



**HAL**  
open science

# Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite

Mohamed Sahnoune

► **To cite this version:**

Mohamed Sahnoune. Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite. Matériaux. Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2016. Français. NNT : 2016MONTT237 . tel-01809041

**HAL Id: tel-01809041**

**<https://theses.hal.science/tel-01809041>**

Submitted on 6 Jun 2018

**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.

# THÈSE

## Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard (SCB)  
Et de l'unité de recherche C2MA – École des Mines d'Alès

Spécialité : Chimie et physico-chimie des Matériaux

Présentée par Mohamed SAHNOUNE

**Étude de la Morphologie, des Propriétés et de la  
Durabilité de Nanocomposites à base de Polyamide-  
11/Halloysite**

Soutenue le 13 décembre 2016 devant le jury composé de

M. Djafer BENACHOUR, Professeur, Université de Sétif 1, Algérie  
M. Stéphane BRUZAUD, Professeur, Université de Bretagne Sud  
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, École des Mines d'Alès  
M. Mustapha KACI, Professeur, Université de Bejaia, Algérie  
Mme. Aida BENHAMIDA, Maître de conférences (HDR), Université de Bejaia,  
Algérie  
M. Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université de Montpellier  
Mme. Aurélie TAGUET, Maître-assistant, École des Mines d'Alès

Président  
Rapporteur  
Directeur  
Co-Directeur  
Examineur  
Examineur  
Invitée



## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) sous la direction du professeur Mustapha KACI et au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines d'Alès (C2MA) sous la direction du professeur José Marie LOPEZ-CUESTA. Le tout dans le cadre d'une cotutelle internationale de thèse entre les universités de Bejaia (Algérie) et de Montpellier (France), sous financement du programme de coopération Algéro-français CMEP Tassili 13MDU891.

Je tiens d'abord à montrer ma reconnaissance aux professeurs KACI et LOPEZ-CUESTA pour leur confiance, conseils et disponibilité et ce malgré leur charge de directeur de laboratoire. Je remercie les professeurs Djafer BENACHOUR, Jean-Jacques ROBIN et Stéphane BRUZAUD ainsi que la docteure Aida BENHAMMIDA, pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Je ne saurais aussi oublier l'aide très précieuse de mes encadrants, les docteurs Aurélie TAGUET et Belkacem OTAZAGHINE. Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans leurs compétences, conseils, disponibilité et qualité humaine. J'adresse aussi toute ma gratitude à Sylvain BUONOMO, Marc LONGEREY, Loïc DUMAZET, Jean-Claude ROUX, Robert LORQUET et Kevin ROQUE pour leurs conseils techniques. Je remercie particulièrement Benjamin GALLARD pour sa précieuse collaboration durant la mise en œuvre des matériaux. Je tiens également à remercier Solange MADEC et le docteur Rodolphe SONNIER pour leur aide durant ce travail. Je présente d'ailleurs ma gratitude au docteur Jean-Jacques FLAT, de chez Arkema, et à la société SOALKA pour la fourniture à titre gracieux du polyamide-11 et de l'halloysite, respectivement.

Grand merci également à mes amis et collègues doctorants, des deux rives, trop nombreux pour être cités pour leur soutien et bonne humeur constants durant mon travail de thèse. Très grand merci aussi à Katia ALOUI pour son aide dans toutes les tâches administratives. Enfin pour finir, merci à ma famille pour son soutien moral et financier tout au long du déroulement de ma thèse.

## Valorisation des travaux de recherche de la thèse

Les travaux de recherche de la thèse ont fait l'objet d'une publication internationale dans le journal « Polymer International », revue internationale spécialisée dotée d'un facteur d'impact de **2.414** :

- **Mohamed Sahnoune**, Aurélie Taguet, Belkacem Otazaghine, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta. « *Inner Surface Modification of Halloysite Nanotubes and its Influence on Morphology and Thermal properties of Polystyrene/Polyamide-11 blend* ». Polymer International 2017; 66:300 – 312.

De plus, les résultats des travaux de recherches ont fait l'objet de plusieurs communications lors de conférences internationales :

- **Mohamed Sahnoune**, Aurélie Taguet, Belkacem Otazaghine, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta. « *Influence of the selective modification of halloysite on the morphology of polyamide/polystyrene blends* ». Présentation orale lors de la conférence internationale Eurofillers Polymer Blends 2015, Montpellier (France), du 26 au 30 Avril 2015.
- **Mohamed Sahnoune**, Aurélie Taguet, Belkacem Otazaghine, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta. « *Influence of the selective functionalization of halloysite on the morphology and the rheology of co- continuous polystyrene/polyamide 11 blends* ». Présentation orale lors de la 32<sup>ème</sup> conférence internationale de la Polymer Processing Society (PPS32), Lyon (France), du 25 au 29 Juillet 2016.
- **Mohamed Sahnoune**, Aurélie Taguet, Belkacem Otazaghine, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta. « *Effect of modified halloysite on morphology and properties of PA11/SEBS-g-MA blends* ». Présentation poster lors de la 3<sup>ème</sup> conférence internationale de Bio-based Polymers and Composites (BiPoCo 2016), Szeged (Hongrie), du 28 Aout au 1<sup>er</sup> Septembre 2016.

