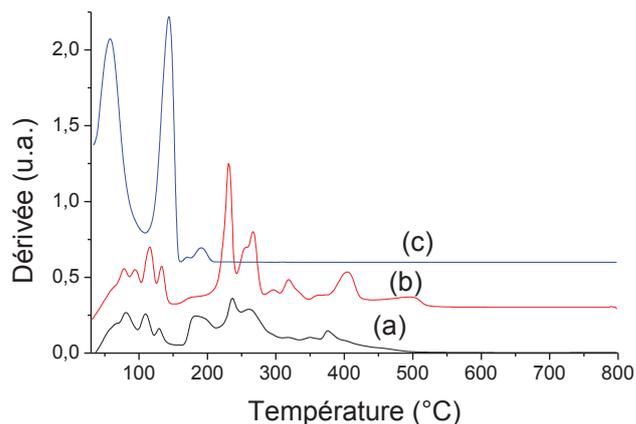


Figure 125 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TMA à : (a) 56% de la CEC; (b) la CEC et (c) TMA seul (mesures réalisées à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

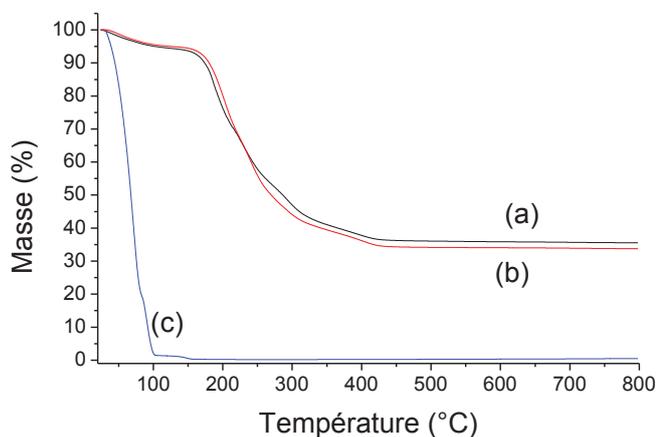


Figure 126 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TBA à : (a) 56% de la CEC; (b) la CEC et (c) TBA seul (mesures réalisées à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

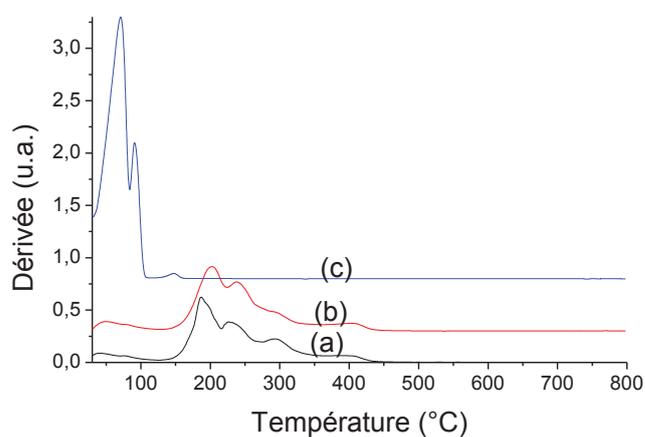


Figure 127 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TBA à : (a) 56% de la CEC; (b) la CEC et (c) TBA seul (mesures réalisées à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

Ces thermogrammes et dérivées associées montrent que les pertes de masses propres aux ammoniums quaternaires observées à 150 et 200°C pour le TMA et 100 et 150°C pour le TBA sont décalées vers des températures plus élevées dans le cas des charges modifiées par ces intercalants. De plus, on observe que ces dégradations s'effectuent sur une large gamme de températures, c'est-à-dire entre 150 et 400°C pour les charges modifiées par le TMA et entre 150 et 500°C pour les charges modifiées par le TBA. Ceci montre alors qu'il y a une interaction charge/ammonium quaternaire qui est assez forte, ce phénomène étant d'autant plus visible pour les charges modifiées par le TBA.

Dans le cas des charges modifiées par le TMA, on remarque que le thermogramme est complexe avec de multiples pertes de masse. Nous supposons dans ce cas que lors de la dégradation nous perdons des charges de la nacelle ATG ce qui conduit à sous estimer la quantité d'inorganique dans la nacelle et donc à surestimer le taux d'échange calculé. En effet, pour les courbes présentées en figure 124, on détermine un taux d'échange de 115% de la CEC pour 56% de taux d'échange visé par rapport à la CEC, et de 193% de la CEC pour un taux d'échange visé correspondant à la CEC. L'hypothèse émise concernant la perte de produit de la nacelle est renforcée par une étude de répétabilité. En effet, aucun thermogramme ne présente les mêmes résidus et allure de dérivées.

Pour les charges modifiées par le TBA, on observe des allures de courbes plus conventionnelles. Cependant, là encore, le taux d'intercalant mesuré à 56% de la CEC est nettement supérieur à celui attendu (80%) et très proche de celui trouvé à la CEC (90% de la CEC). Nous avons réalisé une étude de répétabilité à la CEC (Figure 128 et Figure 129) avec deux rampes de montée en température : $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. L'intérêt de ces expériences est de déterminer si, comme dans le cas des charges modifiées par le TMA, on perd une partie des charges durant la mesure. En effectuant une rampe de montée en température à une faible vitesse, on devrait à priori limiter ce phénomène. Les courbes de la figure 128 montrent logiquement que les dégradations s'effectuent pour des températures plus basses dans le cas de la rampe de température la plus lente et que nous parvenons à un même plateau à haute température. Ce dernier résultat conduit donc au même taux d'intercalation quelque soit la vitesse de montée en température. On peut ainsi exclure la perte des α -ZrP durant la dégradation.

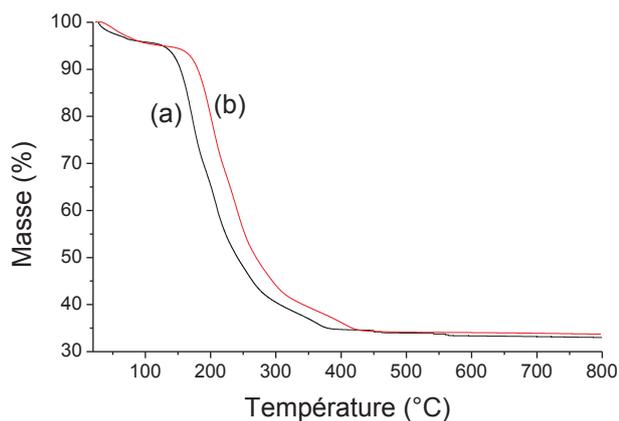


Figure 128 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TBA à la CEC à : (a) 1°C/min et (b) 10°C/min sous He

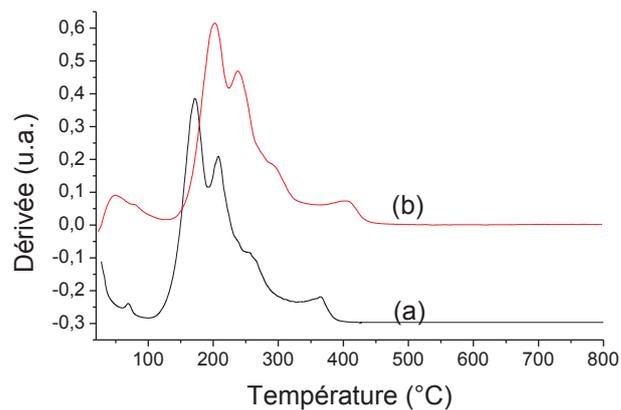


Figure 129 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TBA à la CEC à : (a) 1°C/min et (b) 10°C/min sous He

Les taux d'intercalants étant très proches pour les charges modifiées à 56% de la CEC et à la CEC, nous supposons que le TBA n'est pas le seul constituant présent sur la surface des charges. Comme le montre l'étude de Sun et al. [19], des molécules d'eau se placent entre les feuillets lors du séchage des charges exfoliées. De plus, après séchage nous n'avons pas obtenu de poudre mais un gel. L'hypothèse proposée ici est alors que les conditions de séchage appliquées ne permettent pas d'éliminer l'ensemble des molécules d'eau présente. Cette eau résiduelle empêche une détermination fiable de la quantité d'ammoniums quaternaires en interaction avec la charge par ATG. Cependant, nous sommes limités en termes de condition de séchage car si nous montons trop haut en température lors du séchage, nous pouvons dégrader les ammoniums quaternaires. Ceci montre les limites de la technique d'ATG et en particulier que cette technique n'est pas adaptée à l'étude des ces charges modifiées.

Les distances interfoliaires des α -ZrP modifiés par les ammoniums quaternaires ont été mesurées par SAXS étant donné que les analyses WAXS n'ont pas permis de mesurer la distance interfoliaire pour les charges modifiées à la CEC. En effet, les informations données par les analyses DRX ne sont fiables qu'au delà de $2\theta = 2^\circ$. Les résultats obtenus sont présentés ci-après (Figure 130 et Figure 131) :

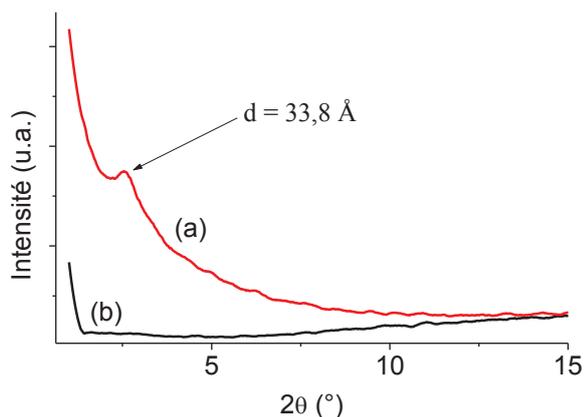


Figure 130 : Spectre de diffusion SAXS des α -ZrP modifiés par le TMA^+OH^- à (a) 56% de la CEC et (b) 100% de la CEC

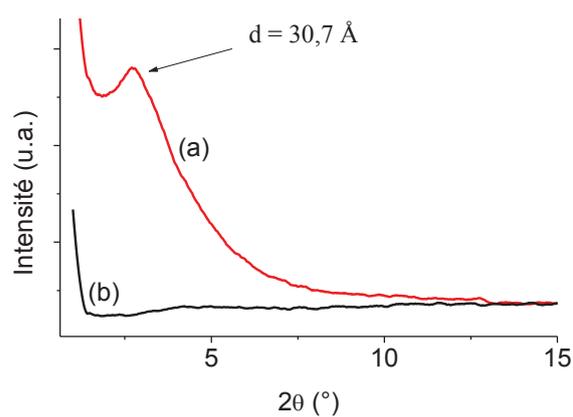


Figure 131 : Spectre de diffusion SAXS des α -ZrP modifiés par le TBA^+OH^- à (a) 56% de la CEC et (b) 100% de la CEC

Les spectres de diffusion SAXS montrent l'absence de pic pour les charges modifiées à la CEC par les ammoniums quaternaires, ce qui prouve que ces dernières sont exfoliées. En revanche, à 56% de la CEC on observe un pic de diffusion pour les deux intercalants ce qui montre qu'une partie des charges est intercalée. Du fait de la faible intensité du signal, on peut néanmoins penser qu'une grande partie des charges est exfoliée. Les distances interfoliaires mesurées pour les charges intercalées sont de 33,8 Å et 30,7 Å pour les charges modifiées par le TMA^+OH^- et TBA^+OH^- respectivement. Ces distances interfoliaires sont supérieures à celles attendues, dans le cas d'une organisation trans-trans (8.8 à 15.4 Å), ce qui renforce l'hypothèse de la présence d'eau dans les espaces interfoliaires.

Cette étude a montré qu'il est difficile de déterminer le taux d'intercalation des charges modifiées ammoniums quaternaires par ATG. Les distances interfoliaires mesurées sont supérieures à celles attendues dans le cas des charges modifiées à 56% de la CEC et les charges sont même exfoliées à la CEC. Ce résultat est en accord avec l'étude de Kim *et al.* dans laquelle ils ont montré que l' α -ZrP pouvait être exfolié par le TBA à 80% de la CEC en solution aqueuse. L'aspect visuel des solutions de charges modifiées, qui sont troubles dans le cas des charges modifiées à 56 % CEC voire translucides dans le cas des charges modifiées à la CEC (toutes les autres solutions de charges intercalées sont blanches opaques) couplé à la faible intensité du pic de diffusion, permet de conclure que les charges modifiées à 56% de la

CEC sont partiellement exfoliées et que les distances interfoliaires mesurées correspondent aux charges non exfoliées qui restent minoritaires. Cette étude montre alors que l'ammonium quaternaire (forme N^+) possède un pouvoir exfoliant plus important que sous le groupe NH_3^+ .

III.3.B. Charges modifiées par le liquide ionique

Les nanocharges ont été modifiées par le chlorure de 1-butyl-3-méthylidiazolium : nommé BMIMCL dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau 20 du chapitre II.

L'intérêt de cet intercalant réside d'une part dans la présence de l'ammonium quaternaire (forme N^+) qui pourrait faciliter l'exfoliation de la nanocharge et d'autre part dans la présence du cycle aromatique pouvant être potentiellement plus compatible avec la matrice que les groupes portés par les ammoniums quaternaires TBA et TMA.

Comme il a été montré dans l'étude précédente, la distance interfoliaire maximale a été obtenue dès 56% de la CEC dans le cas des alkylamines et nous avons montré que les charges modifiées par les ammoniums quaternaires à ce taux étaient majoritairement exfoliées. L'objectif ici est donc de modifier les nanocharges par batch à 56% de la CEC et à la CEC et de comparer leur comportement d'intercalation par rapport aux intercalants déjà étudiés.

La figure 132 ci après présente les pertes de masse obtenues pour le liquide ionique seul et les charges modifiées avec cet intercalant pour une rampe de température effectuée de 30 à 800°C à 10 K.min⁻¹. Nous avons également représenté les dérivées correspondantes en figure 133.

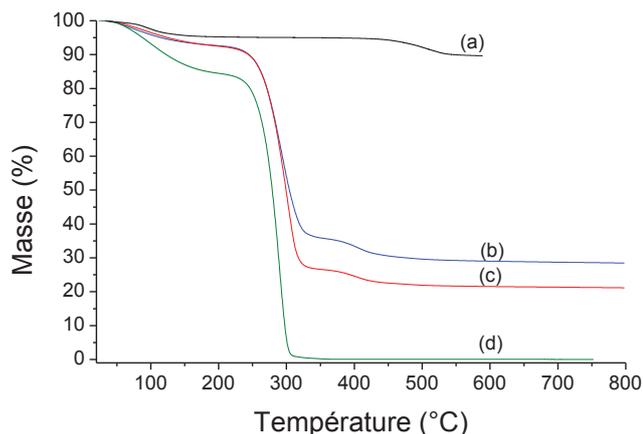


Figure 132 : Courbes de pertes de masse (a) des α -ZrP non modifiés et des α -ZrP modifiés par le liquide ionique à : (b) 56% de la CEC et (c) la CEC. (d) liquide ionique seul (mesures réalisées à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

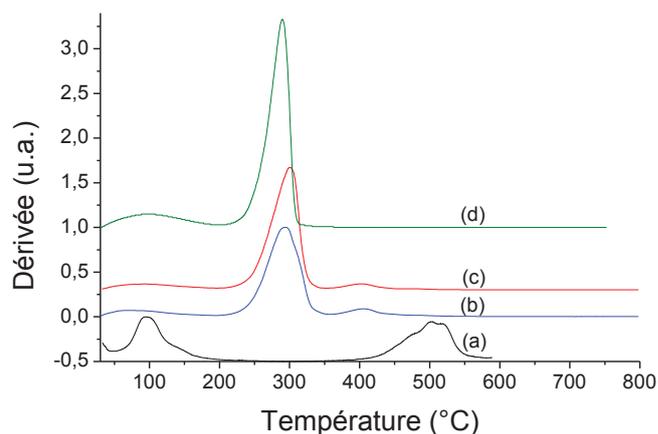


Figure 133 : Dérivées des courbes de pertes de masse (a) des α -ZrP non modifiés et des α -ZrP modifiés par le liquide ionique à : (b) 56% de la CEC et (c) la CEC. (d) liquide ionique seul (mesures réalisées à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

On constate la présence de trois températures de dégradation pour les charges modifiées par le BMIMCL, une vers 100°C , une autre aux environs de 300°C et une dernière aux environs de 400°C . La première température de dégradation est associée à la perte d'eau libre. La deuxième température de dégradation est très légèrement supérieure à celle mesurée pour le liquide ionique seul et le pic représentatif de la dérivée de la perte de masse comporte un léger épaulement vers les basses températures (cf. Figure 132 et Figure 133). On peut alors penser que cette population d'intercalant n'est pas ou peu en interaction avec l' α -ZrP. Enfin, la troisième température de dégradation se situant à 400°C et non à 500°C n'est pas attribuée à la déshydratation et à la condensation de l'hydrogéné-phosphate en pyrophosphate mais à une population d'intercalants en forte interaction avec l' α -ZrP.

Nous avons utilisé les courbes des pertes de masse de la figure 132 afin de quantifier d'une part le taux d'intercalation total des charges modifiées ainsi que le taux d'intercalant en forte interaction. Les résultats figurent dans le tableau 29 ci-après.

Intercalant	CEC visée	Taux d'intercalant total calculé à partir des mesures de perte de masse	Taux d'intercalant en forte interaction
BMIMCL	56,0	161,9	18,5
	100,0	241,8	18,6

Tableau 29 : Quantité d'intercalants totale et des intercalants présents dans les feuillets

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

On constate que les taux d'intercalant calculés sont largement supérieurs aux valeurs cibles et qu'ils dépassent la CEC. Comme nous l'avons vu dans la partie traitant des charges modifiées par le TBA et le TMA, l'analyse par ATG peut poser pour certains intercalants des problèmes de répétabilité. Les résultats présentés dans la figure 134 montrent qu'il n'en est rien pour les charges modifiées par ce liquide ionique. La difficulté de détermination du taux d'intercalation est principalement liée ici à la difficulté de séchage des charges modifiées. En effet, on obtient après séchage à 80°C sous vide un "gel" plutôt qu'une poudre, ce "gel" pouvant contenir de l'eau fortement liée dont il est difficile d'estimer la quantité exacte de par son évaporation à température élevée qui peut se superposer au phénomène de dégradation des intercalants en interaction avec la charge.

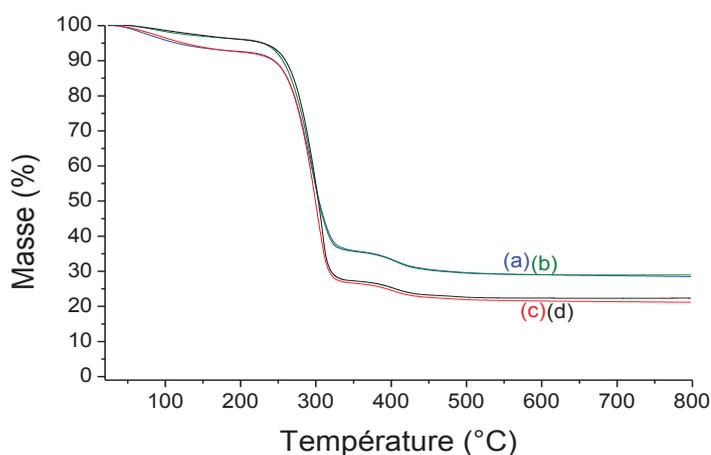


Figure 134 : Perte de masse des α -ZrP modifiés par le BMIMCL : (a) à 56% de la CEC essai 1; (b) à 56% de la CEC essai 2; (c) à la CEC essai 1 et (d) à la CEC essai 2 (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹ sous He)

Ces mesures de pertes de masse montrent qu'il est difficile de quantifier le taux d'intercalation total. Cependant, d'après les pertes de masses situées entre 350 et 500°C nous pouvons déterminer la quantité d'intercalant en forte interaction avec les α -ZrP. Nous remarquons alors qu'un taux d'intercalant de 18,5-18,6 % de la CEC est en interaction forte avec les α -ZrP et que la proportion d'intercalant en forte interaction est la même quelque soit la cible : 56 ou 100% de la CEC.

Le diffractogramme des charges modifiées est présenté en figure 135.

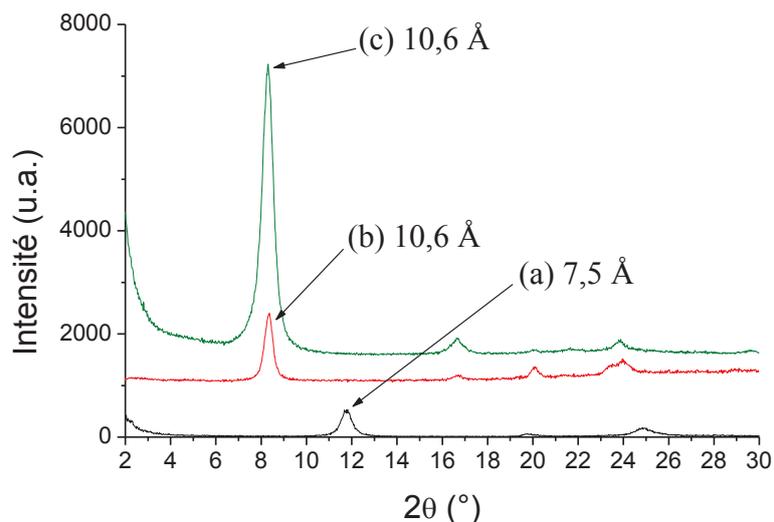


Figure 135 : Diffractogrammes des α -ZrP (a) non modifiés et des α -ZrP modifiés par le liquide ionique à (b) 56% de la CEC et (c) 100% de la CEC ($\text{Cu-K}\alpha = 1,54182 \text{ \AA}$)

On note ici que la distance interfoliaire mesurée pour les charges modifiées à 56% de la CEC est la même que celle des charges modifiées à la CEC : 10,6 Å. En considérant la longueur du liquide ionique (7,7 Å) on peut conclure que ces intercalants conduisent à une augmentation faible de la distance interfeuillet en regard des alkylamines ou des ammoniums quaternaires. Ainsi ces intercalants ne se placeraient pas de la même façon que les alkylamines dans l'espace interfoliaire. On pourrait proposer l'organisation moléculaire dans l'espace interfoliaire de la façon suivante (cf Figure 136) :

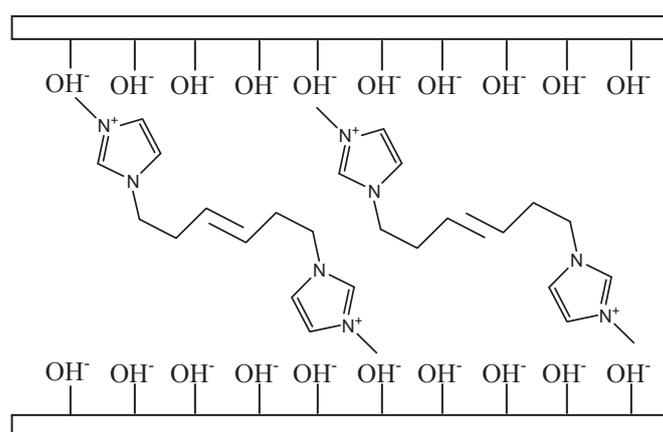


Figure 136 : Schématisation de l'organisation des BMIMCL en forte interaction dans l'espace interfoliaire

Cette étude sur le BMIMCL a également montré d'une part que les liquides ioniques peuvent être directement intercalés dans l'espace interfoliaire de l' α -ZrP et d'autre part que, dans l'étude de Wang *et al.* [22], la butylamine est le paramètre principalement responsable de l'augmentation de la distance interfoliaire des α -ZrP. En effet, ils ont mesuré des distances interfoliaires de 17,9 Å dans le cas des charges pré intercalées par la butylamine puis modifiées par le BMIMCL, ce qui correspond à une augmentation de 1,5 Å par rapport au α -ZrP intercalés par la butylamine seule. De plus, il est important de noter que le contre ion du liquide ionique, de notre étude et ceux de l'étude Wang *et al.* [22], est le Cl⁻. Or, d'après l'étude de Takei *et al.* [20], ce type de contre ion ne conduit pas à l'exfoliation dans le cas des α -ZrP modifiés par les ammoniums quaternaires.

III.4. Charges modifiées par les amines réactives

L'objectif de ces intercalants est d'obtenir une interaction ultérieure forte avec la matrice. Les amines sélectionnées sont : l'allylamine et un aminosilane (le γ -aminopropyltriméthoxysilane (APTMS)). Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 4 du chapitre II.

La réactivité attendue de ces agents d'intercalation vis-à-vis de la matrice devrait pouvoir être exploitée :

- pour l'allylamine : via la participation de la double liaison pendante en bout de chaîne de cet intercalant à la réticulation par le soufre
- pour l'APTMS : via des réactions d'hydrolyse/condensation avec une tierce molécule qui sera elle-même susceptible de réagir avec l'élastomère pendant la vulcanisation de la matrice. Ce principe sera présenté plus en détails dans le chapitre suivant.

Si ces intercalants sont réellement réactifs avec la matrice SBR, il sera intéressant de maximiser le nombre de fonctions réactives. C'est pourquoi les charges ont été modifiées à la CEC.

Nous avons étudié les interactions charges/intercalant par ATG d'une part et par RMN du solide du ^{31}P d'autre part.

Les courbes ATG des charges modifiées par les deux types d'intercalant sont présentées dans les figures ci après. (Figure 137 et Figure 138)

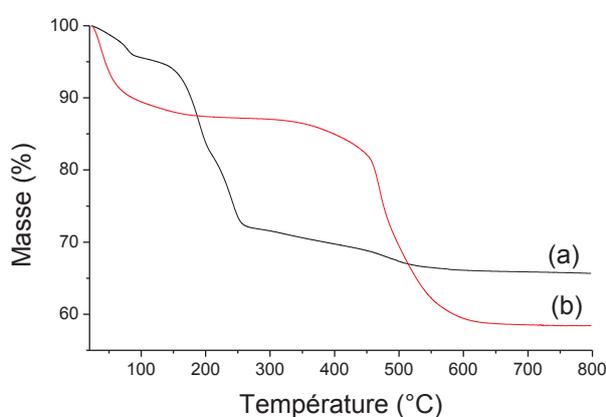


Figure 137 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés à la CEC par : (a) l'allylamine et (b) l'aminosilane

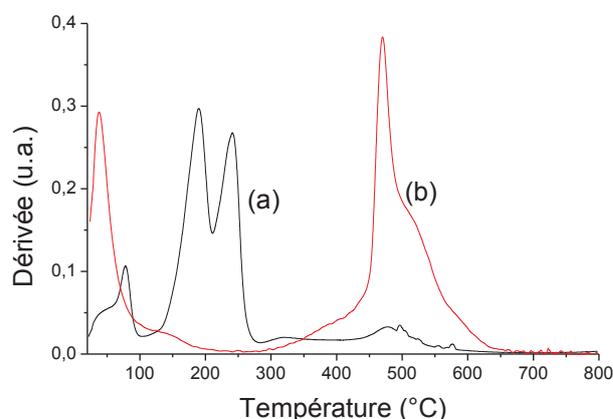


Figure 138 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés à la CEC par : (a) l'allylamine et (b) l'aminosilane

Dans le cas des charges modifiées par l'allylamine on observe un comportement similaire à celui obtenu avec les amines modèles. D'une part, le taux d'intercalant mesuré est de 87% de la CEC, donc proche de la CEC et d'autre part, on observe deux températures de dégradation (190°C et 250°C) représentatives de deux types d'interaction. De plus, les charges présentent une grande stabilité thermique. Concernant les α -ZrP modifiés par l'APTMS, on suppose également une interaction de l'amine de l'APTMS avec le feuillet, comme expliqué dans la partie bibliographique ([23-25]). Dans ce cas, on constate que la courbe de perte de masse est sensiblement différente de celles obtenues avec les amines modèles par deux points : on observe en effet une première perte de masse importante en dessous de 100°C et une seconde vers 450-500°C. Ces pertes de masse sont représentatives de la perte d'eau et de la dégradation de l'APTMS respectivement. Le calcul du taux

d'intercalation est plus complexe pour les charges modifiées silane, du fait des groupements silanol présents dans l'APTMS, pour lesquels nous avons fait l'hypothèse qu'ils ne se dégradent pas dans la gamme de température considérée. Pour valider cette hypothèse, nous avons tout d'abord déterminé la proportion massique de Si-O_3 dans l'APTMS à partir de sa structure chimique. Cette proportion est de 42,4 %. Nous avons ensuite réalisé une ATG de l'APTMS seul (cf. Figure 139). En tenant compte de la perte d'eau, cette mesure a montré un résidu de 41,4% qui correspond à 1% près au taux estimé précédemment. Cette démonstration permet alors de valider l'hypothèse que les groupements Si-O_3 ne se dégradent pas dans la gamme de température considérée.

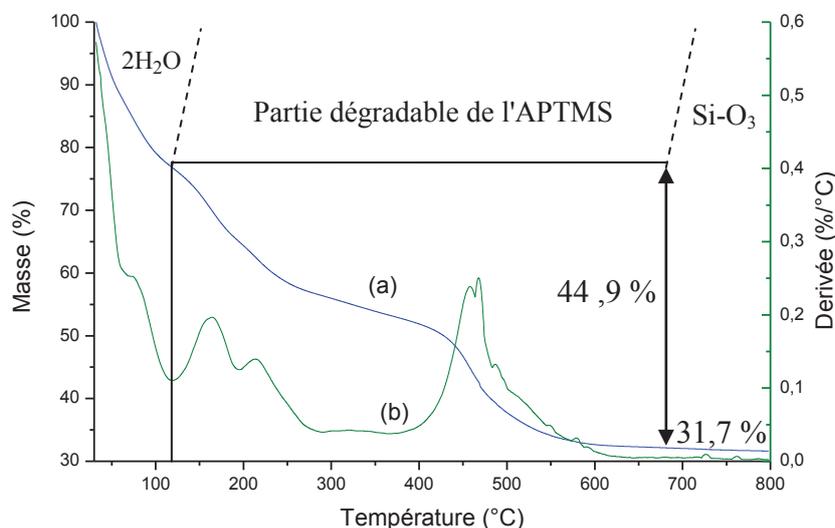


Figure 139 : Perte de masse de l'APTMS (a) et dérivée associée (b)

Selon cette hypothèse, le résidu observé à haute température pour les charges modifiées représente donc l' α -ZrP et les groupements Si-O_3 . La détermination du taux d'intercalation s'effectue à partir de la masse sèche des charges modifiées en tenant compte des résidus relatifs au silane et à la charge modifiée respectivement, ces différentes grandeurs étant obtenues à partir des courbes ATG présentées dans la figure 140.

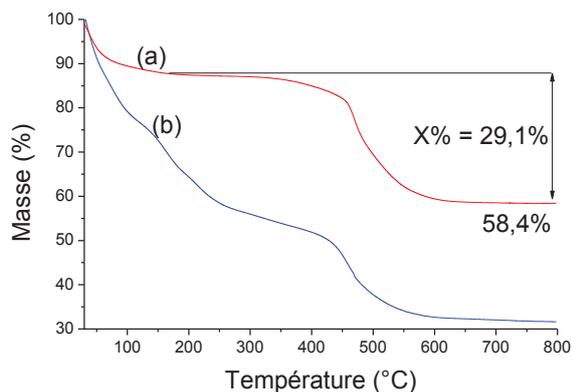


Figure 140 : Pertes de masse (a) des α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et (b) de l'APTMS seul (mesures réalisées à 10 K.min^{-1} sous He)

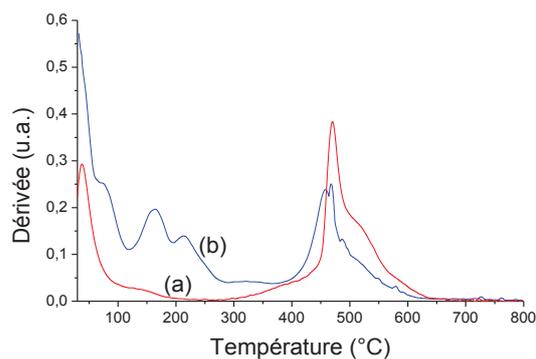


Figure 141: Dérivées des pertes masse (a) des α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et (b) de l'APTMS seul (mesures réalisées à 10 K.min^{-1} sous He)

Concernant le calcul du taux d'intercalation, trois hypothèses sont alors possibles. En effet, l'APTMS peut s'être simplement intercalé dans l'espace interfoliaire, soit s'être hydrolysé et intercalé dans l'espace interfoliaire ou bien s'être hydrolysé condensé et intercalé. Ces trois hypothèses auront un impact sur les masses molaires à considérer pour la partie dégradée de l'intercalant et le résidu de l'APTMS. Les réactions d'hydrolyse et de condensation de l'APTMS sont présentées ci-après, en considérant à chaque fois les cas extrêmes, c'est-à-dire, hydrolyse totale et condensation entre tous les silanes faisant intervenir l'ensemble des groupes OH formés. Il semble important de préciser ici que notamment en ce qui concerne la réaction de condensation, le mécanisme est probablement plus complexe que celui exposé puisqu'il fait souvent intervenir plusieurs silanes ou laisse souvent, de par une condensation incomplète, des groupes silanol résiduels. Ainsi nos calculs seront représentatifs des cas extrêmes (silanes totalement hydrolysés ou condensation totale entre silanes):

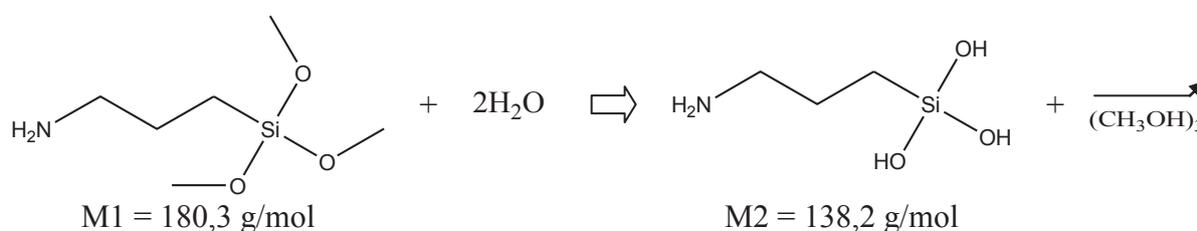


Figure 142 : Réaction d'hydrolyse de l'APTMS

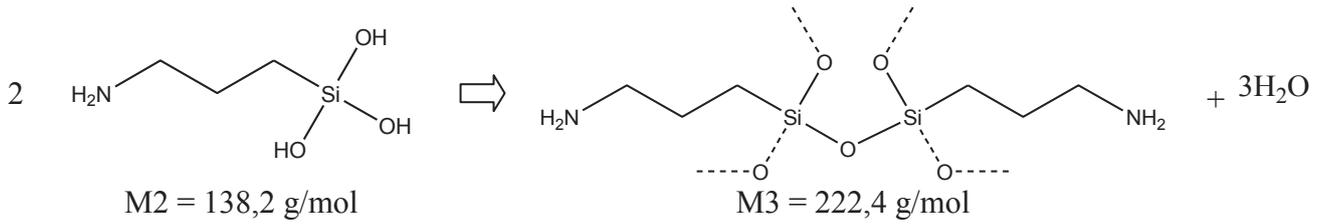


Figure 143 : Réaction de condensation de l'APTMS

Nous rappelons que la CEC est de $7,98 \cdot 10^{-3} \text{ meq/g}_{\text{de } \alpha\text{-ZrP}}$. La molécule est décomposée en une partie dégradabile (A_{Deg}) constituée des chaînes alkyle de l'APTMS et en une partie résiduelle (A_{Res}) constituée des siloxanes de l'APTMS. Le pourcentage d'échange (%CEC) est donné par la relation suivante (cf. Équation 43) :

$$\%CEC = \frac{n_{APTMS}}{m_{ZrP}} * \frac{100}{7,98 \cdot 10^{-3}}$$

Équation 43

Avec

n_{APTMS} = nombre de mole d'APTMS

m_{ZrP} = masse de ZrP

Il nous reste à déterminer n_{APTMS} et m_{ZrP} via la courbe de perte de masse.

On sait que :

$$n_{APTMS} = n_{ADeg} = n_{ARes}$$

Équation 44

D'après la courbe de perte de masse de la figure 140 (a):

$$n_{ADeg} = \frac{m_{ADeg}}{M_{ADeg}} = \frac{X\% * m_{tot}}{M_{ADeg}} = n_{APTMS}$$

Équation 45

Où :

m_{ADeg} = masse de la partie dégradable de l'APTMS

$X\%$ = pourcentage de perte de masse correspondant à la dégradation de l'APTMS

m_{tot} = masse totale de l'échantillon (eau + APTMS + α -ZrP)

M_{ADeg} = Masse molaire de la partie dégradable de l'APTMS

Maintenant pour déterminer m_{ZrP} nous devons considérer le résidu de l'APTMS d'où :

$$m_{ZrP} = m_{Res} - m_{ARes} = Y\% * m_{tot} - n_{ARes} * M_{ARes} = m_{tot} * \left(Y\% - X\% * \frac{M_{ARes}}{M_{ADeg}} \right)$$

Équation 46

Avec :

m_{Res} : masse totale de résidu

$Y\%$: Pourcentage total de résidu (cf. figure 140 (a))

n_{Res} : Nombre de mole du résidu de l'APTMS

M_{Res} : Masse molaire du résidu de l'APTMS

Le taux d'intercalation est donc :

$$\%CEC_{ZrP} = \frac{X\%}{(M_{Deg} * Y\% - X\% * M_{Res})} * \frac{100}{7,98.10^{-3}}$$

Équation 47

Ainsi, en fonction des trois hypothèses précédentes concernant l'hydrolyse et la condensation de l'APTMS, les masses molaires M_{ADeg} et M_{Res} vont varier. Les résultats des calculs numériques des taux d'intercalation se trouvent dans le tableau 30.

	M_{Deg} (g.mol ⁻¹)	M_{Res} (g.mol ⁻¹)	%CEC
Sans hydrolyse ni condensation	104,2	76,1	94,2
Avec hydrolyse	62,1	76,1	257,7
Avec hydrolyse et condensation	59,1	52,1	188,5

Tableau 30 : Taux d'intercalation de l'APTMS pour les différentes hypothèses

Ces valeurs numériques montrent que seule l'hypothèse selon laquelle il n'y a ni hydrolyse ni condensation de l'APTMS n'est possible. En effet, les taux d'intercalants calculés pour les deux autres hypothèses sont beaucoup trop importants par rapport aux valeurs attendues. De plus, les solutions d'intercalant ont été réalisées à un pH compris entre 7 et 8 afin de protoner l'amine. Une telle valeur de pH est peu propice aux phénomènes d'hydrolyse [26] et renforce l'hypothèse que nous validons. L'APTMS est donc en interaction avec l' α -ZrP à 94,2% de la CEC et aucune réaction d'hydrolyse et condensation n'a lieu. Nous constatons de plus que le taux d'intercalant est proche de celui visé et qu'il est même légèrement plus important que celui obtenu pour les autres intercalants. Ceci laisse penser qu'il y a une bonne affinité entre l'APTMS et l' α -ZrP.

L'étude des dérivées de perte de masse présentées dans la figure 140 (b) permet de confirmer la présence d'interactions fortes entre APTMS et la charge α -ZrP par l'absence des pics propres à la dégradation l'AMP TES dans la gamme 120-300 °C pour la charge modifiée. Cependant, il est difficile de statuer sur la coexistence de différents types d'interaction APTMS/ α -ZrP par analyse ATG du fait notamment de la complexité des phénomènes associés à la dégradation même de l'aminosilane avec formation de résidus à haute température.

Les spectres obtenus en RMN du solide du ³¹P pour les charges modifiées à la CEC par l'allylamine et l'APTMS sont présentés dans la figure 144 ci-après.

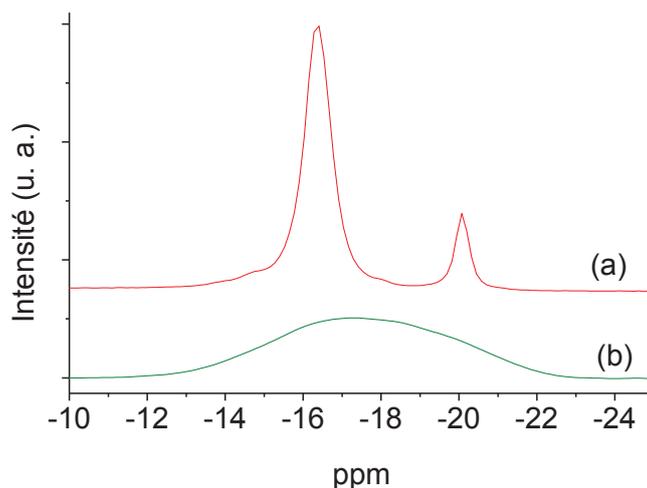


Figure 144 : Spectre RMN des charges modifiées à la CEC par (a) l'allylamine et (b) l'APTMS

Sur cette figure, nous constatons tout d'abord que le spectre propre aux charges modifiées par l'allylamine est en tout point identique à celui des charges modifiées par la propylamine. On observe alors un pic de résonance propre aux charges modifiées vers -16 ppm et celui des charges non modifiées à -20 ppm. Après déconvolution on trouve une proportion de sites OH⁻ en interaction de 86%, ce qui est en parfait accord avec les mesures ATG.

Concernant les charges modifiées par l'APTMS on constate que là encore les résultats sont plus complexes. Nous n'observons ici qu'un seul pic de résonance très large situé dans la gamme -13-23 ppm. Le fait que le pic soit large montre qu'il y a bien des déplacements chimiques des sites OH⁻ de l' α -ZrP et donc cette technique confirme qu'il y a bien interaction entre l'APTMS et la charge. Cependant, ce pic pouvant être la résultante d'une multitude de pics, il est difficile de pousser plus loin nos investigations par cette technique.

L'évolution de l'espace interfoliaire des charges modifiées par l'allylamine et l'APTMS a été étudiée par DRX. Les diffractogrammes sont présentés dans la figure 145.

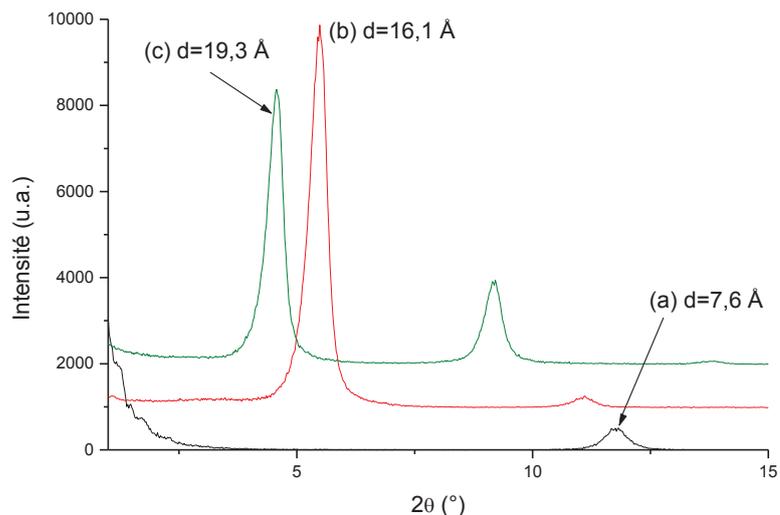


Figure 145 : Diffractogramme des α -ZrP (a) non modifiés et modifiés à la CEC par : (b) l'allylamine et (c) l'APTMS

On constate que les distances interfoliaires des charges augmentent de 7,5 Å à 16,1 Å et 19,3 Å pour l'allylamine et l'aminosilane respectivement. Nous avons alors reporté ces distances interfoliaires sur le graphique illustrant l'évolution de la distance interfoliaire des charges modifiées par les alkylamines et les Jeffamines en fonction de la taille de l'intercalant (cf. Figure 146).

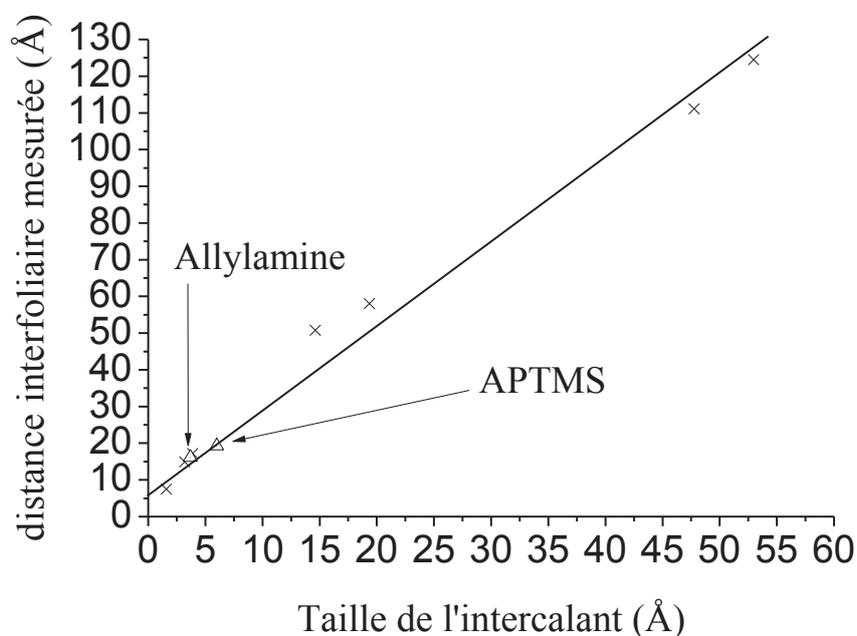


Figure 146 : Evolution de la distance interfoliaire en fonction de la taille de l'intercalant

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Cette figure montre que les points représentatifs des charges modifiées par l'allylamine et l'AMPTES se situent parfaitement sur la droite définie précédemment pour la famille des alkylamines et des Jeffamines, ce qui tendrait à montrer que ces deux amines se placent elles aussi à la CEC en grande partie en bicouches dans l'espace interfoliaire et en conformation trans-trans et qu'il existe aussi probablement une certaines quantités d'amines physisorbées.