# Sommaire

<b><u>Introduction Générale</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre I : Etat de l'art</u></b>	
I.1. Matériaux étudiés .....	5
I.1.1. Polyamide-11 .....	5
I.1.1.1. Structure et synthèse .....	6
I.1.1.2. Morphologie .....	7
I.1.1.3. Propriétés et applications.....	12
I.1.2. Halloysite .....	13
I.1.2.1. Structures des argiles .....	13
I.1.2.2. Classification des argiles .....	16
I.1.2.3. Structure et morphologie de l'halloysite .....	18
I.1.2.4. Propriétés et applications .....	20
I.2. Stratégies d'amélioration .....	21
I.2.1. Nanocomposites .....	21
I.2.1.1. Généralités .....	21
I.2.1.2. Méthodes d'élaboration .....	24
I.2.1.3. Traitement de l'halloysite .....	27
I.2.1.4. Morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'halloysite .....	33
I.2.2. Mélanges de polymères .....	36
I.2.2.1. Généralités .....	36
I.2.2.2. Systèmes ternaires polyamide/polystyrène/argile .....	37
I.2.2.3. Systèmes ternaires polyamide/élastomère/argile .....	39
I.3. Vieillessement hygrothermique et tenue au feu .....	43
I.3.1. Vieillessement hygrothermique .....	43
I.3.1.1. Vieillessement des polymères .....	43
I.3.1.2. Interaction physique polymère/eau .....	44

I.3.1.3. Interaction chimique polymère/eau .....	46
I.3.1.4. Action de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique .....	48
I.3.2. Comportement au feu .....	49
I.3.2.1. Réaction au feu des polymères .....	50
I.3.2.2. Mode d'action et familles des retardateurs de flamme .....	51
I.3.2.3. Cas des nanocomposites à base d'halloysite .....	55
Références bibliographiques .....	60

## **Chapitre II : Matériaux et méthodes**

II.1. Méthodologie d'étude .....	77
II.2. Matériaux .....	78
II.2.1. Polymères .....	78
II.2.1.1. Polyamide-11 .....	78
II.2.1.2. Polystyrène. ....	79
II.2.1.3. Styène-éthylène-butadiène-styrène .....	79
II.2.2. Charges .....	79
II.2.2.1. Halloysite .....	79
II.2.2.2. Retardateur de flamme .....	81
II.2.3. Agents de modification .....	81
II.2.3.1. Organosilanes .....	81
II.2.3.2. P(S-co-MAPC <sub>1</sub> (OH) <sub>2</sub> ) .....	81
II.2.3.3. Acide méthylphosphonique .....	82
II.3. Modification de l'halloysite .....	82
II.3.1. Greffage d'organosilanes .....	82
II.3.2. Greffage de chaînes polymère sur la surface interne .....	83
II.3.3. Greffage de chaînes polymère sur la surface externe .....	83
II.3.4. Greffage de molécules phosphorées .....	83
II.4. Elaboration des formulations .....	83
II.4.1. Extrusion-injection .....	84

II.4.2. Microcompounder-mini presse à injecter .....	85
II.5. Vieillissement .....	87
II.5.1. Préparation des éprouvettes .....	87
II.5.2. Essais de vieillissement .....	87
II.6. Techniques de caractérisation .....	88
II.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	88
II.6.2. Analyse thermogravimétrique .....	88
II.6.3. Pyrolyse-GC/MS .....	88
II.6.4. Microscopie électronique à balayage .....	89
II.6.5. Microscopie électronique à transmission .....	90
II.6.6. Microscopie à force atomique .....	90
II.6.7. Analyse calorimétrique différentielle .....	90
II.6.8. Essais mécaniques de traction .....	90
II.6.9. Choc Charpy .....	91
II.6.10. Analyse mécanique dynamique .....	91
II.6.11. Mesures rhéologiques .....	91
II.6.12. Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser .....	91
II.6.13. Mesures d'angles de contact .....	92
II.6.14. Micro calorimètre (PCFC) .....	92
II.6.15. Cône calorimètre .....	93
Références bibliographiques .....	94

### **Chapitre III : Nanocomposites PA11/Halloysite**

III.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par organosilanes.....	96
III.1.1. Caractérisation par IRTF.....	96
III.1.2. Caractérisation par ATG .....	97
III.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS .....	98
III.2. Caractérisation des nanocomposites polyamide-11/halloysite .....	99

III.2.1. Morphologie .....	99
III.2.1.1. MEB .....	100
III.2.2. Propriétés thermiques .....	102
III.2.2.1. ATG .....	102
III.2.2.2. DSC .....	104
III.2.3. Propriétés mécaniques .....	105
III.2.3.1. Essais de traction .....	105
III.2.3.2. Choc Charpy .....	107
III.2.4. Propriétés rhéologiques .....	108
III.2.4.1. Rhéologie .....	108
III.2.5. Propriétés viscoélastiques .....	110
III.2.5.1. DMA .....	110
Conclusion .....	113
Références bibliographiques .....	114

## **Chapitre IV : Mélanges de polymères**

### **Partie A : mélanges PS/PA11**

IV.1. Caractérisation du greffage interne de l'halloysite .....	116
IV.1.1. Caractérisation par IRTF .....	116
IV.1.2. Caractérisation par ATG .....	117
IV.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS .....	118
IV.1.4. Caractérisation par test de dispersion dans des solvants .....	119
IV.2. Caractérisation des mélanges PS/PA11/halloysite .....	121
IV.2.1. Morphologie .....	121
IV.2.1.1. MEB .....	121
IV.2.1.2. Granulométrie laser .....	124
IV.2.1.3. Rhéologie .....	126
IV.2.2. Propriétés thermiques .....	127

IV.2.2.1. ATG .....	127
IV.2.2.2. DSC .....	128
<b>Partie B : mélanges PA11/SEBS-g-MA</b>	
IV.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par chaînes de SEBS .....	130
IV.1.1. Caractérisation par IRTF .....	130
IV.1.2. Caractérisation par ATG .....	132
IV.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS .....	133
IV.2. Caractérisation des mélanges PA11/SEBS-g-MA/halloysite .....	133
IV.2.1. Morphologie .....	133
IV.2.1.1. MEB .....	134
IV.2.1.2. MET .....	135
IV.2.1.3. AFM .....	136
IV.2.2. Propriétés thermiques .....	137
IV.2.2.1. ATG .....	137
IV.2.2.2. DSC .....	138
IV.2.3. Propriétés mécaniques .....	139
IV.2.4. Propriétés viscoélastiques .....	142
Conclusion .....	144
Références bibliographiques .....	145
<b><u>Chapitre V : Durabilité</u></b>	
<b>Partie A : vieillissement hygrothermique</b>	
V.1. Cinétique du vieillissement .....	147
V.1.1. Coefficients de diffusion .....	147
V.1.2. Energies d'activation .....	151
V.2. Conséquences sur les propriétés .....	153
V.2.1. Morphologie .....	153
V.2.1.1. Observation directe .....	153

V.2.1.2. MEB .....	156
V.2.2. Propriétés thermiques .....	162
V.2.2.1. Transition vitreuse .....	162
V.2.2.2. Cristallinité .....	163
V.2.3. Propriétés mécaniques .....	164
<b>Partie B : comportement au feu</b>	
V.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par l'acide méthylphosphonique .....	167
V.1.1. Caractérisation par IRTF .....	167
V.1.2. Caractérisation par ATG .....	168
V.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS .....	168
V.2. Réaction au feu et stabilité thermique .....	170
V.2.1. Stabilité thermique .....	170
V.2.2. Microcalorimétrie .....	171
V.2.3. Réaction au feu observée par cône calorimètre .....	172
V.2.4. Analyse des résidus .....	178
Conclusion .....	180
Références bibliographiques .....	181
<b><u>Conclusion générale &amp; perspectives</u></b> .....	184

## Liste des figures

- Figure I. 1** : Synthèse de l'acide  $\omega$ -amino undécanoïque.
- Figure I. 2** : Réaction de polycondensation du PA11.
- Figure I. 3** : Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines.
- Figure I. 4** : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée.
- Figure I. 5** : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11. (A) conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle.
- Figure I. 6** : Maille cristalline du PA11.
- Figure I. 7** : Représentation schématique du plan ionique X.
- Figure I. 8** : Représentation schématique du plan ionique Y.
- Figure I. 9** : Représentation schématique du plan ionique Z.
- Figure I. 10** : Constitution d'une couche tétraédrique.
- Figure I. 11** : Constitution d'une couche octaédrique.
- Figure I. 12** : Structure d'un phyllosilicate 1:1.
- Figure I. 13** : Structure d'un phyllosilicate 2:1.
- Figure I. 14** : Structure schématique d'un nanotube d'halloysite.
- Figure I. 15** : Différents types de nanocharges.
- Figure I. 16** : Différentes structures de nanocomposites en comparaison avec les microcomposites.
- Figure I. 17** : Représentation schématique de la silanation en milieu aqueux de la surface d'une charge minérale porteuse de fonctions silanols.
- Figure I. 18** : Illustration schématique de la fonctionnalisation régiosélective de l'halloysite.
- Figure I. 19** : Observations au MEB de la barrière physique composée de nanoparticules de silices modifiées dans un mélange PS/PA6 (80/20).
- Figure I. 20** : Réaction entre le PA6 et l'anhydride maléique du SEBS-g-MA.
- Figure I. 21** : Effet de la plastification dans une macromolécule.
- Figure I. 22** : Réaction d'hydrolyse d'un polyamide.
- Figure I. 23** : Evolution à différentes températures de la viscosité du PA11 en fonction du temps.
- Figure I. 24** : Absorption en eau de nanocomposites vinyle-ester/halloysite.
- Figure I. 25** : Représentation schématique de la combustion d'un polymère.

**Figure I. 26** : Processus de migration des feuillets d'argile vers la surface du matériau.

**Figure I. 27** : Evolution du HRR en fonction du temps pour des formulations PA6/HNTs.

**Figure II. 1** : Cliché MET de nanotubes d'halloysite algérienne.

**Figure II. 2** : Structure chimique de l'APP.

**Figure II. 3** : Structure chimique des organosilanes utilisés.

**Figure II. 4** : Schéma réactionnel de la synthèse du P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>).

**Figure II. 5** : Structure chimique de l'acide méthylphosphonique.

**Figure II. 6** : Autoclave (à gauche) et cage support (à droite) utilisés pour le vieillissement.

**Figure II. 7** : Schéma de fonctionnement d'un micro calorimètre.

**Figure II. 8** : Schéma représentant les composants d'un cône calorimètre.

**Figure III. 1** : Spectres IRTF de Hal, Hal-A et Hal-O.

**Figure III. 2** : Thermogrammes ATG de Hal, Hal-A et Hal-O.

**Figure III. 3** : Spectres Py-GC/MS de Hal, Hal-A et Hal-O.

**Figure III. 4** : Clichés MEB en image de phase des nanocomposites PA11 à base d'halloysite brute et commerciale.

**Figure III. 5** : Clichés MEB en image de phase des nanocomposites PA11 à base d'halloysite modifiée APTES et ODTMS.

**Figure III. 6** : Evolution du module de Young des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

**Figure III. 7** : Evolution de la contrainte au seuil des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

**Figure III. 8** : Evolution de l'allongement à la rupture des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

**Figure III. 9** : Evolution de la résilience des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

**Figure III. 10** : Evolution en fonction de la fréquence du module de conservation complexe en cisaillement des nanocomposites PA11/HNTs.

**Figure III. 11** : Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe des nanocomposites PA11/HNTs.

**Figure III. 12** : Evolution en fonction de la température du module de conservation des nanocomposites PA11/HNTs.

**Figure III. 13** : Evolution en fonction de la température de l'amortissement des nanocomposites PA11/HNTs.

**Figure IV. 1 :** Spectres IRTF de Hal, Hal-M et du P(S-*co*-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>). Région entre 1400 et 1550 cm<sup>-1</sup> (a) et région du méthylène (b).

**Figure IV. 2 :** Thermogrammes ATG et DTG de Hal et Hal-M.

**Figure IV. 3 :** Spectres Py-GC/MS de Hal et Hal-M.

**Figure IV. 4 :** Test de dispersion dans un mélange immiscible eau/toluène. Hal (a), Hal-M (b) et mélange eau/toluène témoin (c).