Cette étude sur les nanocharges modifiées par les intercalants potentiellement réactifs avec la matrice nous a montré que :

- les charges modifiées par l'allylamine à la CEC, se comportent comme les charges modifiées par les amines modèles avec un taux d'intercalation de 87% de la CEC et deux types d'interactions charges/intercalant sont observées : des interactions fortes de type ionique et des interactions plus faibles liées à un phénomène de physisorption. L'augmentation de la distance interfoliaire est conforme à une configuration trans-trans des espèces intercalées. La distance interfoliaire mesurée dans ce cas est alors de 16,1 Å.
- pour les charges modifiées par l'APTMS, il n'y a pas de réaction d'hydrolyse et de condensation entre silanes et le taux d'intercalant est de 94,2 % de la CEC. Il est plus difficile dans ce cas de distinguer les différents types d'interactions mis en jeu au cours de l'intercalation que ce soit par ATG ou par RMN du solide ^{31}P . Enfin l'évolution de la distance interfoliaire de la charge de 7,5 à 19,3 Å correspond là encore au type de conformation proposé pour l'ensemble des intercalants de type alkylamines à savoir une configuration trans-trans et à priori comme pour les amines modèles, des intercalants aminosilanes sont physisorbés.

III.5. Charges modifiées par des mélanges d'intercalants

Comme nous l'avons constaté dans les études précédentes, certains intercalants apportent des propriétés intéressantes aux charges comme des grandes distances interfoliaires ou même l'exfoliation. Nous avons également vu que la CEC de l' α -ZrP est élevée et de ce fait que les quantités massiques d'intercalant peuvent être considérables par rapport à la charge si l'on veut modifier l'ensemble des groupes P-OH. Pour les futurs nanocomposites, cette quantité importante d'intercalant pourrait être néfaste vis-à-vis de la mise en œuvre et des propriétés, si les interactions charges modifiées/SBR ne sont suffisantes. Nous avons alors établi deux stratégies mettant en jeu des mélanges d'intercalants.

Dans un premier temps, nous avons modifié les α -ZrP avec un mélange d'alkylamines : octadécylamine à 56% de la CEC et éthylamine à 44% de la CEC. Nous cherchons ici à utiliser des charges permettant d'accéder à une distance interfolaire élevée tout en masquant le maximum de fonction OH pour une quantité d'intercalant minimale.

Dans un second temps nous avons modifié les α -ZrP avec des mélanges ammoniums quaternaires/allylamine afin d'exploiter la capacité d'exfoliation apportée par les ammoniums quaternaires et l'aspect potentiellement réactif de l'allylamine. Les ratios ammoniums quaternaires/allylamine par rapport à la CEC ont alors été les suivants : 56/44 et/ou 33/67.

III.5.A. Etude des α -ZrP modifiés par un mélange octadécylamine/éthylamine

L'étude sur les amines modèles a montré qu'un échange à 56% de la CEC est suffisant pour atteindre la distance interfolaire maximale. Les charges ont été modifiées par l'octadécylamine à 56% de la CEC puis par l'éthylamine pour les 44% de la CEC restants. La solution a été réalisée par batch en deux étapes. Tout d'abord, la quantité désirée d'octadécylamine a été ajoutée dans le slurry sous agitation magnétique suffisamment longtemps pour que le pH soit stable. On cherche ici à s'assurer que la distance interfolaire maximale est bien obtenue. Le pH de la solution a ensuite été abaissé par ajout de soude afin d'être inférieur au pKa de l'éthylamine ($\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}}^{\text{éthylamine}}-1$; avec $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{éthylamine}} \approx 10,7$ le pKa de l'éthylamine). L'intérêt de cette diminution de pH est de permettre la protonation de la

fonction NH_2 de l'éthylamine. L'éthylamine est ensuite versée dans la solution d' α -ZrP modifiés à 56% de la CEC par l'octadécylamine et l'échange est considéré comme effectif lorsque le pH est stable.

Comme précédemment, nous cherchons par les analyses menées, à déterminer le taux d'intercalant et à étudier les interactions charges/intercalants. La courbe de perte de masse obtenue pour les charges modifiées par le mélange d'amines pour une rampe de température de 30 à 800°C à 10 K.min⁻¹ ainsi que la courbe de la dérivée de la perte de masse sont présentées dans la figure 147 et la figure 148 ci-après. On a également reporté sur ces figures les données relatives aux charges modifiées par l'octadécylamine à 56% de la CEC et aux charges modifiées par l'éthylamine à 56% de la CEC.

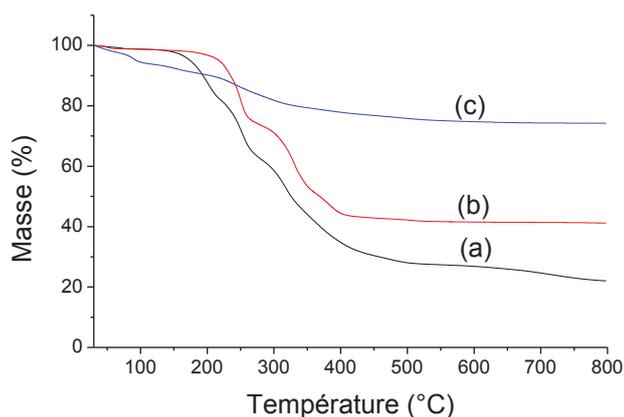


Figure 147 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) le mélange d'amines; (b) l'octadécylamine à 56% de la CEC et (c) l'éthylamine à 56% de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹)

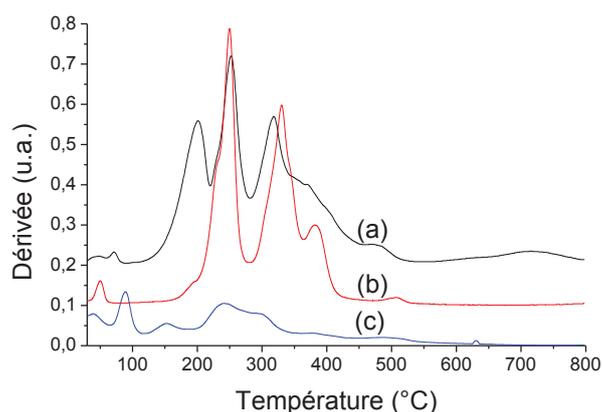


Figure 148 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) le mélange d'amines; (b) l'octadécylamine à 56% de la CEC et (c) l'éthylamine à 56% de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹)

Les dégradations thermiques des α -ZrP modifiées par l'éthylamine et l'octadécylamine ayant un domaine de recouvrement, il est impossible de quantifier la quantité respective de chaque intercalant. Comme attendu, on obtient une perte de masse plus importante dans le cas des α -ZrP modifiés par le mélange d'amines que dans celui des nanocharges modifiées

uniquement par l'octadécylamine à 56% de la CEC, ce qui montre la contribution des deux intercalants. Cette perte de masse est par ailleurs supérieure (de 10%) à la perte de masse attendue en considérant le mélange d'amines. La dégradation observée vers 200°C a déjà été identifiée pour l' α -ZrP modifié par l'octadécylamine à la CEC et a été attribuée à une impureté car cette température est inférieure à la température de dégradation de l'octadécylamine seule et un peu élevée pour être associée à de l'eau physisorbée.

Les analyses par DRX ont été utilisées afin de déterminer la distance interfoliaire des charges modifiées par le mélange d'amines. Les diffractogrammes présentés en figure 149 confrontent les résultats relatifs aux charges modifiées par le mélange d'amines à ceux des charges modifiées par l'octadécylamine à 56% de la CEC.

Ces résultats montrent que la distance interfoliaire des α -ZrP modifiés par le mélange d'amines est de 50,13 Å et qu'elle est égale à celle des charges modifiées par l'octadécylamine à 56% de la CEC. La quantité d'octadécylamine intercalée dans les charges modifiées par le mélange d'amines est donc suffisante pour obtenir la distance interfoliaire maximale.

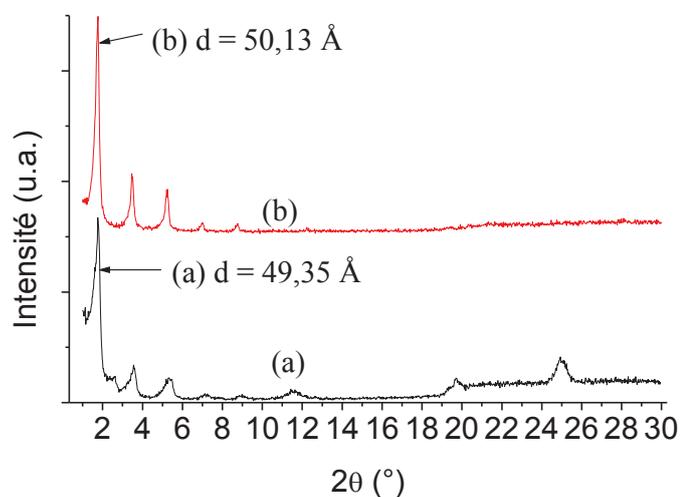


Figure 149 : Analyse DRX des α -ZrP modifiés par (a) l'octadécylamine à 56% de la CEC et (b) le mélange d'amines

Nous avons montré d'après les analyses thermogravimétriques que les deux intercalants étaient présents et, d'après les analyses de diffraction des rayons X, qu'ils se

plaçaient dans l'espace interfoliaire afin d'atteindre la distance interfoliaire maximale possible avec l'octadécylamine. Cette étude met en évidence l'intérêt de ce protocole d'échange des charges par des mélanges et montre que les intercalants peuvent être associés judicieusement de façon à conduire à une distance d'intercalation des charges importante, tout en minimisant pour un taux d'échange maximal la fraction massique totale d'intercalant utilisé.

III.5.B. Etude des α -ZrP modifiés par un mélange ammonium quaternaire/allylamine

Nous nous sommes concentrés dans un second temps sur des mélanges constitués d'intercalants aux propriétés exfoliantes comme les ammoniums quaternaires et d'intercalants potentiellement réactifs avec la matrice SBR. Les mélanges étudiés dans cette partie sont réalisés à base soit d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA) et d'allylamine, soit d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) et d'allylamine. Les compositions étudiées sont les suivantes : TMA/allylamine en proportion 56/44 % de la CEC; TBA/allylamine dans les proportions 56/44 et 33/67 % de la CEC. Comme nous l'avons vu dans la partie concernant les charges modifiées par les ammoniums quaternaires, un taux de 56% de la CEC permet une exfoliation partielle mais prépondérante des charges par rapport aux charges intercalées. On s'attend à ce que la proportion de charges exfoliées diminue légèrement lorsque les charges sont modifiées à 33% de la CEC par le TBA. L'intérêt des charges modifiées par le mélange TBA/allylamine à 33/67 % de la CEC est donc d'avoir une population de charges, certes moins exfoliées, mais dont la quantité d'amine réactive est importante. L'objectif ici est alors de réduire l'énergie de cohésion des charges tout en maximisant le nombre de fonctions potentiellement réactives afin de promouvoir ultérieurement les interactions charges/SBR.

Les charges modifiées ont été préparées en deux étapes comme précédemment. On procède dans un premier temps à la modification des charges par les ammoniums quaternaires. Dans un second temps, quand la solution est stable, on ajoute la quantité désirée d'allylamine.

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

Dans l'étude sur les charges modifiées par les ammoniums quaternaires, nous avons constaté que la technique d'analyse thermogravimétrique était peu adaptée quant à la caractérisation de ces charges modifiées. On cherche alors à étudier l'effet de l'allylamine sur les pertes de masse des charges modifiées par les mélanges ammoniums quaternaires/allylamine. Les thermogrammes et dérivées associées des charges modifiées par les mélanges à base de TMA sont présentés dans la figure 150 et dans la figure 151, ceux à base de TBA sont illustrés dans la figure 152 et dans la figure 153.

Concernant les pertes de masse des α -ZrP modifiés par le TMA, l'allylamine et le mélange TMA/allylamine, on constate tout d'abord que les charges modifiées par le mélange d'intercalants semblent se dégrader pour des températures légèrement plus élevées en comparaison des charges modifiées par un seul intercalant. Cette tendance est également confirmée par l'étude des dérivées. De plus l'étude des dérivées semble montrer que la mesure effectuée sur les charges modifiées par le mélange d'intercalants est moins perturbée que celle réalisée pour les charges modifiées uniquement par le TMA. Là encore le mécanisme de dégradation est complexe et il nous est impossible de discerner la dégradation propre à l'allylamine d'une part et au TMA d'autre part. Cependant, on peut évaluer la quantité globale d'intercalant en comparant les ratios : "masse des intercalants"/"masse d' α -ZrP" (M_i/M_z) théoriques et mesurés. On trouve alors que la quantité d'intercalant est quasiment 2,5 fois plus importante que celle prévue. La technique ATG s'avère encore non appropriée pour étudier les taux d'intercalants et les types d'interaction des charges modifiées par les mélanges TMA/allylamine.

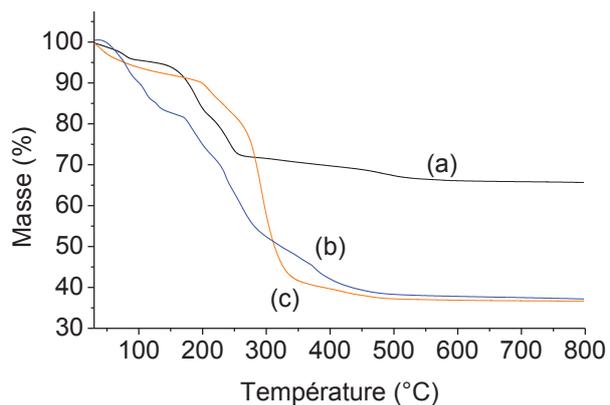


Figure 150 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) l'allylamine à la CEC (b) le TMA à 56% de la CEC et (c) le mélange TMA/Allylamine 56/44 % de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹ sous He)

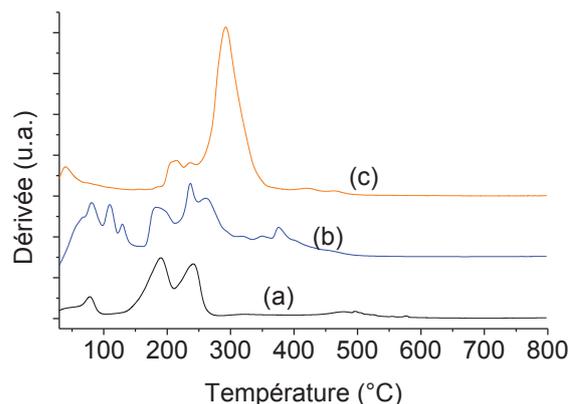


Figure 151 : Dérivées des pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) l'allylamine à la CEC (b) le TMA à 56% de la CEC et (c) le mélange TMA/Allylamine 56/44 % de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹ sous He)

Les analyses thermogravimétriques des charges modifiées par l'allylamine, le TBA et les mélanges TBA/allylamine présentées en figure 152 et en figure 153 montrent d'une part que la masse des échantillons diminue légèrement dans la gamme 30-150°C. Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'eau résiduelle et ne nous renseigne donc pas sur les propriétés d'intercalation des charges par les mélanges TBA/allylamine. Dans la gamme 150-350 °C, on n'observe qu'une seule perte de masse pour les charges modifiées par les mélanges TBA/allylamine 56/44 et 33/67 % de la CEC, centrée à 216 °C, contrairement à ce qu'on avait constaté pour les charges modifiées uniquement par le TBA. Il semblerait que là encore l'allylamine limite les perturbations de mesure. Cependant, nous ne pouvons pas conclure quant aux natures d'interaction. De plus, en réalisant la comparaison de la proportion de perte d'intercalant mesurée avec celle attendue, on constate que la perte mesurée pour les deux mélanges est 2,4 à 2,8 fois trop importante. Nous sommes donc confrontés une fois de plus à la limite de la technique ATG pour l'étude des charges modifiées par le TBA.

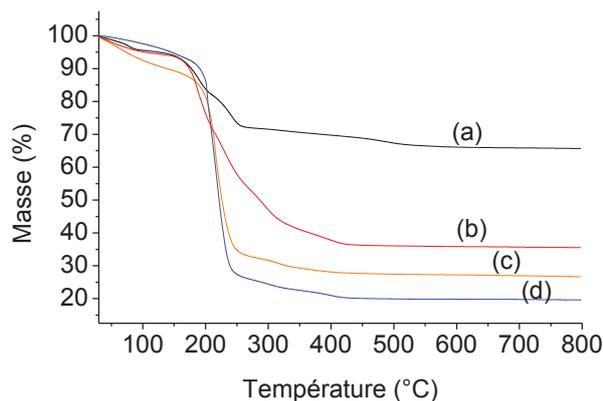


Figure 152 : Pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) l'allylamine à la CEC; (b) le TBA à 56 % de la CEC; (c) le mélange TBA/Allylamine 33/67 % de la CEC et (d) le mélange TBA/Allylamine 56/44 % de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹ sous He)

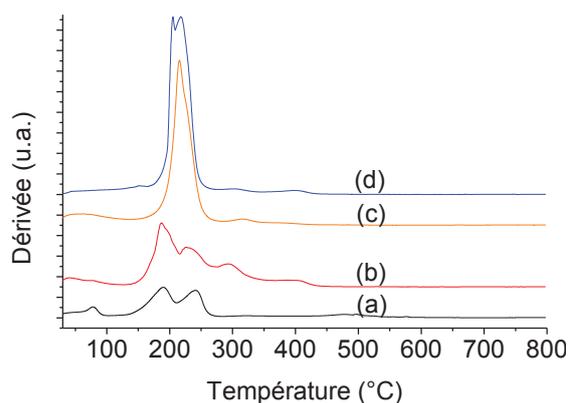


Figure 153 : Dérivées des courbes des pertes de masse des α -ZrP modifiés par : (a) l'allylamine à la CEC; (b) le TBA à 56 % de la CEC; (c) le mélange TBA/Allylamine 33/67 % de la CEC et (d) le mélange TBA/Allylamine 56/44 % de la CEC (mesures réalisées à 10 K.min⁻¹ sous He)

Ces analyses thermogravimétriques des charges modifiées par les mélanges ammonium quaternaire/allylamine ont montré là encore la complexité des mécanismes de dégradation des charges modifiées par les ammoniums quaternaires. Il n'est alors pas possible de déterminer par cette méthode les taux d'échange respectifs d'ammonium quaternaire et d'allylamine pour les charges modifiées par de tels mélanges. Il est également difficile de conclure quant à la force d'interaction entre ces mélanges d'intercalants et le α -ZrP.

L'étude qui suit concerne l'évolution de la distance interfoliaire des charges modifiées par les mélanges ammonium quaternaire/allylamine. Les spectres de diffraction des rayons X des charges modifiées à base de TMA sont illustrés dans la figure 154 et ceux des charges modifiées par le TBA se trouvent en figure 155. Les résultats des charges modifiées par les mélanges d'ammonium quaternaire et d'allylamine sont confrontés à ceux des charges modifiées par l'un des constituants du mélange.

Sur le diffractogramme (b) de la figure 154 correspondant aux charges modifiées par le mélange TMA/allylamine 56/44 % CEC, nous observons un halo de diffraction qui s'étend des valeurs de 2θ de 2 à 7°, ce qui correspond à une large gamme de distance interfoliaire (de 13 à 44 Å). Nous notons également la présence d'un pic peu intense représentatif d'une

structure intercalée par l'allylamine, correspondant à une distance interfoliaire de 16 Å. Ces résultats tendraient à montrer que la répartition des intercalants dans les espaces interfoliaires des charges n'est pas homogène.

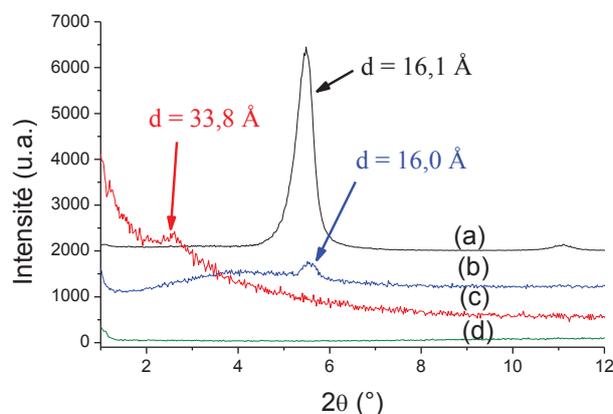


Figure 154 Diffractogrammes des α -ZrP modifiés par (a) l'allylamine à la CEC, (b) le mélange TMA/allylamine 56/44 % de la CEC, (c) le TMA à 56% de la CEC et (d) le TMA à la CEC (Cu-K α = 1,542 Å)

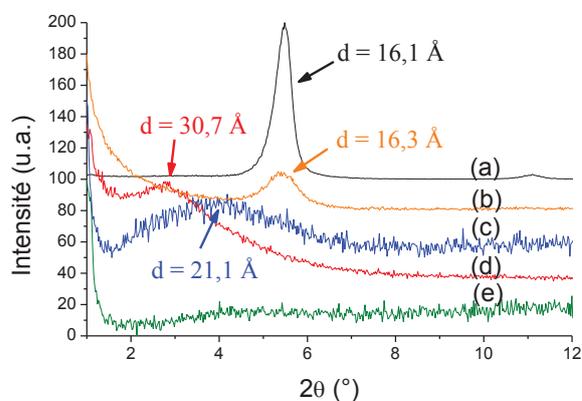


Figure 155 : Diffractogrammes des α -ZrP modifiés par (a) l'allylamine à la CEC, (b) le mélange TBA/allylamine 33/67 % de la CEC, (c) le mélange TBA/allylamine 56/44 % de la CEC, (d) le TBA à 56% de la CEC et (e) le TBA à la CEC (Cu-K α = 1,542 Å)

Les diffractogrammes de la figure 155 représentatifs des charges modifiées par le TBA montrent des résultats assez proches de ceux obtenus pour les charges modifiées par le TMA, avec cependant quelques différences. En effet, d'après le diffractogramme des charges modifiées par le mélange TBA/allylamine 56/44 % CEC (courbe (c)) on observe une large gamme de distance interfoliaire dont la moyenne se situe vers 21 Å. Pour ces charges, on n'observe donc pas de pic représentatif de la distance interfoliaire des charges intercalées uniquement par l'allylamine contrairement aux charges modifiées par le mélange TMA/allylamine 56/44 % CEC. Il semblerait alors que la répartition des intercalants soit plus homogène dans ce cas. En revanche, pour les charges modifiées par le mélange TBA/allylamine 33/67 un pic de diffraction représentatif des charges intercalées par l'allylamine apparaît. On aurait alors dans ce cas ci une distribution hétérogène des intercalants, au même titre que pour le mélange TMA/allylamine 56/44 % CEC.

Le fait d'obtenir une large gamme de distance interfoliaire et/ou une distance interfoliaire représentative de l'espace interfoliaire intercalé par l'allylamine confirme les

interactions simultanées des ammoniums quaternaires et de l'allylamine. De plus cette étude semble montrer que le TBA possède un pouvoir exfoliant plus élevé que le TMA, car à même proportion ammonium quaternaire/allylamine (56/44) les charges modifiées par le mélange à base de TBA ne montrent pas de pic représentatif des charges intercalées par l'allylamine seule.

III.6. Conclusions sur les charges modifiées

Ce chapitre consacré aux charges α -ZrP a permis dans un premier temps de présenter les principales caractéristiques des charges non modifiées. Ainsi, les charges références ont été caractérisées par FTIR et RMN ^{31}P du solide et possèdent une distance interfoliaire de 7,48 Å. Nous nous sommes ensuite attachés à modifier ces charges par trois grandes familles d'intercalants : les alkylamines, les intercalants ioniques et les intercalants potentiellement réactifs.

L'analyse des charges modifiées par les alkylamines, intercalants modèles, a montré que les intercalations s'effectuent par étapes. De plus, nous avons pu mettre en évidence plusieurs types d'interactions charge/intercalant conduisant à des températures de dégradation des intercalants différentes. Nous avons montré qu'il existait alors des intercalants physisorbés et des intercalants en interaction forte avec l' α -ZrP. L'étude en fonction du taux d'intercalant nous a également permis de montrer qu'il n'était pas nécessaire d'être à la CEC pour obtenir la distance interfoliaire maximale mais que 54% de taux d'échange par rapport à la CEC était suffisant pour atteindre la valeur optimale de d . L'étude centrée sur la modification des charges à la CEC a mis en évidence quant à elle que tous les sites OH^- de l' α -ZrP n'étaient pas échangés, mais qu'ils l'étaient à 83-89 %. Pour ce taux d'échange, la distance interfoliaire des charges modifiées dépend directement de la taille des intercalants qui se placent en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire. Nous avons ainsi accès à une large gamme de distance interfoliaire pouvant atteindre 124 Å. Enfin, en faisant la synthèse de l'ensemble des données relatives aux études des mécanismes d'interaction et de distance

interfoliaire, nous avons pu proposer le mécanisme d'intercalation présenté dans la figure 156 :

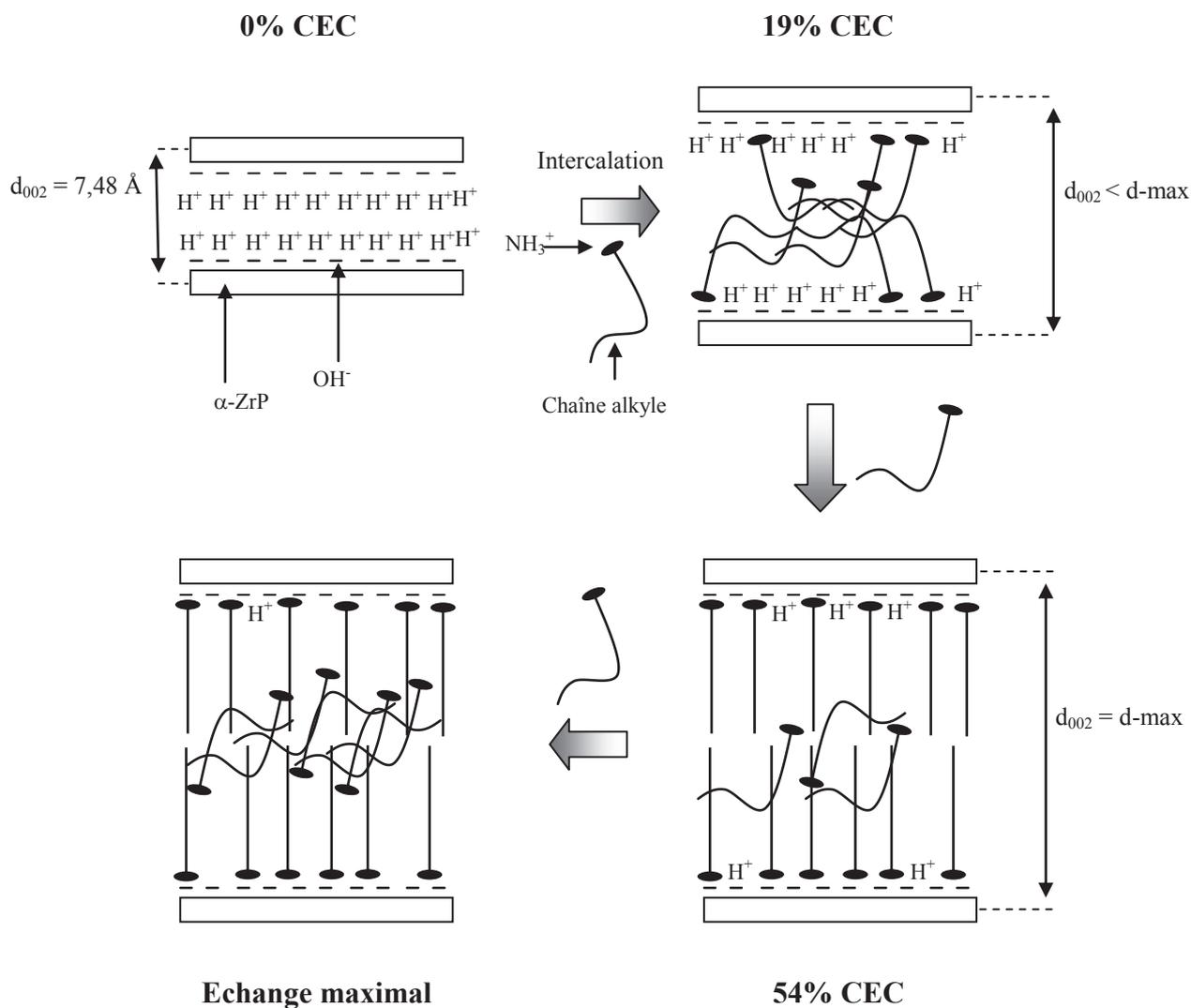


Figure 156 : Schématisation de l'évolution de l'organisation des intercalants dans l'espace interfoliaire pour les charges modifiées par les molécules modèles.

L'étude des charges modifiées par les sels d'ammoniums s'est avérée plus complexe. En effet, dans l'étude des charges modifiées par les ammoniums quaternaires TBA et TMA, nous avons montré que la technique d'ATG n'était pas appropriée dans ce cas pour déterminer le taux d'échange d'une part et les types d'interaction charges/intercalant. Cependant les analyses SAXS ont montré quant à elles que toutes les charges étaient exfoliées à la CEC et qu'elles l'étaient majoritairement à 56% de la CEC. Dans le cas des charges modifiées par le

liquide ionique, BMIMCL, là encore l'étude est complexe. Les taux d'échange mesurés par ATG étant très supérieurs à ceux attendu, nous avons fait l'hypothèse que de l'eau pouvait être physisorbée dans l'espace interfoliaire et/ou en surface des charges. Il est alors difficile de discerner les intercalants en faibles interaction avec l' α -ZrP de l'eau physisorbée. Cependant, nous avons mis en évidence qu'une proportion d'intercalants représentant 18% de la CEC se plaçaient dans l'espace interfoliaire avec de fortes interaction. Ces intercalants en forte interaction mais en nombre réduit, du fait de l'encombrement stérique, ont alors conduit à une distance interfoliaire de 10,6 Å. Nous avons constaté que cette distance interfoliaire ne correspondait pas à celle que nous pouvions espérer si cet intercalant se plaçait dans l'espace interfoliaire selon la même configuration que celle adoptée par les molécules modèles. Cependant nous avons complété l'étude de Wang *et al.* [22] en mettant en évidence que les liquides ioniques pouvaient s'intercaler dans l'espace interfoliaire des α -ZrP sans intercalation préalable par une alkylamine. De plus, conformément à l'étude de Takei *et al.* [20], nous avons émis l'hypothèse que le contre ion pouvait être responsable de la non exfoliation des α -ZrP par le BMIMCL.

L'étude des intercalants potentiellement réactifs nous a montré tout d'abord, que les mécanismes d'intercalation des charges modifiées par l'allylamine sont identiques à ceux des charges modifiées par la propylamine. C'est-à-dire deux types d'interactions lorsque les charges sont modifiées à la CEC et une distance interfoliaire représentative d'une configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire. Ensuite, nous avons montré par cette étude, qu'il n'y avait de réaction d'hydrolyse et de condensation de l'APTMS au cours de l'intercalation et que le taux d'intercalation était de 94,2% de la CEC. De plus nous avons constaté que les charges modifiées par l'aminosilane se comportent comme les charges modifiées par les amines modèles vis-à-vis de la distance interfoliaire, c'est-à-dire qu'elles se positionnent en configuration trans-trans au sein de l'espace interfoliaire.

Nous avons montré que les mélanges d'alkylamines sont possibles et qu'ils permettent d'obtenir la distance interfoliaire maximale en minimisant la masse d'intercalant tout en étant à la CEC. En revanche, pour les charges modifiées par les mélanges d'ammoniums quaternaires et d'allylamine, les résultats sont plus difficiles à analyser que dans le cas des molécules modèles. En effet, les difficultés rencontrées avec les ammoniums quaternaires seuls se sont répercutées dans l'étude des mélanges. Nous avons cependant constaté que

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

l'allylamine se plaçait sur les feuillets et que certains amas n'étaient intercalés qu'exclusivement par de l'allylamine. Nous avons ainsi mesuré des larges gammes de distance interfoliaire et des distances interfoliaires propres aux charges modifiées par l'allylamine.

L'intérêt de la large gamme de charges modifiées que nous avons préparée, est qu'elle nous permettra d'étudier dans le chapitre suivant d'une part l'influence de la distance interfoliaire des charges et d'autre part l'effet de la nature et quantité de l'intercalant sur la morphologie et les propriétés finales des nanocomposites.

Références bibliographiques

1. G. R. Genoveva, O. R. Enrique, R. G. E. Teresita, O. R. Eduardo, *J of Minerals & Materials Characterization & Engineering* **6**, 39 (2007).
2. G. Alberti, U. Costantino, *Journal of Molecular Catalysis* **27**, 235 (1984).
3. H. N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, J. Schmitt, G. Decher, *Chemistry of Materials* **9**, 1414 (1997).
4. S. G. Bogdanov *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 4031 (1997).
5. A. Clearfield, R. M. Tindwa, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **41**, 871 (1979).
6. Y. Liu, C. Lu, W. Hou, J.-J. Zhu, *Analytical Biochemistry* **375**, 27 (2008).
7. L. Li, X. Liu, Y. Ge, L. Li, J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 5910 (1991).
8. A. Clearfield, N. Bestaoui, A. Spurr, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 759 (2006).
9. H. Patel, U. Chudasama, *JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES* **119**, 35 (2007).
10. B. Pan *et al.*, *Water Research* **41**, 3103 (2007).
11. D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 7656 (1990).
12. D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 3458 (1992).
13. J. P. Gupta, D. V. Nowell, *Journal of the Chemical Society Dalton trans.* **8**, 1178 (1979).
14. S. Yamanaka, Y. Horibe, M. Tanaka, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 323 (1976).
15. H. Wang, D. Han, N. Li, K. A. Li, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **52**, 247 (2005).
16. N. J. Clayden, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1877 (Aug, 1987).
17. J. Herzfeld, A. E. Berger, *Journal of Chemical Physics* **73**, 6021 (1980).
18. A. Clearfield, R. M. Tindwa, D. K. Ellis, G. Z. Peng, *Journal of the Chemical Society Faraday trans.* **81**, 545 (1985).
19. L. Sun, W. J. Boo, D. Sun, A. Clearfield, H. Sue, *Chemistry of Materials* **19**, 1749 (2007).
20. T. Takei *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 16634 (Dec, 2006).
21. M. Arroyo, M. A. López-Manchado, B. Herrero, *Polymer* **44**, 2447 (2003).
22. H. Wang, M. Zou, N. Li, K. Li, *Journal of Materials Science* **42**, 7738 (2007).
23. K. Wook-Soo *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 3373 (2010).
24. C. Sugata *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 1660 (2010).
25. Q. X. Jia, Y. P. Wu, Y. Q. Wang, M. Lu, L. Q. Zhang, *Composites Science and Technology* **68**, 1050 (2007).
26. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *Journal of the American Chemical Society* **72**, 5705 (1950).

Chapitre IV:
Etude de la Morphologie et
des Propriétés des
Nanocomposites
SBR/ α -ZrP

Sommaire

<u>IV.1. Etude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des matrices SBR de référence</u>	210
IV.1.A. Propriétés mécaniques en mode traction uniaxiale	210
IV.1.B. Etude de la perméabilité du SBR	212
<u>IV.2. Etude des nanocomposites à base d'α-ZrP modifiés par les alkylamines : Etude pour la CEC et en fonction du taux d'échange</u>	216
IV.2.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines à la CEC	216
IV.2.B. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines : Influence du taux d'intercalation des charges sur les propriétés des nanocomposites	233
IV.2.C. Discussion et conclusion	244
<u>IV.3. Etude des nanocomposites à base d'α-ZrP modifiés par les sels d'ammoniums</u>	246
IV.3.A. Mise en œuvre des nanocomposites	247
IV.3.B. Etude de la morphologie des nanocomposites	248
IV.3.C. Propriétés physiques des nanocomposites	252
<u>IV.4. Nanocomposites à base d'α-ZrP modifiés par les intercalants potentiellement réactifs</u>	258
IV.4.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine	261
IV.4.B. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS	272
<u>Discussions et conclusions générales sur les nanocomposites SBR/α-ZrP</u>	284
<u>Références bibliographiques</u>	296

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Ce chapitre est consacré à l'étude des nanocomposites à matrice SBR chargée avec les α -ZrP modifiés et étudiés dans le chapitre précédent. Cette étude portera essentiellement sur la caractérisation morphologique, mécanique et de transport de gaz des matériaux.

Plusieurs voies de mise en œuvre ont été envisagées pour réaliser les nanocomposites : solvant, fondu et latex. Tous les matériaux étudiés dans ce chapitre sont vulcanisés et le détail du protocole de mise en œuvre et vulcanisation est présenté dans le chapitre II : matériaux et méthodes. Nos études sont essentiellement focalisées sur les voies solvant et latex, nous donnerons seulement quelques éléments comparatifs pour la voie fondu. En effet, cette méthode de mise en œuvre spécifique a fait l'objet de la thèse d'Yvong Hung dans le cadre du projet Axelera Duramat.

Dans la première partie de ce chapitre, nous caractériserons les matériaux non chargés issus de ces voies de mise en œuvre afin d'avoir les références propres à chaque nanocomposite.

Dans une deuxième partie, nous étudierons les nanocomposites à base de charges modifiées par les alkylamines à la CEC et pour des taux d'échange variables ainsi que pour un mélange d'alkylamines. Nous chercherons ici à relier les propriétés de structure aux propriétés physiques des nanocomposites.

La troisième partie sera consacrée à l'étude des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums. L'intérêt ici est soit d'utiliser des charges exfoliées ou partiellement exfoliées dans le slurry ou soit d'utiliser des charges modifiées possédant un cycle aromatique qui pourrait présenter une meilleure affinité avec le SBR.

Dans une quatrième partie nous nous focaliserons sur l'étude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par des intercalants potentiellement réactifs (allylamine et aminosilane) avec la matrice. Nous chercherons à voir si d'une part des interactions fortes se développent entre charges modifiées et matrice et si d'autre part cette voie réactive permet d'obtenir des nanocomposites de faible perméabilité. Dans cette partie, une voie explorée consistera également à réaliser des nanocomposites à partir de charges modifiées par des mélanges sel d'ammonium (TBA)/Allylamine. Nous chercherons ici à exploiter à la fois les propriétés

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

exfoliantes du TBA dans le slurry initial et les propriétés réactives ou compatibilisantes de l'allylamine.

IV.1. Etude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des matrices SBR de référence

Dans ce travail, nous avons réalisé des nanocomposites pour lesquels nous avons fait varier les types d'intercalant des nanocharges. Cependant, les intercalants ne constituent pas l'unique paramètre puisque plusieurs voies de mise en œuvre ont été utilisées pour la réalisation des nanocomposites : la voie solvant, la voie fondu et la voie latex. Cette partie est donc consacrée à l'étude de la matrice SBR mise en œuvre selon ces différentes voies. Nous nous focaliserons tout particulièrement au préalable sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz de cette matrice. Tous les matériaux de cette étude ont été préparés et vulcanisés selon les conditions présentées dans le chapitre II.

IV.1.A. Propriétés mécaniques en mode traction uniaxiale

Les essais ont été réalisés selon les conditions présentées dans le chapitre II. La figure 157 présente un exemple représentatif des courbes contrainte-déformation des SBR préparés selon les trois voies de mise en œuvre.

Nous observons sur ces courbes, le comportement traditionnel du SBR en traction uniaxiale, à l'image de ce qui est présenté dans la littérature [1-6]. En effet nous observons une augmentation de la contrainte en fonction de la déformation caractérisée par deux pentes. Une première pente aux faibles déformations (entre 0 et 50% d'allongement) et une deuxième un peu plus faible pour les déformations supérieures à 50%. A partir de ces essais, nous avons déterminé le module séquent à 100 et 300% d'allongement, la contrainte et l'allongement à la rupture, qui représentent les caractéristiques mécaniques classiquement calculées dans la science des élastomères. Ces caractéristiques pour les matrices non chargées sont présentées dans la figure 158 et le tableau 31 ci-après.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

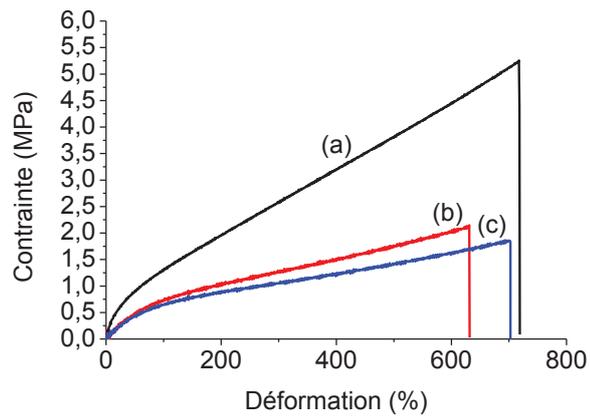


Figure 157 : Courbe contrainte-allongement en traction du SBR non chargé pour les différentes voies de mise en œuvre (a) latex, (b) solvant et (c) fondu (mesures réalisées à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

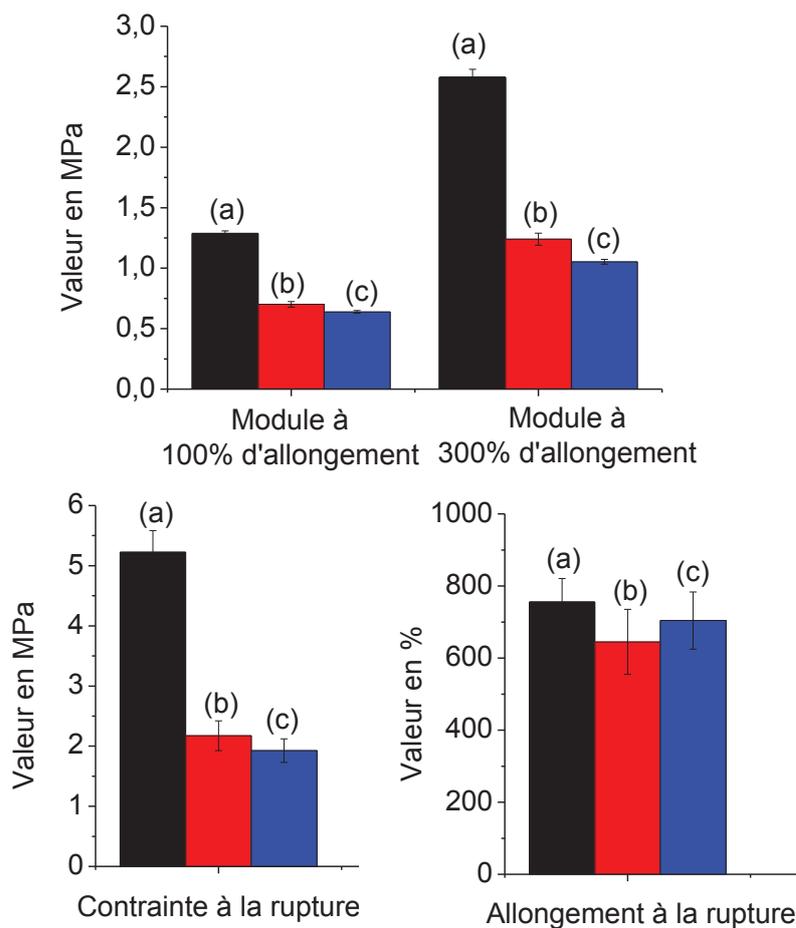


Figure 158 : Propriétés mécaniques en traction du SBR non chargé pour les différentes voies de mise en œuvre (a) latex, (b) solvant et (c) fondu

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

		Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
SBR voie latex non chargé	Moyenne	1,29	2,58	5,22	755
	Ecart Type	0,02	0,07	0,36	65
SBR voie solvant non chargé	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
	Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
SBR voie fondu non chargé	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
	Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80

Tableau 31 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction du SBR non chargé pour différentes voies de mise en œuvre

Dans un premier temps, nous constatons que le module à 100 et 300% d'allongement et la contrainte à la rupture de la matrice SBR mise en œuvre par la voie latex sont supérieurs à ceux du SBR mis en œuvre par voie solvant et par voie fondu. En revanche, ces essais montrent que les allongements à la rupture du SBR mis en œuvre par ces trois voies sont similaires. Les mêmes tendances et ordres de grandeur ont été observés dans la littérature [1-7]. Cependant, nous constatons que les allongements à la rupture de nos matériaux sont un peu plus élevés que ceux observés généralement dans la littérature. Ceci peut être dû en partie aux différences de procédé de vulcanisation, notre système étant plus simple.