**Figure IV. 5 :** Schéma de l'intérieur d'un nanotube d'halloysite avant et après greffage par chaînes de P(S-*co*-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>).

**Figure IV. 6 :** Clichés MEB en topographie des mélanges PS/PA11 (80/20) (a) et (60/40) (b).

**Figure IV. 7 :** Clichés MEB des nodules de PA11 dans les mélanges 80/20 H3 (à gauche) et 80/20 HM3 (à droite). En haut images en topographie et en bas images en phase.

**Figure IV. 8 :** Clichés MEB de l'interface dans les mélanges 60/40 H10 (à gauche) et 60/40 HM10 (à droite). En haut images en topographie et en bas images en phase.

**Figure IV. 9 :** Spectres EDX du PS dans 60/40 H10 (a) et 60/40 HM10 (b).

**Figure IV. 10 :** Distribution de taille des nodules de PA11 dans les mélanges (80/20). En continu avant et en pointillé après recuit.

**Figure IV. 11 :** Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe des mélanges (80/20) (a) et (60/40) (b).

**Figure IV. 12 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des formulations (80/20).

**Figure IV. 13 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des formulations (60/40).

**Figure IV. 14 :** Schéma de la fonctionnalisation de l'halloysite par du SEBS en deux étapes.

**Figure IV. 15 :** Spectres IRTF de Hal, Hal-A et Hal-S. Zone du méthylène (a).

**Figure IV. 16 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de Hal, Hal-A et Hal-S.

**Figure IV. 17 :** Spectres Py-GC/MS de Hal, Hal-A et Hal-S.

**Figure IV. 18 :** Micrographies MEB (x200) de 85/15 H5 (a) et 85/15 HS5 (b) et (x10000) de 85/15 (c), 85/15 H5 (d) et 85/15 HS5 (e).

**Figure IV. 19 :** Micrographies MET de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

**Figure IV. 1 :** Images AFM de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

**Figure IV. 21 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des compositions PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

**Figure IV. 22 :** Surface fracturée après choc Charpy de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

**Figure IV. 23 :** Micrographies MEB des faciès de rupture (x200) de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c). 85/15 HS5 (x1000) (d), (x5000) (e) et (x4000) (f).

**Figure IV. 24** : Schéma des enchevêtrements possibles entre les chaînes de SEBS greffées sur Hal-S et celles de SEBS-g-MA du système

**Figure IV. 25** : Evolution en fonction de la température de l'amortissement (a) et du module de conservation en flexion (b) des mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

**Figure V. 1** : Courbes cinétiques de sorption d'eau.

**Figure V. 2** : Log ( $m_t/m_{max}$ ) en fonction de log (t).

**Figure V. 3** : Ln (D) en fonction de 1/T.

**Figure V. 4** : Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieilles à 80 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

**Figure V. 5** : Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieilles à 100 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

**Figure V. 6** : Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieilles à 120 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

**Figure V. 7** : Micrographies MEB des surfaces vieilles 6 semaines à 80 °C (a et b) et 100 °C (c-f). PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

**Figure V. 8** : Micrographies MEB des surfaces vieilles 2 semaines (a et b) et 6 semaines (c-f) à 120 °C. PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

**Figure V. 9** : Micrographies MEB sur des cryofractures d'éprouvettes vieilles 6 semaines.

**Figure V. 10** : Micrographies MEB montrant l'évolution au cours du temps des fissures de surface à 120 °C. 2 (a et b), 4 (c et d) et 6 semaines (e et f). PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

**Figure V. 11** : Evolution de Tg en fonction du temps d'immersion.

**Figure V. 12** : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'immersion. 1<sup>ère</sup> montée (a) et 2<sup>ème</sup> montée (b).

**Figure V. 13** : Courbes contrainte-allongement pour les éprouvettes immergées à 80 °C. PA11 (a) et PA11/H3 (b).

**Figure V. 14** : Evolution du module de Young en fonction du temps d'immersion à 80 °C.

**Figure V. 15** : Spectres IRTF de Hal et Hal-P. Région entre 1300 et 1330  $cm^{-1}$  (a).

**Figure V. 16** : Thermogrammes ATG et DTG de Hal et Hal-P.

**Figure V. 17** : Spectres Py-GC/MS de Hal et Hal-P.

**Figure V. 18** : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous azote des différentes compositions feu.

**Figure V. 19** : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous air des différentes compositions feu.

**Figure V. 20** : Résultats des essais en microcalorimétrie pour les différentes compositions feu. Sous azote (a) et sous air (b).

**Figure V. 21** : Evolution du HRR en fonction du temps pour les différentes compositions feu à 50 kW/m<sup>2</sup>.

**Figure V. 22** : Evolution du HRR en fonction du temps pour les différentes compositions feu à 75 kW/m<sup>2</sup>.

**Figure V. 23** : Comparaison au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup> des formulations à base d'APP et OP.

**Figure V. 24** : Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe de PA11/H20 et PA11/HP20.

**Figure V. 25** : Images des résidus obtenus après essai au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>.

**Figure V. 26** : Images des résidus obtenus après essai au cône calorimètre à 75 kW/m<sup>2</sup>.

## Liste des tableaux

**Tableau I. 1** : Absorption d'eau pour différents polyamides.

**Tableau II. 1** : Principales propriétés du PA11 LMNO.

**Tableau II. 2** : Composition chimique des deux halloysites.

**Tableau II. 3** : Principales caractéristiques des halloysites utilisées.

**Tableau II. 4** : Codes des formulations PA11/halloysite non modifiée.

**Tableau II. 5** : Codes des formulations PA11/halloysites modifiées aux silanes.

**Tableau II. 6** : Codes des formulations PA11/SEBS-g-MA/halloysite.

**Tableau II. 7** : Codes des formulations étudiées au feu.

**Tableau II. 8** : Codes des formulations PS/PA11/halloysite.

**Tableau III. 1** : Caractéristiques obtenues par ATG sur les nanocomposites à base de Hal et Hal-R.

**Tableau III. 2** : Caractéristiques obtenues par ATG sur les nanocomposites à base de Hal-A et Hal-O.

**Tableau III. 3** : Caractéristiques obtenues par DSC sur les nanocomposites à base de Hal et Hal-R.

**Tableau IV. 1** : Caractéristiques obtenues par DSC sur les mélanges PS/PA11/halloysite.

**Tableau IV. 2** : Températures caractéristiques obtenues par ATG sur les mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

**Tableau IV. 3** : Caractéristiques obtenues par DSC sur les mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

**Tableau IV. 4** : Principales propriétés mécaniques des mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

**Tableau V. 1** : Valeurs des coefficients de diffusion (D) aux différentes températures de vieillissement.

**Tableau V. 2** : Valeurs de  $E_a$  et  $D_0$  pour le PA11 et PA11/H3.

**Tableau V. 3** : Résultats au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>.

**Tableau V. 4** : Résultats au cône calorimètre à 75 kW/m<sup>2</sup>.

## Liste des abréviations

- $\gamma$ -APS** :  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane
- $\gamma$ -GPS** :  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane
- $\gamma$ -MPS** :  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane
- AFM** : microscopie à force atomique
- AIBN** : Azobisisobutyronitrile
- AMP** : acide méthylphosphonique
- APP** : polyphosphate d'ammonium
- ATG** : analyse thermogravimétrique
- ATH** : trihydrate d'aluminium
- CEC** : capacité d'échange cationique
- CNTs** : nanotubes de carbone
- D** : coefficient de diffusion
- DMA** : analyse mécanique dynamique
- DRX** : diffraction des rayons X
- DSC** : analyse calorimétrique différentielle
- EDX** : énergie dispersive des rayons X
- EPDM** : éthylène-propylène-diène monomère
- EPDM-g-MA** : éthylène-propylène-diène monomère greffé anhydride maléique
- EPR** : éthylène-propylène rubber
- EPR-g-MA** : éthylène-propylène rubber greffé anhydride maléique
- FRX** : fluorescence des rayons X
- GPC** : chromatographie par perméation de gel
- HNTs** : nanotubes d'halloysite
- HRR** : heat release rate
- ILO** : indice limite d'oxygène
- IRTF** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- MDH** : hydroxyde de magnésium
- MEB** : microscopie électronique à balayage
- MET** : microscopie électronique à transmission
- ODMCS** : octadecyldiméthylchlorosilane
- OMMT** : montmorillonite organomodifiée

**PA6** : polyamide-6  
**PA6-6** : polyamide-6-6  
**PA11** : polyamide-11  
**PA12** : polyamide-12  
**PBA** : poly(butylène adipate)  
**PBS** : poly(butylène succinate)  
**PCFC** : micro calorimètre  
**PCL** : poly(caprolactone)  
**PEG** : polyéthylène glycol  
**PEG-g-MA** : polyéthylène glycol greffé anhydride maléique  
**PES** : polyethersulphone  
**PHBV** : poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)  
**PHU** : poly(hydroxyuréthane)  
**PLA** : acide polylactique  
**PMLR** : pic du taux de perte de masse  
**PMMA** : poly(méthyle méthacrylate)  
**PP** : polypropylène  
**PS** : polystyrène  
**PVC** : polychlorure de vinyle  
**PVDF** : poly(vinylidene fluoride)  
**PVOH** : poly(alcool vinylique)  
**Py-GC/MS** : pyrolyse couplée chromatographie gazeuse/spectroscopie de masse  
**SEBS** : styrène-(éthylène-*co*-butène)-styrène  
**SEBS-g-MA** : styrène-(éthylène-*co*-butène)-styrène greffé anhydride maléique  
**SMA** : styrène-anhydride maléique  
**tan  $\delta$**  : tangente delta  
**T<sub>c</sub>** : température de cristallisation  
**T<sub>f</sub>** : température de fusion  
**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse  
**THF** : tétrahydrofuran  
**THR** : total heat release  
**TOF** : temps d'extinction des flammes  
**TTI** : temps d'ignition  
**VTMS** : vinyltriméthoxysilane

## **Introduction générale**

Le temps de lire cette phrase, ce ne sont pas moins de 42 tonnes de plastiques qui seront produits de par le monde ! Soit 8400 kilogrammes la seconde, l'équivalent de 265 millions de tonnes par an, production qui représente 8% de la consommation mondiale de pétrole en 2015 [1]. Les polymères, plus connus sous l'appellation « plastiques », sont devenus des éléments incontournables de notre vie, grâce à leur légèreté, leurs propriétés mécaniques variées et leur prix très bas pour les matières de commodité. Ils constituent les matériaux de grande diffusion par excellence ; on en trouve dans tous les objets du quotidien : vêtements, appareils électroménagers, véhicules, etc. Mais cette surconsommation en matières plastiques n'est pas sans conséquences. Ainsi, en plus de leurs répercussions sur la consommation de pétrole afin de les produire, les polymères d'origine fossile représentent l'une des principales sources de pollution. En effet, les déchets plastiques constituent une part non négligeable des déchets domestiques car les polymères d'origine synthétique non biodégradables mettent plusieurs centaines d'années pour se dégrader dans la nature et produisent à terme des particules ultrafines, préjudiciables aux organismes vivants. Des solutions existent pour réduire les conséquences néfastes des polymères fossiles, à l'exemple du recyclage ou de leur remplacement par d'autres matériaux plus respectueux de l'environnement, mais toutes ces options ont montré leurs limites, c'est alors qu'est apparue ces dernières années une nouvelle voie : les biopolymères.