IV.1.B. Etude de la perméabilité du SBR

Les propriétés barrière aux gaz de ces trois SBR non chargés ont été déterminées à 20°C sous une pression de 3 bars pour le dioxyde de carbone, l'hélium, l'oxygène et l'azote. Les coefficients de perméabilité, diffusion et solubilité sont présentés ci-après dans la figure 159 A, B et C respectivement. Le tableau 32 regroupe quant à lui les valeurs de perméabilité. Les courbes de perméabilité à l'hélium ne permettant pas de déterminer une valeur de time lag, du fait d'une diffusion trop rapide de cette petite molécule, nous n'avons pas pu déterminer les coefficients de diffusion et donc de solubilité pour ce gaz.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

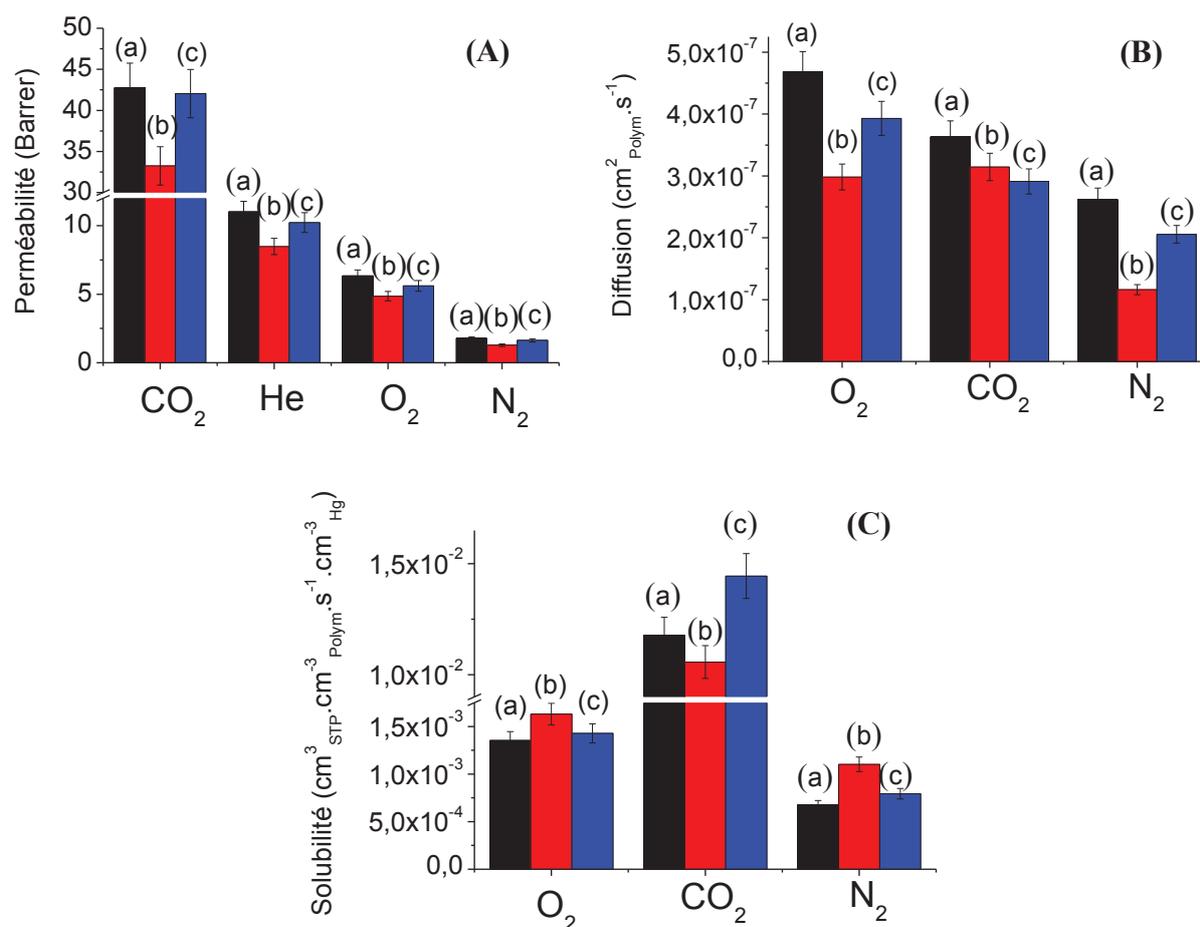


Figure 159 : Coefficients de (A) Perméabilité, (B) diffusion et (C) solubilité à 20°C du SBR non chargé mis en œuvre par voie (a) solvant, (b) latex et (c) fondu

SBR non chargé par voie	Perméabilité (Barrer)			
	CO ₂	He	O ₂	N ₂
solvant	33,24	8,48	4,86	1,28
latex	42,77	11,01	6,33	1,77
fondu	42,05	10,23	5,61	1,63

Tableau 32 : Perméabilité à 20°C des SBR non chargés réalisés par les différentes voies. L'incertitude sur ces valeurs est estimée à 5%

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Dans un premier temps, nous observons que les ordres de grandeur des valeurs de perméabilité mesurées sont en accord avec celles recensées dans la littérature [4, 8]. Dans un second temps, nous constatons que le SBR voie solvant est moins perméable que le SBR voie latex et voie fondu, quel que soit le gaz considéré. Les coefficients de diffusion diminuent conformément avec l'évolution des diamètres cinétiques des gaz rappelés dans le tableau 3. Il en va de même de la perméabilité excepté pour le CO₂. Ce comportement peut être attribué à la solubilité importante de ce gaz dans la matrice (cf. Figure 159 C) en regard des autres molécules gazeuses. En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique que la perméabilité est la résultante du produit des coefficients de diffusion et de solubilité. Ainsi, c'est en raison de la plus grande solubilité du CO₂ que la perméabilité des SBR au CO₂ est importante.

Gaz	He	O ₂	CO ₂	N ₂
Diamètres cinétiques (Å)	2,65	2,92	3,23	3,64

Tableau 33 : Diamètres cinétiques des gaz étudiés [9-11]

Par ailleurs, il est important de noter que le SBR utilisé dans la voie solvant est issu du même lot que celui utilisé dans la voie fondu. Si les propriétés mécaniques mesurées sur ces deux matrices sont équivalentes, il n'en est pas de même des propriétés barrière. Nous avons vérifié que cette différence de comportement n'était pas due à la présence de solvant résiduel dans le matériau préparé var voie solvant. Nous rappelons d'une part que le solvant, c'est à dire le cyclohexane dont la température d'ébullition est de 80,7 °C, est évaporé à 85°C sous vide pendant 12 heures et d'autre part que les conditions de vulcanisation font que le système est porté à 150°C pendant 1 heure. Ces conditions devraient permettre d'avoir une évaporation optimale du solvant. Les analyses ATG n'ont pas montré de pertes de masse décelables à la précision près de cette technique dans le matériau mis en œuvre par voie solvant (cf. Figure 160). Il semble donc que ce procédé de mise en œuvre ait un effet sur les propriétés de transport aux gaz des matériaux.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

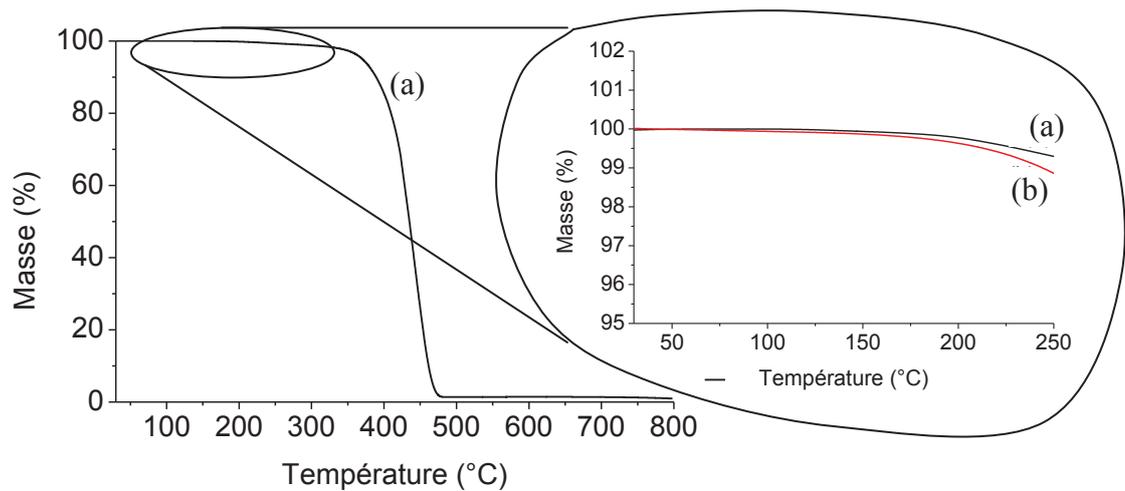


Figure 160 : Perte de masse du SBR non chargé (a) voie solvant et (b) voie fondu ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous He)

Les propriétés des matrices références ayant été analysées, nous pouvons maintenant étudier les nanocomposites. Au cours de cette étude, nous avons choisi de travailler avec un taux massique de charges d'environ 5% dans les nanocomposites qui représente un taux proche du taux considéré comme optimum pour les effets de charges sur les propriétés barrière aux gaz selon les modèles géométriques. Tous les nanocomposites de cette étude contiennent des charges modifiées par des intercalants. En effet, nous avons réalisé une étude préalable, non présentée dans ce manuscrit, qui a mis en évidence que par la voie solvant il y avait démixtion entre les α -ZrP non modifiés et le SBR. En effet, au cours du séchage les charges migrent vers le fond du cristalliseur et forment une couche non adhérente à la matrice. Il n'était donc pas possible d'obtenir des nanocomposites à base d' α -ZrP non modifiés par cette voie de mise en œuvre.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2. Etude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines : Etude pour la CEC et en fonction du taux d'échange

IV.2.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines à la CEC

Notre étude des nanocomposites s'est tout d'abord focalisée sur les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines à la CEC. L'intérêt ici est d'étudier l'effet de la distance interfoliaire des charges modifiées et des quantités d'intercalant sur la mise en œuvre et la morphologie des nanocomposites. Nous étudierons ensuite les propriétés mécaniques et barrière aux gaz de ces nanocomposites.

IV.2.A.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines ont été principalement réalisés par la voie solvant. Cependant un échantillon voie fondu a été préparé afin de comparer l'effet de la voie de mise en œuvre. Les nanocharges utilisées, les voies de mise en œuvre, ainsi que les quantités d'intercalant exprimées en pce (pour cent élastomère) sont récapitulées dans le tableau 34 ci-après.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	pce intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	2,6
Solvant	SBR – ZrP / Propylamine CEC	13,0
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	33,4
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	73,5
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M1000 CEC	271,2

Tableau 34 : Nanocomposites à base de charges modifiées par les alkylamines et pce correspondants

Ce tableau nous montre, que plus la masse molaire de l'intercalant est grande et plus sa quantité rapportée à la matrice est importante. Le taux d'intercalant est tellement important

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

pour les charges modifiées par la Jeffamine M1000 et par la Jeffamine M2005 qu'il a été impossible de vulcaniser les nanocomposites. Les mélanges crus étant gras, l'adhérence sur l'outil à cylindre n'a pas été suffisante pour réaliser les passes portefeuilles et donc disperser les agents de vulcanisation. Dans le cas des charges modifiées par l'octadécylamine et par la Jeffamine M600, les nanocomposites ont pu être vulcanisés malgré l'exsudation, qui persiste après vulcanisation. Le tableau 35 ci-après présente les nanocomposites qui ont pu être vulcanisés ainsi que les taux d'inorganique correspondants qui ont été mesurés par ATG.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	8,0	7,0
Solvant	SBR – ZrP / Propylamine CEC	5,0	6,5
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	5,0	5,1
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	5,0	2,8

Tableau 35 : Récapitulatif des pourcentages massiques finaux des α -ZrP modifiés par des alkylamines pour les composites

Nous constatons que les taux de charges mesurés sont globalement proches de ceux désirés à l'exception de la valeur déterminée pour le nanocomposite à base de Jeffamine M600 pour lequel le taux de charges semble un peu faible. Ce faible taux est probablement à relier à la grande quantité d'intercalant portée par la charge et à la difficulté de préparation des nanocomposites qui en découle, notamment l'exsudation qui a déjà été soulignée. Les analyses ATG ont également montré que les nanocomposites se dégradent, comme les matrices références, à 450°C.

IV.2.A.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

Cette partie s'attache à déterminer les distances interfoliaires des charges au sein de la matrice SBR ainsi que leur état de dispersion. Ces analyses sont respectivement menées par DRX et par observations microscopiques en microscopie à balayage et à transmission.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Les diffractogrammes des nanocomposites sont présentés dans la figure 161 ci-après.

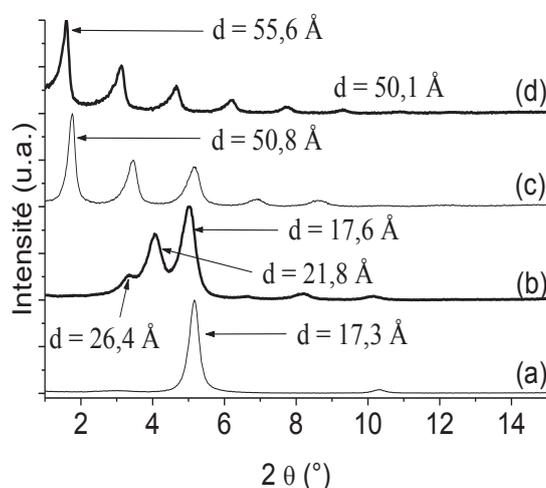


Figure 161 : Diffractogrammes des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (a) la propylamine voie fondu (b) la propylamine voie solvant, (c) l'octadécylamine voie solvant et (d) la Jeffamine M600 voie solvant

Cette figure met en avant deux types de comportement. D'une part, pour tous les nanocomposites à l'exception de celui à base de nanocharges modifiées par la propylamine à la CEC, nous observons une seule population de distance interfoliaire. En effet, seuls les pics de diffraction aux petits angles sont représentatifs de la distance interfoliaire des α -ZrP, les autres pics représentant des harmoniques. D'autre part, nous dénombrons pour le nanocomposite à base de nanocharges modifiées par les α -ZrP modifiés par la propylamine trois populations de d-spacing. L'ensemble des distances interfoliaires ainsi mesurées sont regroupées dans le tableau 36 et comparées aux valeurs des distances interfoliaires initiales des charges mesurées dans le slurry.

Cette étude nous montre que, dans le cas des nanocharges modifiées par la propylamine à la CEC, nous n'observons pas d'augmentation significative de la distance interfoliaire des charges dans les nanocomposites mis en œuvre par la voie fondu. La mise en œuvre par voie solvant conduit à une population majoritaire de charges présentant elles aussi une distance interfoliaire de 17,6 Å même si une quantité a priori non négligeable de charges

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

semble présenter des valeurs de distances interfoliaires plus élevées (21,8 et 26,4 Å, respectivement).

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	d_{002} des nanocharges modifiées avant mise en œuvre (Å)	d_{002} des nanocharges modifiées dans le nanocomposite (Å)
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	17,1	17,3
			26,4
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	17,1	21,8
Solvant			17,6
	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	50,8	50,8
	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	58,0	55,6

Tableau 36 : Distances interfoliaires des nanocharges modifiées par les alkylamines avant et après mise en œuvre

Pour les nanocomposites à base d'octadécylamine mis en œuvre par voie solvant, les distances interfoliaires des nanocharges dans les nanocomposites sont identiques à celles des nanocharges modifiées avant mise en œuvre. En revanche, les nanocharges à base de Jeffamine M600 ont vu leurs distances interfoliaires diminuer dans la matrice SBR. Cette diminution est faible (moins de 3 Å) mais significative.

Au vu de ces résultats, il semble difficile d'obtenir des structures de charges intercalées ou exfoliées dans une matrice SBR pour des intercalants de type alkylamine. Les mêmes observations ont été relevées dans la bibliographie sur les nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires. [12-17]. Une distance interfoliaire initiale plus grande des charges modifiées ne semble pas être un paramètre suffisant pour favoriser l'introduction des chaînes polymère entre les feuillets pour les charges modifiées par des alkylamines de longueurs croissantes. L'affinité entre charges modifiées et matrice élastomère est donc un paramètre important à prendre en compte.

L'analyse de la dispersion a été effectuée par microscopie électronique à balayage et à transmission. La figure 162 présente les clichés MEB des nanocomposites réalisés en voie

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

solvant pour la matrice SBR chargée avec des α -ZrP modifiés à la CEC par la propylamine, l'octadécylamine et la Jeffamine M600.

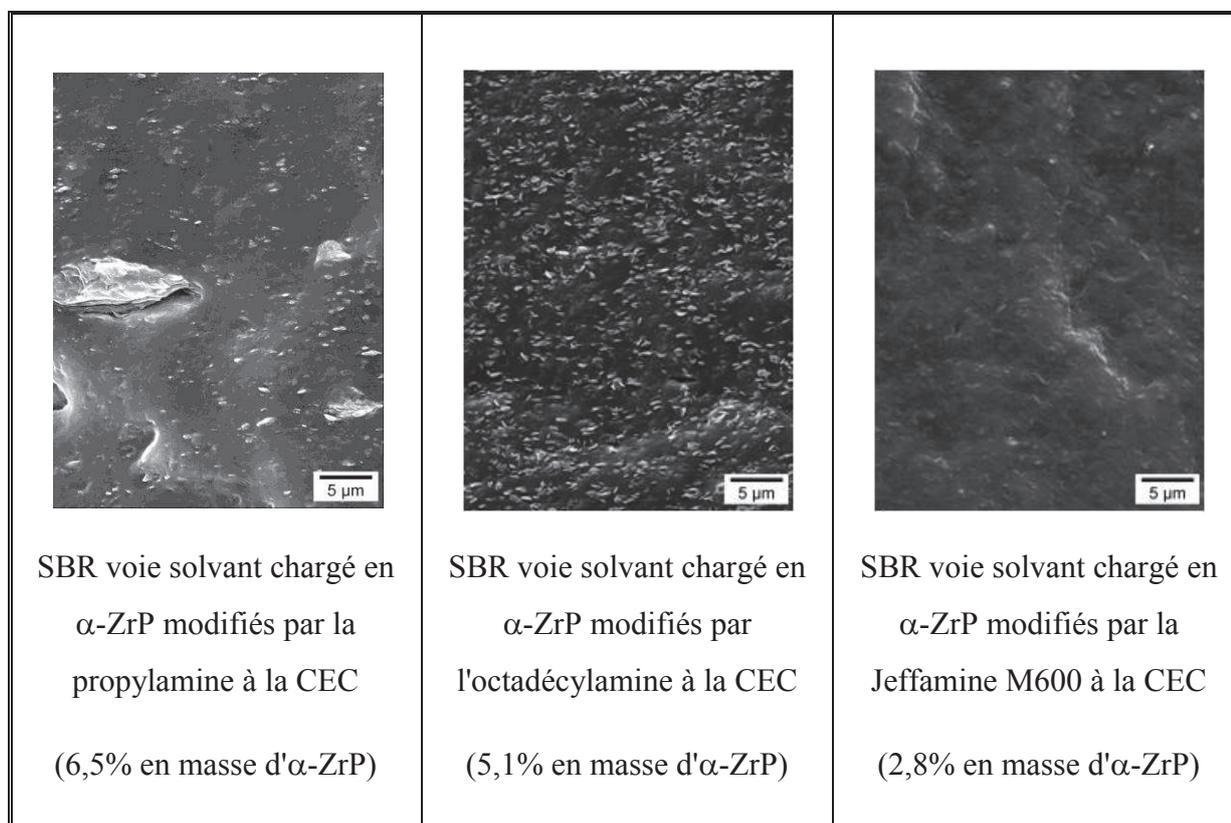


Figure 162 : Clichés MEB des nanocomposites à base de nanocharges modifiées à la CEC par la propylamine, l'octadécylamine et la Jeffamine M600

Ces clichés montrent que la taille de l'intercalant utilisé pour modifier les charges a une influence importante sur l'état de dispersion de ces dernières. En effet, sur les clichés MEB (cf. figure 162) on remarque nettement que plus la taille de l'intercalant est élevée plus l'état de dispersion est abouti avec des objets dispersés plus fins et une distribution de taille des objets dispersés plus étroite.

Les clichés TEM des nanocomposites voie solvant à base de charges modifiées par l'octadécylamine et la Jeffamine M600 sont présentés en figure 163. En raison de sa

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

dispersion grossière, le nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par la propylamine n'a pas été analysé par cette technique.

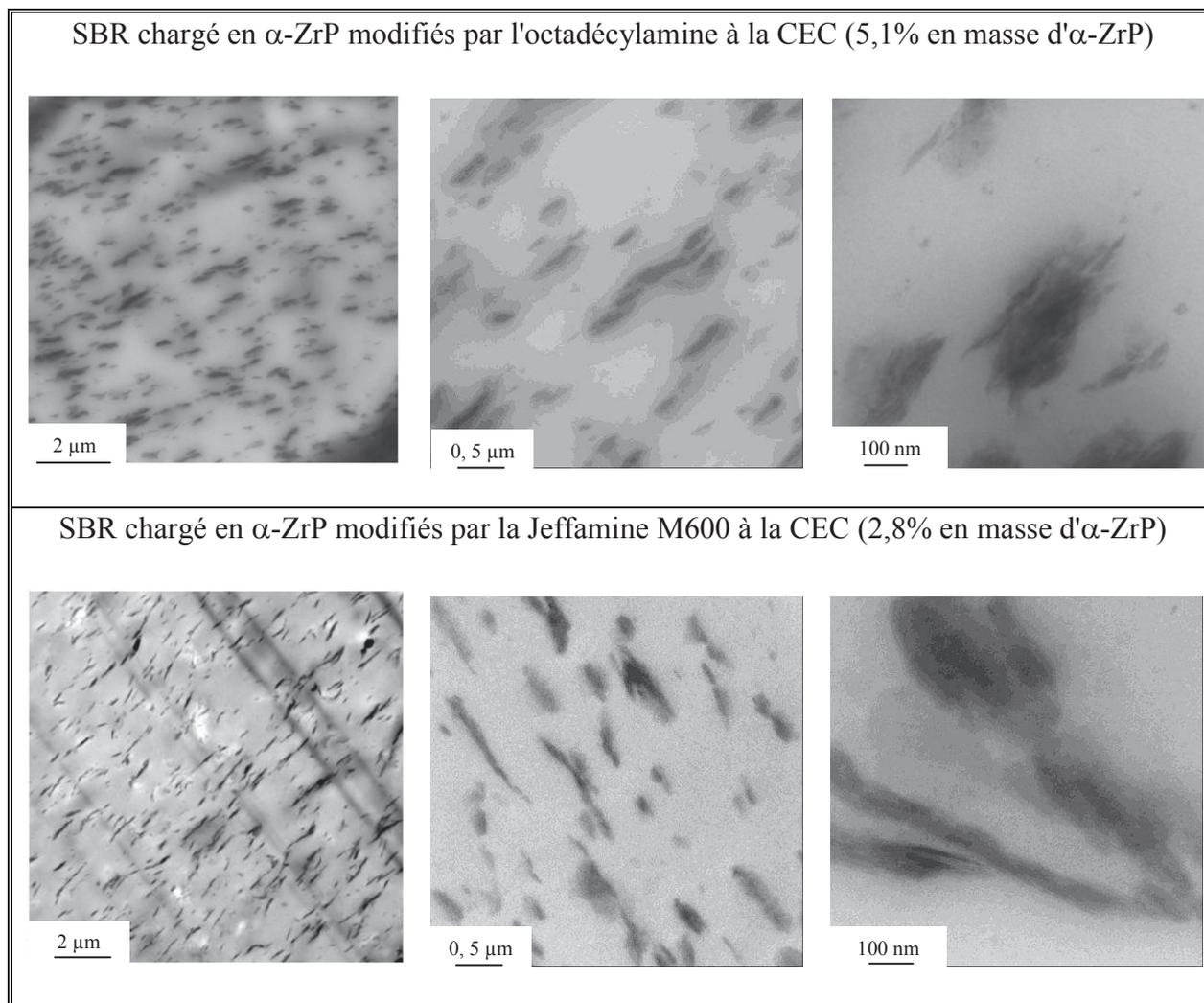


Figure 163 : Clichés TEM des nanocomposites à base de nanocharges modifiées par l'octadécylamine et la Jeffamine M600 à la CEC

Ces clichés TEM confirment, en accord avec les analyses DRX, que les charges se trouvent principalement sous forme de petits agrégats de charges et que l'on ne distingue pas de plaquettes individuelles. On constate également que les charges sont majoritairement dispersées suivant une orientation préférentielle.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Nous avons voulu étudier l'influence du mode de mise en œuvre sur la dispersion des charges en comparant les nanocomposites préparés par voie solvant et par voie fondu à partir des charges modifiées propylamine. Les clichés TEM des nanocomposites préparés par voie fondu sont présentés en figure 164. Il est à noter que le taux de charges n'est que très légèrement supérieur pour ce matériau. On observe une dispersion plus homogène de petits amas de charges pour la voie fondu en comparaison de la voie solvant (cf. Figure 162). Il est probable que le cisaillement, qui est plus important dans le cas de la voie fondu, soit en partie responsable de cette différence. Ainsi, il semble suffisamment efficace pour rompre les gros amas mais ne permet pas de conduire à l'obtention de plaquettes élémentaires. Plusieurs études ont déjà montré que cette étape ultime de dispersion était principalement liée aux affinités charge/matrice [10, 18, 19]. Il semble donc que la modification des charges par des chaînes alkyles permette certes d'améliorer de manière significative la dispersion des charges, sans toutefois conduire à la dispersion optimale et ce, quel que soit le procédé de mise en œuvre et la longueur de la chaîne alkyle. Plusieurs études [4, 15, 16, 20, 21] portant sur des nanocomposites à matrice SBR à base de MMT modifiées par des alkylamine montrent des morphologies assez similaires à celles que nous avons observées. En effet, aucune étude à ce jour n'a montré qu'il était possible d'exfolier parfaitement des charges lamellaires modifiées par des alkylamines dans des matrices SBR.

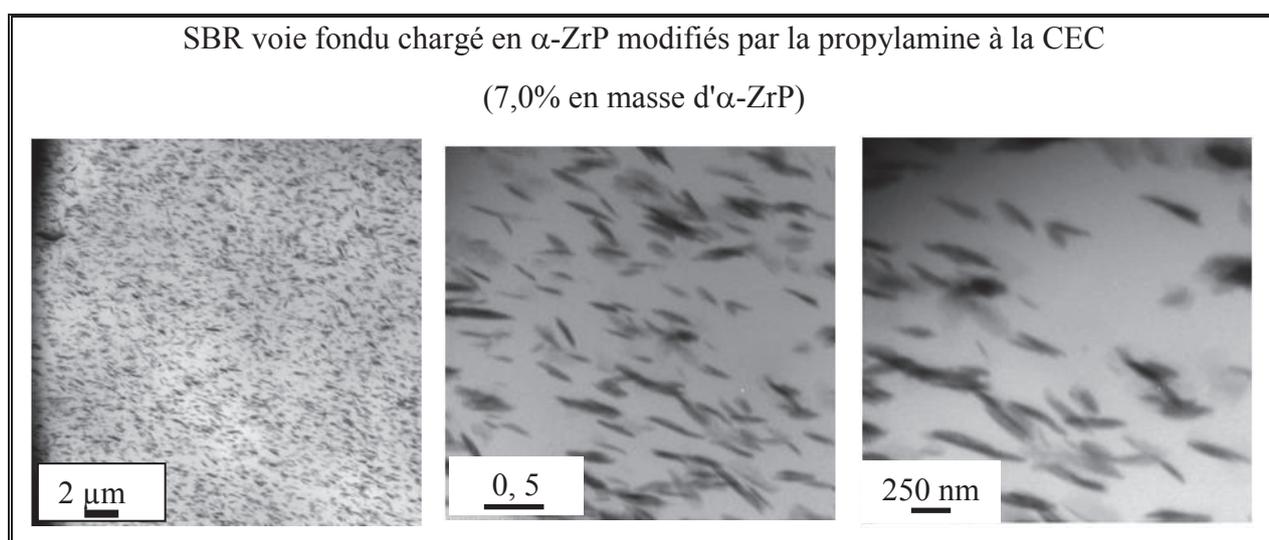


Figure 164 : Clichés TEM des nanocomposites voie fondu à base de nanocharges modifiées par la propylamine à la CEC

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Les facteurs de forme moyens des charges ont été déterminés à partir des clichés MEB et TEM en faisant une moyenne sur au moins 50 objets dispersés. Les valeurs de ces facteurs de forme et les écarts types sont présentés dans le tableau 37 ci après.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	Facteur de forme moyen	Ecart type
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	6,4	2,2
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	2,9	1,1
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	5,4	1,3
	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	12,2	0,7

Tableau 37 : Facteur de forme des nanocharges modifiées par des alkylamines à différents taux de CEC observés dans les nanocomposites à matrice SBR mis en œuvre par la voie solvant et voie fondu

Les facteurs de forme sont compris entre 3 et 12 dans le meilleur des cas et sont de ce fait inférieurs à ceux attendus et inférieurs à ceux que l'on peut relever dans la littérature pour des nanocomposites SBR/MMT [4, 22]. En effet, ces derniers sont plutôt de l'ordre de 20-25 pour ces derniers systèmes. Nous remarquons toutefois, une tendance claire, pour une voie de mise en œuvre donnée. En effet, le facteur de forme augmente avec la taille de l'intercalant. Ceci résulte du fait que le nombre de plaquettes constituant les objets dispersés diminue quand la taille de l'intercalant augmente, mais il est important de garder en mémoire que l'on ne modifie pas ou peu la distance interfoliaire au sein des amas de charges après dispersion dans la matrice SBR. Par ailleurs, on note un facteur de forme plus élevé pour la même charge modifiée par la propylamine dans le nanocomposite préparé par voie fondu en comparaison de celui réalisé par la voie solvant. Cette diminution du facteur de forme est principalement due à la diminution de la taille des tactoïdes engendrée notamment, par l'effet du cisaillement qui est plus important pour la voie fondu. Cependant, les distances interfolaires au sein des petits amas de charges restent assez comparables et peu différentes de celles mesurées sur les

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

charges modifiées dans le slurry. Enfin, quel que soit le système, nous n'observons pas de feuillet unitaire.

IV.2.A.c. Propriétés physiques des nanocomposites

Les morphologies des nanocomposites ayant été analysées, nous nous sommes ensuite intéressés à leurs propriétés mécaniques et barrière.

IV.2.A.c.i Propriétés mécaniques des nanocomposites

Les courbes de traction uniaxiale des nanocomposites mis en œuvre par voie solvant et fondu sont présentées dans la figure 165 ci-après.

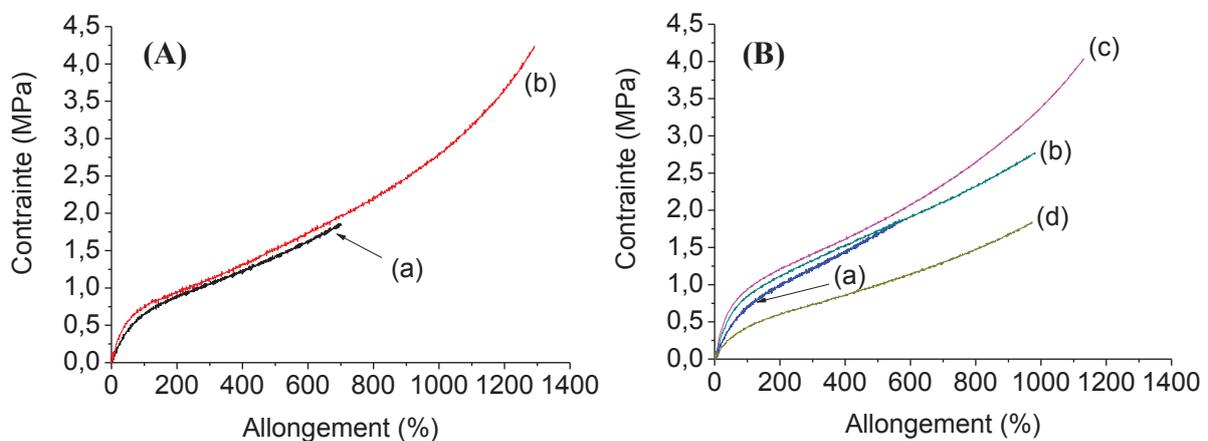


Figure 165 : Courbes de traction uniaxiale des nanocomposite voie (A) fondu et (B) solvant : (a) non chargé et à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (b) la propylamine, (c) l'octadécylamine et (d) la Jeffamine M600. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Les matériaux mis en œuvre par la voie fondu et solvant montrent des courbes de traction uniaxiale classiques. Nous constatons sur la figure 165 (A) que le nanocomposite voie fondu, chargé avec les α -ZrP modifiés par la propylamine à la CEC montre une remonté de module aux grands allongements : la consolidation [6]. Nous observons également que les α -ZrP modifiés par la propylamine à la CEC permettent d'accroître considérablement les propriétés à la rupture du SBR mis en œuvre par la voie fondu.

Les courbes de traction uniaxiales relatives à la voie solvant montrent les mêmes tendances, pour les nanocomposites chargés avec les α -ZrP modifiés à la CEC par la propylamine et l'octadécylamines. Cependant nous observons un phénomène de consolidation pour le nanocomposite à base de charges modifiées par l'octadécylamine, que nous n'observons pas pour le nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés par la propylamine. Ceci montre alors une légère différence de comportement entre les nanocomposites à base de charges modifiées par la propylamine voie solvant et voie fondu. Nous rappelons que les taux de charges ne sont toutefois pas les mêmes. Le comportement mécanique du nanocomposite à base de charges modifiées à la CEC par la Jeffamine M600 diffère des deux autres nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant en deux points. Tout d'abord, la contrainte à rupture n'a pas évoluée et ensuite, les modules à 100 et 300% d'allongement ont été réduits de manière significative. En revanche, nous observons, comme précédemment, une augmentation de l'allongement à la rupture du nanocomposite. Nous pouvons souligner que l'augmentation de l'allongement à la rupture et la réduction des modules sont notables en regard des faibles taux de charges.

De la même manière que pour les matrices non chargées, nous avons déterminé les modules séquents à 100 et 300% d'allongement, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. La figure 166 et le tableau 38 rassemblent l'ensemble des caractéristiques mécaniques déterminées sur les matériaux chargés et leurs références.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

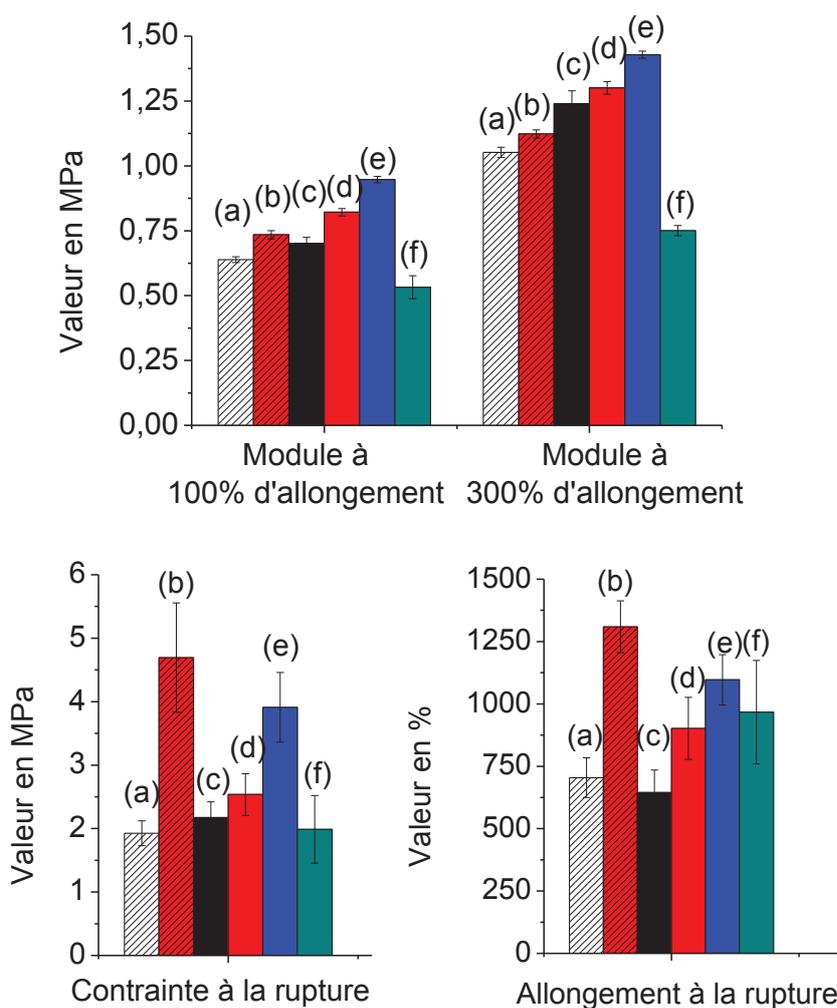


Figure 166 : Propriétés mécaniques en traction (a) du SBR non chargé voie fondu, (b) du SBR chargé par l' α -ZrP modifié par la propylamine à la CEC voie fondu, (c) du SBR non chargé voie solvant et des nanocomposites voie solvant chargé à la CEC par l' α -ZrP modifié par (d) la propylamine, (e) l'octadécylamine et (f) la Jeffamine M600. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

On constate dans un premier temps que les tendances observées sont les mêmes entre la voie solvant et la voie fondu. En effet, si l'on considère uniquement les nanocomposites à base de charges modifiées par la propylamine à la CEC, on observe que l'ajout de charges augmente le module, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. Cette tendance est également celle observée dans la littérature pour les nanocomposites à matrice SBR chargés avec de la montmorillonite [4, 6, 21]. Le fait d'augmenter les modules et les propriétés à la rupture n'est pas courant pour les matrices standards, mais constitue une spécificité des

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

élastomères à base de nanocharges. Les charges ont donc un effet attendu de renfort mécanique. Nous constatons de plus que les gains sont plus importants pour le nanocomposite mis en œuvre par la voie fondu, ce qui peut s'expliquer d'une part par un taux de charges légèrement plus élevé et d'autre part par un état de dispersion des charges plus abouti.

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR- ZrP-Propylamine-CEC	7	Moyenne	0,73	1,12	4,69	1309
			Ecart Type	0,02	0,02	0,86	104
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR- ZrP-Propylamine-CEC	6,5	Moyenne	0,82	1,30	2,54	902
			Ecart Type	0,01	0,02	0,33	124
	SBR- ZrP-Octadécylamine-CEC	5,1	Moyenne	0,95	1,43	3,91	1097
			Ecart Type	0,01	0,01	0,55	101
SBR- ZrP-M600-CEC	2,8	Moyenne	0,44	0,75	1,99	967	
		Ecart Type	0,01	0,02	0,53	207	

Tableau 38 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction de nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et fondu à base de charges modifiées par les alkylamines. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Si nous nous intéressons à présent exclusivement aux nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant, nous constatons que les charges modifiées par la propylamine et l'octadécylamine jouent également le rôle de renfort mécanique. Une augmentation plus conséquente des caractéristiques mécaniques semble être obtenue pour le matériau chargé par

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

l' α -ZrP modifié par l'octadécylamine, probablement du fait du taux de charges un peu plus élevé pour ce nanocomposite et de la dispersion là encore plus aboutie. Le nanocomposite réalisé à partir des charges modifiées par la Jeffamine M600 montre quant à lui un comportement bien différent. Pour ce matériau, seul l'allongement à la rupture augmente en regard des films SBR références. La contrainte à la rupture reste sensiblement identique à celle mesurée sur le matériau non chargé et les modules diminuent. Ce résultat pourrait sembler à première vue étonnant car ce nanocomposite, possède certes le taux charges le plus faible, mais il montre un état de dispersion des charges abouti avec les plus grands facteurs de forme. Il faut néanmoins rappeler que dans ce nanocomposite le taux d'intercalant est également bien plus élevé que dans le cas des autre nanocomposites et que la nature de la Jeffamine diffère de celles des alkylamines. Il semblerait alors que dans ce cas les interphases créées possèdent un plus faible module.

Pour l'ensemble des matériaux étudiés, outre la détermination des propriétés étudiées précédemment (module séquent à 100 et 300% d'allongement, contrainte et allongement à la rupture), nous avons également analysé nos résultats selon l'approche de l'élasticité caoutchoutique en calculant plus particulièrement le module caoutchoutique aux petites déformations.

L'élasticité caoutchoutique est liée au changement de conformation des chaînes de polymère. Flory fut le premier en 1953 [23] à développer une théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique. Ses travaux ont ensuite été repris notamment par Treloar [24] ce qui a donné lieu à la relation entre la contrainte vraie (σ_{vraie}) et l'élongation (λ) suivante (cf. Équation 48) :

$$\sigma_{vraie} = \frac{\rho RT}{M_C} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

Équation 48 : Expression de l'élasticité caoutchoutique

Avec :

- σ_{vraie} : contrainte vraie
 - ρ : masse volumique
-

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

- R: constante des gaz parfait
- T: température
- M_C : masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation
- λ : allongement

Aux petites déformations nous avons alors:

$$\lambda = 1 + \varepsilon = \frac{l}{l_0} \quad \text{d'où} \quad \sigma_{vraie} = \frac{\rho RT}{M_C} * 3\varepsilon \quad \text{et} \quad G_0 = \frac{\rho RT}{M_C}$$

Équation 49

En traçant $\sigma_{vraie} = f\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)$ (cf. Figure 167) nous pouvons déterminer le module d'élasticité caoutchoutique aux faibles déformations (G_0) en calculant le coefficient directeur de la droite aux faibles allongements. Les valeurs des modules caoutchoutiques ont été comparées au module à 100% d'allongement par l'intermédiaire de la figure 168.

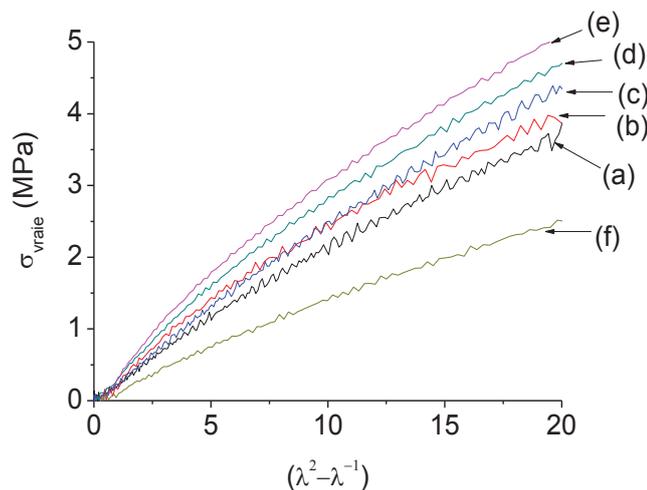


Figure 167 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ (a) du SBR non chargé voie fondu, (b) du SBR chargé par l' α -ZrP modifiés par la propylamine à la CEC voie fondu, (c) du SBR non chargé voie solvant et des nanocomposites voie solvant chargé à la CEC par l' α -ZrP modifiés par (d) la propylamine, (e) l'octadécylamine et (f) la Jeffamine M600. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

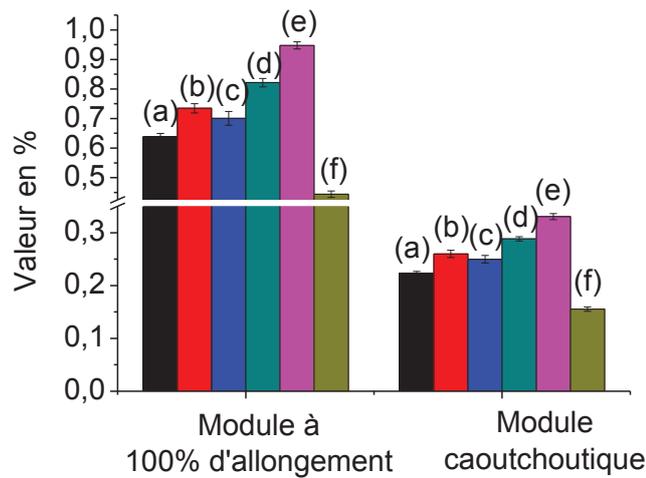


Figure 168 : Comparaison entre le module à 100% d'allongement et le module caoutchoutique pour le (a) SBR non chargé voie fondu, (b) SBR chargé par l' α -ZrP modifié par la propylamine à la CEC voie fondu, (c) SBR non chargé voie solvant et pour les nanocomposites voie solvant chargés par l' α -ZrP modifié à la CEC par (d) la propylamine, (e) l'octadécylamine et (f) la Jeffamine M600. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Nous constatons sur cette figure que le module caoutchoutique et le module à 100% d'allongement véhiculent les mêmes informations car nous observons les mêmes variations de ces deux grandeurs. Dans la suite de ce manuscrit nous nous contenterons alors de présenter et discuter les valeurs des modules à 100 et 300% d'allongement.

Ainsi, cette étude montre que les mécanismes de renforcement sont complexes et résultent du taux de charges, de l'état de dispersion des charges et des interfaces charges matrices qui sont dépendantes de l'intercalant choisi pour modifier la charge et de son taux. Cependant, nous avons mis en évidence que de manière générale et conformément à la littérature, l'ajout de charges modifiées par les alkylamines permet de renforcer et d'augmenter les propriétés à la rupture des nanocomposites à matrice SBR. Une exception est toutefois observée, il s'agit du nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés par la Jeffamine M600 qui montre des tendances inverses.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.A.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

En raison de l'exsudation en surface due à la probable migration de l'intercalant, les échantillons à base de charges modifiées par l'octadécylamine et la Jeffamine M600 à la CEC n'ont pas pu être analysés au perméamètre à remontée de pression. En effet, les valeurs de vide statique obtenues pour ces échantillons sont trop élevées. Le tableau 39 ci-après présente les valeurs des coefficients de perméabilité mesurés sur les nanocomposites préparés par voie solvant et voie fondu à partir de la charge modifiée propylamine. Nous avons également rappelé les valeurs de perméabilité des matrices références.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% d'inorganique (en masse)	Coefficient de perméabilité (Barrer)		
			CO ₂	He	O ₂
Fondu	SBR non chargé	0,0	42,0	10	5,6
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	7,0	37,5	9,2	5,3
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,2	8,5	4,9
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	6,5	26,0	7,0	3,6

Tableau 39 : Coefficients de perméabilité mesurés pour les gaz CO₂, He et O₂ sur les nanocomposites à base de charges modifiées par des alkylamines et les matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les mesures de perméabilité est de 5%

On constate que les nanocomposites présentent des perméabilités légèrement plus faibles que celles de la matrice non chargée correspondante et ce pour les deux voies de mise en œuvre considérées. La diminution de perméabilité qui peut être estimée par le biais de la perméabilité relative est représentée dans le tableau 40. On rappelle que la perméabilité relative est définie comme le rapport de la perméabilité du nanocomposite sur celle de la matrice référence correspondante. Les valeurs de perméabilité relative issues des données expérimentales ont été comparées aux valeurs théoriques calculées à partir du facteur de forme des charges déterminé à partir des clichés TEM et MEB et de la fraction volumique d'inorganique en considérant deux types d'orientation des charges : des charges orientées

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

perpendiculairement au flux gazeux (modèle de Nielsen [25]) et des charges dispersées de manière isotrope dans la matrice (modèle de Bharadwaj avec $S=0$ [26]). En effet, les clichés TEM et MEB (cf. Figure 163 et Figure 164) montrent que les charges ne peuvent pas être considérées comme toutes parfaitement alignées dans le plan du film.

Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Facteur de forme moyen des objets dispersés	Valeurs de perméabilité relative théoriques calculées à partir des modèles		Valeurs de perméabilité relative calculées à partir des mesures expérimentales		
			Nielsen	Bharadwaj	CO ₂	He	O ₂
Voie fondu SBR – ZrP / Propylamine CEC	0,025	6,4	0,90	0,95	0,89	0,90	0,95
Voie solvant SBR – ZrP / Propylamine CEC	0,023	2,9	0,95	0,97	0,85	0,90	0,88

Tableau 40 : Comparaison entre les valeurs de perméabilité relative expérimentale et théorique pour les nanocomposites à base de charges modifiées par des alkylamines. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité relative est de 10%

Nous pouvons tout d'abord observer que l'écart entre les valeurs de perméabilité relative théorique calculées en supposant une orientation des charges optimale (charges perpendiculaires au flux gazeux) ou isotrope est très faible. Ce résultat n'est pas surprenant du fait du faible facteur de forme des charges.