Un biopolymère est soit un polymère issu de la biomasse, c'est-à-dire produit à partir de ressources renouvelables, soit un polymère biodégradable, voire les deux. On distingue plusieurs familles de biopolymères classées en fonction de leurs origines ou de leur aptitude à la biodégradation. Parmi ces biopolymères, nous nous sommes intéressés au polyamide-11 (PA11). C'est un polymère biosourcé mais non biodégradable, largement utilisé comme polymère technique dans l'industrie des hydrocarbures ou l'industrie mécanique du fait de certaines de ses bonnes propriétés (résistance aux huiles et graisse ou encore tenue à la fatigue). Le polyamide-11 possède néanmoins des points faibles, tels sa sensibilité à l'humidité et son prix relativement élevé, limitant en conséquence ses applications. Dans le but d'améliorer les propriétés du polyamide-11, de nombreuses options s'offrent à nous, la plus prometteuse étant les nanocomposites. En effet, depuis deux décennies, un intérêt tout particulier a été porté à l'utilisation de nanocomposites à base d'argile ; ce malgré l'ancienneté relative de cette technologie qui date des années 50 avec les travaux de Carter *et al.* [2] sur le renforcement des

élastomères. Les travaux du groupe de recherche de Toyota sur les nanocomposites à base de polyamide-6 et de montmorillonite [3–5] ont historiquement montré que ces nanocomposites avaient des propriétés supérieures aux polymères correspondants.

Dès lors, de nombreuses recherches ont été menées sur des systèmes nanocomposites polyamide-11/argile [6–8], avec comme résultats la modification de la morphologie du polymère et l'amélioration de nombreuses propriétés comme la stabilité thermique ou la résistance à la traction. Dans notre étude, le potentiel de l'halloysite algérienne comme nanocharge pour une matrice polyamide-11 est exploré. L'halloysite présente la particularité d'être présente sous forme de nanotubes avec des surfaces interne et externe de composition chimique différente. Partant de cette hétérogénéité de surface, plusieurs types de fonctionnalisation peuvent être appliqués [9]. Nous avons dans ce travail opté pour le greffage de chaînes polymères en surface de l'halloysite. L'objectif de ce type de fonctionnalisation est d'utiliser l'halloysite comme agent compatibilisant dans des mélanges de polymères, qui sont le plus souvent immiscibles. Ces nanocomposites ternaires obtenus pourraient alors présenter les avantages des mélanges de polymères et ceux des nanocomposites à renfort d'argile organomodifiée.

De par leurs applications potentielles, ces nouveaux matériaux seront amenés à répondre à certaines exigences tant environnementales que fonctionnelles. Ainsi du fait de sa sensibilité à l'eau et de son utilisation dans l'offshore pétrolier, une étude de l'impact de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique du polyamide-11 est proposée. Par ailleurs, en raison de normes de sécurité de plus en plus strictes dans certains secteurs, l'ignifugation de polymères par retardateurs de flamme conventionnels est requise et pour des raisons environnementales, l'utilisation de certains retardateurs de flamme conventionnels se voit être limitée. Dans cette optique nous proposerons dans ce travail, une nouvelle voie d'ignifugation à travers l'utilisation de l'halloysite modifiée à l'aide d'un composé phosphoré.

Le manuscrit de thèse est organisé comme suit :

Un premier chapitre aborde l'état de l'art en commençant par présenter en détail le polyamide-11 et l'halloysite. Puis, un aperçu des différentes stratégies d'amélioration des propriétés des polymères, à savoir les nanocomposites à renfort argile et les nanocomposites ternaires, est proposé. Il est aussi question du vieillissement hygrothermique et du comportement au feu du polyamide-11.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie suivie durant l'étude ainsi que les protocoles expérimentaux de mise en œuvre et de caractérisation des différentes formulations étudiées.

Le troisième chapitre consiste en l'étude du potentiel de l'halloysite algérienne en comparaison avec une halloysite commerciale et sa modification avec des agents de greffage de type organosilane. Cette démarche est appliquée à des nanocomposites polyamide-11/halloysite préparés par voie fondue.

Le quatrième chapitre concerne deux types de fonctionnalisation via le greffage de chaînes de polymères en surface de l'halloysite et leur application dans deux mélanges ternaires : PS/PA11/halloysite et PA11/SEBS-g-MA/halloysite.

Finalement, le cinquième chapitre s'intéresse à des aspects plus liés à la durabilité de ces nanocomposites, et ceci à travers l'étude du vieillissement hygrothermique des nanocomposites PA11/halloysite, et l'effet sur le comportement au feu du PA11 de l'halloysite seule, modifiée ou en association avec un retardateur de flamme.

## Références bibliographiques

1. Wwww.PlasticsEurope.fr/consultation juin 2016.
2. Carter L.W, Hendricks J.G, Bolley D.S. *Elastomer reinforced with modified clay*. (assigned to National Lead Co.). United States Patent No. 2,531,396; 1950.
3. Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyama S, Kurauchi T, Kamigaito O. *Composite material and its preparation*. (assigned to Toyota Motor Co., Japan). United States Patent No.4, 739,007; 1987.
4. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. *Synthesis of nylon 6–clay hybrid*. Journal of Material Research 1993; 8:1179–1184.
5. Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *Interaction of nylon 6–clay surface and mechanical properties of nylon 6–clay hybrid*. Journal of Applied Polymer Science 1995; 55:119–123.
6. Liu T, Lim K.P, Tjiu W.C, Pramoda K.P, Chen Z. *Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites*. Polymer 2003; 44:3529–3535.
7. Fornes T. D, Paul D. R. *Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6*. Macromolecules 2004; 37:7698–7709.
8. Kolesov I, Androsch R, Mileva D, Lebek W, Benhamida A, Kaci M, Focke W. *Crystallization of a polyamide 11/organo-modified montmorillonite nanocomposite at rapid cooling*. Colloid and Polymer Science 2013; 291:2541–2549.
9. Yah W.O, Takahara A, Lvov Y.M. *Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle*. Journal of the American Chemical Society 2012; 134:1853–1859.