Un bon accord entre valeur expérimentale et valeur théorique est observé dans le cas du nanocomposite mis en œuvre par voie fondu. Pour le nanocomposite mis en œuvre par voie solvant, la diminution de perméabilité obtenue expérimentalement est un peu plus importante que celle attendue. La coexistence d'amas de charges de tailles et de facteurs de forme différents pour le nanocomposite obtenu par la voie solvant ne semble donc pas pénaliser outre mesure les propriétés barrière en regard du nanocomposite préparé par la voie

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

fondu. Les travaux Picard *et al.* [27] ont déjà montré que la coexistence d'objets dispersés de différents facteurs de forme n'avait pas forcément d'impact néfaste sur les propriétés barrière du fait de l'intervention des deux paramètres, facteur de forme et fraction volumique de phase imperméable. En effet, pour les amas de charges, la fraction volumique de phase imperméable ne résulte pas uniquement de la quantité d'inorganique mais elle dépend également de la quantité d'agent intercalant contenue dans l'agrégat, ce qui peut en augmenter son impact.

Cette étude des propriétés barrière aux gaz nous a donc montré que dans le cas des charges modifiées à la CEC par des alkylamines à forte masse molaire telles que l'octadécylamine et la Jeffamine M600, il n'était pas possible de réaliser des mesures sur les films de nanocomposites en raison de l'exsudation en surface de ces films. En revanche, pour des charges modifiées à la CEC par des intercalants de faible masse molaire comme la propylamine, nous avons pu réaliser des caractérisations de transport et nous avons observé une légère diminution de la perméabilité. Nous avons également montré que quel que soit le mode de mise en œuvre des nanocomposites (voie solvant ou voie fondu) un assez bon accord est observé entre les diminutions de perméabilité expérimentales et théoriques et que la présence de quelques gros amas de charges ne semble pas pénaliser outre mesure ces propriétés barrière. Il faut garder en mémoire ici que les facteurs de forme moyen des charges restent très faibles (légèrement inférieurs à 10) et qu'une variation de la distribution de ces facteurs de forme autour de la moyenne voire même de l'orientation des charges n'aura pas de conséquences drastiques sur les propriétés de transport finales des matériaux.

IV.2.B. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines : Influence du taux d'intercalation des charges sur les propriétés des nanocomposites

Nous avons vu dans la partie précédente que les nanocomposites à base de charges modifiées par l'octadécylamine à la CEC ou par la Jeffamine M600 ne pouvaient pas être analysés en perméabilité du fait de leur état de surface. Nous avons donc entrepris de préparer des nanocomposites à partir de charges modifiées par l'octadécylamine pour des taux d'échange inférieurs à la CEC et de caractériser ces matériaux. Un nanocomposite à base de

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

charges modifiées à la CEC par le mélange d'amines (α -ZrP modifiés par l'octadécylamine à 56% de la CEC et éthylamine à 44% de la CEC) a également été étudié.

IV.2.B.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'octadécylamine ont été principalement préparés par la voie solvant. Cependant un échantillon voie fondu a été réalisé afin de comparer l'effet de la voie de mise en œuvre. Le tableau 41 ci-après présente la série de nanocomposites réalisés, ainsi que les taux de charges mesurés par ATG. Les caractéristiques du nanocomposite à base de charges modifiées à la CEC par l'octadécylamine sont également rappelées dans ce tableau.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP attendu (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / Octadécylamine 62% CEC	9,0	7,9	7,8
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 56% CEC	5,0	4,1	7,0
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 56% CEC + Ethylamine 44% CEC	5,0	3,4	7,7
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 100% CEC	5,0	5,1	13,0

Tableau 41 : Récapitulatif des nanocomposites réalisés et de leur composition

Pour l'ensemble de ces films on n'observe pas la présence d'exsudat en surface contrairement au nanocomposite à base de charges modifiées par l'octadécylamine à la CEC.

Nous avons alors étudié la morphologie et les propriétés physiques de ces nanocomposites.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.B.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

La morphologie des nanocomposites à base de charges modifiées par l'octadécylamine a été étudiée en deux étapes. Tout d'abord, nous avons mesuré la distance interfoliaire des charges au sein de la matrice puis nous avons réalisé des analyses TEM pour évaluer les états de dispersion obtenus.

La figure 169 ci-après présente les diffractogrammes des charges modifiées par l'octadécylamine et des nanocomposites correspondants.

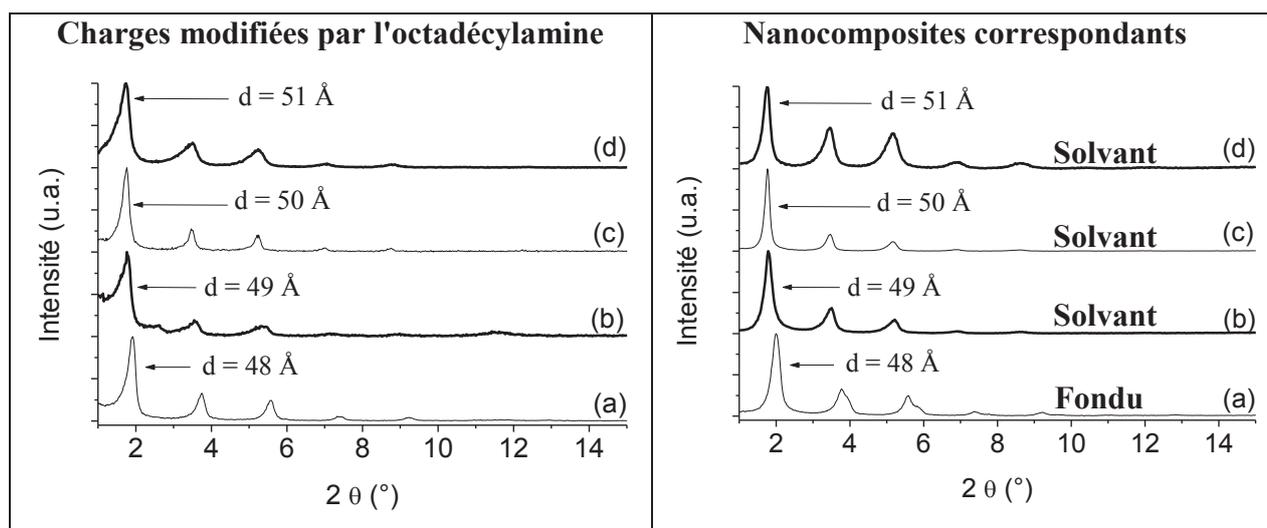


Figure 169 : Diffractogrammes des nanocomposites et des charges modifiées par (a) l'octadécylamine à 62% de la CEC, (b) l'octadécylamine à 56% de la CEC, (c) le mélange 56% d'octadécylamine 44% d'éthylamine et (d) l'octadécylamine à la CEC.

Ces diffractogrammes montrent logiquement que les distances interfoliaires des différentes charges modifiées sont similaires. En effet, pour l'ensemble de ces charges les taux d'octadécylamine représentent plus de 50% de la CEC. Nous avons vu dans le chapitre III consacré aux charges que la distance interfeuillet maximale était atteinte dans ce cas.

Les diffractogrammes de la figure 169 montrent également que les distances interfoliaires des α -ZrP après mise en œuvre sont identiques à celles mesurées avant

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

élaboration des films. Les chaînes élastomères ne se sont donc à priori pas insérées entre les plaquettes.

Les états de dispersion des charges au sein de la matrice SBR ont été évalués par TEM. La figure 170 et la figure 171 ci-après présentent les clichés obtenus sur les nanocomposites.

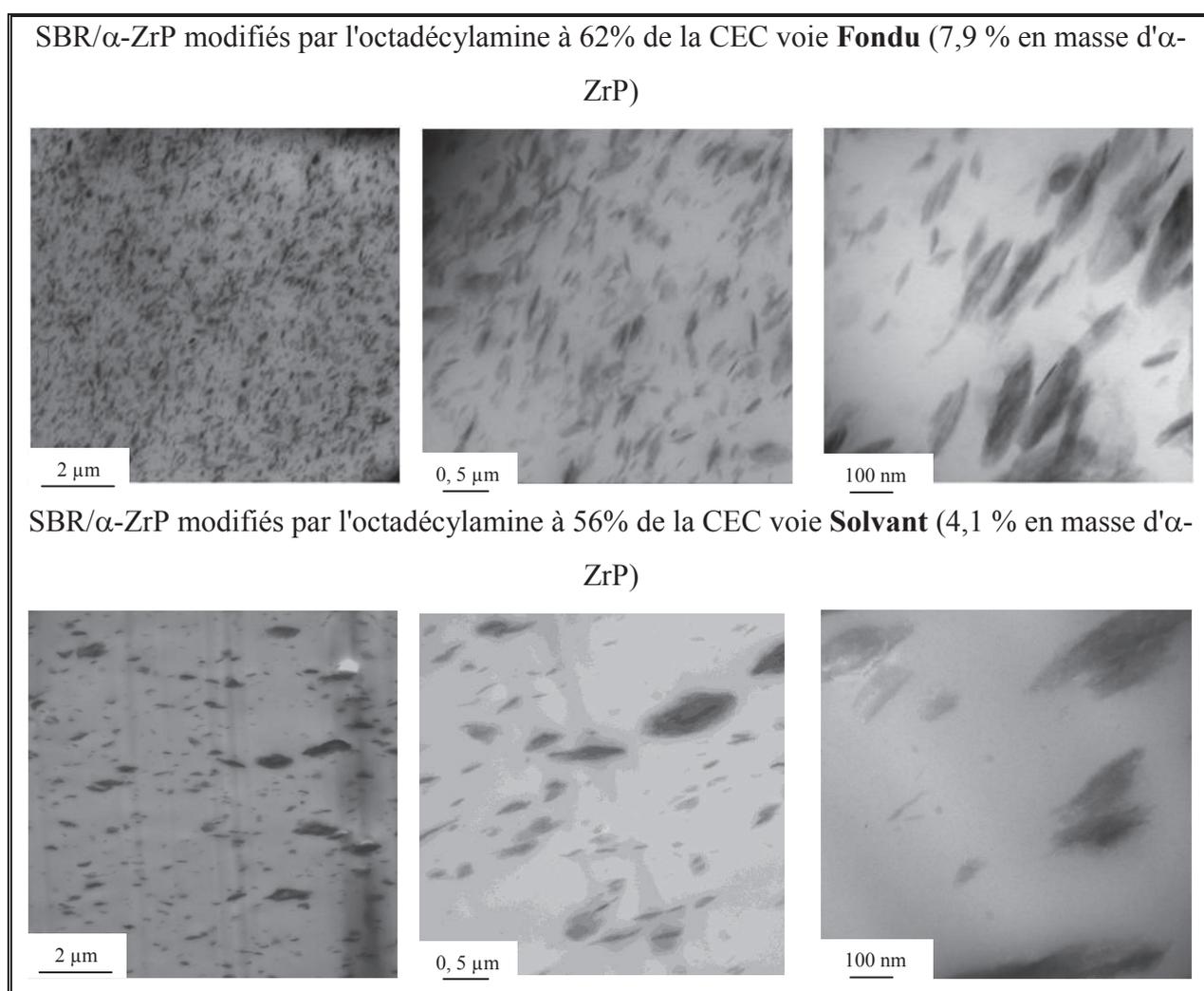


Figure 170 : Micrographies TEM des nanocomposites à base de nanocharges modifiées par l'octadécylamine à 56 et 62% de la CEC

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

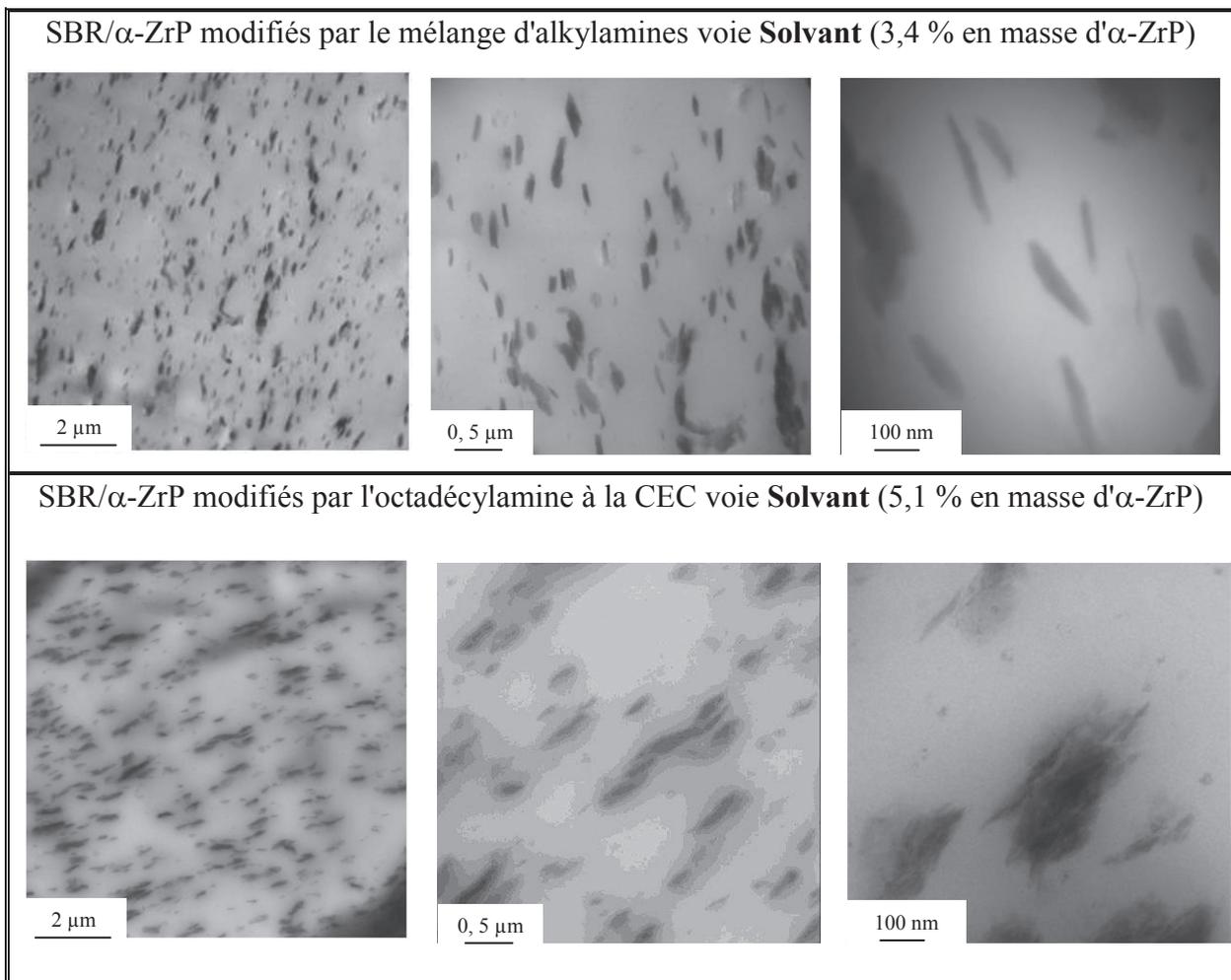


Figure 171 : Micrographies TEM des nanocomposites à base de nanocharges modifiées par l'octadécylamine à la CEC et par le mélange d'octadécylamine à 56% de la CEC et d'éthylamine à 44% de la CEC

Les clichés TEM montrent que le nanocomposite mis en œuvre par voie fondu présente une dispersion de charges plus aboutie que le nanocomposite formulé par voie solvant. En effet, les amas de charges sont plus petits et de tailles assez similaires, la dispersion des charges est également plus homogène.

Les micrographies TEM des échantillons préparés en voie solvant, font apparaître une dispersion moins aboutie pour le nanocomposite à base de charges modifiées par l'octadécylamine à 56% de la CEC en regard des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par le mélange octadécylamine/éthylamine et l'octadécylamine à la CEC. En revanche, les états de dispersion des nanocomposites à base de charges modifiées à la CEC par l'octadécylamine ou

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

le mélange d'amines sont équivalents. A l'aide de ces clichés, nous avons pu déterminer les valeurs moyennes des facteurs de forme des charges dans les nanocomposites. Ces derniers sont représentés dans la figure 172. Nous constatons que ces facteurs de forme restent faibles en regard des facteurs de forme théoriques. Compte-tenu de l'incertitude, nous remarquons qu'ils sont assez peu différents pour tous ces matériaux. De plus, il est intéressant de voir que les distances entre plaquettes dans les petits amas de charges sont sensiblement identiques.

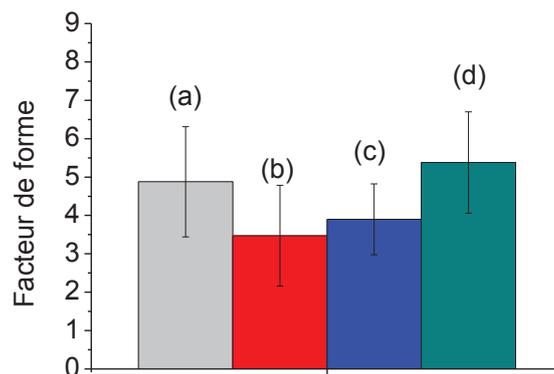


Figure 172 : Facteurs de forme des objets riches en α -ZrP au sein de la matrice SBR en fonction de leur modification : (a) octadécylamine à 62% de la CEC voie fondu, (b) octadécylamine à 56% de la CEC voie solvant, (c) mélange octadécylamine à 56% de la CEC et éthylamine à 44% de la CEC voie solvant et (d) octadécylamine à 100% de la CEC voie solvant

IV.2.B.c. Propriétés physiques des nanocomposites

L'impact des charges modifiées par l'octadécylamine pour différents taux d'échange a été étudié sur les propriétés mécaniques et de transport de gaz de la matrice polymère.

IV.2.B.c.i Propriétés mécaniques des nanocomposites SBR/ α -ZrP

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux propriétés mécaniques des matériaux. Les courbes contrainte-allongement représentatives du comportement de chacun des matériaux sont tracées dans la figure 173.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

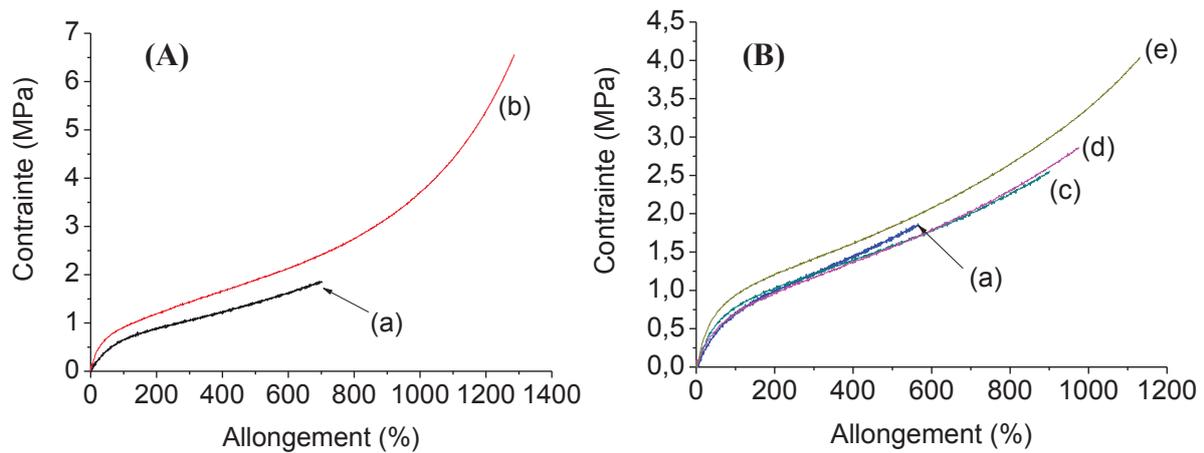


Figure 173 : Courbes de traction uniaxiale des nanocomposite voie (A) fondu et (B) solvant : (a) non chargé et à base d' α -ZrP modifiés par (b) l'octadécylamine à 62% de la CEC, (c) l'octadécylamine à 56% de la CEC, (d) la le mélange octadécylamine/éthylamine et (e) l'octadécylamine à la CEC. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Nous observons là encore des allures de courbes de traction uniaxiale classiques pour des nanocomposites à matrice élastomère. Nous constatons également que le domaine de consolidation, c'est-à-dire la remontée de module aux grandes déformations, est bien plus prononcé pour les nanocomposites que pour les matrices non chargées. Ces courbes nous ont également permis de déterminer les valeurs de module à 100 et 300% d'allongement, de contrainte et d'allongement à la rupture qui sont regroupées dans le tableau 42 et illustrées dans les diagrammes de la figure 174 ci-après.

Les modules, la contrainte et l'allongement à rupture augmentent de manière significative pour le nanocomposite préparé pour 7,9 % d'inorganique par voie fondu à partir des nanocharges modifiées à 62% de la CEC.

Pour les composites préparés par voie solvant, les évolutions des modules sont faibles (quasiment du domaine des incertitudes) lorsque les charges sont modifiées à 56% de la CEC ou par le mélange d'amines. Nous observons néanmoins une augmentation significative de la contrainte et de l'allongement à rupture par rapport à la matrice. Les effets de renfort sont plus importants, à taux de charges similaires (4-5% d'inorganique) lorsque la charge est modifiée à la CEC par l'octadécylamine. En effet, nous constatons dans ce cas une augmentation de l'ensemble des caractéristiques mécaniques (modules, contrainte et allongement à rupture).

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR- ZrP- Octadécylamine- 62-CEC	7,9	Moyenne	0,91	1,44	5,96	1238
			Ecart Type	0,01	0,01	1,30	104
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR- ZrP- Octadécylamine- 56-CEC	4,1	Moyenne	0,75	1,19	2,43	873
			Ecart Type	0,02	0,02	0,31	110
	SBR- ZrP- Octadécylamine- Ethylamine- 56/44-CEC	3,4	Moyenne	0,68	1,12	2,68	966
			Ecart Type	0,01	0,03	0,38	113
SBR- ZrP- Octadécylamine- CEC	5,1	Moyenne	0,95	1,43	3,91	1097	
		Ecart Type	0,01	0,01	0,55	101	

Tableau 42 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction de nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant à base de charges modifiées par les alkylamines (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

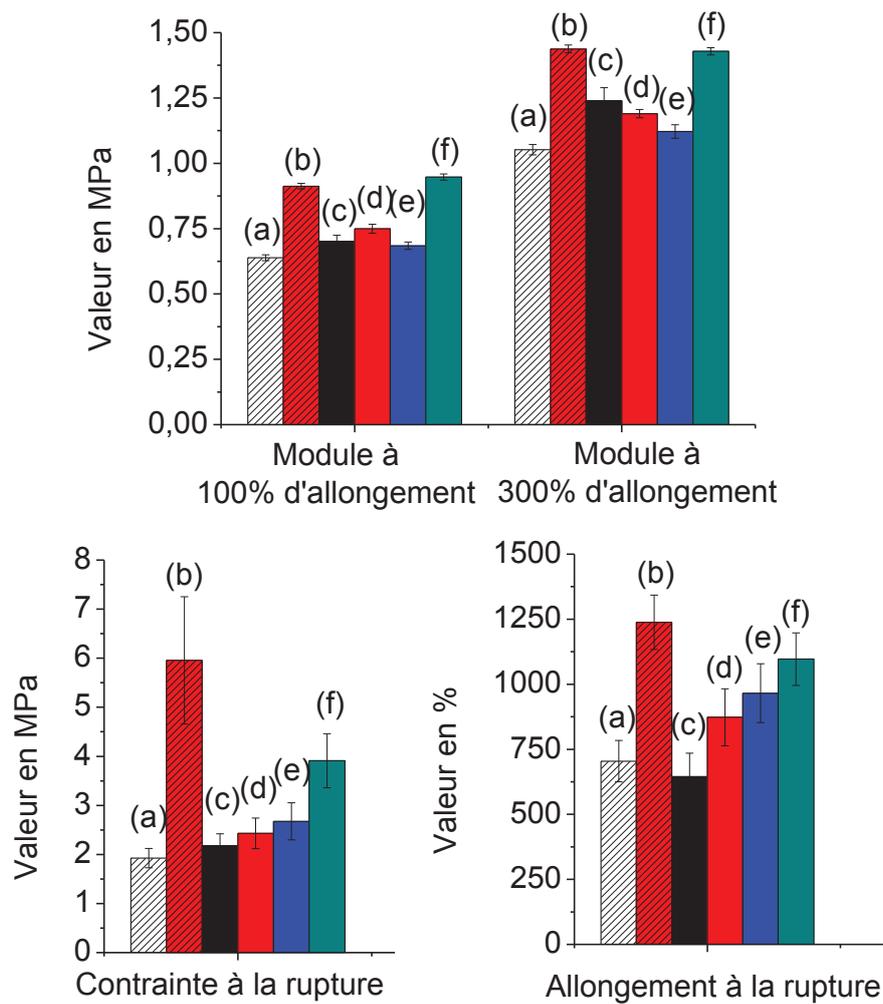


Figure 174 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale pour (a) le SBR voie fondu non chargé, (b) le nanocomposite SBR/ α -ZrP-Octadécylamine 62 % CEC voie fondu, (c) le SBR voie solvant non chargé, (d) le nanocomposite SBR/ α -ZrP-Octadécylamine 56 % CEC voie solvant, (e) le nanocomposite SBR/ α -ZrP-Octadécylamine/Ethylamine 56/44 % CEC voie solvant et (f) le nanocomposite SBR/ α -ZrP-Octadécylamine à la CEC voie solvant (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Ainsi, les deux formulations présentant les propriétés mécaniques les plus élevées en termes de module, contrainte et allongement à la rupture présentent assez logiquement les plus forts taux de charges et les états de dispersion des charges les plus aboutis.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.B.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

Les études de perméabilité ont pu être réalisées sur l'ensemble des matériaux préparés avec ces nouvelles charges modifiées, ce qui n'avait pu être le cas sur le nanocomposite mis en œuvre par voie solvant pour la charge α -ZrP modifiée par l'octadécylamine à la CEC. Nous rappelons, en effet, qu'un phénomène de suintement de ce matériau, ne permettait pas de réaliser les mesures de perméation pour des conditions acceptables de vide statique. Le tableau 43 présente les valeurs des coefficients de perméabilité mesurées pour les gaz He, CO₂, O₂ et N₂.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% d'inorganique (en masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Fondu	SBR non chargé	0	42,0	10,2	5,6	1,6
	SBR- ZrP-Octadécylamine-62-CEC	7.9	30,5	7,8	4,1	1,3
Solvant	SBR non chargé	0	33,2	8,5	4,9	1,3
	SBR- ZrP- Octadécylamine-56-CEC	4.1	38,5	10,0	6,2	1,4
	SBR- ZrP- Octadécylamine-Ethylamine-56/44-CEC	3.4	36,7	9,8	5,6	1,7

Tableau 43 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites obtenus par voie fondu et solvant à base d' α -ZrP modifiés par des alkylamines et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude des valeurs de perméabilité est de 5%.

Nous constatons d'après ces valeurs que seuls les échantillons préparés par voie fondu présentent des perméabilités inférieures à celles de la matrice référence. Il est à noter que ces échantillons contiennent le taux de charges le plus élevé. Les coefficients de perméabilité des nanocomposites préparés en voie solvant deviennent certes mesurables mais demeurent plus élevés que ceux déterminés sur la matrice référence correspondante et ce quel que soit le gaz.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Le tableau 40 confronte les valeurs de perméabilité relative des nanocomposites à celles calculées par le modèle de Nielsen et de Bharadwaj ($S=0$) pour les facteurs de forme déterminés par microscopie (cf. IV.2.B.b),

Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Facteur de forme moyen	Valeurs de perméabilité relative théoriques calculées à partir des Modèles		Valeurs de perméabilité relative calculées à partir des mesures expérimentales			
			Nielsen	Bharadwaj	CO ₂	He	O ₂	N ₂
Voie fondu SBR - ZrP-Octadécylamine-62-CEC	0,028	4,9	0,91	0,95	0,79	0,78	0,88	0,81
Voie solvant SBR- ZrP-Octadécylamine-56-CEC	0,014	3,5	0,96	0,98	1,26	1,28	1,51	1,08
Voie solvant SBR- ZrP-Octadécylamine-Ethylamine-56/44-CEC	0,011	3,9	0,97	0,98	1,20	1,26	1,37	1,31

Tableau 44 : Comparaison entre les valeurs de perméabilités relatives expérimentales et théoriques pour les nanocomposites à base de charges modifiées par l'octadécylamine à différents taux d'échange. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité relative est de 10%.

Pour l'ensemble des nanocomposites considérés, les valeurs de perméabilité relative théoriques restent proches de 1 du fait du faible taux d'inorganique et des très faibles valeurs du facteur de forme des objets dispersés. Nous constatons que les perméabilités relatives expérimentales du nanocomposite préparé par voie fondu sont dans la gamme de celles annoncées par les modèles géométriques. Pour les matériaux préparés en voie solvant, les valeurs expérimentales sont systématiquement supérieures à 1, signe de la création probable d'interfaces diffusives dans ces matériaux.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.C. Discussion et conclusion

Concernant la mise en œuvre, nous avons mis en évidence qu'il était impossible de vulcaniser les nanocomposites dont le pce d'intercalant est trop élevé en raison d'un phénomène d'exsudation. Cette exsudation, également observée mais dans une plus faible mesure pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'octadécylamine ou la Jeffamine M600 à la CEC, a également empêché toute mesure de perméabilité fiable. Ces observations ont alors montré tout l'intérêt de préparer les matériaux selon trois approches : i) avec des charges modifiées par des intercalants de plus faible taille pour ce qui est de la CEC, i.i) travailler à taux d'échange de l'ordre de 56% de la CEC, ce qui permet d'obtenir la distance interfoliaire maximale ou i.i.i) utiliser des mélanges d'amines longues et courtes pour là encore avoir la distance interfoliaire maximale en limitant le pce d'intercalant tout en couvrant un maximum de sites OH⁻ des α -ZrP.

Du point de vue des morphologies, aucune charge modifiée n'a permis d'obtenir une structure exfoliée. On note en effet toujours la présence d'amas de taille variable selon les charges modifiées. Nous avons néanmoins observé que plus l'intercalant utilisé pour modifier les charges est grand, donc plus la distance interfoliaire initiale des charges est élevée, et plus la dispersion des charges est aboutie au sein de la matrice. Ceci se traduit par une diminution de la taille des amas de charges qui entraîne une augmentation des facteurs de forme. Nous avons également constaté que pour une même charge modifiée, la voie fondu permet d'obtenir des dispersions plus fine que par la voie solvant. Il est néanmoins à noter que pour l'ensemble des matériaux synthétisés, les facteurs de forme moyens des charges n'excèdent pas la valeur de 12.

Nous avons ensuite corrélé les morphologies des nanocomposites aux propriétés mécaniques et barrière. La figure 175 ci-après représente l'évolution des propriétés mécaniques relatives des nanocomposites à base de charges modifiées par les alkylamines en fonction de la fraction volumique de charges. On remarque que les modules et allongements relatifs varient assez peu dans la gamme de taux de charges exploré. Les augmentations

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

maximales observées par rapport aux matrices références sont d'un facteur 1,5. En ce qui concerne la contrainte à rupture, elle reste environ égale à la valeur de contrainte à rupture de la matrice référence pour des taux d'inorganique inférieurs à 2,2% en volume puis augmente de manière significative pour des taux de charges plus élevés. L'effet du facteur de forme sur les propriétés mécaniques semble assez difficile à évaluer. Il semblerait cependant qu'il y ait un effet combiné du facteur de forme et de la fraction volumique d'inorganique.

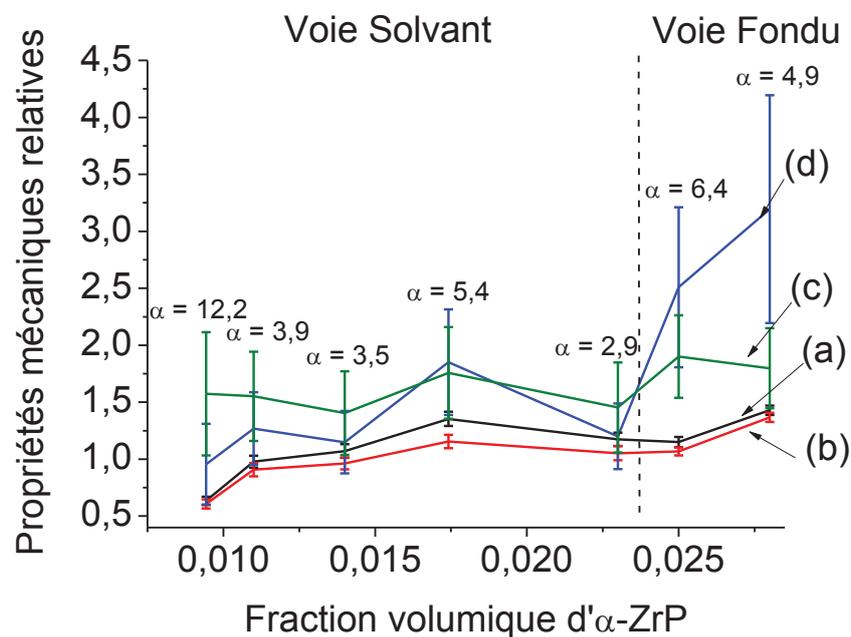


Figure 175 : Propriétés mécaniques relatives des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par des alkylamines
(a) module à 100% d'allongement, (b) module à 300% d'allongement, (c) allongement à la rupture et (d) contrainte à la rupture

La figure 176 ci après représente les perméabilités relatives de nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par des alkylamines. Nous avons également tracé les perméabilités relatives prévues par le modèle de Nielsen pour des facteurs de forme qui encadrent tous les facteurs de forme de nanocomposites considérés, c'est-à-dire 3,5 et 6,4.

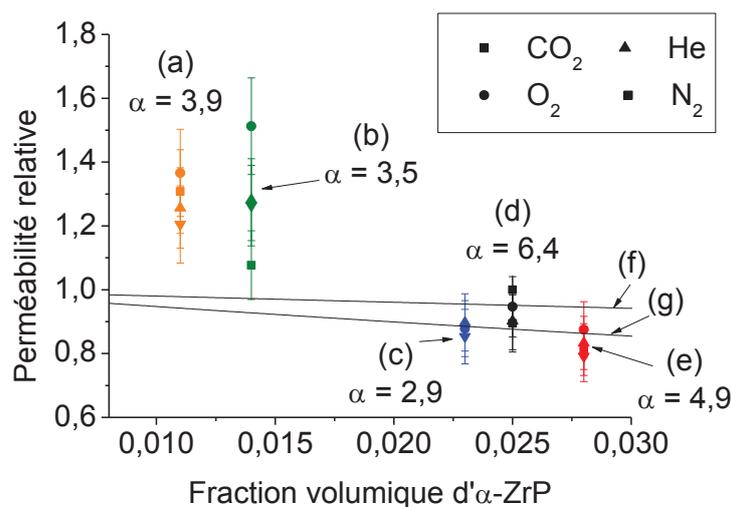


Figure 176 : Perméabilité relative des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par (a) le mélange octadécylamine/éthylamine voie solvant, (b) l'octadécylamine à 56% de la CEC voie solvant, (c) la propylamine à la CEC voie solvant, (d) la propylamine à la CEC voie fondu et (e) l'octadécylamine à 62% de la CEC voie fondu. Représentation du modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (f) 3,5 et (g) 6,4

Cette étude montre que pour des fractions volumiques d'inorganique très faibles, les perméabilités relatives des nanocomposites sont supérieures à celles de la matrice non chargée. On observe là encore la nécessité de travailler à des taux d'inorganique suffisamment importants pour commencer à observer un effet bénéfique des charges sur les propriétés barrière. Compte-tenu des incertitudes de mesure, les gains de propriétés barrière sont alors en bon accord avec les valeurs calculées par le modèle de Nielsen. Ces gains restent néanmoins très restreints du fait des très faibles valeurs du facteur de forme moyen des charges.

IV.3. Etude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les sels d'ammoniums

Dans cette partie nous traiterons des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums c'est-à-dire l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA ou TBA^+OH^-) et le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCL). Les études des nanocomposites à

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

base de charges modifiées par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA ou TMA^+OH^-) ne sont pas présentées dans ce manuscrit, car les résultats obtenus pour ces nanocomposites sont en tous points similaires à ceux des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés TBA.

IV.3.A. Mise en œuvre des nanocomposites

Les formulations étudiées sont présentées dans le tableau 45 ci-après. Il est à noter que les nanocomposites réalisés par la voie solvant à base de charges modifiées par le TBA n'ont pas pu être vulcanisés directement après évaporation du solvant du fait d'une exsudation importante. Afin de vulcaniser néanmoins ces nanocomposites, nous les avons pressés à 50°C afin d'extraire l'exsudat, rincés à l'eau et essuyés plusieurs fois.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce théorique d'intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / TBA 56% CEC	9,0	5,7	6.71
Solvant	SBR – ZrP / TBA 56% CEC	5,0	1,0	6.71
Solvant	SBR – ZrP / TBA 100% CEC	5,0	0,8	10,9
Solvant	SBR – ZrP / BMIMCL 56% CEC	5,0	1,5	4,43

Tableau 45 : Récapitulatif des quantités d' α -ZrP dans les composites à base de sel d'ammonium

Nous constatons dans ce tableau que les taux de charges des nanocomposites sont plus faibles que ceux désirés et que c'est d'autant plus vrai pour la voie solvant. L'étape de lavage a eu pour effet de perdre des charges. Nous constatons également que le nanocomposite à base de charges modifiées par le BMIMCL, qui n'a pas été lavé, renferme également peu de charges.

Ces premières conclusions tendent à montrer que les interactions entre les sels d'ammoniums et le SBR solubilisé sont faibles.

IV.3.B. Etude de la morphologie des nanocomposites

Les diffractogrammes des charges avant et après mise en œuvre des nanocomposites sont présentés dans la figure 177.

Cette étude montre dans un premier temps, que la distance interfoliaire des charges modifiées par le TBA a fortement diminué dans le nanocomposite mis en œuvre par la voie fondu. La distance interfoliaire est passée de 30,8 Å à 17,3 Å, ce qui correspond à la distance interfoliaire des α -ZrP modifiés par le TBA après séchage [28]. Dans ce cas, il y a eu un collapse des charges probablement du fait de la température et du protocole de mise en œuvre. En effet, on rappelle que l'ajout des charges modifiées a été effectué de manière fractionnée à 120°C (cf. Chapitre II). Il est probable que les α -ZrP se soient rapidement agrégés au contact du SBR à 120°C.

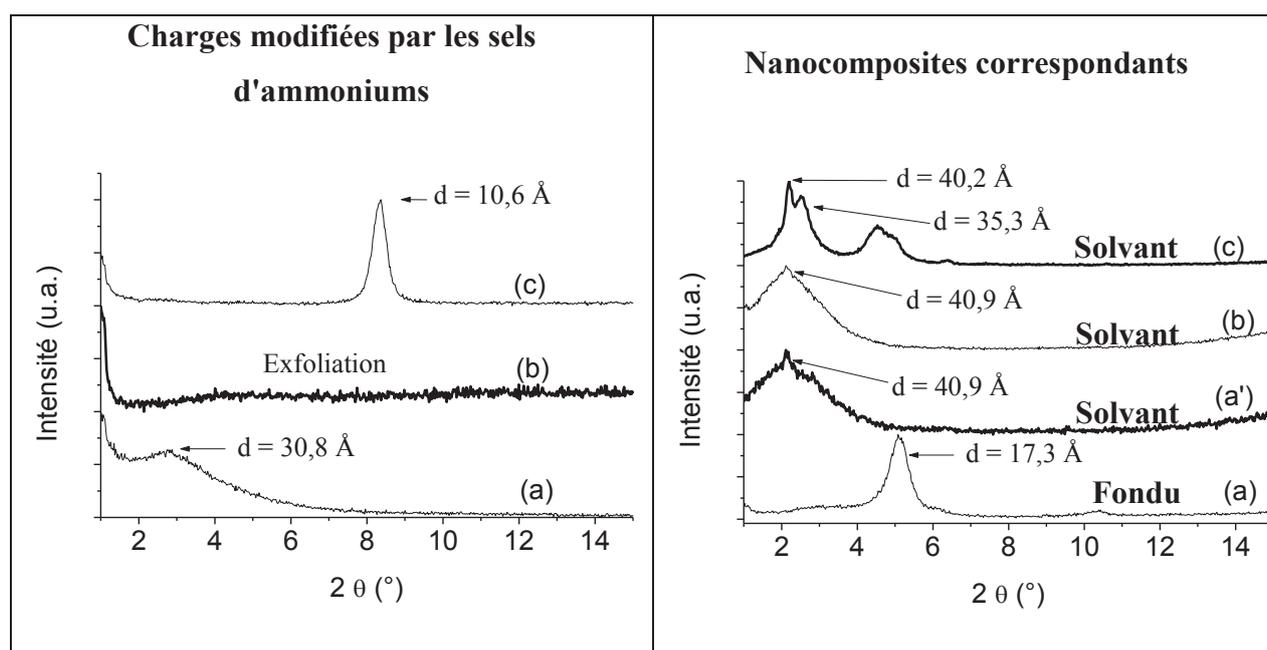


Figure 177 : Diffractogrammes des nanocomposites et des charges modifiées par (a) le TBA à 56% de la CEC, (b) le TBA à la CEC et (c) le BMIMCL à 56% de la CEC.

Dans un second temps, nous constatons que pour les nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant à base des charges modifiées par le TBA à 56% et 100 % de la CEC les d-spacings sont identiques. Si nous comparons la valeur de distance interfoliaire mesurée sur les nanocomposites à celles des charges modifiées, nous pouvons constater qu'il y a eu une

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

augmentation de la distance interfoliaire pour les charges modifiées à 56% de la CEC et un collapse pour celles modifiées à la CEC.

Enfin, cette étude montre que la distance interfoliaire des charges modifiées par le BMIMCL a considérablement augmenté. On observe alors deux populations de charges caractérisées par des valeurs de d-spacing de 35,3 Å et 40,2 Å.

Pour avoir une approche plus complète de la morphologie des nanocomposites, les états de dispersion des charges modifiées par les sels d'ammoniums au sein de la matrice SBR ont été étudiés par TEM. Les clichés sont présentés dans la figure 178 et la figure 179 ci-après.

Nous observons que les micrographies TEM des échantillons mis en œuvre par voie fondu sont conventionnelles alors que celles des échantillons préparés par voie solvant présentent des singularités. En effet les charges sont parfaitement visibles sous forme d'amas plaquettaires sur les échantillons mis en œuvre par voie fondu alors que l'on observe des phases dispersées d'aspects sphériques pour les échantillons mis en œuvre par voie solvant. Dans ces phases, on parvient à distinguer la présence de plaquettes pour l'échantillon formulé à partir des charges modifiées par le liquide ionique (cf. Figure 179). Une analyse EDX a également permis de confirmer la présence d' α -ZrP dans les objets dispersés observés dans les formulations réalisées à partir des charges modifiées par le TBA. Il semblerait alors que les phases dispersées représentent des amas d' α -ZrP entourés de TBA.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

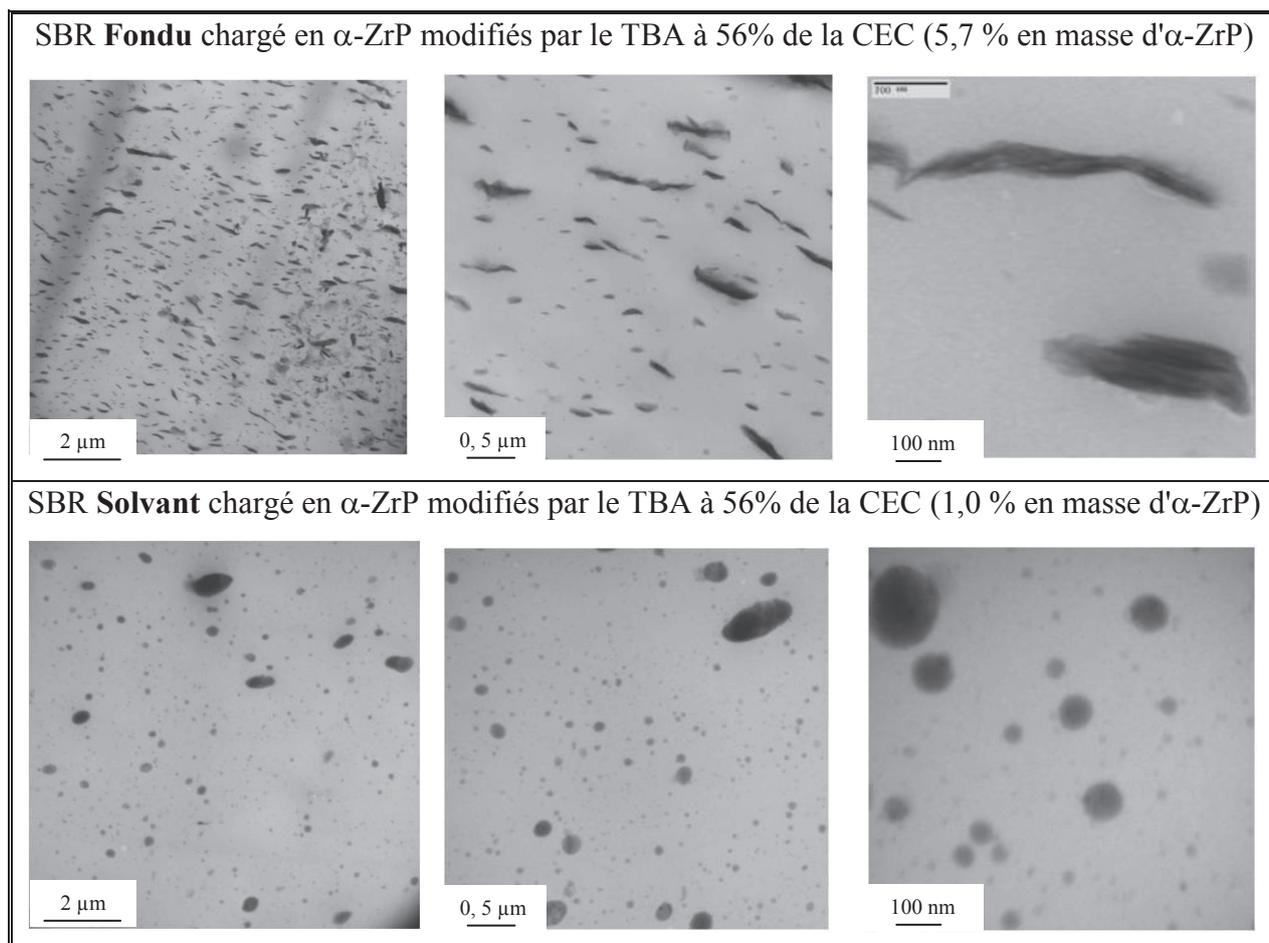


Figure 178 : Micrographie TEM des nanocomposites voie fondu et solvant à base de charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC

Nous avons évalué les facteurs de forme des phases dispersées au sein de ces nanocomposites. Les résultats sont présentés dans la figure 180. Nous constatons que les facteurs de forme sont bien plus faibles que ceux attendus. On obtient des facteurs de forme proches de 1 pour les deux échantillons préparés par voie solvant à partir de TBA et la dispersion autour de la valeur moyenne du facteur de forme des charges évaluée sur les deux autres formulations (échantillon préparé par voie fondu à partir de charges modifiées par le TBA et échantillon préparé par voie solvant à partir de charges modifiées par le BMIMCL) est particulièrement élevée.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

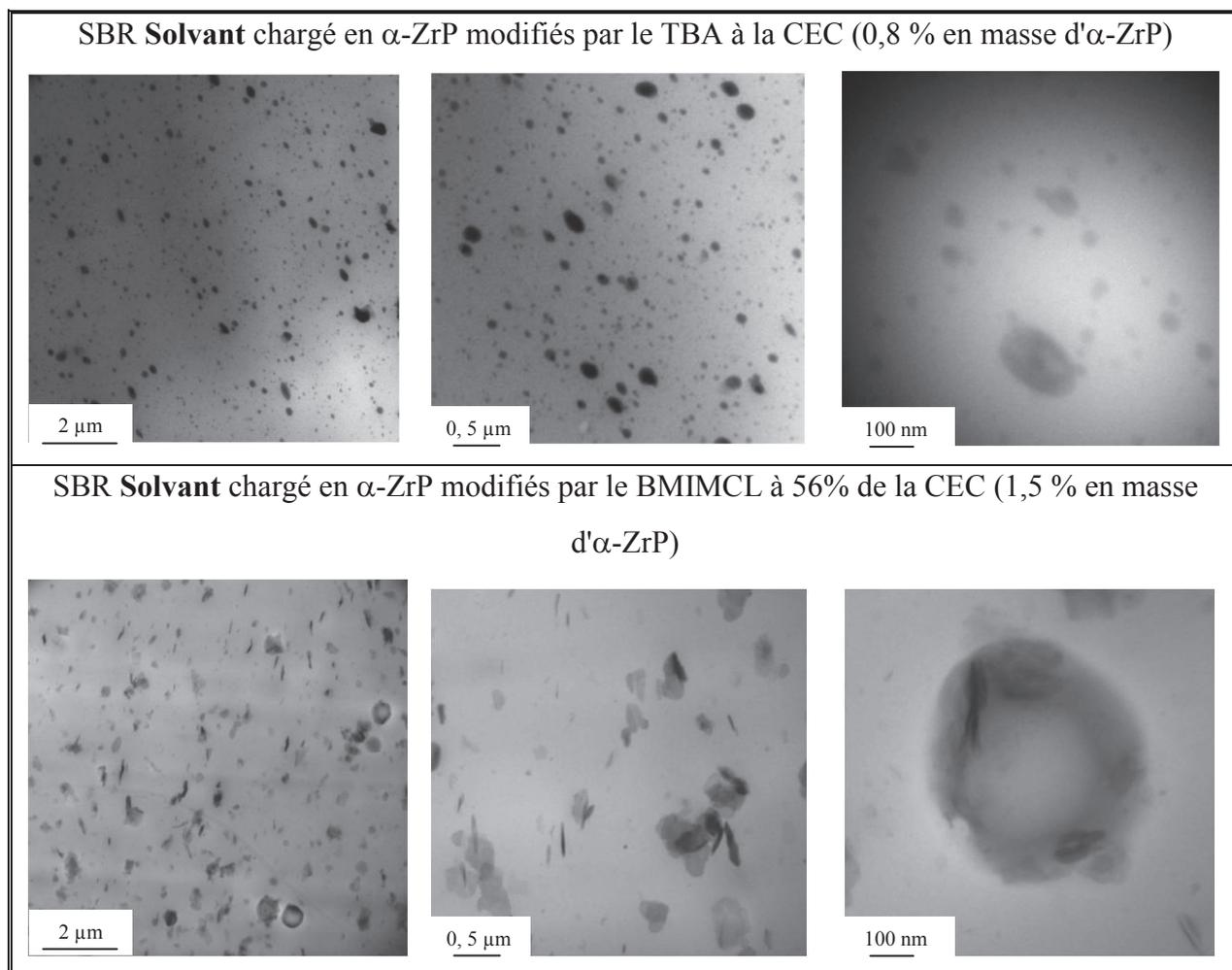


Figure 179 : Micrographie TEM des nanocomposites voie solvant à base de charges modifiées par le TBA et le BMIMCL à 56% de la CEC

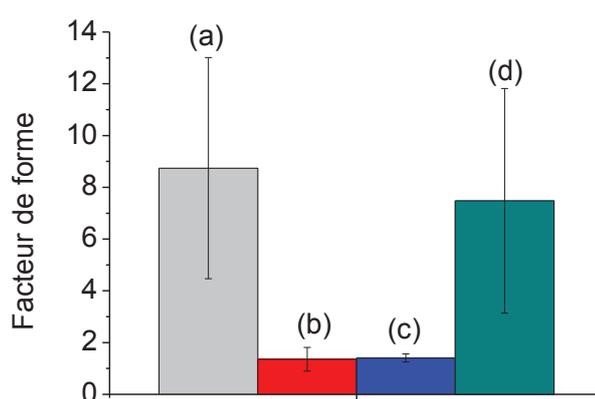


Figure 180 : Facteurs de forme des charges modifiées par (a) le TBA à 56% de la CEC voie fondu, (b) le TBA à 56% de la CEC voie solvant, (c) le TBA à la CEC voie solvant et (d) le BMIMCL à 56% de la CEC

IV.3.C. Propriétés physiques des nanocomposites

Cette partie est consacrée aux propriétés mécaniques en traction uniaxiale et aux propriétés barrière aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums.

IV.3.C.a. Résistance à la traction des nanocomposites

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites ont été analysées. Les courbes contrainte-allongement sont présentées ci-après (cf. Figure 181).

Nous observons des courbes classiques pour tous les matériaux. Nous remarquons là encore que les composites présentent une importante remontée de contrainte aux grands allongements. On peut constater également que les pentes des courbes aux grands allongements sont plus faibles pour les nanocomposites réalisés par voie solvant à base d' α -ZrP modifiés par le TBA et le BMIMCL à 56% de la CEC que pour la matrice non chargée. Afin de comparer plus en détails les propriétés mécaniques de ces nanocomposites, nous avons étudié les modules à 100 et 300% d'allongement et les propriétés à la rupture. Ces propriétés sont illustrées par l'intermédiaire du tableau 46 et des histogrammes de la figure 182.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

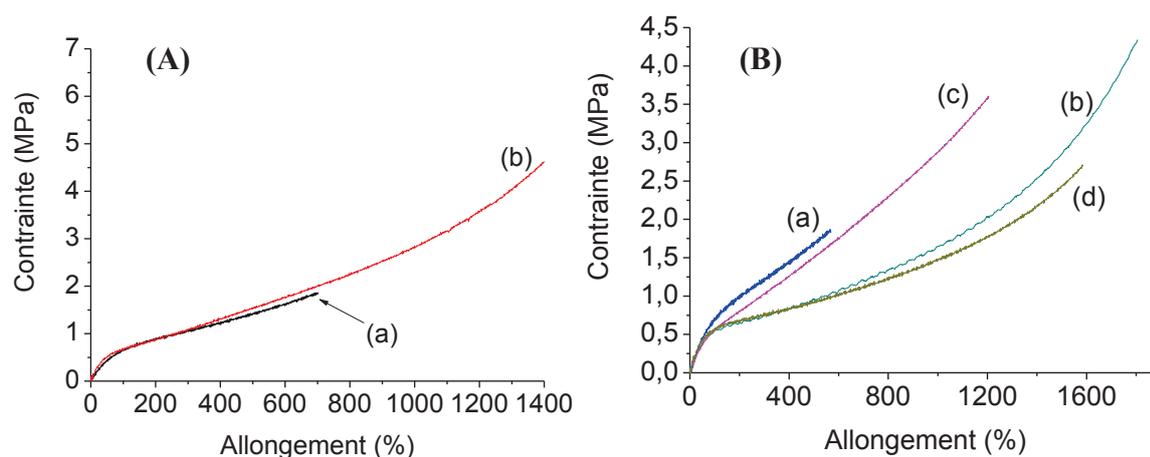


Figure 181 : Courbes de traction uniaxiale des nanocomposite voie (A) fondu et (B) solvant : (a) non chargé et à base d' α -ZrP modifiés par (b) le TBA à 56 % de la CEC, (c) le TBA à la CEC et (d) le BMIMCL. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	5,7	Moyenne	0,66	1,09	7,14	1672
			Ecart Type	0,04	0,02	0,73	66
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	1,8	Moyenne	0,54	0,75	4,21	1835
			Ecart Type	0,02	0,02	0,63	65
	SBR_ZrP-TBA-CEC	0,8	Moyenne	0,57	1,09	4,86	1406
			Ecart Type	0,01	0,04	0,78	143
SBR_ZrP-BMIMCL-56 % CEC	1,5	Moyenne	0,56	0,74	3	1601	
		Ecart Type	0	0,01	0,62	144	

Tableau 46 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie fondu et solvant à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

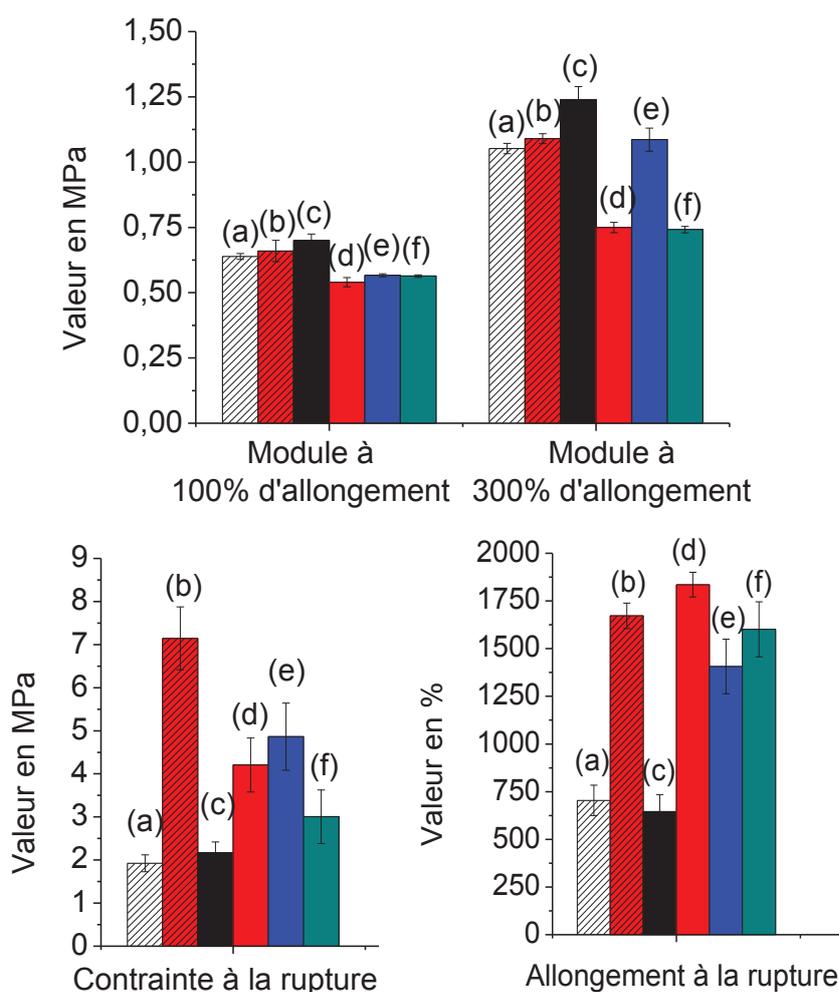


Figure 182 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale (a) de la matrice SBR non chargée voie fondu, (b) du nanocomposite voie fondu à base de charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC, (c) de la matrice SBR non chargée voie solvant, (d) du nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC, (e) du nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par le TBA à la CEC et (f) du nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par le BMIMCL à 56% de la CEC (vitesse de traverse : $500\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Pour la voie fondu, les charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC n'ont pas d'effet sur les modules à 100 et 300%. En revanche, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont considérablement supérieurs à ceux de la matrice non chargé. Le comportement observé diffère donc de celui mis en évidence dans la partie précédente, avec les charges modifiées alkylamines.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Dans le cas des nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant à base de charges modifiées par le TBA et par le BMIMCL, nous rappelons tout d'abord que le taux de charges est faible (inférieur à 1.5% en poids d'inorganique). Nous constatons que les modules à 100 et 300% sont plus faibles voire bien plus faibles que ceux de la matrice non chargée correspondante. En revanche, nous observons une augmentation significative de la contrainte et de l'allongement à la rupture.

Cette étude montre que les relations morphologie/propriétés mécaniques sont complexes. En effet, il semblerait qu'il y ait un effet combiné des charges et de l'intercalant (TBA ou BMIMCL) sur ces propriétés. D'après l'étude du nanocomposite à base de charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC, dont l'état de dispersion est le plus abouti, nous avons vu que seules les propriétés à rupture ont été augmentées. En revanche, pour les nanocomposites réalisés par la voie solvant, dont les taux de charges sont les plus faibles et dont les états de dispersion sont les moins aboutis, nous avons remarqué une chute des modules et une augmentation des propriétés à rupture. Ainsi, il est probable que les nanocharges jouent le rôle de renfort et que les sels d'ammoniums aient un rôle opposé.

IV.3.C.b. Etude des propriétés barrière aux gaz

Nous avons étudié les propriétés barrière aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums à 20°C sous 3 bars d'hélium, d'oxygène ou d'azote. Les perméabilités mesurées sont regroupées dans le tableau 47. La figure 183 confronte les perméabilités relatives des nanocomposites aux valeurs calculées à partir des modèles de Nielsen pour des facteurs de forme de 1,3 et de 8,7 qui représentent les valeurs limites déterminées sur cette famille de matériaux.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Fondu	SBR non chargé	0,0000	42,1	10,2	5,6	1,6
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	0,0195	44,4	9,8	5,8	1,8
Solvant	SBR non chargé	0,0000	33,2	8,5	4,9	1,3
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	0,0034	42,2	10,0	6,1	1,5
	SBR_ZrP-TBA-CEC	0,0026	48,4	10,4	6,6	1,9
	SBR_ZrP-BMIMCL-56 % CEC	0,0049	33,4	7,9	4,9	1,2
	SBR_ZrP-BMIMCL-56 % CEC	0,0049	33,4	7,9	4,9	1,2

Tableau 47 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums et des matrices non chargées correspondantes

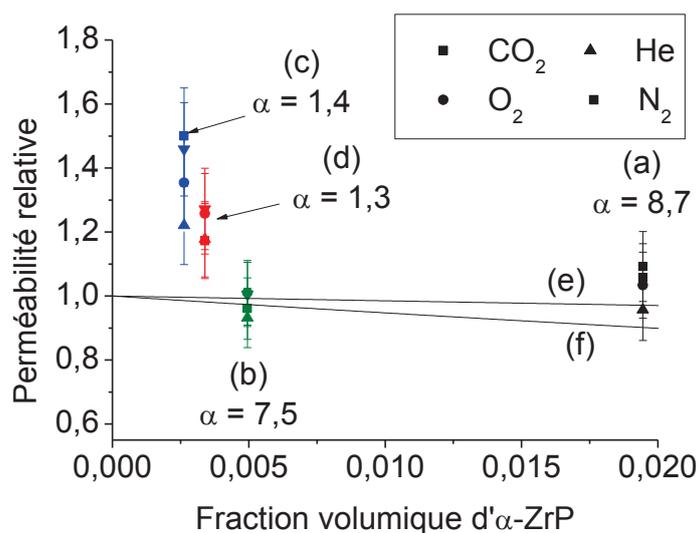


Figure 183 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP pour différents gaz et pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par (a) le TBA à 56% de la CEC voie fondu (b) le TBA à 56% de la CEC voie solvant, (c) le TBA à la CEC voie solvant et (d) le BMIMCL à 56% de la CEC voie solvant. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 1,3 et (f) 8,7

Les coefficients de perméabilité sont dans tous les cas identiques voire supérieurs à ceux déterminés sur les matrices références. Ils varient peu en passant de la matrice référence au nanocomposite préparé par voie fondu à partir des charges modifiées TBA et ce malgré un

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

taux de charges significatif et une morphologie conventionnelle. On suspecte alors la formation d'interphases diffusives. Pour les nanocomposites préparés par voie solvant à partir d' α -ZrP modifiés par le TBA, les taux de charges sont très faibles mais nous observons néanmoins des perméabilités significativement supérieures à celles de la matrice de référence. Les phases dispersées mises en évidence par TEM ne peuvent donc pas être considérées comme imperméables. Nous avons voulu voir s'il était possible de mettre en évidence le rôle du TBA contenu dans les phases dispersées et notamment de voir si une partie de ce TBA pouvait être considéré comme libre ou très faiblement lié aux charges. Les thermogrammes ATG n'ont malheureusement pas pu déceler la présence de TBA non lié dans la matrice du fait notamment de la résolution de l'appareil et des faibles taux de charges. Concernant le nanocomposite à base de charges modifiées par le BMIMCL, nous avons observé des valeurs de perméabilité plus faibles que celles mesurées sur les nanocomposites à base de TBA pour un taux de charges identique. Ces valeurs de perméabilité restent toutefois similaires à celles qui caractérisent la matrice référence. On rappelle que pour ces matériaux on distingue clairement les charges dans les phases dispersées. Elles pourraient donc contrebalancer l'effet diffusif apporté par l'intercalant BMIMCL.

Cette étude a mis en évidence le manque de compatibilité entre les charges modifiées par le TBA ou le BMIMCL et la matrice SBR quelle que soit la voie de mise en œuvre, avec un effet plus marqué pour la voie solvant. Ainsi, nous avons observé des dispersions généralement peu abouties des charges et de faibles taux de charges, ce qui s'est traduit par une constance voire une diminution des modules et des propriétés barrière. Les propriétés à la rupture ont quant à elles été augmentées. Un rôle diffusif voire plastifiant des intercalants a donc été suspecté.

IV.4. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les intercalants potentiellement réactifs

Les deux parties précédentes ont mis en évidence l'importance de l'intercalant utilisé pour modifier les charges sur la morphologie et les propriétés physiques des nanocomposites. Nous avons également montré qu'il était important de contrôler les interphases charges modifiées/matrice notamment pour les propriétés barrière. Cette partie est consacrée à l'étude des nanocomposites à base de charges modifiées par les amines potentiellement réactives. Nous cherchons à améliorer les interactions charges modifiées/matrice en utilisant la vulcanisation pour lier les charges modifiées à la matrice par des liaisons covalentes. Nous avons choisi deux intercalants : l'allylamine et le γ -aminopropyltriméthoxysilane (APTMS)

Les principes de réactions potentielles entre les intercalants et la matrice sont présentés en figure 184 et figure 185. L'allylamine pourrait réagir directement avec le styrène butadiène pendant la vulcanisation comme l'illustre la figure 184 ci-après. En revanche, pour que l'APTMS puisse être lié par liaison covalente avec le SBR, il est nécessaire d'utiliser un silane incluant des liaisons S-S: le tétrasulfate de bis [γ - (triéthoxysilyl) - propylique] (nommé Si69), le principe d'interaction attendu est présenté en figure 185.

Les nanocomposites étudiés dans cette partie ont été réalisés par la voie solvant et latex. La voie latex a été envisagée car nous avons constaté dans l'étude précédente que l'état de dispersion et les taux de charges des nanocomposites réalisés en voie solvant étaient souvent plus difficile à optimiser. Le protocole de mise en œuvre par la voie latex est présenté dans le Chapitre II.

Cette partie traitera dans un premier temps des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine, puis dans un second temps de ceux à base de charges modifiées par l'APTMS.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

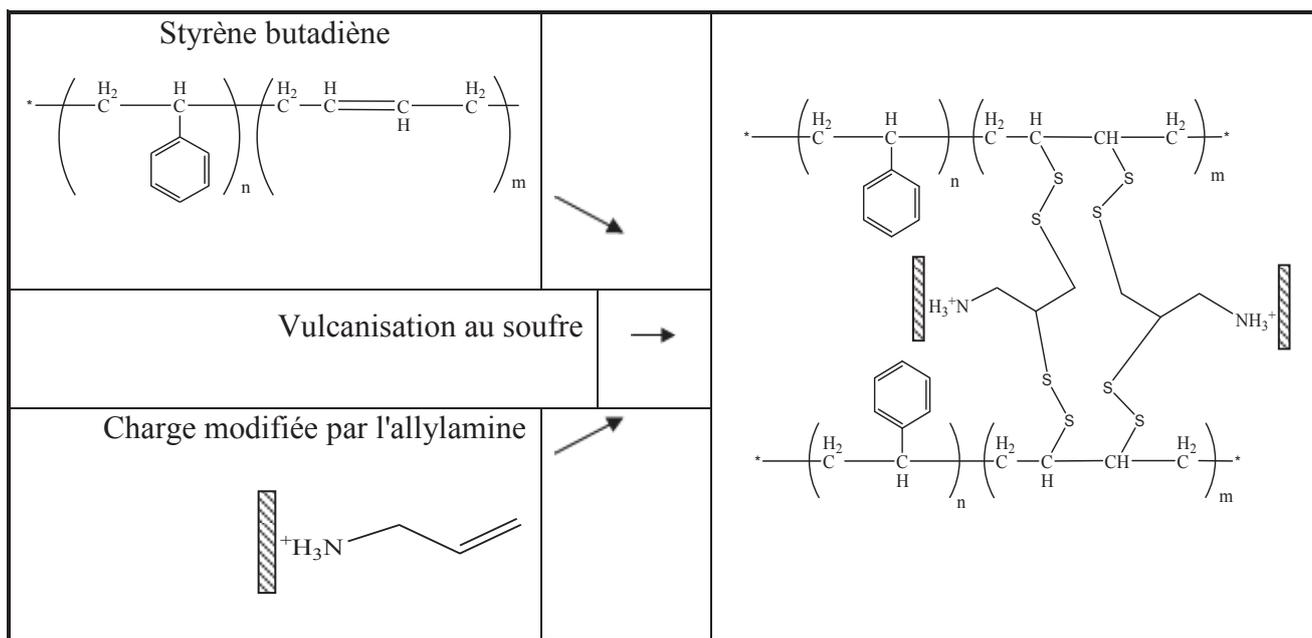


Figure 184 : Principe de réaction potentielle des charges modifiées par l'allylamine avec le SBR pendant la vulcanisation

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

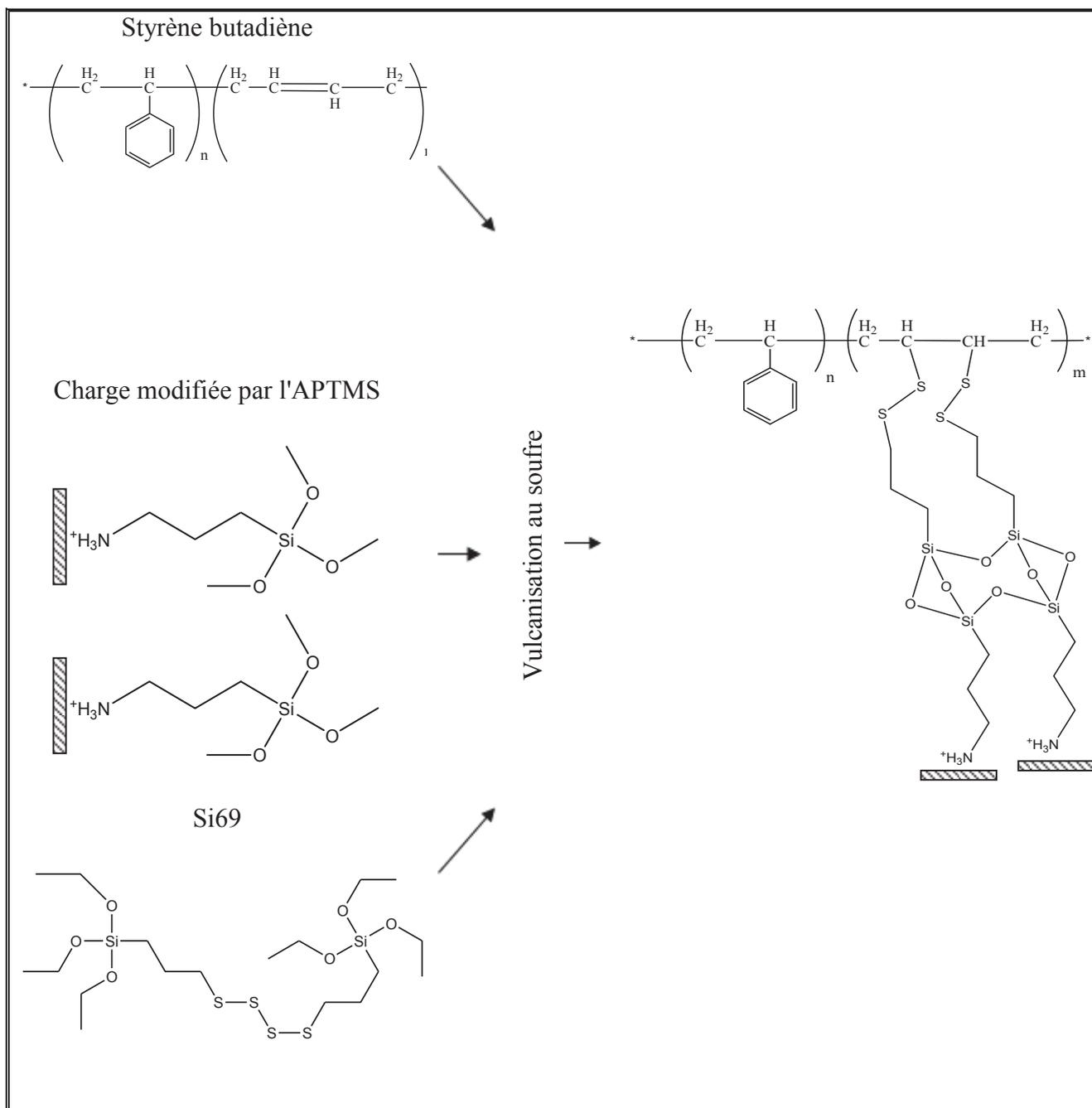


Figure 185 : Principe de réaction potentielle des charges modifiées par l'APTMS avec le SBR pendant la vulcanisation en référence au mécanisme proposé avec la montmorillonite par Jia et al. [7].

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.4.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine

Dans cette partie, nous avons préparé des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine à la CEC. Ces charges présentant une distance interfoliaire initiale faible, nous avons alors également envisagé de réaliser des nanocomposites à base des mélanges d'intercalants, c'est-à-dire allylamine et TBA. L'objectif ici étant de coupler les propriétés de compatibilisation et/ou réaction de l'allylamine aux propriétés exfoliantes du TBA. Cette partie présentera donc la mise en œuvre des nanocomposites par les voies latex et solvant, les morphologies de ces matériaux et leurs propriétés mécaniques et barrière aux gaz.

IV.4.A.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Le tableau 48 ci-après présente les nanocomposites réalisés, les voies de mise en œuvre utilisées et les taux de charges mesurés. Dans cette étude nous avons fait varier les pourcentages respectifs de TBA et d'allylamine. La nomenclature utilisée pour désigner les charges modifiées par ces mélanges d'intercalants est explicitée par l'exemple suivant : α -ZrP – TBA/Allylamine X/Y CEC, correspond à des α -ZrP modifiés par le TBA à X % de la CEC et par l'allylamine à Y% de la CEC.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant en masse de ZrP
	SBR – ZrP / Allylamine CEC	5,0	5,2	2,2
Solvant	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	5,0	0,8	7,94
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 33/67 CEC	5,0	3,5	5,70
Latex	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	5,0	2,4	7,94

Tableau 48 : Composition des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine et quantités d' α -ZrP correspondantes

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Tous les nanocomposites ont pu être vulcanisés sans lavage préalable. Cependant, nous constatons que les taux de charges des nanocomposites à base de charges modifiées par les mélanges TBA/Allylamine sont inférieurs à ceux attendus. Le taux de charges du nanocomposite à base de charges modifiées par l'allylamine est quant à lui proche de celui visé. L'étude des taux de charges montre que la voie latex permet une meilleure insertion des charges dans le SBR. De plus, elle montre pour la voie solvant que plus le taux d'allylamine est important et plus le taux de charges final dans le nanocomposite est élevé. L'ensemble de ces informations tendrait d'une part à montrer que la compatibilité entre l'allylamine et le SBR est bonne et d'autre part à confirmer qu'il y a une mauvaise compatibilité entre le milieu constitué de SBR solubilisé dans le solvant cyclohexane et le TBA.

IV.4.A.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

Les diffractogrammes des charges et des nanocomposites correspondants sont présentés dans la figure 186.

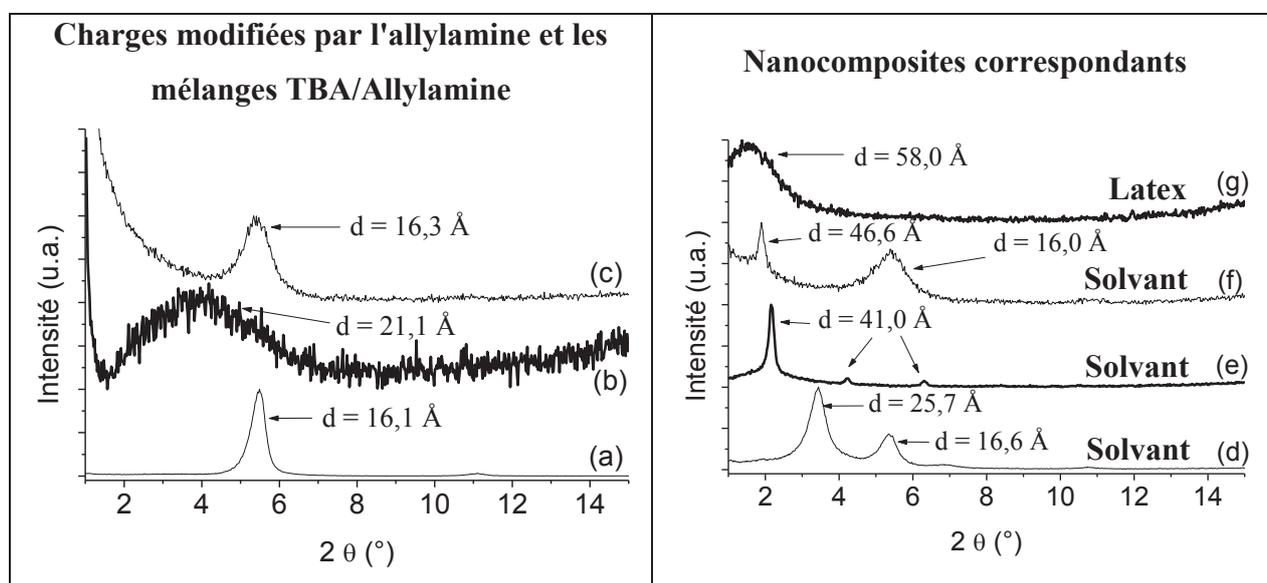


Figure 186 : Diffractogrammes des α -ZrP modifiés à la CEC par (a) l'allylamine, (b) le mélange TBA/Allylamine 56/44 CEC, (c) le mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC et des nanocomposites à base de charges modifiées à la CEC par (d) l'allylamine voie solvant, (e) le mélange TBA/Allylamine 56/44 CEC voie solvant, (f) le mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC voie solvant et (g) le mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC voie latex

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Le diffractogramme du nanocomposite préparé en voie solvant à partir des charges modifiées par l'allylamine (figure 186 (b)) met en évidence la présence de deux pics de diffraction, représentatifs de deux distances interfoliaires des charges. Nous constatons alors qu'une partie des charges présente une distance interfoliaire semblable à celle des charges avant mise en œuvre (environ 16 Å) et qu'une autre partie des charges ont vu leur distance interfoliaire augmenter à 25,7 Å.

Nous observons sur le diffractogramme du nanocomposite préparé par voie solvant à partir des charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 56/44 CEC trois pics de diffraction. Ces pics de diffraction sont représentatifs d'une seule distance interfoliaire de 41,0 Å car les deux pics aux plus grands angles constituent des harmoniques. Nous obtenons donc une structure de charges intercalées pour ce nanocomposite.

L'étude du nanocomposite préparé par voie solvant à partir des charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC met aussi en évidence une augmentation de la distance interfoliaire. Cependant, l'augmentation de la distance interfoliaire ne concerne qu'une partie des charges car deux populations de distance interfoliaire sont présentes. Nous recensons des charges avec une distance interfoliaire de 16,0 Å et d'autres avec une distance interfoliaire de 46,6 Å. Ces distances interfoliaires montrent qu'une partie des charges possèdent la distance interfoliaire des charges intercalées uniquement par l'allylamine et que d'autres ont vu leur distance interfoliaire augmenter. De plus la distance interfoliaire maximale est légèrement plus élevée que celle mesurée pour le nanocomposite à base de charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 56/44 CEC. Ceci semble montrer que l'augmentation du taux d'allylamine permet une meilleure insertion du SBR solubilisé dans l'espace interfoliaire.

Enfin, nous observons une importante augmentation de la distance interfoliaire des charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 56/44 au sein du SBR voie latex. La distance interfoliaire des charges a évolué de 21,1 Å à 58,0 Å. Ceci semble montrer une meilleure compatibilité de ces charges modifiées avec le SBR par cette voie de mise en œuvre.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Les états de dispersion des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges de sels d'ammoniums et d'allylamine ont été là encore étudiés par microscopie TEM. Les clichés acquis sont présentés dans la figure 187 et figure 188 et ont été utilisés afin de déterminer les facteurs de forme des charges au sein de la matrice (cf. Figure 189).

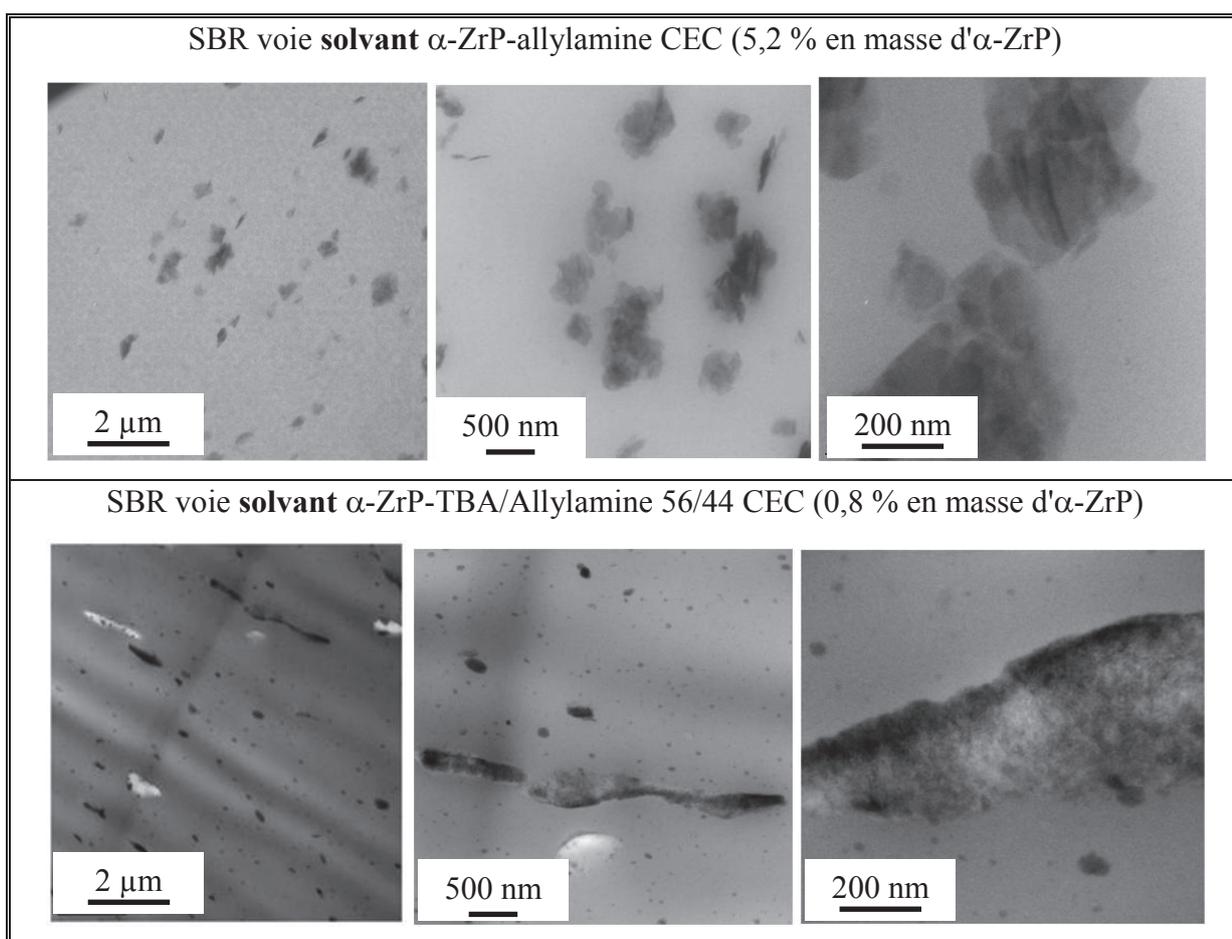


Figure 187 : Micrographie TEM des nanocomposites voie solvant à base de nanocharges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/allylamine

Les clichés de micrographie TEM du nanocomposite réalisé par voie solvant à base de charges modifiées par l'allylamine à la CEC, montrent que les charges sont sous forme d'amas. La taille de ces amas varie de 100 à 500 nm. Le facteur de forme moyen est alors de 4,5. Nous avons comparé la morphologie de ce nanocomposite à celle observée sur le

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

matériau chargé par la propylamine, la taille de ces 2 intercalants étant identique (cf. Figure 162). Nous constatons que la dispersion est plus aboutie dans le cas des charges modifiées par l'allylamine que dans le cas des charges modifiées par la propylamine.

Cette étude montre que la dispersion des charges modifiées par le mélange TBA/allylamine 56/44 CEC est assez semblable à celle des charges modifiées par le TBA à 56% de la CEC (cf. Figure 178). En revanche, dans le cas du mélange, nous constatons la présence d'amas longitudinaux donnant lieu à des facteurs de forme de l'ordre de 5-6.

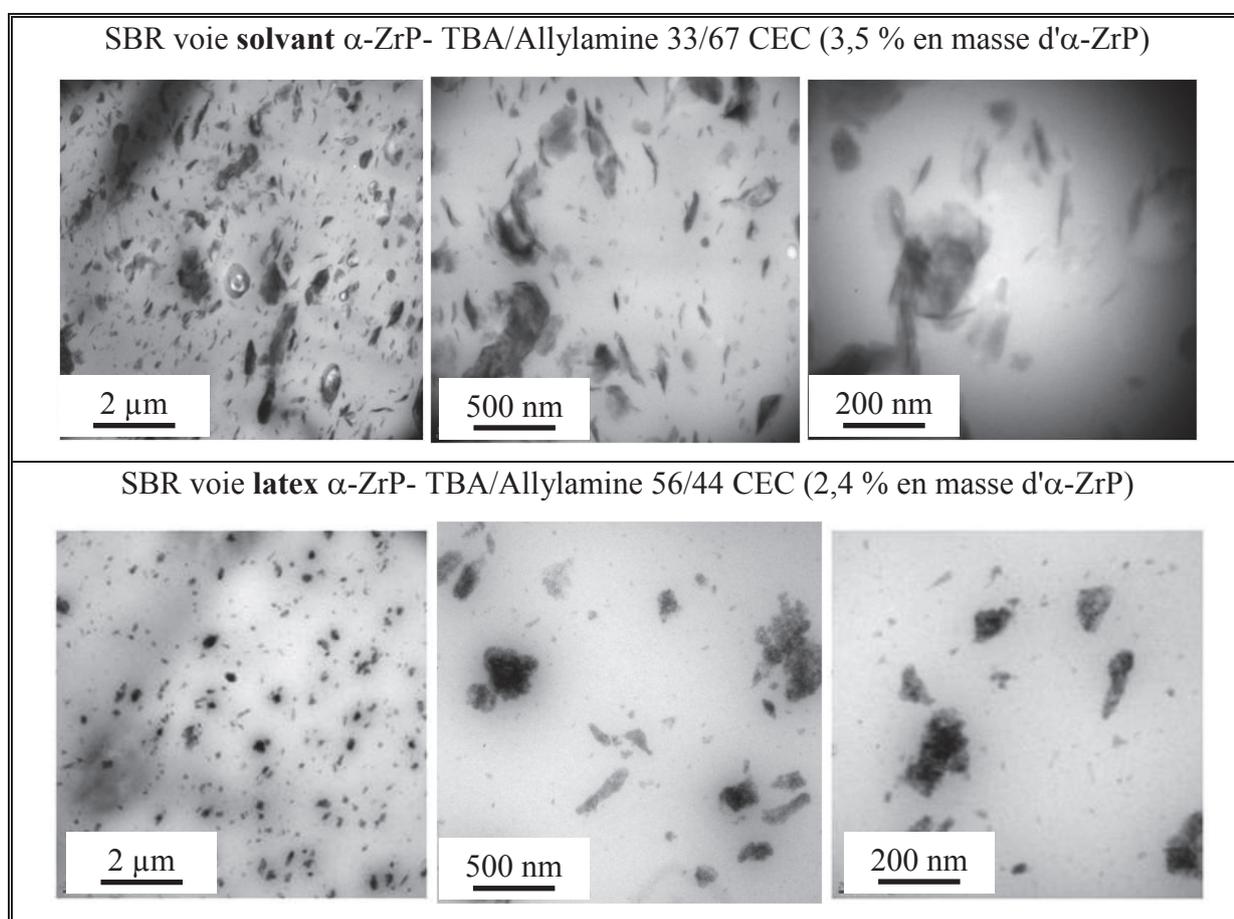


Figure 188 : Micrographie TEM des nanocomposites voie solvant et voie latex à base de nanocharges modifiées par les mélanges TBA/Allylamine

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

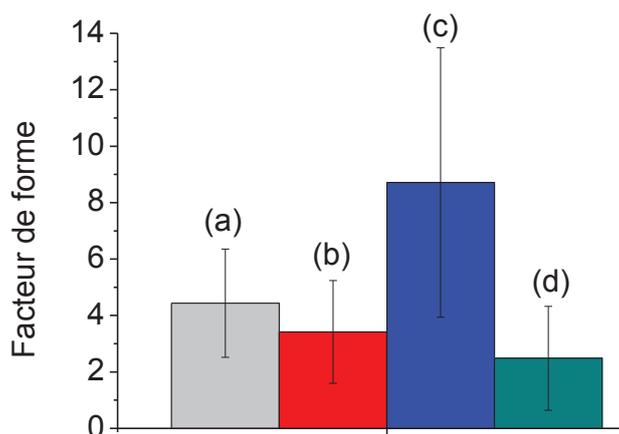


Figure 189 : Facteurs de forme des charges modifiées par (a) l'allylamine à la CEC et par le mélange (b) TBA/Allylamine 56/44 CEC au sein du SBR voie solvant, (c) TBA/Allylamine 33/67 CEC au sein du SBR voie solvant et (d) TBA/Allylamine 56/44 CEC au sein du SBR voie latex

Dans le cas du nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC, nous constatons que les charges sont aisément identifiables et que l'état de dispersion s'est affiné. Nous remarquons toujours la présence d'amas de charges de taille nanométrique avec des valeurs de facteurs de forme moyens de 9. Ces facteurs de forme restent inférieurs à ceux attendus mais ils sont plus grands que tous ceux obtenus pour les nanocomposites à base de charges modifiées par le TBA (de 1 à 8,5) et que celui correspondant au nanocomposite à base d'allylamine (4,5). Il semblerait alors que dans ce cas nous ayons un effet combiné de l'allylamine et du TBA sur la dispersion et que le taux d'allylamine soit suffisant pour améliorer les interactions charges modifiées/SBR.

Enfin, les clichés des nanocomposites préparés par voie latex à base de charges modifiées par le mélange TBA/Allylamine 56/44 CEC montrent que les charges sont regroupées en amas et que les facteurs de forme sont alors compris entre 1 et 5. Cependant, à charge identique, la dispersion est plus aboutie par la voie latex que par la voie solvant (cf. Figure 187 et Figure 188).

Cette étude montre qu'il est difficile de juger de l'effet de l'allylamine sur les nanocomposites à base de charges modifiées par les mélanges TBA/Allylamine si le taux

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

d'allylamine n'est que de 56% de la CEC. En revanche, dans le cas du mélange TBA/Allylamine 33/67 CEC, le taux d'allylamine semble suffisant pour améliorer les interactions charges/matrice, ce qui engendre une dispersion plus aboutie que dans le cas des charges modifiées uniquement par le TBA ou uniquement par l'allylamine. Cependant, les facteurs de forme des objets dispersés restent faibles.

IV.4.A.c. Propriétés physiques des nanocomposites

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et barrière des nanocomposites à base de charges modifiées par les mélanges TBA/Allylamine.