## **Etat de l'art**

Ce premier chapitre du manuscrit sera dédié à une bibliographie générale permettant d'introduire les différents aspects abordés durant l'étude. La première partie se concentrera sur la présentation des deux principaux matériaux utilisés : le polyamide-11 et l'halloysite. Puis en second, ce sont les différentes méthodes d'amélioration des matériaux qui seront passées en revue, à savoir les nanocomposites à matrice polymère et renfort argile ainsi que les systèmes ternaires aussi appelés nanocomposites ternaires qui représentent des mélanges de polymères comportant une nanocharge. La dernière partie se focalisera sur différents aspects applicatifs des systèmes étudiés, notamment le vieillissement hygrothermique des matériaux et leur tenue au feu.

### **I.1. Matériaux étudiés**

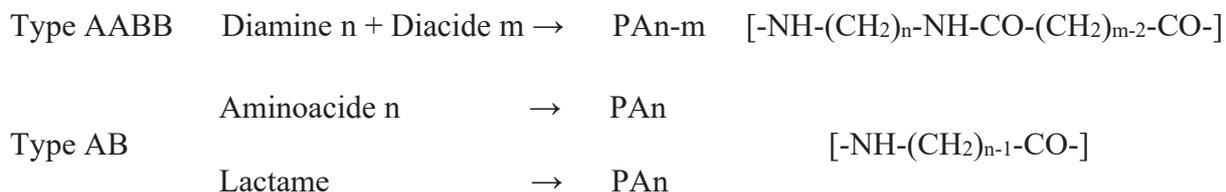
Cette première partie de la bibliographie abordera les matériaux étudiés, en l'occurrence le polyamide-11 et l'halloysite. D'abord, concernant le polyamide-11, on donnera un aperçu de son historique, de sa synthèse et de sa structure morphologique ; puis on développera ses propriétés et les applications qui en découlent. La deuxième partie traitera de la nanoparticule incorporée dans cette matrice polymère, l'halloysite, en présentant sa formule chimique, sa classification parmi les argiles, ses propriétés chimiques et physiques ainsi que ses différentes applications.

#### **I.1.1. Polyamide-11**

Wallace Carothers entreprit dès 1929, l'étude systématique de la synthèse des polyamides et ses recherches se traduisirent, au cours des années 30, par le dépôt de plusieurs brevets sur les polyamides à base d'acides aminés aliphatiques [1]. Ses travaux pour la compagnie Du Pont conduisirent à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine, à la synthèse d'une molécule de haute masse molaire : le polyamide-6-6. Les polyamides (PA), plus connus sous le terme générique Nylon, ont connu dès lors un développement rapide car, premiers polymères obtenus sous forme semi-cristalline, ils possèdent une température d'utilisation élevée et de bonnes propriétés mécaniques [2]. D'abord produits sous forme de fibres, leur usage s'est ensuite étendu aux résines techniques.

Il existe aujourd'hui une très grande variété de polyamides aliphatiques et leur nomenclature dépend de leur mode de synthèse. Les PA peuvent être obtenus, soit par

polycondensation d'un  $\omega$ -aminoacide ou polyaddition par ouverture de cycle lactames (type AB), soit par polycondensation d'un diacide carboxylique avec une diamine (type AABB). Les lettres A et B représentant respectivement les groupements amine et acide.



Les polyamides aliphatiques sont identifiés par les nombres n et m qui indiquent le nombre d'atomes de carbone dans le(s) monomère(s) de départ, suivant la parité des indices n et m on parle de polyamide pair, impair, pair-pair ou pair-impair.

### I.1.1.1. Structure et synthèse

Le polyamide-11 (PA11) ou poly(undécanamide), connu aussi sous les noms de Nylon 11 ou Rilsan B, est un polyamide aliphatique impair, dont la formule chimique est :  $H[NH-(CH_2)_{10}-CO]_nOH$ . C'est un polymère biosourcé issu de ressources renouvelables (l'huile de ricin) mais non biodégradable.

Le polyamide-11 fut synthétisé pour la première fois par Wallace Carothers en 1935 pour le compte de la société Du Pont. En France, dès 1938, J. Zeltner eut l'idée de préparer l'acide amino-11-undécanoïque à partir de l'acide undécylénique, coproduit non valorisé à l'époque résultant du craquage de l'huile de ricin qui est une matière première d'origine agricole non comestible ; et en 1940, M. Genas et M. Kastner, collaborateurs de J. Zeltner, préparaient les premiers grammes de monomère acide amino-11-undécanoïque. Ils déposèrent leur premier brevet le 21 avril 1944 [3], la commercialisation du polymère correspondant, le PA11, devint effective en France à partir de 1955 par la société Organico aujourd'hui devenue Arkema, le seul fabricant mondial de polyamide-11.

Le monomère est préparé à partir de l'huile de ricin, plus exactement de l'acide ricinoléïque, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène et l'ammoniaque permet d'obtenir l'acide  $\omega$ -amino undécanoïque et ce suivant le schéma réactionnel présenté sur la Figure I. 1.