IV.4.A.c.i Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites

La figure 181 ci-après illustre les courbes contrainte-allongement représentatives du comportement des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine.

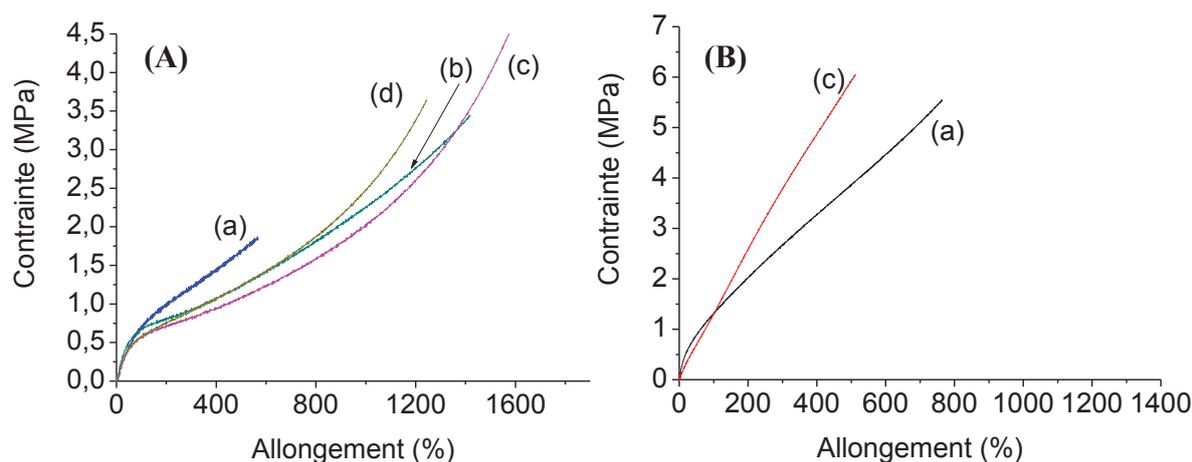


Figure 190 : Courbes de traction uniaxiale des nanocomposites voie (A) solvant et (B) latex : (a) non chargés et à base d' α -ZrP modifiés par (b) l'Allylamine à la CEC, (c) le mélange TBA/Allylamine 56/44 et (d) le mélange TBA/Allylamine 33/67 (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Ces courbes montrent une allure conventionnelle pour les nanocomposites réalisés par la voie solvant. Nous observons de manière générale que l'ajout de charges augmente les propriétés à la rupture. En revanche, dans le cas du nanocomposite mis en œuvre par la voie latex, les acquisitions ont mis en évidence une évolution linéaire de la contrainte avec l'allongement. De plus, nous constatons une diminution significative de l'allongement à la rupture. Afin d'étudier plus en détails les propriétés mécaniques de ces matériaux, nous avons déterminé les modules à 100 et 300% d'allongement et les propriétés à la rupture. Les résultats sont présentés dans le tableau 49 et illustrés dans la figure 191.

Voie de mise en œuvre	Matériau	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,7	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR – ZrP / Allylamine CEC	5,2	Moyenne	0,67	0,93	3,46	1432
			Ecart Type	0,02	0,02	0,16	51
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	0,8	Moyenne	0,56	0,82	4,94	1579
			Ecart Type	0,01	0,04	0,39	40
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 33/67 CEC	3,5	Moyenne	0,55	0,86	3,66	1267
			Ecart Type	0,01	0,03	0,38	54
Latex	SBR non chargé	0	Moyenne	1,29	2,58	5,22	755
			Ecart Type	0,02	0,07	0,36	65
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	2,4	Moyenne	1,24	3,5	4,76	426
			Ecart Type	0,05	0,29	0,84	56

Tableau 49 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et latex à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine (25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

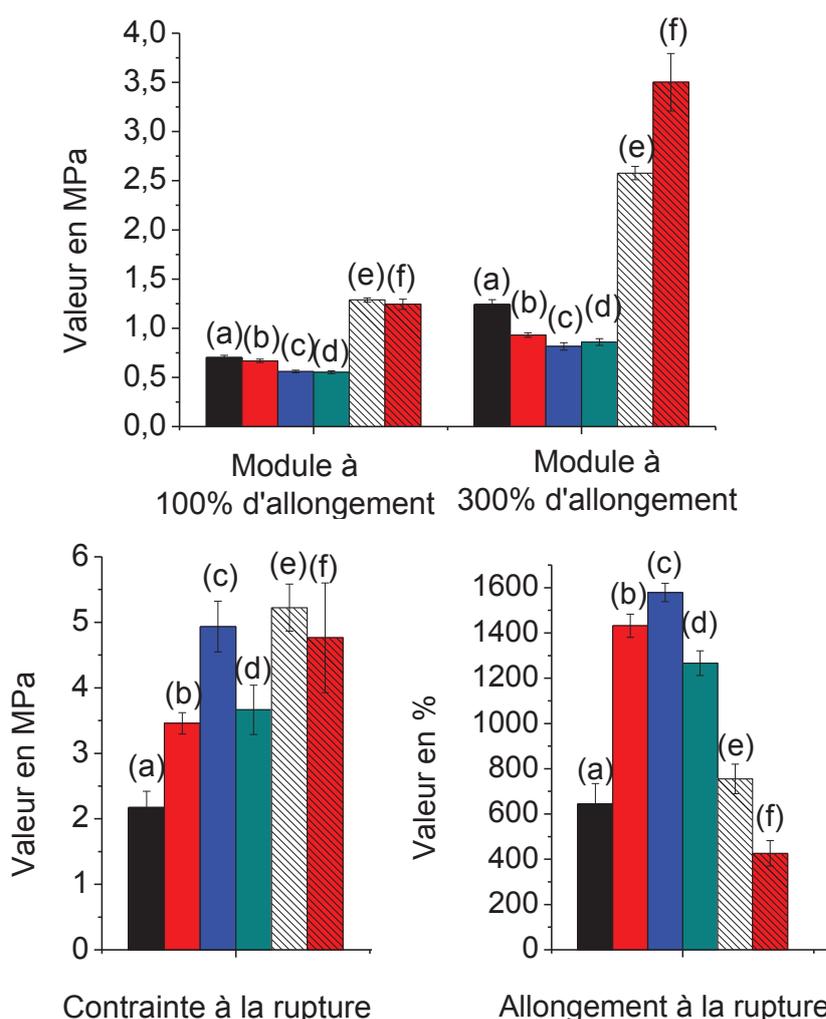


Figure 191 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale (a) de la matrice SBR non chargée voie solvant, des nanocomposites voie solvant à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (b) l'allylamine, (c) le mélange TBA/Allylamine 56/44, (d) le mélange TBA/Allylamine 33/67, (e) de la matrice SBR non chargé voie latex et des nanocomposites voie latex à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (f) le mélange TBA/Allylamine 56/44 (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

L'étude des nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant montre que l'ajout de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine ont peu, voire pas d'effet sur le module à 100% d'allongement. En revanche, nous constatons une diminution du module à 300% d'allongement. Ce module étant plus représentatif des interactions matrice-matrice que celui à 100% d'allongement, il est probable qu'une différence de taux de réticulation par rapport à la matrice non chargée puisse expliquer la diminution du module à 300%. En effet, dans le cas des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine, nous apportons

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

des doubles liaisons. Ainsi lors de la vulcanisation, à taux de soufre égal par rapport à la matrice non chargée, il y a un apport de fonctions consommatrices d'agent réticulant. Il peut alors y avoir des pontages charges-charges, réduisant de ce fait le nombre de pontages matrice-matrice. Une étude des taux de gonflement, non réalisée dans cette thèse, pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse. De plus, cette étude des propriétés mécaniques montre que les propriétés à la rupture sont considérablement plus élevées que celles de la matrice, notamment pour le matériau dont la dispersion est la plus aboutie et qui présente aussi un taux de charges suffisant (α -ZrP modifiés TBA/Allylamine 33/67). Les résultats relatifs au nanocomposite préparé par voie latex à partir d' α -ZrP modifiés par le mélange TBA/Allylamine 56/44 sont tout autres. En effet, nous observons une augmentation considérable du module à 300% ainsi qu'une forte diminution de l'allongement à la rupture. Les modules à 100% et contraintes à la rupture n'ont quant à eux pas évolué. Il semblerait que ces charges modifiées aient joué un rôle de renfort mécanique semblable à celui observé pour les matériaux usuels.

IV.4.A.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

Les propriétés barrière aux gaz ont été déterminées pour les gaz He, O₂, CO₂ et N₂. Les coefficients de perméabilité sont regroupés dans le tableau 50. L'évolution des perméabilités relatives des nanocomposites en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP est présentée dans la figure 192. Sur cette figure nous avons également reporté les courbes représentatives des modèles de Nielsen pour des facteurs de forme de 6 et 12 qui représentent les valeurs limites des facteurs de forme moyens déterminés à partir de l'analyse des clichés TEM des matériaux chargés.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% d'inorganique (masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,24	8,48	4,86	1,28
	SBR – ZrP / allylamine CEC	5,2	28,13	7,53	4,15	1,11
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 56/44 CEC	0,8	35,65	8,13	4,75	1,39
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 33/67 CEC	3,5	31,19	7,37	4,17	1,29
Latex	SBR non chargé	0,0	42,77	11,01	6,33	1,77
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 56/44 CEC	2,4	39,90	11,06	6,34	1,36

Tableau 50 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité est de 5%.

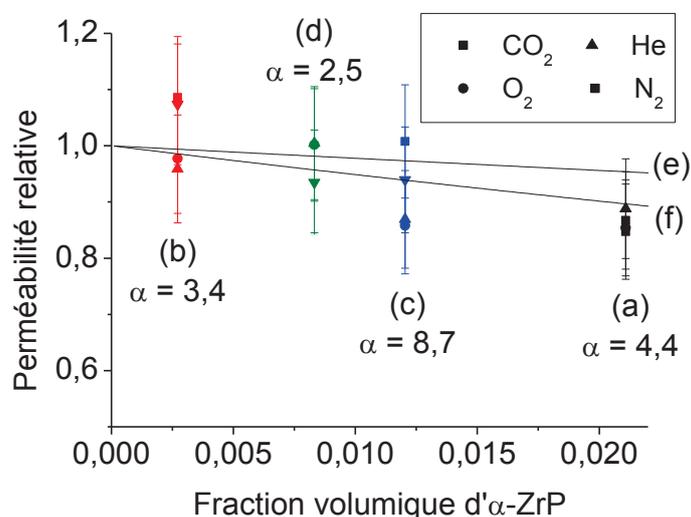


Figure 192 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques de charges pour différents gaz des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par (a) l'allylamine à la CEC voie solvant (b) le mélange TBA/Allylamine 56/44 voie solvant, (c) le mélange TBA/Allylamine 33/67 voie solvant et (d) le mélange TBA/Allylamine 56/44 voie latex. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 2,5 et (f) 8,7

8,7

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Cette étude montre logiquement que les propriétés barrière sont améliorées pour des taux d' α -ZrP croissants. La perméabilité est ainsi réduite de 15% pour le nanocomposite à 5% en masse d'inorganique préparé par voie solvant à partir d' α -ZrP modifiés par l'allylamine à la CEC. Les évolutions de perméabilité relative suivent assez bien les tendances décrites par les lois théoriques, que les nanocomposites soient préparés par voie solvant ou par voie latex. Il est alors assez difficile de mettre en évidence un intérêt spécifique des mélanges TBA/Allylamine pour les propriétés barrière, de même qu'il est difficile de pouvoir statuer de façon formelle sur la création d'interactions fortes entre l'allylamine et la matrice SBR, même si les points relatifs à ce système se placent plutôt au dessous des courbes théoriques.

L'étude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine a montré au vu des taux de charges et des états de dispersion observés, que l'allylamine permettait de compatibiliser la charge avec la matrice et de ce fait réduisait l'incompatibilité du TBA avec la matrice. En revanche, nous n'avons pas obtenu les résultats espérés initialement en termes de dispersion et de propriétés pour les nanocomposites à base de charges modifiées par ces mélanges. Le nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine à la CEC montre les performances les plus intéressantes en termes de taux de charges et de propriétés barrière et mécaniques. L'analyse effectuée quant à la réduction du module à 300% d'allongement observé pour ce nanocomposite, semblerait montrer que l'allylamine aurait interagi au cours de la réaction de vulcanisation. Cependant, les facteurs de forme des objets dispersés dans la matrice restent au final trop faibles pour permettre une réduction considérable de la perméabilité. L'utilisation d'un intercalant possédant une double liaison terminale n'est toutefois pas à exclure, notamment si celui-ci est de plus grande taille.

IV.4.B. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS

Cette dernière partie concerne l'étude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par le γ -aminoproyltriméthoxysilane (APTMS). Là encore deux voies de mise en œuvre ont été

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

envisagées : la voie solvant et la voie latex. Nous traiterons de la mise en œuvre de ces nanocomposites, de leurs morphologies et de leurs propriétés mécaniques et barrière aux gaz.

IV.4.B.a. Mise en œuvre des nanocomposites

En raison de la présence du Si69 et de la réaction proposée entre les α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et le SBR (cf. Figure 185), le procédé de mise en œuvre a été modifié et comporte une étape supplémentaire avant la vulcanisation.

Dans un premier temps, les étapes de mélange des charges modifiées et de la matrice voie solvant et voie latex sont identiques à celles présentées dans le chapitre II. Dans un second temps, après évaporation du solvant ou de l'eau, le mélange est pesé et introduit dans le mélangeur interne Haake à 50°C. On ajoute 6 pce de Si69 et on récupère le mélange après 10 minutes de mélangeage à couple stable. La parfaite stœchiométrie en terme de réaction entre le Si69 et l'APTMS impliquerait que l'on utilise une mole de Si69 pour deux moles d'APTMS. Afin de limiter la quantité de Si69, qui est une huile et qui va poser des problèmes d'introduction dans le système, nous avons choisi de travailler en sous stœchiométrie : nous avons utilisé une quantité de 6 pce de Si69 pour un nanocomposite chargé à 10% en masse d' α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC.

La voie latex a été envisagée ici en raison d'un mauvais état de dispersion des charges au sein de la matrice par la voie solvant. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la suite du manuscrit. Pour étudier rigoureusement l'effet des charges modifiées par l'APTMS sur les morphologies et les propriétés des nanocomposites en voie latex, nous avons réalisé un nanocomposite sans Si69 et une matrice référence avec ajout d'ATPMS et de Si69 (sans α -ZrP).

Pour l'ensemble des matériaux, l'étape de vulcanisation a été réalisée selon le protocole classique présenté dans le chapitre II. Les taux d'inorganique visés sont de 10% en masse. L'ensemble des matériaux préparés est présenté dans le tableau 51. Nous avons déterminé les taux de charges par ATG. Nous constatons qu'ils sont relativement élevés et correspondent à des taux d'inorganique tous compris entre 6,7 et 9% en masse.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant théorique	pce de Si69
Solvant	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	10,0	7,2	18,4	6,0
Latex	SBR – APTMS + Si69	0,0	0,00	18,4	6,0
Latex	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	10,0	8,9	18,4	6,0
Latex	SBR – ZrP / APTMS CEC	10,0	6,7	18,4	0,0

Tableau 51 : Quantités d' α -ZrP, d'intercalant et de Si69 dans les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS

IV.4.B.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

Les diffractogrammes des charges et des nanocomposites correspondants sont présentés dans la figure 193.

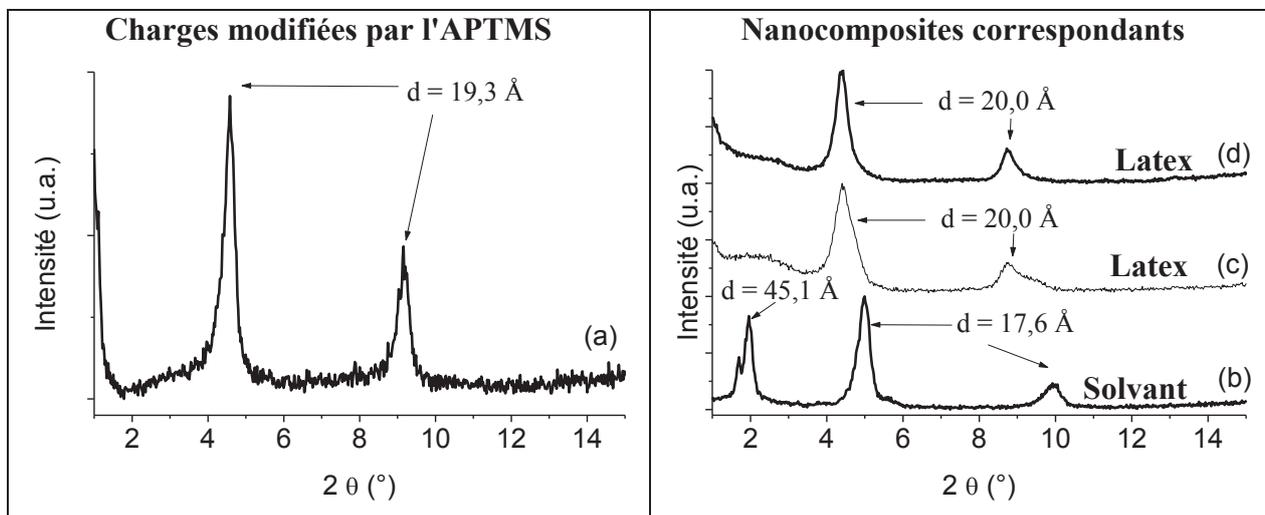


Figure 193 : Diffractogrammes DRX (a) des α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et des nanocomposites à base de charges modifiées à la CEC par (b) l'APTMS + Si69 voie solvant, (c) l'APTMS + Si69 voie latex et (d) l'APTMS SANS Si69 voie latex

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Le diffractogramme des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS met en évidence deux comportements différents liés à la voie de mise en œuvre. En effet, dans le cas des nanocomposites voie latex (courbes (c) et (d)), nous observons une population de charges dont la distance interfoliaire correspond à celle des charges modifiées avant mise en œuvre. La mise en œuvre a donc eu peu de conséquences sur la distance interfoliaire de ces charges que le nanocomposite soit préparé avec ou sans Si69. Ceci montre que le Si69 ne se place pas dans l'espace interfoliaire des charges modifiées. Pour le nanocomposite à base de charges modifiées par l'APTMS voie solvant, le diffractogramme présente deux populations de charges : une première minoritaire dont la distance interfoliaire est de 17,6 Å et une deuxième majoritaire caractérisée par une valeur de distance interfoliaire de 45,1 Å. Il y a donc eu une légère réagglomération d'une faible partie des charges et une importante augmentation de la distance interfoliaire de la majorité des charges. Cette étude montre donc que les nanocomposites obtenus sont à structures intercalées.

Nous avons étudié la morphologie des différents nanocomposites par microscopie TEM. Les clichés sont présentés dans la figure 194. Les clichés TEM du nanocomposite à base de charges modifiées par l'APTMS voie solvant montrent la coexistence de très petits amas et de phases dispersées plus volumineuses regroupant un nombre important de petits amas de charges. Ces domaines dispersés ont en effet des tailles de plusieurs microns.

Les clichés TEM du nanocomposite préparé par voie latex à partir d' α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et contenant du Si69, montrent des amas de charges plus petits et une distribution de taille plus étroite. Les clichés du nanocomposite voie latex à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC sans Si69 permettent de mettre en évidence le rôle du Si69. En effet, nous observons sur ces micrographies que la dispersion est hétérogène et moins aboutie que dans le cas du nanocomposite contenant du Si69. Le Si69 permet donc de mieux disperser les charges modifiées par l'APTMS dans la matrice SBR voie latex. Ces clichés nous ont permis de déterminer les facteurs de forme moyens des phases dispersées. Ils sont présentés dans la figure 195.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

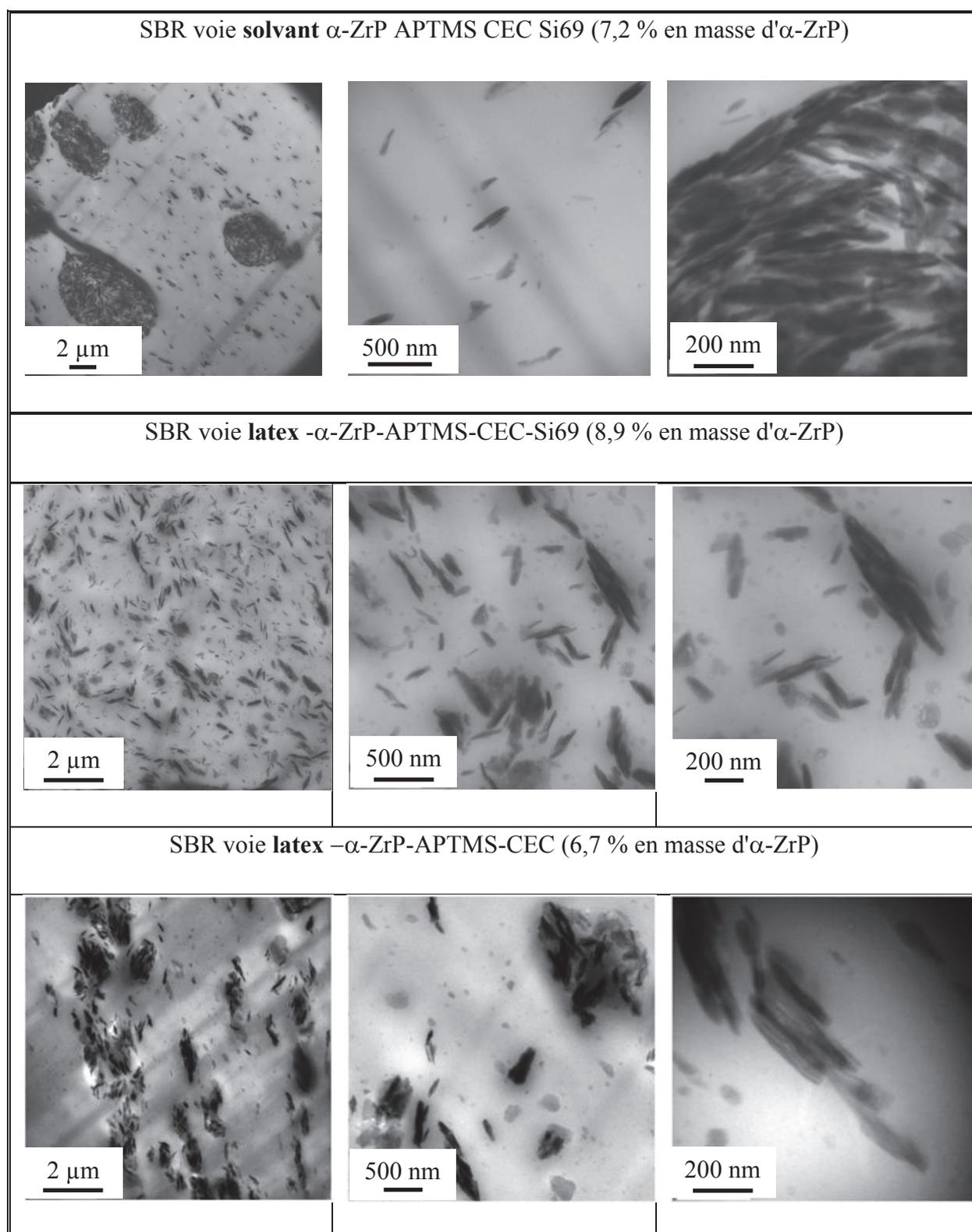


Figure 194 : Micrographies TEM des nanocomposites à base de nanocharges modifiées par l'APTMS à la CEC voie solvant et voie latex

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

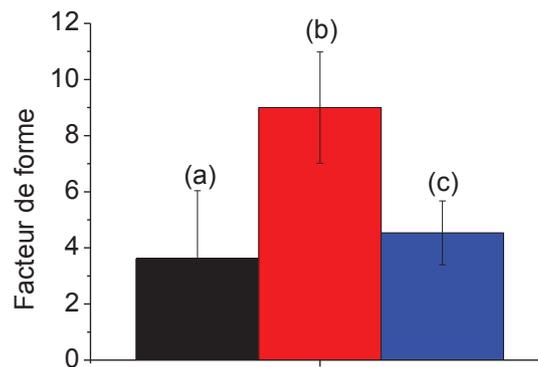


Figure 195 : Facteur de forme des charges modifiées à la CEC par (a) l'APTMS au sein du SBR voie solvant AVEC Si69, (b) L'APTMS au sein du SBR voie latex AVEC Si69 et (d) L'APTMS au sein du SBR voie latex SANS Si69

Cette étude morphologique nous a permis de mettre en évidence l'impact de la voie de mise en œuvre sur les nanocomposites à base de charges modifiées par l'APTMS. En effet, nous avons montré que la voie solvant conduisait à la coexistence de petits et de gros amas de charges, alors que dans le cas de la voie latex la dispersion est plus aboutie. Enfin, nous avons montré que l'ajout de Si69 permettait d'améliorer la qualité de dispersion des charges. On suspecte alors qu'il joue le rôle d'agent de couplage interfacial attendu en se situant en surface des amas de charges. Cependant, les facteurs de forme des objets dispersés restent faibles.

IV.4.B.c. Propriétés physiques des nanocomposites

La partie qui suit traite des propriétés mécaniques en traction uniaxiale et des propriétés barrière aux gaz des nanocomposites préparés par cette voie réactive.

IV.4.B.c.i Propriétés mécaniques des nanocomposites en mode traction uniaxiale

Les courbes contrainte-allongement caractéristiques des différents matériaux sont présentées ci-après dans la figure 196 .

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

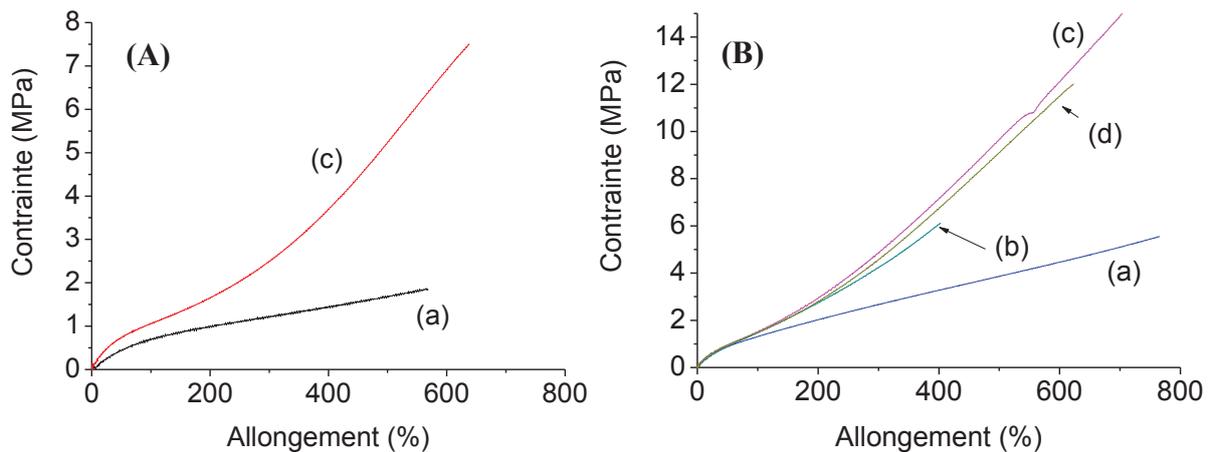


Figure 196 : Courbes de traction uniaxiale des matériaux voie (I) solvant et (II) latex : (a) de la matrice SBR non chargée, (b) du matériaux référence SBR avec APTMS et Si69 *SANS* α -ZrP, (c) du nanocomposite à base de charges modifiées par l'APTMS à la CEC *AVEC* Si69 et (d) du nanocomposite à base de charges modifiées par l'APTMS à la CEC *SANS* Si69 (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Ces figures présentent des courbes classiquement observées dans la littérature [7] et nous pouvons remarquer que les charges modifiées ont pour effet d'augmenter les modules aux grands allongements et conduisent à un effet de consolidation marqué. Les propriétés mécaniques (modules à 100 et 300% et les contrainte et allongement à la rupture) sont présentées plus en détails dans le tableau 52 et sont illustrées dans les histogrammes de la figure 197.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Solvant	SBR non chargé	0,0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	7,2	Moyenne	1,07	2,54	7,64	640
			Ecart Type	0,02	0,05	0,48	24
Latex	SBR chargé	0,0	Moyenne	1,29	2,58	5,22	755
			Ecart Type	0,02	0,07	0,36	65
	SBR – APTMS + Si69	0,0	Moyenne	1,38	3,96	5,43	385
			Ecart Type	0,12	0,43	0,92	55
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	8,9	Moyenne	1,41	4,31	13,83	713
			Ecart Type	0,09	0,38	1,41	66
	SBR – ZrP / APTMS CEC	6,7	Moyenne	1,39	4,08	11,54	679
			Ecart Type	0,09	0,44	1,31	59

Tableau 52 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et latex à base de charges modifiées par l'APTMS (à 25°C à 500mm.min⁻¹)

Cette étude montre que dans le cas de la voie solvant, les charges modifiées par l'APTMS ont pour effet d'augmenter les modules à 100 et 300% ainsi que la contrainte à la rupture. Ainsi, malgré leur dispersion hétérogène, les charges modifiées par l'APTMS génèrent un effet de renfort mécanique important. Elles n'entraînent par contre pas de modification significative de l'allongement à la rupture.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

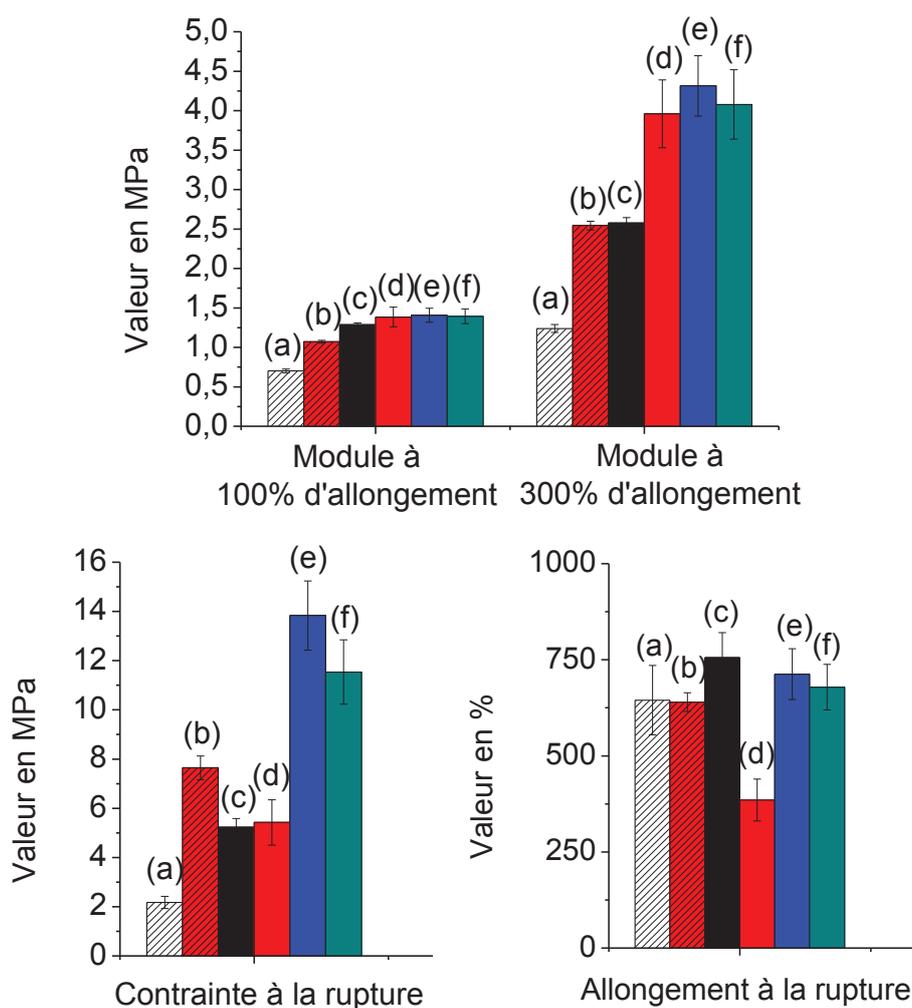


Figure 197 : Propriétés mécaniques en traction (a) de la matrice SBR non chargée voie solvant, (b) du nanocomposite voie solvant à base de charges modifiées par l'APTMS à la CEC AVEC Si69, (c) de la matrice SBR non chargée voie latex, (d) du matériau référence SBR voie latex avec APTMS et Si69 SANS α -ZrP, (e) du nanocomposite voie latex à base de charges modifiées par l'APTMS à la CEC AVEC Si69 et (f) du nanocomposite voie latex à base de charges modifiées par l'APTMS à la CEC SANS Si69 (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

L'étude des nanocomposites réalisés en voie latex montre que les modules à 100% sont tous semblables à ceux de la matrice non chargée, mais qu'en revanche les modules à 300% d'allongement des nanocomposites et du matériau de référence contenant l'APTMS et le Si69 sont quant à eux bien plus élevés. De plus, nous constatons que l'ajout de charges modifiées par l'APTMS augmente la contrainte à la rupture et que l'augmentation est plus importante pour l'échantillon contenant du Si69. La référence sans α -ZrP montre quant à elle

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

des valeurs de contrainte à la rupture semblables à celles de la matrice non chargée. La contrainte à la rupture augmente donc avec la finesse de la dispersion et il semblerait que le Si69 permette une meilleure interaction charges/matrice. L'analyse de l'allongement à la rupture montre que les charges modifiées par l'APTMS avec ou sans Si69 ne permettent pas d'augmenter cette caractéristique. L'introduction d'APTMS et de Si69 mais sans charge conduit en revanche à une diminution significative de cette grandeur. Il est possible que les produits de la réaction du Si69 avec l'APTMS soient mieux dispersés dans la matrice, ce qui augmente la densité de réticulation de toute la matrice. Dans le cas du nanocomposite, le Si69 étant localisé à la surface des charges, l'effet d'augmentation du taux de réticulation est lui aussi localisé et peut donc être moins prononcé sur l'allongement à la rupture. Il est important de noter que, contrairement à l'étude de Jia *et al* [7] qui traite de nanocomposites à matrice SBR à base de MMT modifiées par l'APTMS, nous n'observons pas de grande différence entre les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC avec ou sans Si69. Cette différence de comportement provient probablement des différences observées entre les états de dispersion des charges α -ZrP et MMT. En effet, Jia *et al.* ont obtenu une dispersion de feuilletts quasiment unitaires avec la MMT.

IV.4.B.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

Les propriétés barrière aux gaz ont été déterminées pour les gaz He, O₂, CO₂ et N₂ et les coefficients de perméabilité sont regroupés dans le tableau 53. Les perméabilités relatives des nanocomposites sont représentées en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP dans la figure 198. Sur cette figure nous avons également reporté les points représentatifs des modèles de Nielsen pour des facteurs de forme de 4 et 9 qui sont les valeurs limites des facteurs de forme moyens déterminés à partir de l'analyse des clichés TEM des matériaux chargés.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% d'inorganique (masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,24	8,48	4,86	1,28
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	7,2	33,91	10,94	6,19	1,68
Latex	SBR non chargé	0,0	42,77	11,01	6,33	1,77
	SBR – APTMS + Si69	0,0	42,11	9,59	5,72	1,71
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	8,9	26,24	5,60	3,34	0,60
	SBR – ZrP / APTMS CEC	6,7	42,34	10,80	6,01	1,73

Tableau 53 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par l'APTMS et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité est de 5%.

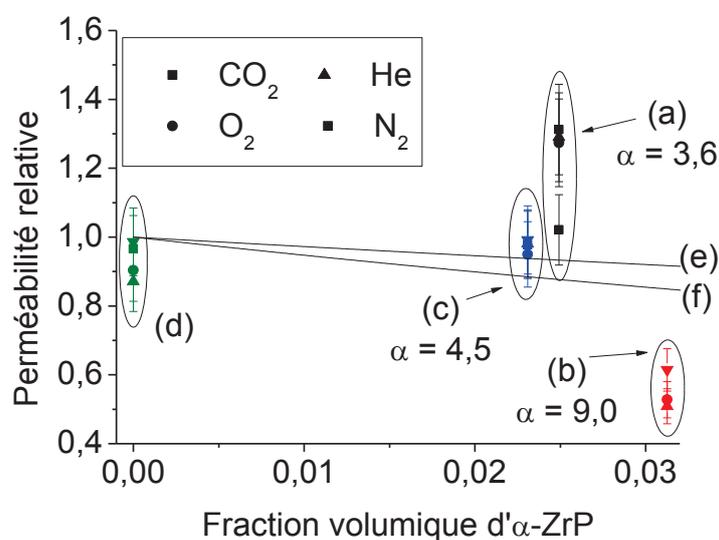


Figure 198 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP pour différents gaz et pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (a) l'APTMS AVEC Si69 voie solvant, (b) l'APTMS AVEC Si69 voie latex et (c) l'APTMS SANS Si69 voie latex. (d) Représentation de la référence APTMS+Si69 voie latex SANS α -ZrP. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 4 et (f) 9

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

La tendance globale observée dans cette étude est une diminution de perméabilité des nanocomposites par rapport à la matrice référence correspondante excepté pour le nanocomposite réalisé par voie solvant. Ce nanocomposite présente, malgré la présence de Si69, une dispersion de charges peu aboutie avec la coexistence de petits amas de charges et d'amas plus volumineux constitués d'un regroupement de tactoïdes de petites tailles. Nous observons une faible diminution de perméabilité pour le nanocomposite préparé par voie latex à partir des charges modifiées par l'APTMS sans Si69. Une diminution de perméabilité importante (entre 40 et 50%) est par contre observée pour le nanocomposite contenant le Si69 en regard des matrices références SBR voie latex non chargée et SBR voie latex non chargée contenant l'APTMS et le Si69. Il est à noter que les propriétés de transport des deux matrices références sont tout à fait similaires. La diminution de perméabilité du nanocomposite, qui est nettement supérieure à celle prédite par la loi de Nielsen, laisse supposer que la tortuosité n'est pas le seul paramètre qui régit la perméabilité pour ce matériau. Cette étude montre alors la potentialité de cette voie de mise en œuvre et l'importance des interphases faiblement diffusives qu'elle permet de créer.

Cette étude montre donc tout l'intérêt de la contribution des 3 composants : α -ZrP, APTMS et Si69 pour réduire la perméabilité par la voie latex. Elle souligne également l'intérêt de travailler en voie latex par rapport à la voie solvant pour cette approche spécifique et cette charge modifiée.

Cette étude sur les nanocomposites à base de charges modifiées par les amines potentiellement réactives a montré que l'allylamine permettait de compatibiliser l' α -ZrP avec le SBR. En effet, l'état de dispersion des charges au sein de la matrice voie solvant est plus abouti que celui obtenu pour le nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par la propylamine alors que la morphologie des charges dans le slurry (distance interfoliaire) est sensiblement identique. De plus, ce nanocomposite à base de charges modifiées par l'allylamine voie solvant a engendré une amélioration globale des propriétés mécaniques ainsi

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

qu'une diminution de l'ordre de 10% de la perméabilité. En revanche, cet intercalant n'a pas permis de compatibiliser suffisamment les charges modifiées par le TBA. Nous avons effectivement réussi à obtenir des matériaux directement vulcanisables par cette voie avec des taux de charges plus élevés que dans le cas des α -ZrP modifiés par le TBA seul, mais les propriétés mécaniques n'ont pas grandement évolué et les propriétés barrière se sont avérées moins intéressantes que celles de la matrice non chargée correspondante.

L'étude concernant les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS a montré tout l'intérêt de travailler par la voie latex afin d'obtenir des dispersions de charges plus abouties. En effet, nous avons observé une importante hétérogénéité de la morphologie du nanocomposite réalisé par la voie solvant. Si cette hétérogénéité permet d'avoir un impact positif sur les propriétés mécaniques, avec un effet renfort des charges, ses conséquences sont plutôt néfastes sur les propriétés barrière avec une augmentation de la perméabilité. Pour la voie latex, nous avons mis en évidence l'importance du couplage des trois constituants α -ZrP, APTMS et Si69 qui a permis de diminuer de 40 à 50% la perméabilité du matériau. Ce résultat est d'autant plus intéressant que le facteur de forme moyen des objets dispersés reste faible ($\alpha=9$) et que de ce fait les valeurs de perméabilité mesurées sont très nettement inférieures à celles calculées par la loi de Nielsen. Cette voie d'intercalation/couplage a donc probablement permis de générer des interphases charges modifiées/matrice très faiblement diffusives. Elle semble donc prometteuse et à priori particulièrement intéressante dans le cas où nous pourrions accéder à des facteurs de forme des objets dispersés plus élevés.

Discussions et conclusions générales sur les nanocomposites SBR/ α -ZrP

La dernière partie de ce chapitre a pour objectifs d'établir une synthèse des morphologies et des propriétés mécaniques et barrière caractéristiques des nanocomposites que nous avons préparés à partir des charges modifiées étudiées dans le chapitre précédent et de positionner ces résultats par rapport à ceux qui ont été relevés dans la littérature pour les

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

systèmes SBR/nanocharges lamellaires. Dans notre étude, trois voies de mise en œuvre ont été envisagées : fondu, solvant et latex et les propriétés des nanocomposites ont alors systématiquement été comparées à celles de leurs matrices non chargées références. Nous avons en effet montré que le SBR issu de la voie solvant présentait des coefficients de perméabilité un peu plus faibles que les deux autres matrices de référence.

La partie consacrée aux nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines nous a permis d'étudier d'une part l'influence de la taille et du pce d'intercalant et de montrer d'autre part le rôle de la voie de mise en œuvre (solvant *versus* fondu) sur la morphologie et les propriétés des nanocomposites. Ainsi, l'état de dispersion final de la charge dans la matrice s'affine lorsque la distance interfoliaire initiale des charges dans le slurry augmente. De plus, à distance interfoliaire initiale équivalente, la voie fondu permet une meilleure dispersion du fait de plus grands cisaillements. Néanmoins, dans tous les cas, la distance interfoliaire des α -ZrP n'est que très peu modifiée après introduction dans la matrice, seul le nombre moyen de plaquettes par amas diminue, c'est-à-dire qu'il y a rupture des amas de charges. Nous avons montré que le fait d'augmenter la taille de la chaîne alkyle pour tenter d'exfolier les charges conduit à des pces d'intercalant trop importants ce qui rend les nanocomposites non vulcanisables. Ce cas a été mis en évidence pour les nanocomposites à base de charges modifiées à la CEC par les Jeffamines M1000 et M2005. Nous avons alors montré tout l'intérêt d'utiliser des mélanges d'amines à la CEC ou d'effectuer un échange partiel à taux parfaitement contrôlé pour pallier à ce problème. Nous avons pu, pour cette première famille de matériaux, relier de façon assez logique les propriétés mécaniques et barrière des nanocomposites au taux d' α -ZrP et à l'état de dispersion des charges. Cependant ces nanocomposites n'ont pas permis d'atteindre des niveaux de propriétés barrière satisfaisants du fait de la difficulté à augmenter le taux de charges et du fait également de la difficulté voire la quasi impossibilité d'insertion des chaînes de SBR dans les espaces interfoliaires des charges. Dans le meilleur des cas, les perméabilités ont été réduites de 25% soit divisées par 1,3. Ces réductions de perméabilité ont été obtenues pour le nanocomposite voie fondu à base d' α -ZrP modifiés par l'octadécylamine à 62% de la CEC et pour le nanocomposite voie solvant à base d' α -ZrP modifiés par la propylamine à la CEC.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

La seconde famille de matériaux synthétisés et étudiés est centrée sur les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les sels d'ammoniums à savoir le TBA et le BMIMCL. Ces charges présentent l'intérêt de pouvoir être exfoliées dans le slurry initial. Nous avons là encore mis en évidence l'influence de la voie de mise en œuvre sur l'incorporation des charges dans la matrice et sur les morphologies et les propriétés mécaniques et barrière des nanocomposites. Nous avons montré qu'il n'était pas possible de vulcaniser les nanocomposites voie solvant à base d' α -ZrP modifiés par le TBA sans lavage préalable en raison d'un phénomène d'exsudation. En revanche, les nanocomposites mis en œuvre par la voie fondu et ceux à base de charges modifiées par le BMIMCL ont pu être vulcanisés sans lavage préalable. Nous avons toutefois mesuré, pour tous les nanocomposites, des taux de charges bien plus faibles que ceux attendus, ce qui montre une mauvaise compatibilité de ces charges modifiées avec le SBR. Ce manque de compatibilité s'est alors traduit par une augmentation de la perméabilité voire au mieux par une stagnation de la perméabilité par rapport à la matrice non chargée. De plus, malgré les faibles taux de charges, nous avons constaté une chute des modules et une augmentation des propriétés à la rupture. Ces nanocomposites montrent donc des propriétés finales très décevantes par rapport aux propriétés attendues.

L'étude menée sur la famille de nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les sels d'ammoniums a confirmé qu'il n'est pas suffisant d'utiliser des charges exfoliées dans le slurry pour réduire les perméabilités aux gaz, mais qu'il est également important de prendre en compte les interactions charges/matrice. C'est dans ce but que nous avons synthétisé et étudié les nanocomposites à base de charges modifiées par des intercalants potentiellement réactifs. Dans un premier temps nous avons montré que la nature des amines avait un impact sur la dispersion. En effet, l'allylamine, de taille semblable à la propylamine, permet d'obtenir une dispersion de charges plus aboutie. Néanmoins, malgré cette dispersion de charges améliorée, la perméabilité du nanocomposite n'est que de 10% plus faible que celle de la matrice. Nous avons alors couplé cet intercalant avec le sel d'ammonium TBA en réalisant des mélanges TBA/Allylamine. Le but a été ici d'utiliser l'exfoliation partielle ou totale des charges dans le slurry apportée par le TBA et la compatibilité amenée par l'allylamine vis-à-vis du SBR. Nous avons alors montré que l'allylamine induit un effet positif sur l'incorporation des charges modifiées par le TBA dans le SBR mais que cet effet reste limité puisque les taux de charges

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

obtenus au final ne sont pas très importants. De ce fait, les perméabilités des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les mélanges de TBA/Allylamine sont plus faibles que celles des nanocomposites à base de charges modifiées par le TBA seul, mais elles restent toutefois élevées pour l'application visée. En effet elles sont équivalentes à celles de la matrice non chargée. Nous avons alors affiné notre démarche consacrée au contrôle des interactions charges/matrice par les approches réactives en synthétisant des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par un autre type d'intercalant potentiellement réactif : le γ -aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) et en utilisant un tiers agent le Si69. Nous avons alors montré que cette approche ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion des α -ZrP dans le SBR par la voie solvant. La morphologie du nanocomposite est hétérogène et conduit à une augmentation de la perméabilité. Nous avons alors décidé d'utiliser la voie latex. Ce changement de voie a conduit à des morphologies plus homogènes. De plus nous avons prouvé le rôle important que joue le Si69 à la fois sur les morphologies et les propriétés finales. En effet, le nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS et contenant du Si69 montre la dispersion de charges la plus fine et les propriétés barrière les plus intéressantes de l'ensemble des matériaux synthétisés dans ce travail de thèse et ce malgré un faible facteur de forme moyen des charges (~ 9). Nous avons en effet réduit la perméabilité de 40 à 50% pour un taux massique d'inorganique de 9%. Ce résultat, bien que limité par rapport à l'objectif initialement visé (réduction de 90%) est encourageant, car il joue sur les deux leviers que sont la tortuosité et le contrôle de la diffusion aux interfaces. Il est par ailleurs envisageable d'optimiser cette voie de mise en œuvre en augmentant le taux de charges, en améliorant la qualité de dispersion des charges et donc leur facteur de forme (des aminosilanes de plus grandes tailles seraient sans doute intéressants à étudier dans ce cadre) ou encore en transposant notre méthodologie à un process par voie fondu.

D'un point de vue général, tout au long de cette étude nous avons été confrontés à des problèmes de compatibilité entre les charges modifiées et le milieu polymère, et ce tout particulièrement pour le mode de mise en œuvre par voie solvant. Nous nous sommes alors interrogés quant au rôle des structures des intercalants sur la compatibilisation charges modifiées/SBR voie solvant. Pour tenter de répondre en partie à cette question, nous avons

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

calculé les paramètres de solubilité des intercalants en ne considérant que la partie des agents en potentielle interaction avec le SBR, c'est-à-dire la molécule complète sans la partie ionique. Les calculs ont été effectués par la méthode de Van Krevelen [29] et sont présentés dans le tableau 54 ci-après. Nous avons également reporté dans ce tableau, les valeurs des paramètres de solubilité du SBR et du cyclohexane.

Espèce	δ (J.cm ⁻³) ^{1/2}
SBR	16,50
cyclohexane	16,7-16,3
octadécylamine	16,21
propylamine	14,61
M600	18,19
M1000	19,54
M2005	18,41
allylamine	14,88
TBA	15,04
TMA	12,54
BMIMCL	15,46
APTMS	10,80

Tableau 54 : Paramètres de solubilité des différentes espèces considérées dans l'étude

Nous constatons alors que les intercalants qui ont engendré le plus de problèmes de mise en œuvre, notamment le TBA, ne possèdent pas nécessairement les paramètres de solubilité les plus éloignés de ceux du cyclohexane et du SBR. L'analyse des paramètres de solubilité ne permet donc pas à elle seule d'expliquer les incompatibilités rencontrées dans le cas des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par le TBA ou le BMIMCL. Il faut rappeler ici que la méthodologie de mise en œuvre des nanocomposites est complexe puisque l'on part d'un slurry aqueux de charges que l'on introduit dans une solution de SBR dans du cyclohexane et qu'après homogénéisation du mélange on évapore les composés volatiles pour ne conserver que le SBR et les charges modifiées. Il serait donc intéressant de pouvoir compléter nos données relatives aux états de dispersion des charges dans le slurry initial et

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

dans le matériau final par la caractérisation des états de dispersion des charges à chacune des étapes intermédiaires du procédé afin de lever les verrous propres à chacun des systèmes.

Enfin, les études que nous avons menées nous ont permis d'acquérir un nombre important de données concernant les propriétés mécaniques et barrière des nanocomposites et ce en regard à la fois des types de modification effectués sur l' α -ZrP et des modes de mise en œuvre des nanocomposites. Il semble intéressant de pouvoir établir à présent une analyse comparative globale de ces différents systèmes et de positionner nos matériaux par rapport aux données de la littérature concernant les nanocomposites à matrice SBR et à nanocharges lamellaires (essentiellement de type montmorillonite) [4, 7]. Les figures ci-après (cf. Figure 199 à Figure 201) présentent ainsi les rapports des propriétés mécaniques du composite sur les propriétés de la matrice référence pour les modules à 100% d'allongement et les propriétés à la rupture. Nous avons également reporté sur ces figures les données relatives à la littérature. Cette représentation nous permet ainsi de comparer l'influence des voies de mise œuvre sur les propriétés mécaniques et l'influence du type d'agent intercalant des charges. Une couleur donnée correspond à un type de charge modifiée spécifique (alkylamine, sels d'ammonium, allylamine ou aminosilane) et peut donc se trouver sur différents graphiques. La forme du sigle correspond au type de mise en œuvre. Nous avons également reporté sur l'ensemble des graphiques une ligne en pointillés, ligne horizontale à l'ordonnée de 1 qui permet de voir si les systèmes ont conduit à renforcer ou non les propriétés par rapport à la matrice référence. Les points entourés représentent quant à eux les valeurs de la littérature pour des nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires. Nous montrons que pour les voies solvant et fondu, le module à 100% tend à augmenter avec le taux de charges, alors que pour la voie latex il n'évolue pas et reste proche de 1. Pour la voie solvant, le renforcement ne devient effectif que pour des fractions volumiques d'inorganique voisines de 2%. L'utilisation des sels d'ammonium en tant qu'intercalant ne présente que très peu d'intérêt que ce soit pour la voie solvant ou la voie fondu alors que l'utilisation d'alkylamine est nettement plus intéressante. La voie réactive basée sur l'utilisation d'APTMS conduit au module le plus élevé de l'ensemble des matériaux lorsque ce matériau est préparé par voie solvant alors qu'elle ne modifie que très peu le module à 100% pour un matériau préparé par voie latex. De

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

plus, nous constatons que les valeurs extraites de la littérature sont supérieures à celles que nous avons mesurées. Ce résultat est lié aux états de dispersion et facteurs de forme observés pour ces matériaux.

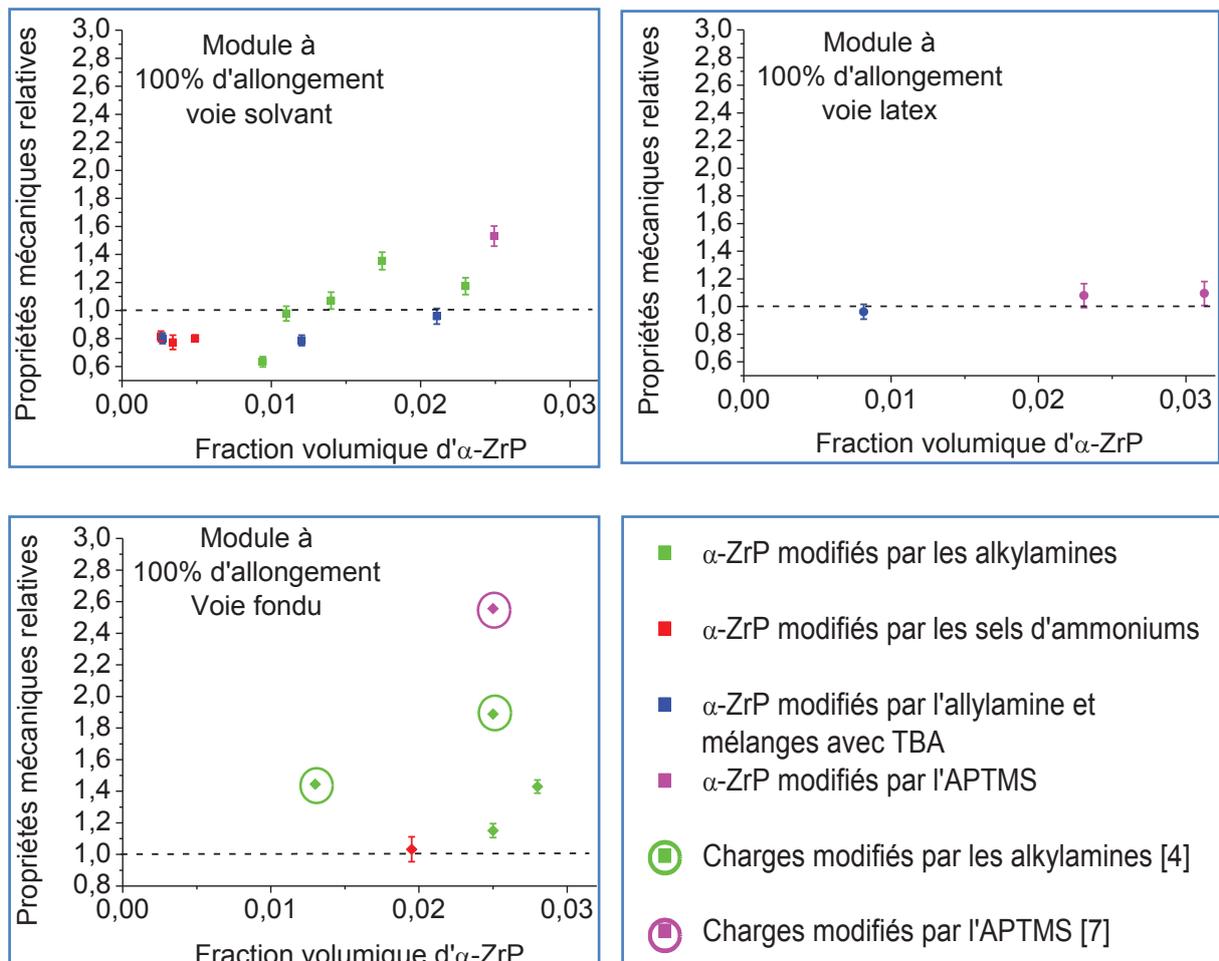


Figure 199 : Comparaison des modules à 100% d'allongement des nanocomposites réalisés par les trois voies de mise en œuvre et confrontation avec des données issues de la littérature pour des systèmes SBR/MMT

Concernant l'allongement à la rupture, nous observons peu de variation en fonction du taux de charges quel que soit la voie de mise en œuvre. Nous constatons néanmoins que les charges modifiées engendrent une augmentation de l'allongement à la rupture, excepté pour les charges modifiées par l'APTMS. Là encore nous montrons que les nanocomposites

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

recensés dans la littérature montrent des allongements à la rupture plus importants en raison de leurs morphologies plus abouties.

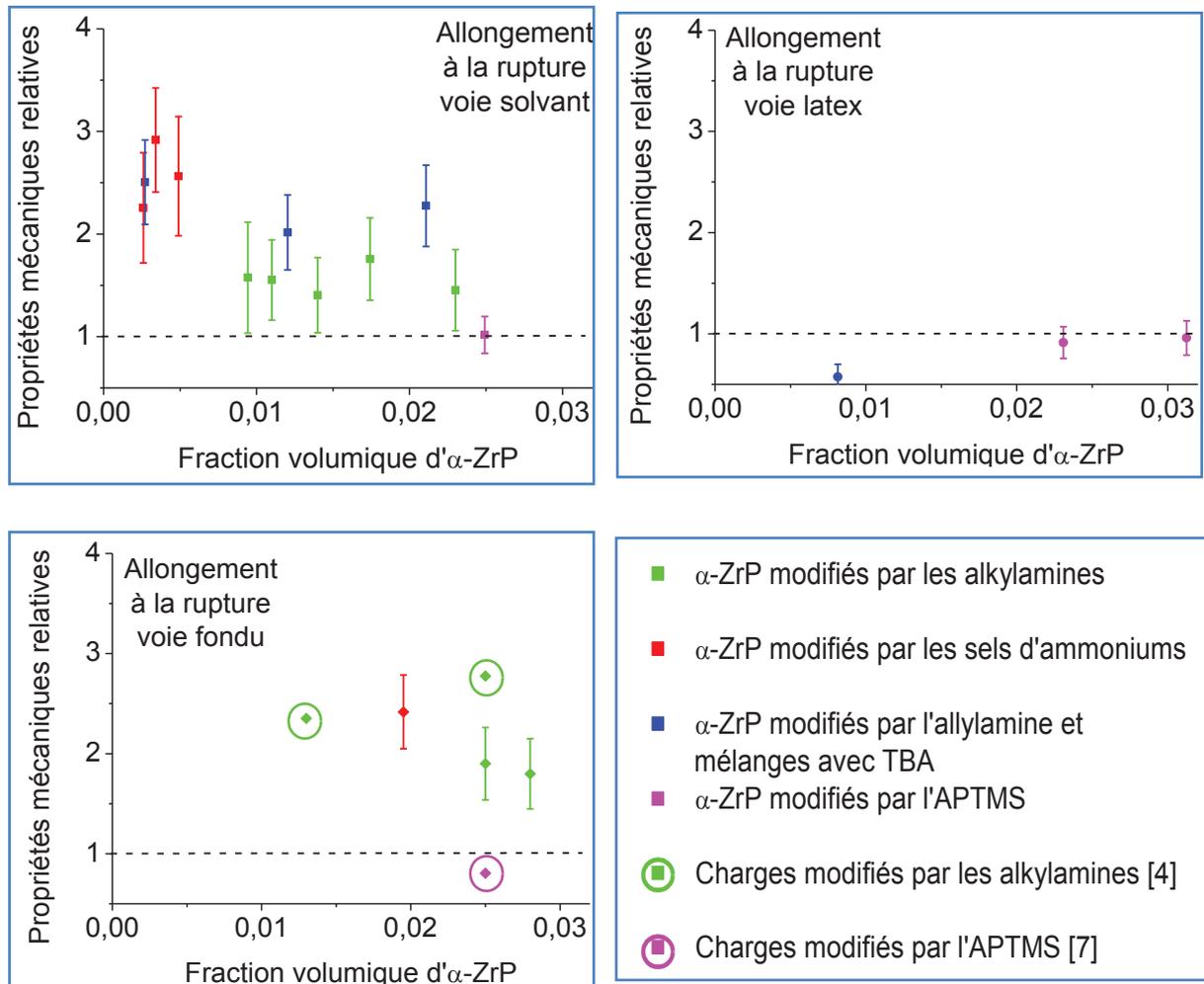


Figure 200 : Comparaison des allongements à la rupture des nanocomposites réalisés par les trois voies de mise en œuvre et confrontation avec des données issues de la littérature pour des systèmes SBR/MMT

En ce qui concerne enfin la contrainte à rupture, elle reste dans tous les cas égale voire supérieure à celle des matériaux références mais il est assez difficile, pour une voie de mise en œuvre donnée, d'établir des lois de variation claires de ce paramètre en fonction du taux d' α -ZrP. On observe par contre que, comme pour le module, les effets des alkylamines semblent un peu plus importants pour les matériaux mis en œuvre par voie fondu que pour les

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

matériaux mis en œuvre par voie solvant. Il en va de même pour les sels d'ammonium si l'on compare cette fois voie fondu et voie latex. On note enfin l'intérêt de la voie réactive APTMS qui conduit à des augmentations significatives de la contrainte à rupture que ce soit par voie solvant ou latex. Nous constatons que les valeurs de la littérature sont semblables à celles mesurées sur nos systèmes ce qui tendrait à montrer que la contrainte à la rupture est moins sensible à l'état de dispersion des nanocharges au sein de la matrice.

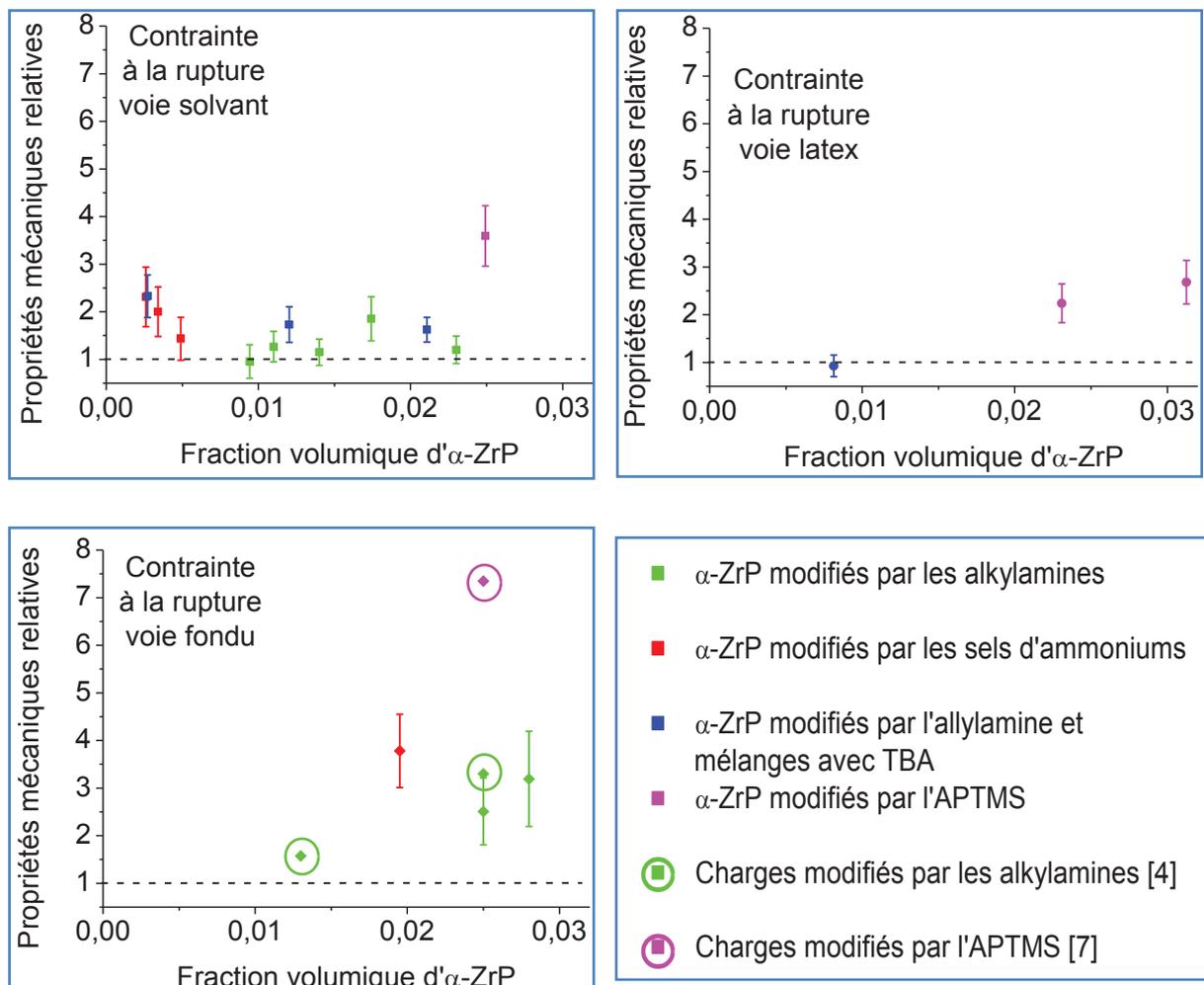


Figure 201 : Comparaison des contraintes à la rupture des nanocomposites réalisés par les trois voies de mise en œuvre et confrontation avec des données issues de la littérature pour des systèmes SBR/MMT

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Nous avons mené sur les propriétés de transport une analyse similaire à celle effectuée sur les propriétés mécaniques. Nous avons regroupé dans la figure 202 ci-après, les perméabilités relatives de l'ensemble des nanocomposites synthétisés au cours de notre étude en gardant là encore un code de forme selon les voies de mise en œuvre des nanocomposites et un code de couleur selon le type d'intercalant utilisé. Le facteur de forme des objets dispersés est également mentionné pour chaque système. Nous avons reporté sur le graphe la droite horizontale en pointillés positionnée à l'ordonnée de 1 afin de positionner les propriétés des nanocomposites par rapport aux propriétés des matrices références. Par ailleurs nous avons également tracé en trait plein les courbes représentatives des lois de Nielsen pour des valeurs de facteur de forme des objets dispersés de 1 et 9 qui sont les valeurs inférieure et supérieure limites que nous avons déterminées après analyse TEM sur nos matériaux. Cette figure montre tout d'abord que dans la gamme étudiée, le taux d' α -ZrP ne peut pas être considéré comme le seul facteur influant sur les propriétés barrière. Il en va de même du facteur de forme. Il faut néanmoins là encore rappeler que pour l'ensemble des matériaux étudiés, les taux d' α -ZrP et les facteurs de forme des objets dispersés sont restés très limités. Malgré cet état de fait, certaines tendances peuvent être soulignées à partir de l'analyse de la figure 46.

Ainsi, il semble difficile de renforcer les propriétés barrière de la matrice SBR par l'ajout d' α -ZrP modifiés par les sels d'ammonium et ce que les matériaux soient préparés par voie solvant ou par voie fondu.

Par ailleurs, on observe une diminution progressive de la perméabilité relative avec les taux croissants d' α -ZrP lorsque ces charges sont modifiées par l'allylamine ou les mélanges allylamine/TBA. Il est à noter que l'ensemble des points relatifs à ces systèmes définissent la même tendance, que les matériaux soient préparés par voie latex ou par voie solvant.

L'utilisation de charges modifiées alkylamine ne semble commencer à présenter un intérêt qu'au-delà de la fraction volumique de 2% d' α -ZrP. La voie fondu apparaît être la plus intéressante puisqu'elle conduit aux taux de charges et aux facteurs de forme les plus importants et en conséquence aux propriétés barrière les plus élevées.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Enfin, l'analyse de la figure 46 nous permet de confirmer que l'approche réactive associant APTMS et Si69 et la mise en œuvre par voie latex, apparaît comme la plus prometteuse puisqu'elle conduit à une diminution de perméabilité relative nettement supérieure à celles obtenues avec les autres nanocomposites et également à des valeurs de perméabilité relative significativement plus faibles que celles prédites par la loi de Nielsen. On atteint également par cette voie les taux de charges et les facteurs de forme des charges les plus élevés.

Nous avons également voulu positionner nos matériaux, en terme de propriétés barrière, par rapport aux systèmes SBR/charges lamellaires dont nous avons détaillé les résultats dans la partie bibliographique [4, 15, 30] . Les perméabilités relatives des nanocomposites de la littérature à base de charges lamellaires (MMT, rectorite) modifiées par les alkylamines et les sels d'ammoniums sont légèrement plus faibles que celles que nous avons mesurées pour nos matériaux. Cette observation peut s'expliquer par la différence de facteurs de forme observé entre les matériaux de la littérature et nos composites. Les faibles valeurs de facteur de forme mesurées sur nos composites limitent l'amélioration des propriétés barrière. En revanche, le matériau synthétisé par Meneghetti *et al.* [4] à base de charges lamellaires modifiées par un intercalant réactif avec le SBR (VODAC), montre une perméabilité relative équivalente à celle que nous avons obtenue par la voie réactive (APTMS + Si69). Il est à noter que les facteurs de forme de nos matériaux sont significativement plus faibles (quasiment trois fois plus faibles), ce qui montre tout l'intérêt de notre voie d'élaboration des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS couplé au Si69 et conforte l'idée d'augmenter le facteur de forme de ces charges ainsi modifiées.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

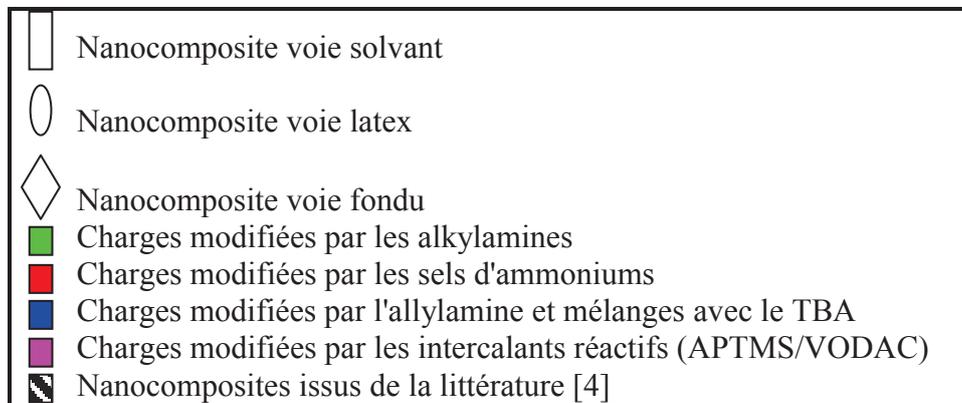
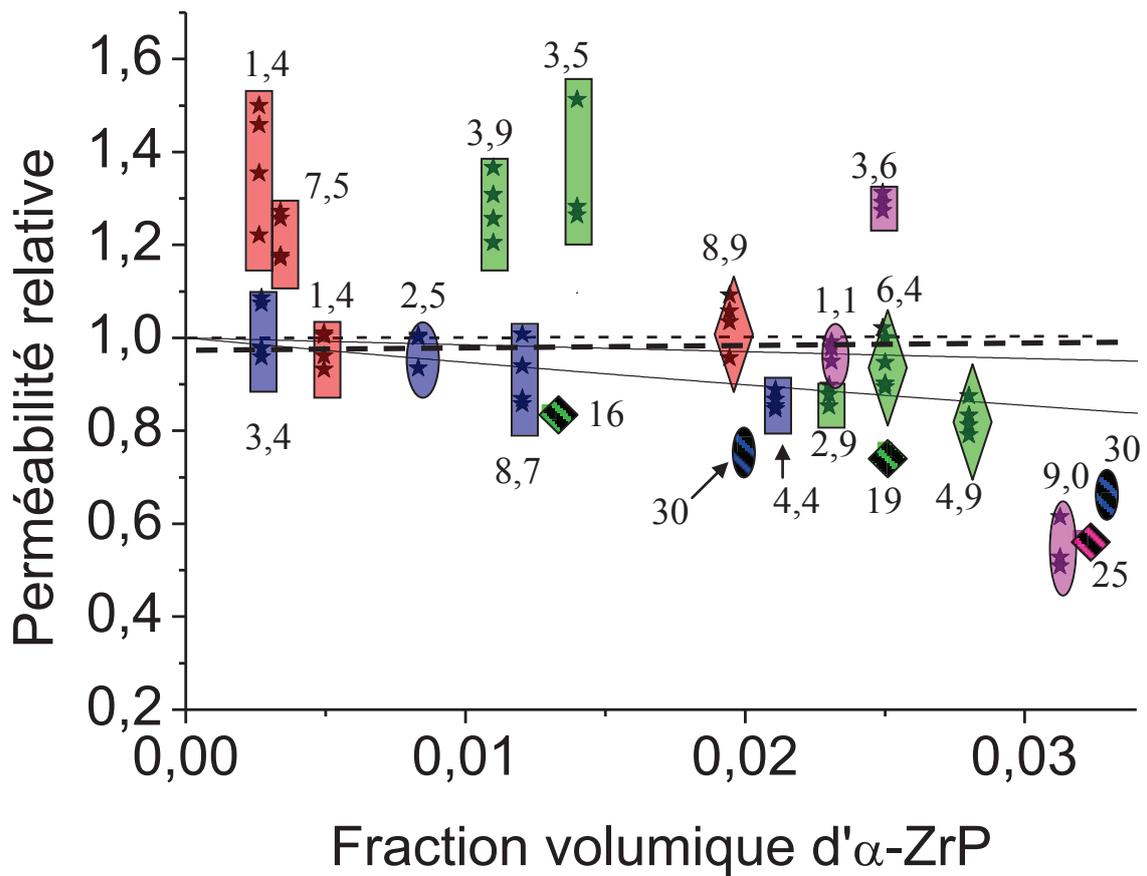


Figure 202 : Récapitulatif des perméabilités des nanocomposites réalisés. Confrontation, au modèle de Nielsen avec un facteur de forme de 1 et 9 et aux données issues de la littérature

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Références bibliographiques

1. A. De Falco, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, I. Mondragon, A. Marzocca, *Applied Surface Science* **254**, 262 (2007).
2. J. Qing-Xiu, W. You-Ping, X. Yan-Li, M. Hui-Hui, Z. Li-Qun, *Macromolecular Materials and Engineering* **291**, 218 (2006).
3. H. Z. Yiqing Wang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang, *Journal of Applied Polymer Science* **96**, 324 (2005).
4. P. Meneghetti, S. Shaikh, S. Qutubuddin, S. Nazarenko, *Rubber Chemistry and Technology* **81**, 821 (Nov-Dec, 2008).
5. S. C. George, K. N. Ninan, G. Groeninckx, S. Thomas, *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1280 (2000).
6. J. Ramier, *Thèse-Insa de Lyon* (2004).
7. Q. X. Jia, Y. P. Wu, Y. Q. Wang, M. Lu, L. Q. Zhang, *Composites Science and Technology* **68**, 1050 (2007).
8. Y.-P. Wu *et al.*, *Composites Science and Technology* **65**, 1195 (2005).
9. C. A. Kumins, T. K. Kwei, *Diffusion in Polymers*, 107 (1968).
10. E. Picard, *Thèse-Université de Lyon-France* (2007).
11. F. Bueche, *Journal of Chemical Physics* **21**, 1850 (1953).
12. M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polymer International* **52**, 1070 (Jul, 2003).
13. C. Sugata *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 1660 (2010).
14. S. Chakraborty *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science* **113**, 1316 (2009).
15. Y.-L. Lu *et al.*, *Composites Science and Technology* **67**, 2903 (2007).
16. L. Yu-Rong, L. Yong-Lai, W. You-Ping, M. Yong, Z. Li-Qun, *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 926 (2005).
17. W. Yizhong, Z. Liqun, T. Chunhong, Y. Dingsheng, *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1879 (2000).
18. D. R. Paul, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **11**, 289 (1973).
19. D. R. Paul, W. J. Koros, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **14**, 675 (1976).
20. Ganter *et al.*, *Rubber nanocomposites: Morphology and mechanical properties of br and sbr vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates* (American Chemical Society, Akron, OH, ETATS-UNIS, 2001), pp.
21. W. S. Kim *et al.*, *Macromolecular Research* **17**, 776 (2009).
22. Y.-P. Wu, Q.-X. Jia, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, *Polymer Testing* **23**, 903 (2004).
23. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry by Paul*, 671 (1953).
24. R. I. Treloar, *Oxford, G.B.: Clarendon Press*, 310 (1975).
25. L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science A* **1**, 929 (1967).
26. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules* **34**, 9189 (2001).
27. E. Picard, A. Vermogen, J. F. Gérard, E. Espuche, *Journal of Membrane Science* **292**, 133 (2007).
28. L. Sun, W. J. Boo, D. Sun, A. Clearfield, H. Sue, *Chemistry of Materials* **19**, 1749 (2007).

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

29. D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, in *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. (Elsevier, Amsterdam, 2009) pp. 3-5.
30. Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang, *Polymer* **46**, 719 (2005).

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des
Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de substituer le caoutchouc butyl, qui constitue actuellement la gomme interne des pneumatiques et dont le rôle est d'assurer l'étanchéité des pneus, par du SBR. Le SBR étant dix fois plus perméable que le caoutchouc butyl, nous avons envisagé de réduire la perméabilité de cet élastomère en utilisant une approche nanocomposite. Nous avons donc réalisé des nanocomposites avec des nanocharges synthétiques lamellaires α -ZrP dont le facteur de forme théoriquement accessible est élevé, de l'ordre de 250.

Nous avons mis en évidence que les nanocharges α -ZrP étaient aisément modifiables par les amines, quelles soient de type alkylamine, à double liaison terminale ou encore aminosilane. Ces intercalants s'insèrent dans l'espace interfoliaire par étapes en mettant en jeu des interactions charges/intercalants plus ou moins fortes. Ils se placent en configuration trans-trans dans l'espace interfoliaire à la CEC, ce qui permet d'obtenir une large gamme de distances interfoliaires directement reliées à la longueur de l'alkylamine. De plus, nous avons mis en évidence que la distance interfoliaire maximale était atteinte pour des taux d'échange de 56% de la CEC. Notre étude a ensuite montré que, contrairement aux alkylamines, certains sels d'ammonium (TBA et TMA) permettaient d'exfolier les charges dans le slurry et qu'au contraire, le liquide ionique (BMIMCL) n'engendrait qu'une structure intercalée. Cette étude des sels d'ammonium a mis en exergue la complexité des mesures de taux d'échange pour ces intercalants par analyse thermogravimétrique. Enfin, nous avons démontré l'intérêt des mélanges d'alkylamines afin d'obtenir la distance interfoliaire maximale en minimisant la masse d'intercalant tout en étant à la CEC.

L'étude des nanocomposites a mis en évidence l'importance de la voie de mise en œuvre des nanocomposites et de la longueur des alkylamines sur les morphologies des matériaux obtenus. Ainsi, l'état de dispersion s'affine lorsque les distances interfoliaires initiales des charges augmentent et à distance interfoliaire initiale égale, la voie fondu permet

Conclusion Générale et Perspectives

une meilleure dispersion que la voie solvant. Cependant, nous avons constaté que les distances interfoliaires évoluaient peu après la mise en œuvre et que la dispersion plus aboutie des charges résultait en fait de la réduction du nombre de plaquettes dans les amas. Notre étude a mis en évidence qu'il n'était pas possible d'augmenter de façon considérable la longueur des chaînes alkyles pour atteindre l'exfoliation, car dans ce cas, le pce d'intercalant devenaient trop important et les nanocomposites n'étaient plus vulcanisables. Nous avons alors pallié à ce problème en réalisant des mélanges d'intercalants ce qui permet d'obtenir de grandes distances interfoliaires en minimisant le pce d'intercalant tout en étant à la CEC. Tous les matériaux de cette étude ont présenté des caractéristiques morphologiques qui s'apparentent plus à des composites du fait de la taille micrométrique des amas de charges. Ces morphologies ont eu une incidence directe sur les propriétés mécaniques et barrière des matériaux. En effet, dans le meilleur des cas la perméabilité a été réduite de 25% soit divisée par 1,3.

L'étude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les sels d'ammonium a mis en avant l'importance des interactions charges/matrice et donc des interphases. En effet, en raison de mauvaises interactions charges/matrice, il a été difficile d'obtenir des taux de charges supérieurs à quelques pourcents en masse et pour cette famille de matériaux, les propriétés mécaniques et barrière ont peu évolué voire se sont même dégradées.

Enfin, l'étude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par des intercalants potentiellement réactifs avec la matrice a mis en évidence que la longueur de l'allylamine ne permettait pas de profiter pleinement de ses propriétés supposées réactives sur la dispersion et de ce fait sur les propriétés finales des nanocomposites. Nous n'avons alors obtenu qu'une légère amélioration des propriétés barrière de l'ordre de 10%. En ce qui concerne l'approche aminosilane, nous avons tout d'abord pu montrer l'intérêt de la voie latex. L'importance des interphases a également été mise en évidence avec l'utilisation du Si69 comme agent de couplage. Ainsi, seul le nanocomposite contenant l'aminosilane et cet agent de couplage a montré une amélioration accrue des propriétés barrière. Ces dernières ont ainsi été améliorées de l'ordre de 40 à 50%, ce qui correspond à une division de la perméabilité par environ 2 tout en conservant des propriétés mécaniques proches de celles du SBR référence.

En conclusion générale de l'ensemble de cette étude, seul le nanocomposite à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS contenant du Si69 mis en œuvre par la voie latex a permis

Conclusion Générale et Perspectives

d'obtenir un gain significatif des propriétés barrière. Ce gain, bien qu'encore inférieur à celui désiré, reste encourageant et prometteur en regard des états de dispersion obtenus. En effet, les perméabilités relatives sont bien plus faibles que celles annoncées par les modèles géométriques, ce qui sous entend un rôle positif des interfaces et du couplage entre la charge et la matrice élastomère. Ce résultat est d'autant plus intéressant que les propriétés barrière des nanocomposites à base de MMT recensées dans la littérature, pour lesquels les états de dispersion sont plus aboutis, sont moins performantes que celles de notre matériau. Une des perspectives à notre étude serait donc d'améliorer l'état de dispersion des charges modifiées aminosilane en utilisant des intercalants de plus grande taille et/ou en mettant en œuvre le nanocomposite SBR/ α -ZrP modifié aminosilane par voie fondu. Il serait également intéressant de modifier les charges α -ZrP avec un autre intercalant réactif relevé dans la littérature dans le cadre d'études sur les montmorillonites, le chlorure de vinylbenzyl octadécyl diméthyl ammonium (VODAC). Il sera important dans ce cadre de bien choisir le contre ion pour cet intercalant. En effet, nous avons vu dans la littérature que le contre ion Cl^- n'est pas favorable à l'exfoliation en slurry. Une perspective serait alors d'échanger ce contre ion Cl^- par l'anion OH^- à l'aide d'une colonne échangeuse d'ion. Ce procédé permettrait à priori de coupler exfoliation des charges et fortes interactions α -ZrP modifiés/matrice. Enfin, nous avons constaté, par comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, que les états de dispersion sont plus aboutis dans le cas des nanocomposites à base de MMT que dans le cas de ceux à base d' α -ZrP. Il serait alors intéressant, d'un point de vue plus fondamental, d'étudier et de comparer les forces de cohésion feuillet/feuillet de ces deux types de charges, au travers l'étude des états de dispersion en fonction de la taille de l'intercalant et de voir si la plus grande capacité d'échange de l' α -ZrP en regard de la MMT est un réel atout. Enfin, bien que les facteurs de forme des MMT soient plus faibles que celui de l' α -ZrP, il semble intéressant à plus court terme de réaliser des nanocomposites à base de MMT modifiées par l'APTMS.

Nanocomposites à matrice élastomère à base de charge lamellaires synthétiques alpha-ZrP: Influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz:

Ce travail concerne l'étude des modifications de nanocharges lamellaires synthétiques (α -ZrP) et de leur influence sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz de nanocomposites à matrice élastomère (SBR). Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de l'étanchéité des pneumatiques. L'une des originalités de ce travail a résidé dans l'introduction des nanocharges hydrophiles par le biais d'une dispersion aqueuse (slurry), dans la matrice SBR hydrophobe. La première phase de ce travail a consisté à entreprendre plusieurs types de modification des nanocharges afin d'étudier les mécanismes d'intercalation et/ou d'exfoliation de ces dernières dans le slurry. Ces différentes familles de charges modifiées ont été utilisées pour réaliser des nanocomposites selon différentes voies de mise en œuvre : principalement solvant et latex. Nous avons ensuite étudié l'influence, (i) de la nature des intercalants, (ii) des distances interfoliaires initiales des nanocharges et (iii) des procédés de mise en œuvre des nanocomposites, sur la morphologie et les propriétés finales des matériaux. Cette étude a montré la synergie de ces trois paramètres et mis en évidence l'importance du contrôle des interactions charges modifiées/matrice sur les propriétés de transport de gaz. Parmi l'ensemble des matériaux synthétisés, nous avons pu mettre en avant une formulation, permettant d'atteindre des propriétés mécaniques et barrière intéressantes. Cette formulation, en voie latex, est basée sur l'utilisation de la charge modifiée aminosilane et de l'agent de couplage Si69.

Synthetic lamellar nanofillers alpha-ZrP based elastomeric nanocomposites: Influence of the fillers modification on the mechanical and gas barrier properties.

This work concerns the study of the modification of synthetic lamellar nanofillers (α -ZrP) and their influence on mechanical and gas barrier properties of elastomeric nanocomposites (SBR). This study is part of improving the tire tightness. One of the originalities of this work is the introduction of hydrophilic nanofillers through an aqueous dispersion (slurry) in the hydrophobic SBR matrix. The first step of this work was to undertake several types of nanofiller modifications state in order to study their intercalation/exfoliation mechanisms in a slurry. These different families of modified fillers were then used to make nanocomposites with different ways of implementations: mainly solvent and latex ones. The influence of, (i) the nature of the intercalating agent, (ii) the initial nanofiller interlayer distance and (iii) the nanocomposite implementation processes, on the morphology and final properties of materials were studied. The synergy of these three parameters was demonstrated and the importance of controlling the modified filler/matrix interactions on the gas transport and mechanical properties was also proved. Among all the synthesized materials, a formulation was put forward which allowed to achieve interesting mechanical and barrier properties. This formulation, processed by the latex route, is based on the use of aminosilane modified nanofillers and the Si69 coupling agent.

Discipline : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon. Spécialité : Matériaux polymères et composites

Mots-Clefs : Nanocharge synthétique lamellaire; Phosphate de zirconium; α -ZrP; Intercalation; Exfoliation; Caoutchouc de styrène butadiène (SBR); Nanocomposite; Traction; Propriétés barrière aux gaz

Keywords : Synthetic lamellar nanofiller; Zirconium phosphate; α -ZrP; Intercalation; Exfoliation; Styrene butadiene rubber (SBR); Nanocomposite; Tensile strength; Gas barrier properties

IMP@Lyon1
Ingénierie des Matériaux Polymères
UMR CNRS 5223
Bât ISTIL- 15 Bd A. Latarjet
Université Claude Bernard - Lyon 1
69622 Villeurbanne Cedex (France)

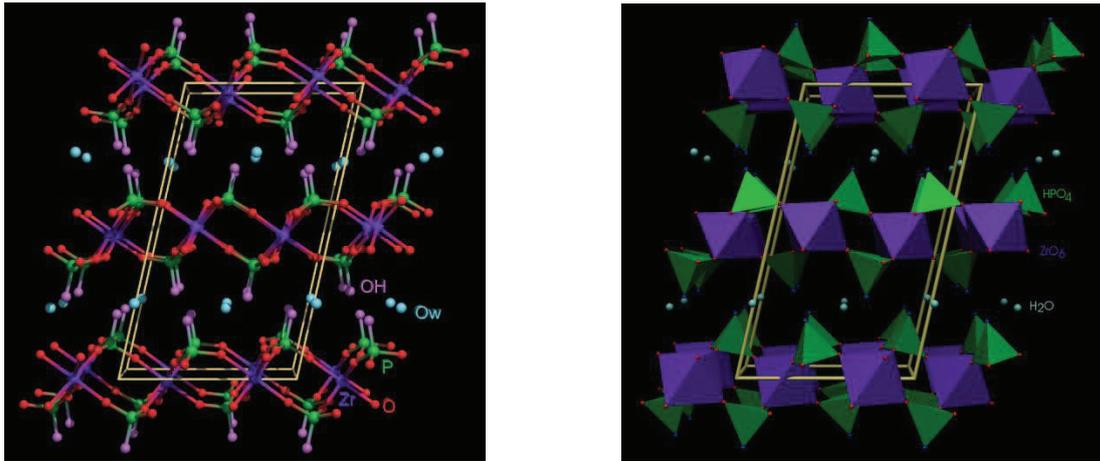


Figure 10 : Structure monoclinique du α -ZrP [51]

<i>D'après J. Troup et A. Clearfield [52]</i>	
a (Å)	9,06
b (Å)	5,30
c (Å)	15,41
β (°)	101,71
d (g/cm ³)	Mesurée : 2,72 Calculée : 2,76

Tableau 5 : Propriétés de structure du α -ZrP,[52]

Le spectre de diffraction de rayons X de la charge en suspension dans un milieu aqueux a été réalisé par Alberti et Costantino [48, 53] avec une cathode en cuivre (longueur d'onde moyenne de la raie $K\alpha$ du Cu :1,5418 Å). Ce diffractogramme est présenté sur la figure 11.

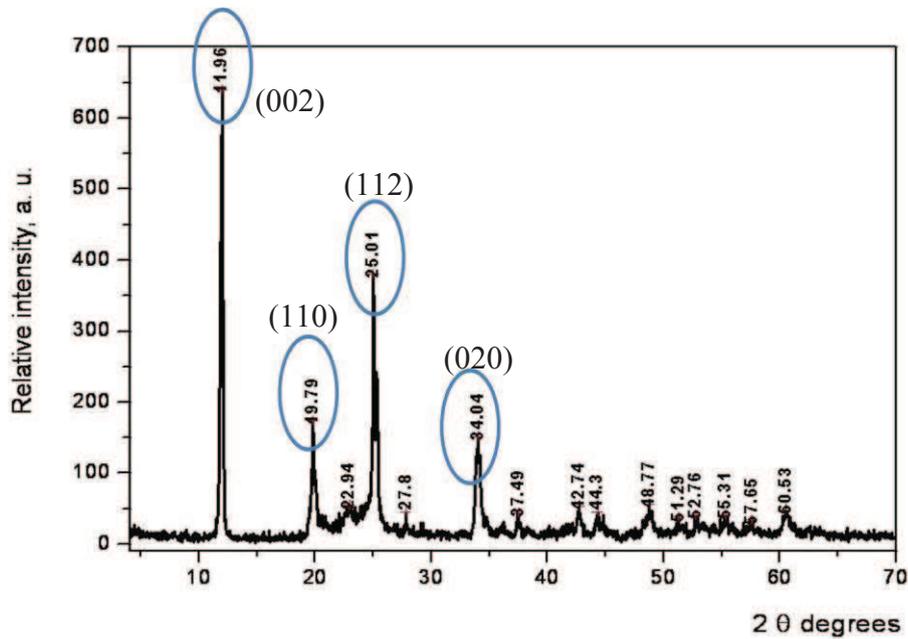


Figure 11 : Spectre de diffraction des rayons X du phosphate de zirconium [53] (Cathode: Cu; $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$)

On y retrouve les principaux pics caractéristiques de l' α -ZrP : les pics centrés aux valeurs de 2θ égales à 19,79, 25,01 et 34,04 \AA respectivement sont représentatifs des plans cristallins (110), (112) et (020) des lamelles [54, 55]. Le pic représentatif de la distance interfoliaire (plan (002)) se situe aux plus petits angles, soit $11,96^\circ$ ce qui correspond à une distance de 7,56 \AA .

Alberti et Costantino [48] assimilent ainsi chaque feuillet à un macro anion dont la formule est $\alpha\text{-}[\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{2n-}$. Dans la figure 10, la neutralité de l'édifice est assurée par les ions H^+ .

La connaissance de la structure des feuillets de α -ZrP a permis de déterminer le nombre de groupes P-OH présents par unité de surface sur chaque face. Ainsi, il y a $4,12 \cdot 10^{14}$ fonctions OH / cm^2 . [48]. Ce nombre de fonctions définit la capacité d'échange cationique (CEC) qui est alors de 6,64 meq/g [49].

Chapitre II:
Matériaux et Méthodes

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Intercalant	pKa	Masse d'intercalant pour 20 ml de slurry (g)	Masse d'intercalant par g d' α -ZrP (g/g α -ZrP)
Ethylamine	10,7	1,65	0,36
Propylamine	10,6	2,17	0,47
Octadécylamine	10,6	9,93	2,16
Jeffamine M600	>10	21,95	4,77
Jeffamine M1000	>10	38,28	8,31
Jeffamine M2005	>10	72,70	15,79
TMA	/	3,35	0,73
TBA	/	9,52	2,07
BMIMCL	/	6,44	1,40
Allylamine	9,5	2,10	0,46
Aminopropyltriméthoxysilane	9,0	6,58	1,43

Tableau 22 : Quantité d'intercalant nécessaire pour réaliser un échange à la CEC

Nous avons également préparé des charges modifiées par des mélanges d'intercalants afin d'obtenir une combinaison de propriétés. L'intérêt de ces mélanges sera expliqué plus en détails dans la partie expérimentale consacrée aux charges. Le protocole d'échange est réalisé dans ce cas par étapes. Tout d'abord on modifie les α -ZrP à X% de la CEC par l'intercalant de plus grande taille. Puis on modifie ces charges modifiées avec (100-X)% de la CEC de l'intercalant de plus petite taille. Le tableau 23 ci-après présente les mélanges et quantités d'intercalant respectives utilisées.

Toutes les charges modifiées sont en slurry et suivant les caractérisations effectuées, nous analyserons soit directement les slurrys soit les charges modifiées séchées. Les α -ZrP séchés sont obtenus par une première évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavap) à 85°C. Puis les charges pré-séchées sont séchées sous vide dans une étuve à 65°C. Nous précisons à chaque fois sur quel type de conditionnement des charges les analyses sont effectuées.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Mélange et nomenclature	Intercalant	%CEC	Masse d'intercalant pour 20 ml de slurry (g)	Masse d'intercalant par g d' α -ZrP (g/g α -ZrP)
Octadécylamine/Ethylamine 56/44	Octadécylamine	56	0,92	0,20
	Ethylamine	44	4,37	0,95
TMA/Allylamine 56/44	TMA	56	1,88	0,41
	Allylamine	44	4,19	0,91
TBA/Allylamine 56/44	TBA	56	5,33	1,16
	Allylamine	44	4,19	0,91
TBA/Allylamine 33/67	TBA	33	0,69	0,15
	Allylamine	67	4,41	0,96

Tableau 23 : Composition des mélanges d'intercalants

II.2.B. Caractérisation des charges

La caractérisation des charges a pour objectif de déterminer la qualité d'intercalation en suivant l'évolution de la distance interfoliaire par diffraction et diffusion des rayons X aux petits angles si nécessaire, mais également de mettre en évidence les interactions entre les intercalants et l' α -ZrP par analyse thermogravimétrique, spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du solide du phosphore. Le dernier objectif de la caractérisation des charges est de déterminer le taux réel d'intercalation et la résistance thermique des charges modifiées.

II.2.B.a. *Evolution de l'espace interfoliaire: DRX et SAXS*

Le phosphate de Zirconium est une charge cristalline et de ce fait, diffracte les rayons X avec une signature qui lui est propre. D'autre part, les feuillets sont distants d'une longueur déterminée. Cette organisation périodique conduit également à un phénomène de diffraction des rayons X. En utilisant la loi de BRAGG présentée ci-après (Équation 27) on peut déterminer à partir des pics de diffraction observés sur le diffractogramme du phosphate de

Chapitre III:
Etude des Charges α -ZrP

Chapitre III : Etudes des Charges α -ZrP

d'échange obtenus. Ce calcul est effectué en supposant que toutes les amines qui se dégradent à des températures comprises entre 150 et 450°C participent au mécanisme d'intercalation. Nous avons comparé les valeurs de taux d'échange calculés à partir de ces hypothèses aux taux d'échange théorique visés (cf. Tableau 24). Le détail des calculs est présenté dans le chapitre II.

Intercalants	Ethylamine	Propylamine	Octadécylamine
Taux d'échange (en %) visé par rapport à la CEC ($\pm 5\%$)	6 13 31 56 100	6 19 31 44 56 69 100	5 15 25 50 56 75 100
Taux d'échange (en %) mesuré par rapport à la CEC ($\pm 5\%$)	8 18 39 52 83	6 18 37 46 54 78 87	6 17 27 39 54 83 89

Tableau 24 : Comparaison entre taux d'échange visé et taux d'échange mesuré

On observe de manière générale que les taux d'échange calculés sont proches de ceux visés. Les écarts étant dus d'une part aux incertitudes de détermination des bornes de calcul sur les courbes ATG et d'autre part aux incertitudes mêmes de manipulation. Les hypothèses proposées peuvent donc être validées.

L'étude fine des dérivées des courbes des pertes de masse dans la gamme 150-450°C permet de mettre en évidence l'existence de différents types d'interactions entre l'intercalant et l' α -ZrP, au cours du processus d'échange. Dans le cas des charges modifiées par l'éthylamine, on recense deux pertes de masse. Une première située entre 200 et 250°C et une deuxième située entre 250 et 400°C. On peut alors attribuer des forces d'interaction différentes entre l'intercalant et l' α -ZrP. Les pertes de masse situées aux plus faibles températures de dégradation concernent des intercalants en faible interaction avec la surface de la charge. Ces intercalants sont probablement physisorbés et ne mettent en jeu que des interactions de type

Chapitre IV:
Etude de la Morphologie et
des Propriétés des
Nanocomposites
SBR/ α -ZrP

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2. Etude des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines : Etude pour la CEC et en fonction du taux d'échange

IV.2.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines à la CEC

Notre étude des nanocomposites s'est tout d'abord focalisée sur les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines à la CEC. L'intérêt ici est d'étudier l'effet de la distance interfoliaire des charges modifiées et des quantités d'intercalant sur la mise en œuvre et la morphologie des nanocomposites. Nous étudierons ensuite les propriétés mécaniques et barrière aux gaz de ces nanocomposites.

IV.2.A.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par les alkylamines ont été principalement réalisés par la voie solvant. Cependant un échantillon voie fondu a été préparé afin de comparer l'effet de la voie de mise en œuvre. Les nanocharges utilisées, les voies de mise en œuvre, ainsi que les quantités d'intercalant exprimées en pce (pour cent élastomère) sont récapitulées dans le tableau 34 ci-après.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	pce intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	2,6
Solvant	SBR – ZrP / Propylamine CEC	13,0
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	33,4
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	73,5
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M1000 CEC	271,2

Tableau 34 : Nanocomposites à base de charges modifiées par les alkylamines et pce correspondants

Ce tableau nous montre, que plus la masse molaire de l'intercalant est grande et plus sa quantité rapportée à la matrice est importante. Le taux d'intercalant est tellement important

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

pour les charges modifiées par la Jeffamine M1000 et par la Jeffamine M2005 qu'il a été impossible de vulcaniser les nanocomposites. Les mélanges crus étant gras, l'adhérence sur l'outil à cylindre n'a pas été suffisante pour réaliser les passes portefeuilles et donc disperser les agents de vulcanisation. Dans le cas des charges modifiées par l'octadécylamine et par la Jeffamine M600, les nanocomposites ont pu être vulcanisés malgré l'exsudation, qui persiste après vulcanisation. Le tableau 35 ci-après présente les nanocomposites qui ont pu être vulcanisés ainsi que les taux d'inorganique correspondants qui ont été mesurés par ATG.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	8,0	7,0
Solvant	SBR – ZrP / Propylamine CEC	5,0	6,5
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	5,0	5,1
Solvant	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	5,0	2,8

Tableau 35 : Récapitulatif des pourcentages massiques finaux des α -ZrP modifiés par des alkylamines pour les composites

Nous constatons que les taux de charges mesurés sont globalement proches de ceux désirés à l'exception de la valeur déterminée pour le nanocomposite à base de Jeffamine M600 pour lequel le taux de charges semble un peu faible. Ce faible taux est probablement à relier à la grande quantité d'intercalant portée par la charge et à la difficulté de préparation des nanocomposites qui en découle, notamment l'exsudation qui a déjà été soulignée. Les analyses ATG ont également montré que les nanocomposites se dégradent, comme les matrices références, à 450°C.

IV.2.A.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

Cette partie s'attache à déterminer les distances interfoliaires des charges au sein de la matrice SBR ainsi que leur état de dispersion. Ces analyses sont respectivement menées par DRX et par observations microscopiques en microscopie à balayage et à transmission.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

semble présenter des valeurs de distances interfoliaires plus élevées (21,8 et 26,4 Å, respectivement).

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	d_{002} des nanocharges modifiées avant mise en œuvre (Å)	d_{002} des nanocharges modifiées dans le nanocomposite (Å)
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	17,1	17,3

Solvant	SBR – ZrP / Propylamine CEC	17,1	26,4
	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	50,8	17,6
	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	58,0	50,8

		58,0	55,6

Tableau 36 : Distances interfoliaires des nanocharges modifiées par les alkylamines avant et après mise en œuvre

Pour les nanocomposites à base d'octadécylamine mis en œuvre par voie solvant, les distances interfoliaires des nanocharges dans les nanocomposites sont identiques à celles des nanocharges modifiées avant mise en œuvre. En revanche, les nanocharges à base de Jeffamine M600 ont vu leurs distances interfoliaires diminuer dans la matrice SBR. Cette diminution est faible (moins de 3 Å) mais significative.

Au vu de ces résultats, il semble difficile d'obtenir des structures de charges intercalées ou exfoliées dans une matrice SBR pour des intercalants de type alkylamine. Les mêmes observations ont été relevées dans la bibliographie sur les nanocomposites à matrice SBR à base de charges lamellaires. [12-17]. Une distance interfoliaire initiale plus grande des charges modifiées ne semble pas être un paramètre suffisant pour favoriser l'introduction des chaînes polymère entre les feuillets pour les charges modifiées par des alkylamines de longueurs croissantes. L'affinité entre charges modifiées et matrice élastomère est donc un paramètre important à prendre en compte.

L'analyse de la dispersion a été effectuée par microscopie électronique à balayage et à transmission. La figure 162 présente les clichés MEB des nanocomposites réalisés en voie

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Les facteurs de forme moyens des charges ont été déterminés à partir des clichés MEB et TEM en faisant une moyenne sur au moins 50 objets dispersés. Les valeurs de ces facteurs de forme et les écarts types sont présentés dans le tableau 37 ci après.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	Facteur de forme moyen	Ecart type
Fondu	SBR – ZrP / Propylamine CEC	6,4	2,2
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	2,9	1,1
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine CEC	5,4	1,3
	SBR – ZrP / Jeffamine M600 CEC	12,2	0,7

Tableau 37 : Facteur de forme des nanocharges modifiées par des alkylamines à différents taux de CEC observés dans les nanocomposites à matrice SBR mis en œuvre par la voie solvant et voie fondu

Les facteurs de forme sont compris entre 3 et 12 dans le meilleur des cas et sont de fait inférieurs à ceux attendus et inférieurs à ceux que l'on peut relever dans la littérature pour des nanocomposites SBR/MMT [4, 22]. En effet, ces derniers sont plutôt de l'ordre de 20-25 pour ces derniers systèmes. Nous remarquons toutefois, une tendance claire, pour une voie de mise en œuvre donnée. En effet, le facteur de forme augmente avec la taille de l'intercalant. Ceci résulte du fait que le nombre de plaquettes constituant les objets dispersés diminue quand la taille de l'intercalant augmente, mais il est important de garder en mémoire que l'on ne modifie pas ou peu la distance interfoliaire au sein des amas de charges après dispersion dans la matrice SBR. Par ailleurs, on note un facteur de forme plus élevé pour la même charge modifiée par la propylamine dans le nanocomposite préparé par voie fondu en comparaison de celui réalisé par la voie solvant. Cette diminution du facteur de forme est principalement due à la diminution de la taille des tactoïdes engendrée notamment, par l'effet du cisaillement qui est plus important pour la voie fondu. Cependant, les distances interfolaires au sein des petits amas de charges restent assez comparables et peu différentes de celles mesurées sur les

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

élastomères à base de nanocharges. Les charges ont donc un effet attendu de renfort mécanique. Nous constatons de plus que les gains sont plus importants pour le nanocomposite mis en œuvre par la voie fondu, ce qui peut s'expliquer d'une part par un taux de charges légèrement plus élevé et d'autre part par un état de dispersion des charges plus abouti.

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR- ZrP-Propylamine-CEC	7	Moyenne	0,73	1,12	4,69	1309
			Ecart Type	0,02	0,02	0,86	104
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR- ZrP-Propylamine-CEC	6,5	Moyenne	0,82	1,30	2,54	902
			Ecart Type	0,01	0,02	0,33	124
	SBR- ZrP-Octadécylamine-CEC	5,1	Moyenne	0,95	1,43	3,91	1097
			Ecart Type	0,01	0,01	0,55	101
SBR- ZrP-M600-CEC	2,8	Moyenne	0,44	0,75	1,99	967	
		Ecart Type	0,01	0,02	0,53	207	

Tableau 38 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction de nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et fondu à base de charges modifiées par les alkylamines. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Si nous nous intéressons à présent exclusivement aux nanocomposites mis en œuvre par la voie solvant, nous constatons que les charges modifiées par la propylamine et l'octadécylamine jouent également le rôle de renfort mécanique. Une augmentation plus conséquente des caractéristiques mécaniques semble être obtenue pour le matériau chargé par

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.A.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

En raison de l'exsudation en surface due à la probable migration de l'intercalant, les échantillons à base de charges modifiées par l'octadécylamine et la Jeffamine M600 à la CEC n'ont pas pu être analysés au perméamètre à remontée de pression. En effet, les valeurs de vide statique obtenues pour ces échantillons sont trop élevées. Le tableau 39 ci-après présente les valeurs des coefficients de perméabilité mesurés sur les nanocomposites préparés par voie solvant et voie fondu à partir de la charge modifiée propylamine. Nous avons également rappelé les valeurs de perméabilité des matrices références.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% d'inorganique (en masse)	Coefficient de perméabilité (Barrer)		
			CO ₂	He	O ₂
Fondu	SBR non chargé	0,0	42,0	10	5,6
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	7,0	37,5	9,2	5,3
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,2	8,5	4,9
	SBR – ZrP / Propylamine CEC	6,5	26,0	7,0	3,6

Tableau 39 : Coefficients de perméabilité mesurés pour les gaz CO₂, He et O₂ sur les nanocomposites à base de charges modifiées par des alkylamines et les matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les mesures de perméabilité est de 5%

On constate que les nanocomposites présentent des perméabilités légèrement plus faibles que celles de la matrice non chargée correspondante et ce pour les deux voies de mise en œuvre considérées. La diminution de perméabilité qui peut être estimée par le biais de la perméabilité relative est représentée dans le tableau 40. On rappelle que la perméabilité relative est définie comme le rapport de la perméabilité du nanocomposite sur celle de la matrice référence correspondante. Les valeurs de perméabilité relative issues des données expérimentales ont été comparées aux valeurs théoriques calculées à partir du facteur de forme des charges déterminé à partir des clichés TEM et MEB et de la fraction volumique d'inorganique en considérant deux types d'orientation des charges : des charges orientées

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

perpendiculairement au flux gazeux (modèle de Nielsen [25]) et des charges dispersées de manière isotrope dans la matrice (modèle de Bharadwaj avec $S=0$ [26]). En effet, les clichés TEM et MEB (cf. Figure 163 et Figure 164) montrent que les charges ne peuvent pas être considérées comme toutes parfaitement alignées dans le plan du film.

Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Facteur de forme moyen des objets dispersés	Valeurs de perméabilité relative théoriques calculées à partir des modèles		Valeurs de perméabilité relative calculées à partir des mesures expérimentales		
			Nielsen	Bharadwaj	CO ₂	He	O ₂
Voie fondu SBR – ZrP / Propylamine CEC	0,025	6,4	0,90	0,95	0,89	0,90	0,95
Voie solvant SBR – ZrP / Propylamine CEC	0,023	2,9	0,95	0,97	0,85	0,90	0,88

Tableau 40 : Comparaison entre les valeurs de perméabilité relative expérimentale et théorique pour les nanocomposites à base de charges modifiées par des alkylamines. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité relative est de 10%

Nous pouvons tout d'abord observer que l'écart entre les valeurs de perméabilité relative théorique calculées en supposant une orientation des charges optimale (charges perpendiculaires au flux gazeux) ou isotrope est très faible. Ce résultat n'est pas surprenant du fait du faible facteur de forme des charges.

Un bon accord entre valeur expérimentale et valeur théorique est observé dans le cas du nanocomposite mis en œuvre par voie fondu. Pour le nanocomposite mis en œuvre par voie solvant, la diminution de perméabilité obtenue expérimentalement est un peu plus importante que celle attendue. La coexistence d'amas de charges de tailles et de facteurs de forme différents pour le nanocomposite obtenu par la voie solvant ne semble donc pas pénaliser outre mesure les propriétés barrière en regard du nanocomposite préparé par la voie

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

charges modifiées à la CEC par le mélange d'amines (α -ZrP modifiés par l'octadécylamine à 56% de la CEC et éthylamine à 44% de la CEC) a également été étudié.

IV.2.B.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'octadécylamine ont été principalement préparés par la voie solvant. Cependant un échantillon voie fondu a été réalisé afin de comparer l'effet de la voie de mise en œuvre. Le tableau 41 ci-après présente la série de nanocomposites réalisés, ainsi que les taux de charges mesurés par ATG. Les caractéristiques du nanocomposite à base de charges modifiées à la CEC par l'octadécylamine sont également rappelées dans ce tableau.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP attendu (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / Octadécylamine 62% CEC	9,0	7,9	7,8
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 56% CEC	5,0	4,1	7,0
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 56% CEC + Ethylamine 44% CEC	5,0	3,4	7,7
Solvant	SBR – ZrP / Octadécylamine 100% CEC	5,0	5,1	13,0

Tableau 41 : Récapitulatif des nanocomposites réalisés et de leur composition

Pour l'ensemble de ces films on n'observe pas la présence d'exsudat en surface contrairement au nanocomposite à base de charges modifiées par l'octadécylamine à la CEC.

Nous avons alors étudié la morphologie et les propriétés physiques de ces nanocomposites.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR- ZrP- Octadécylamine-62-CEC	7,9	Moyenne	0,91	1,44	5,96	1238
			Ecart Type	0,01	0,01	1,30	104
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR- ZrP- Octadécylamine-56-CEC	4,1	Moyenne	0,75	1,19	2,43	873
			Ecart Type	0,02	0,02	0,31	110
	SBR- ZrP- Octadécylamine-Ethylamine-56/44-CEC	3,4	Moyenne	0,68	1,12	2,68	966
			Ecart Type	0,01	0,03	0,38	113
SBR- ZrP- Octadécylamine-CEC	5,1	Moyenne	0,95	1,43	3,91	1097	
		Ecart Type	0,01	0,01	0,55	101	

Tableau 42 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction de nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant à base de charges modifiées par les alkylamines (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.2.B.c.ii Etude des propriétés barrière aux gaz

Les études de perméabilité ont pu être réalisées sur l'ensemble des matériaux préparés avec ces nouvelles charges modifiées, ce qui n'avait pu être le cas sur le nanocomposite mis en œuvre par voie solvant pour la charge α -ZrP modifiée par l'octadécylamine à la CEC. Nous rappelons, en effet, qu'un phénomène de suintement de ce matériau, ne permettait pas de réaliser les mesures de perméation pour des conditions acceptables de vide statique. Le tableau 43 présente les valeurs des coefficients de perméabilité mesurées pour les gaz He, CO₂, O₂ et N₂.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% d'inorganique (en masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Fondu	SBR non chargé	0	42,0	10,2	5,6	1,6
	SBR- ZrP-Octadécylamine-62-CEC	7.9	30,5	7,8	4,1	1,3
Solvant	SBR non chargé	0	33,2	8,5	4,9	1,3
	SBR- ZrP- Octadécylamine-56-CEC	4.1	38,5	10,0	6,2	1,4
	SBR- ZrP- Octadécylamine-Ethylamine-56/44-CEC	3.4	36,7	9,8	5,6	1,7

Tableau 43 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites obtenus par voie fondu et solvant à base d' α -ZrP modifiés par des alkylamines et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude des valeurs de perméabilité est de 5%.

Nous constatons d'après ces valeurs que seuls les échantillons préparés par voie fondu présentent des perméabilités inférieures à celles de la matrice référence. Il est à noter que ces échantillons contiennent le taux de charges le plus élevé. Les coefficients de perméabilité des nanocomposites préparés en voie solvant deviennent certes mesurables mais demeurent plus élevés que ceux déterminés sur la matrice référence correspondante et ce quel que soit le gaz.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Le tableau 40 confronte les valeurs de perméabilité relative des nanocomposites à celles calculées par le modèle de Nielsen et de Bharadwaj ($S=0$) pour les facteurs de forme déterminés par microscopie (cf. IV.2.B.b),

Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Facteur de forme moyen	Valeurs de perméabilité relative théoriques calculées à partir des Modèles		Valeurs de perméabilité relative calculées à partir des mesures expérimentales			
			Nielsen	Bharadwaj	CO ₂	He	O ₂	N ₂
Voie fondu SBR - ZrP-Octadécylamine-62-CEC	0,028	4,9	0,91	0,95	0,79	0,78	0,88	0,81
Voie solvant SBR- ZrP-Octadécylamine-56-CEC	0,014	3,5	0,96	0,98	1,26	1,28	1,51	1,08
Voie solvant SBR- ZrP-Octadécylamine-Ethylamine-56/44-CEC	0,011	3,9	0,97	0,98	1,20	1,26	1,37	1,31

Tableau 44 : Comparaison entre les valeurs de perméabilités relatives expérimentales et théoriques pour les nanocomposites à base de charges modifiées par l'octadécylamine à différents taux d'échange. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité relative est de 10%.

Pour l'ensemble des nanocomposites considérés, les valeurs de perméabilité relative théoriques restent proches de 1 du fait du faible taux d'inorganique et des très faibles valeurs du facteur de forme des objets dispersés. Nous constatons que les perméabilités relatives expérimentales du nanocomposite préparé par voie fondu sont dans la gamme de celles annoncées par les modèles géométriques. Pour les matériaux préparés en voie solvant, les valeurs expérimentales sont systématiquement supérieures à 1, signe de la création probable d'interfaces diffusives dans ces matériaux.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

base de charges modifiées par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA ou TMA⁺OH) ne sont pas présentées dans ce manuscrit, car les résultats obtenus pour ces nanocomposites sont en tous points similaires à ceux des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés TBA.

IV.3.A. Mise en œuvre des nanocomposites

Les formulations étudiées sont présentées dans le tableau 45 ci-après. Il est à noter que les nanocomposites réalisés par la voie solvant à base de charges modifiées par le TBA n'ont pas pu être vulcanisés directement après évaporation du solvant du fait d'une exsudation importante. Afin de vulcaniser néanmoins ces nanocomposites, nous les avons pressés à 50°C afin d'extraire l'exsudat, rincés à l'eau et essuyés plusieurs fois.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce théorique d'intercalant pour 5% en masse de ZrP
Fondu	SBR – ZrP / TBA 56% CEC	9,0	5,7	6.71
Solvant	SBR – ZrP / TBA 56% CEC	5,0	1,0	6.71
Solvant	SBR – ZrP / TBA 100% CEC	5,0	0,8	10,9
Solvant	SBR – ZrP / BMIMCL 56% CEC	5,0	1,5	4,43

Tableau 45 : Récapitulatif des quantités d' α -ZrP dans les composites à base de sel d'ammonium

Nous constatons dans ce tableau que les taux de charges des nanocomposites sont plus faibles que ceux désirés et que c'est d'autant plus vrai pour la voie solvant. L'étape de lavage a eu pour effet de perdre des charges. Nous constatons également que le nanocomposite à base de charges modifiées par le BMIMCL, qui n'a pas été lavé, renferme également peu de charges.

Ces premières conclusions tendent à montrer que les interactions entre les sels d'ammoniums et le SBR solubilisé sont faibles.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

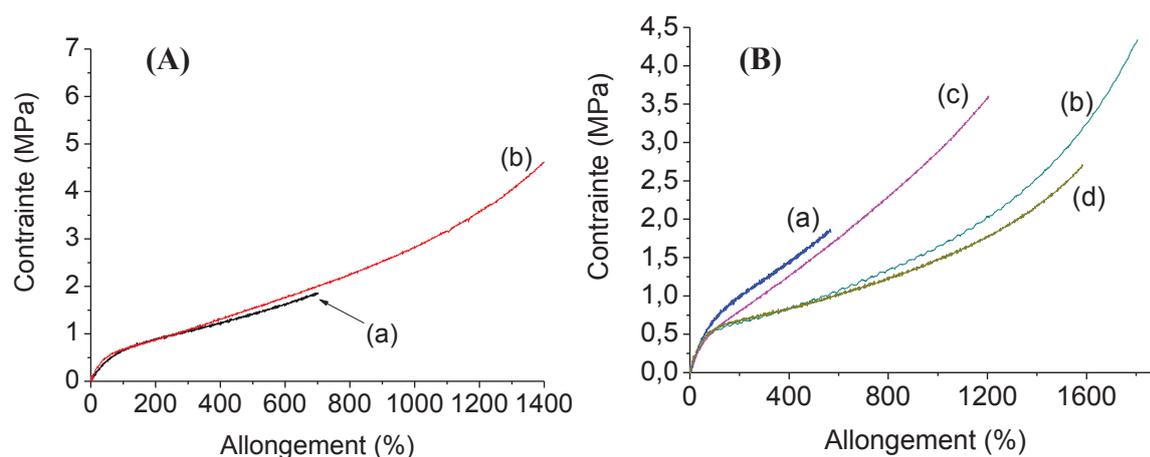


Figure 181 : Courbes de traction uniaxiale des nanocomposite voie (A) fondu et (B) solvant : (a) non chargé et à base d' α -ZrP modifiés par (b) le TBA à 56 % de la CEC, (c) le TBA à la CEC et (d) le BMIMCL. (à 25°C à 500 mm.min⁻¹)

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fondu	SBR non chargé	0	Moyenne	0,64	1,05	1,93	704
			Ecart Type	0,01	0,02	0,20	80
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	5,7	Moyenne	0,66	1,09	7,14	1672
			Ecart Type	0,04	0,02	0,73	66
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	1,8	Moyenne	0,54	0,75	4,21	1835
			Ecart Type	0,02	0,02	0,63	65
	SBR_ZrP-TBA-CEC	0,8	Moyenne	0,57	1,09	4,86	1406
			Ecart Type	0,01	0,04	0,78	143
SBR_ZrP-BMIMCL-56 % CEC	1,5	Moyenne	0,56	0,74	3	1601	
		Ecart Type	0	0,01	0,62	144	

Tableau 46 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie fondu et solvant à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	Fraction volumique d'inorganique	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Fondu	SBR non chargé	0,0000	42,1	10,2	5,6	1,6
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	0,0195	44,4	9,8	5,8	1,8
Solvant	SBR non chargé	0,0000	33,2	8,5	4,9	1,3
	SBR_ZrP-TBA-56 % CEC	0,0034	42,2	10,0	6,1	1,5
	SBR_ZrP-TBA-CEC	0,0026	48,4	10,4	6,6	1,9
	SBR_ZrP-BMIMCL-56 % CEC	0,0049	33,4	7,9	4,9	1,2

Tableau 47 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par les sels d'ammoniums et des matrices non chargées correspondantes

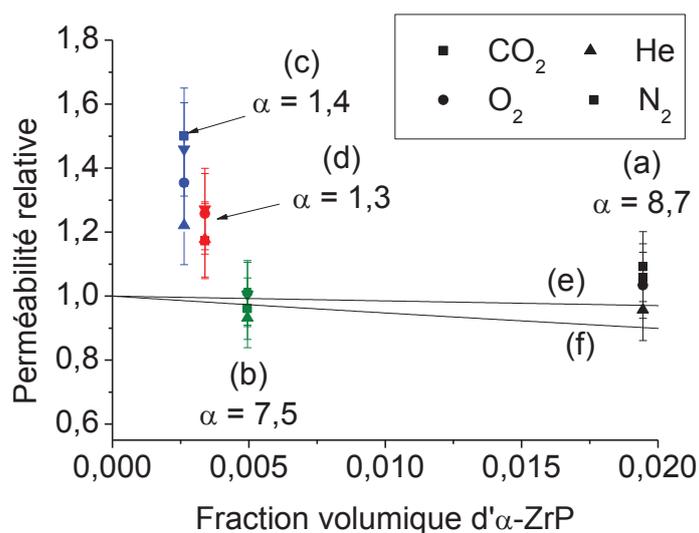


Figure 183 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP pour différents gaz et pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par (a) le TBA à 56% de la CEC voie fondu (b) le TBA à 56% de la CEC voie solvant, (c) le TBA à la CEC voie solvant et (d) le BMIMCL à 56% de la CEC voie solvant. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 1,3 et (f) 8,7

Les coefficients de perméabilité sont dans tous les cas identiques voire supérieurs à ceux déterminés sur les matrices références. Ils varient peu en passant de la matrice référence au nanocomposite préparé par voie fondu à partir des charges modifiées TBA et ce malgré un

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

IV.4.A. Nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine

Dans cette partie, nous avons préparé des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'allylamine à la CEC. Ces charges présentant une distance interfoliaire initiale faible, nous avons alors également envisagé de réaliser des nanocomposites à base des mélanges d'intercalants, c'est-à-dire allylamine et TBA. L'objectif ici étant de coupler les propriétés de compatibilisation et/ou réaction de l'allylamine aux propriétés exfoliantes du TBA. Cette partie présentera donc la mise en œuvre des nanocomposites par les voies latex et solvant, les morphologies de ces matériaux et leurs propriétés mécaniques et barrière aux gaz.

IV.4.A.a. Mise en œuvre des nanocomposites

Le tableau 48 ci-après présente les nanocomposites réalisés, les voies de mise en œuvre utilisées et les taux de charges mesurés. Dans cette étude nous avons fait varier les pourcentages respectifs de TBA et d'allylamine. La nomenclature utilisée pour désigner les charges modifiées par ces mélanges d'intercalants est explicitée par l'exemple suivant : α -ZrP – TBA/Allylamine X/Y CEC, correspond à des α -ZrP modifiés par le TBA à X % de la CEC et par l'allylamine à Y% de la CEC.

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant en masse de ZrP
	SBR – ZrP / Allylamine CEC	5,0	5,2	2,2
Solvant	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	5,0	0,8	7,94
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 33/67 CEC	5,0	3,5	5,70
Latex	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	5,0	2,4	7,94

Tableau 48 : Composition des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine et quantités d' α -ZrP correspondantes

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Ces courbes montrent une allure conventionnelle pour les nanocomposites réalisés par la voie solvant. Nous observons de manière générale que l'ajout de charges augmente les propriétés à la rupture. En revanche, dans le cas du nanocomposite mis en œuvre par la voie latex, les acquisitions ont mis en évidence une évolution linéaire de la contrainte avec l'allongement. De plus, nous constatons une diminution significative de l'allongement à la rupture. Afin d'étudier plus en détails les propriétés mécaniques de ces matériaux, nous avons déterminé les modules à 100 et 300% d'allongement et les propriétés à la rupture. Les résultats sont présentés dans le tableau 49 et illustrés dans la figure 191.

Voie de mise en œuvre	Matériau	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Solvant	SBR non chargé	0	Moyenne	0,7	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR – ZrP / Allylamine CEC	5,2	Moyenne	0,67	0,93	3,46	1432
			Ecart Type	0,02	0,02	0,16	51
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	0,8	Moyenne	0,56	0,82	4,94	1579
			Ecart Type	0,01	0,04	0,39	40
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 33/67 CEC	3,5	Moyenne	0,55	0,86	3,66	1267
			Ecart Type	0,01	0,03	0,38	54
Latex	SBR non chargé	0	Moyenne	1,29	2,58	5,22	755
			Ecart Type	0,02	0,07	0,36	65
	SBR – ZrP – TBA/Allylamine 56/44 CEC	2,4	Moyenne	1,24	3,5	4,76	426
			Ecart Type	0,05	0,29	0,84	56

Tableau 49 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et latex à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine (25°C à 500 mm.min⁻¹)

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% d'inorganique (masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,24	8,48	4,86	1,28
	SBR – ZrP / allylamine CEC	5,2	28,13	7,53	4,15	1,11
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 56/44 CEC	0,8	35,65	8,13	4,75	1,39
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 33/67 CEC	3,5	31,19	7,37	4,17	1,29
Latex	SBR non chargé	0,0	42,77	11,01	6,33	1,77
	SBR – ZrP / TBA-Allylamine 56/44 CEC	2,4	39,90	11,06	6,34	1,36

Tableau 50 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par l'allylamine et les mélanges TBA/Allylamine et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité est de 5%.

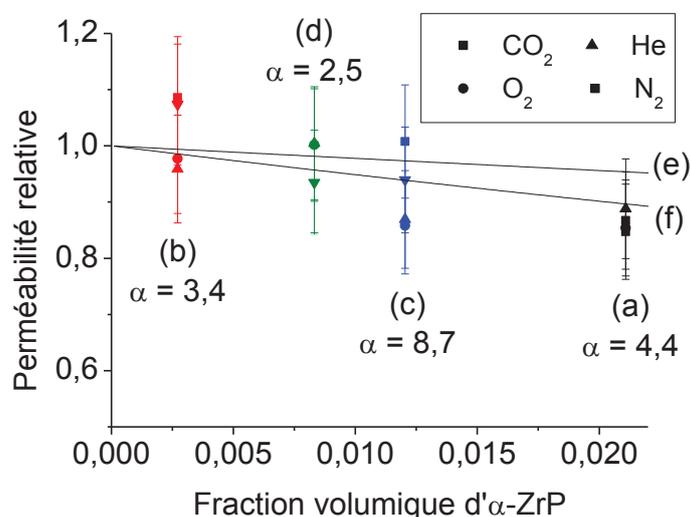


Figure 192 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques de charges pour différents gaz des nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par (a) l'allylamine à la CEC voie solvant (b) le mélange TBA/Allylamine 56/44 voie solvant, (c) le mélange TBA/Allylamine 33/67 voie solvant et (d) le mélange TBA/Allylamine 56/44 voie latex. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 2,5 et (f)

8,7

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Nanocomposite	% α -ZrP désiré (en masse)	% α -ZrP mesuré (en masse)	pce intercalant théorique	pce de Si69
Solvant	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	10,0	7,2	18,4	6,0
Latex	SBR – APTMS + Si69	0,0	0,00	18,4	6,0
Latex	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	10,0	8,9	18,4	6,0
Latex	SBR – ZrP / APTMS CEC	10,0	6,7	18,4	0,0

Tableau 51 : Quantités d' α -ZrP, d'intercalant et de Si69 dans les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés par l'APTMS

IV.4.B.b. Etude de la morphologie des nanocomposites

Les diffractogrammes des charges et des nanocomposites correspondants sont présentés dans la figure 193.

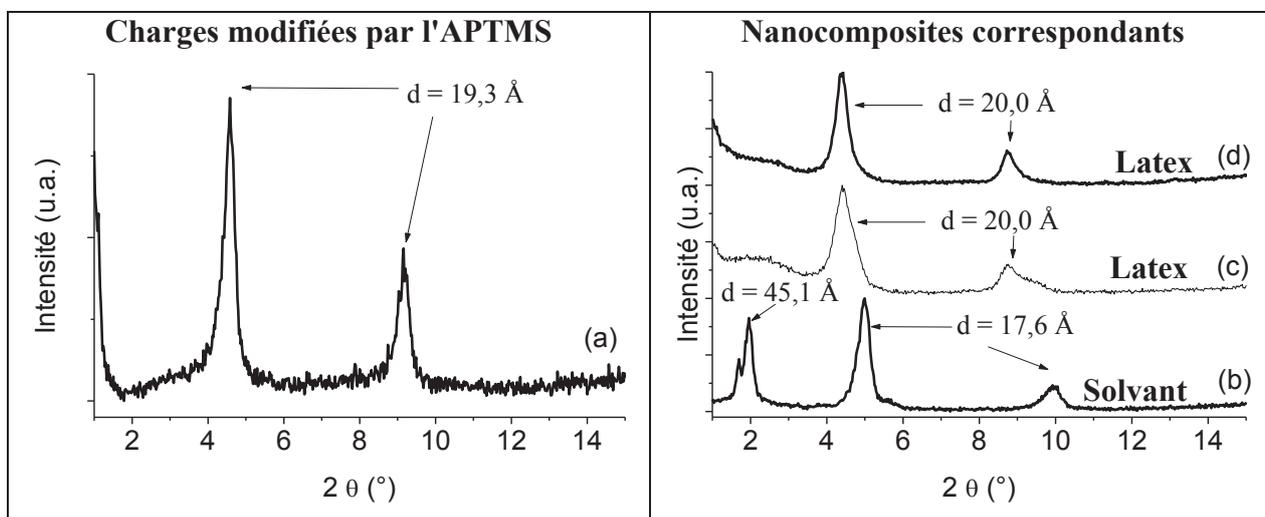


Figure 193 : Diffractogrammes DRX (a) des α -ZrP modifiés par l'APTMS à la CEC et des nanocomposites à base de charges modifiées à la CEC par (b) l'APTMS + Si69 voie solvant, (c) l'APTMS + Si69 voie latex et (d) l'APTMS SANS Si69 voie latex

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% massique d' α -ZrP	Grandeur	Module à 100% (MPa)	Module à 300% (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Solvant	SBR non chargé	0,0	Moyenne	0,70	1,24	2,17	645
			Ecart Type	0,02	0,05	0,25	90
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	7,2	Moyenne	1,07	2,54	7,64	640
			Ecart Type	0,02	0,05	0,48	24
Latex	SBR chargé	0,0	Moyenne	1,29	2,58	5,22	755
			Ecart Type	0,02	0,07	0,36	65
	SBR – APTMS + Si69	0,0	Moyenne	1,38	3,96	5,43	385
			Ecart Type	0,12	0,43	0,92	55
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	8,9	Moyenne	1,41	4,31	13,83	713
			Ecart Type	0,09	0,38	1,41	66
	SBR – ZrP / APTMS CEC	6,7	Moyenne	1,39	4,08	11,54	679
			Ecart Type	0,09	0,44	1,31	59

Tableau 52 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice SBR réalisés par la voie solvant et latex à base de charges modifiées par l'APTMS (à 25°C à 500mm.min⁻¹)

Cette étude montre que dans le cas de la voie solvant, les charges modifiées par l'APTMS ont pour effet d'augmenter les modules à 100 et 300% ainsi que la contrainte à la rupture. Ainsi, malgré leur dispersion hétérogène, les charges modifiées par l'APTMS génèrent un effet de renfort mécanique important. Elles n'entraînent par contre pas de modification significative de l'allongement à la rupture.

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

Voie de mise en œuvre	Echantillon	% d'inorganique (masse)	Perméabilité (Barrer)			
			CO ₂	He	O ₂	N ₂
Solvant	SBR non chargé	0,0	33,24	8,48	4,86	1,28
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	7,2	33,91	10,94	6,19	1,68
Latex	SBR non chargé	0,0	42,77	11,01	6,33	1,77
	SBR – APTMS + Si69	0,0	42,11	9,59	5,72	1,71
	SBR – ZrP / APTMS CEC + Si69	8,9	26,24	5,60	3,34	0,60
	SBR – ZrP / APTMS CEC	6,7	42,34	10,80	6,01	1,73

Tableau 53 : Perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de charges modifiées par l'APTMS et des matrices non chargées correspondantes. L'incertitude sur les valeurs de perméabilité est de 5%.

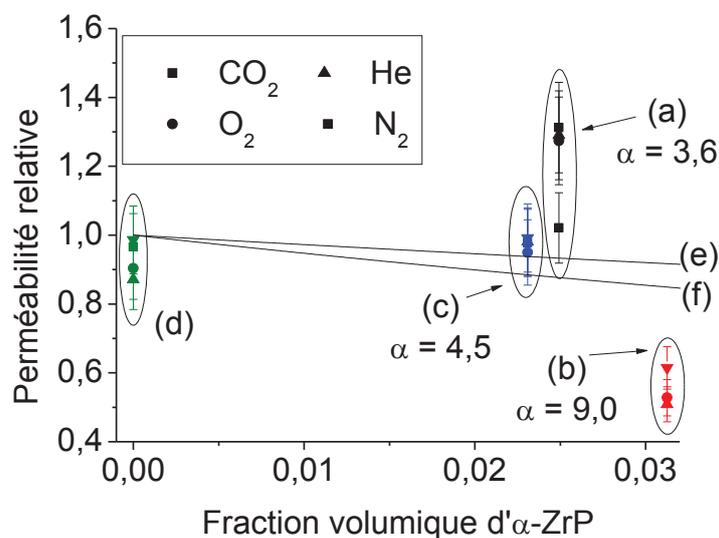


Figure 198 : Perméabilité relative en fonction des fractions volumiques d' α -ZrP pour différents gaz et pour les nanocomposites à base d' α -ZrP modifiés à la CEC par (a) l'APTMS AVEC Si69 voie solvant, (b) l'APTMS AVEC Si69 voie latex et (c) l'APTMS SANS Si69 voie latex. (d) Représentation de la référence APTMS+Si69 voie latex SANS α -ZrP. Confrontation au modèle de Nielsen pour un facteur de forme de (e) 4 et (f) 9

Chapitre VI : Etude de la Morphologie et des Propriétés des Nanocomposites SBR/ α -ZrP

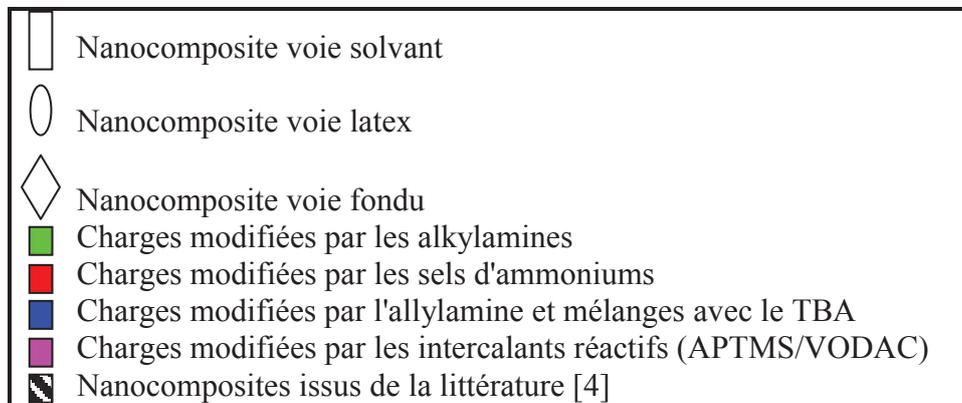
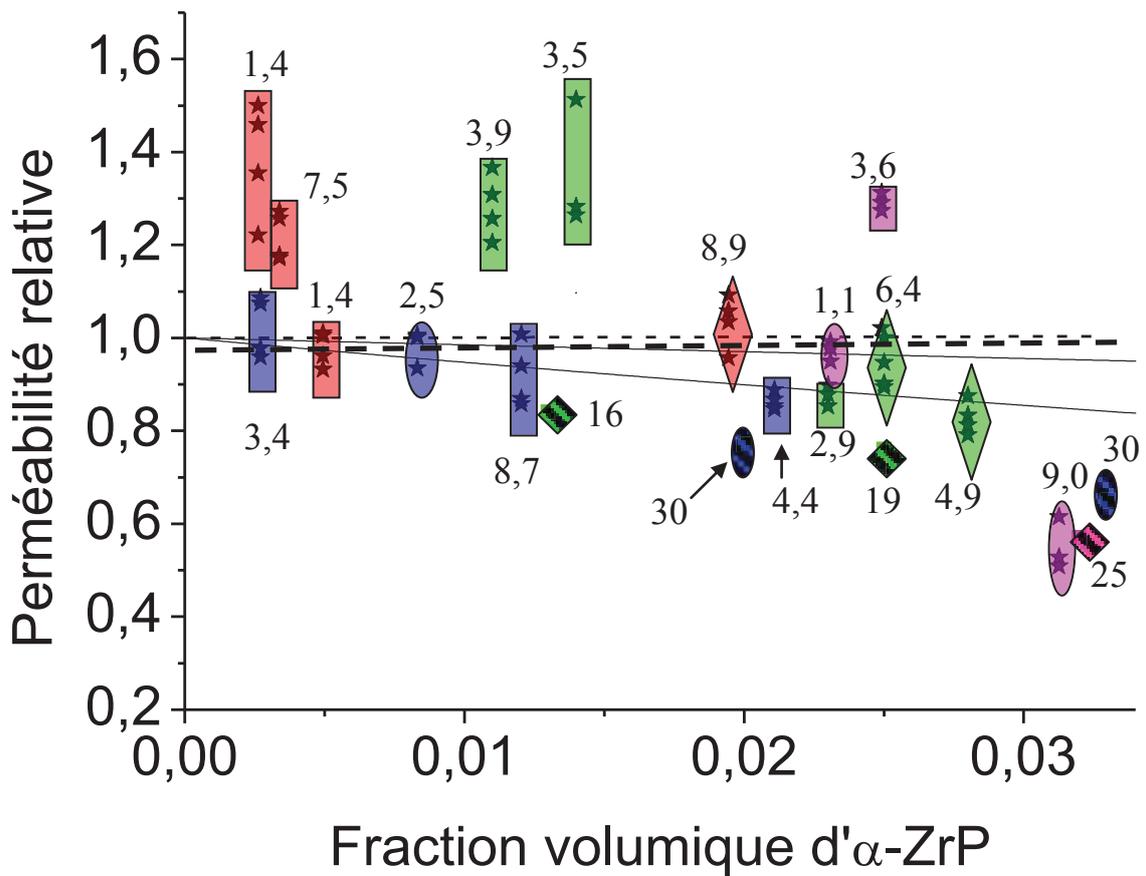


Figure 202 : Récapitulatif des perméabilités des nanocomposites réalisés. Confrontation, au modèle de Nielsen avec un facteur de forme de 1 et 9 et aux données issues de la littérature