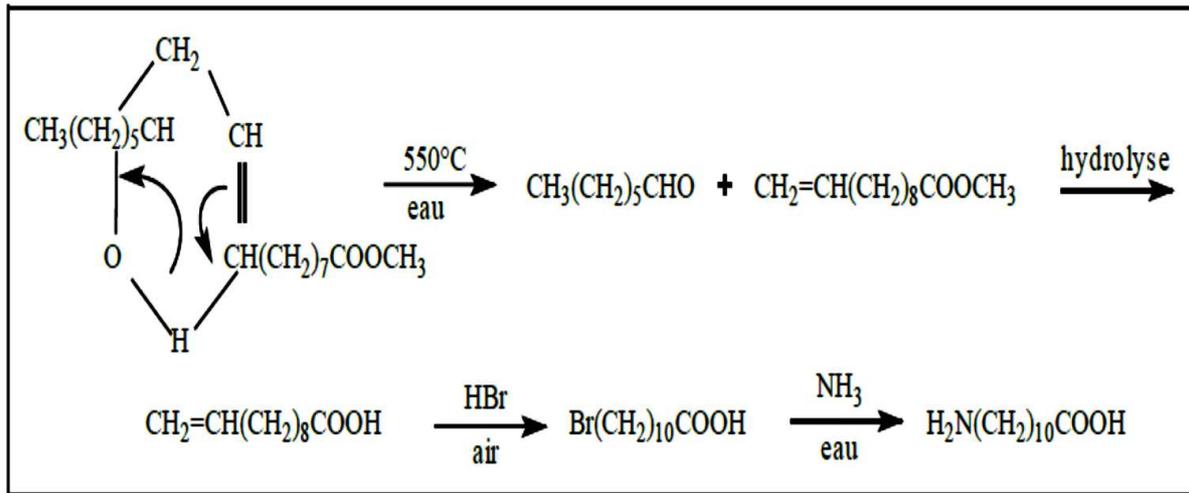


Figure I. 1 : Synthèse de l'acide  $\omega$ -amino undécanoïque. [4]

Le polyamide-11 est alors préparé par réaction de polycondensation (Figure I. 2), sous azote, de cet acide dans un autoclave à une température de 250 °C et une pression de 1.5 MPa.

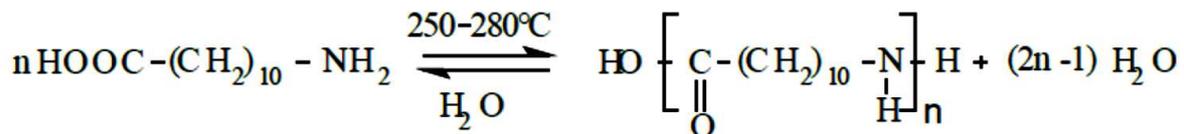
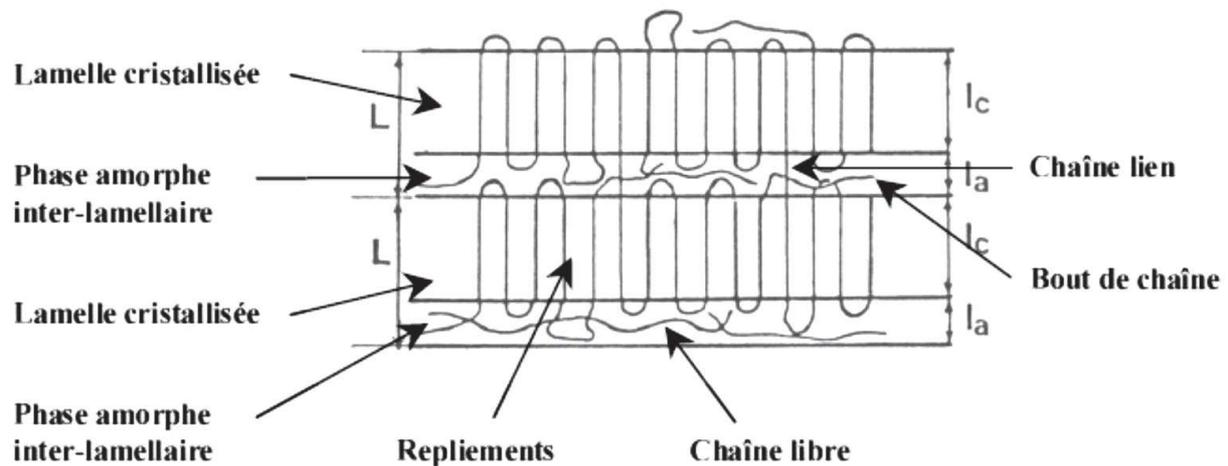


Figure I. 2 : Réaction de polycondensation du PA11. [5]

### I.1.1.2. Morphologie

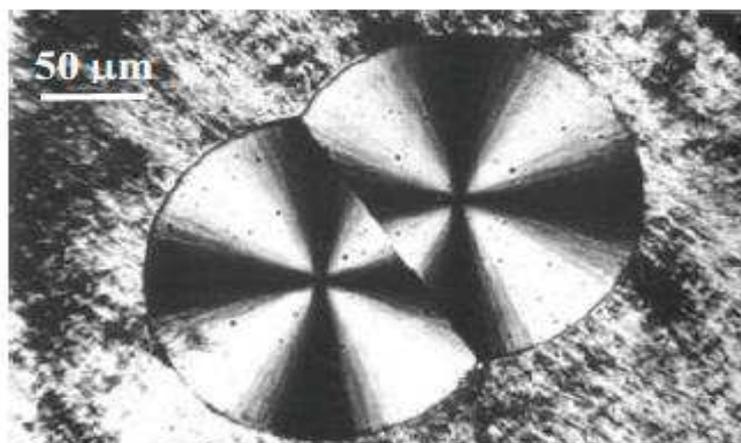
La cristallographie du PA11 permet de donner des indices sur ses propriétés ; notamment mécaniques, ferroélectriques et piézoélectriques ; vu que ses dernières vont fortement dépendre de la structure cristalline du matériau. En effet, lors du refroidissement d'un polymère à chaînes linéaires à partir de l'état fondu ou de sa préparation à partir d'une solution, une cristallisation tend à se produire par l'alignement des chaînes les unes par rapport aux autres. Ce phénomène tend à minimiser l'énergie associée aux liaisons hydrogène et de Van Der Waals et ainsi atteindre leur niveau d'énergie le plus favorable.

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières s'organisent et se replient pour former des lamelles (Figure I. 3). L'épaisseur, l'orientation et la régularité des lamelles dépendent des conditions d'élaboration (vitesse de refroidissement, étirage, etc.) mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement. Ces imperfections favorisent les connexions entre lamelles qui peuvent être reliées par des morceaux de chaînes appartenant à d'autres lamelles, ces pontages sont appelés chaînes liens.



**Figure I. 3 :** Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines. [6]

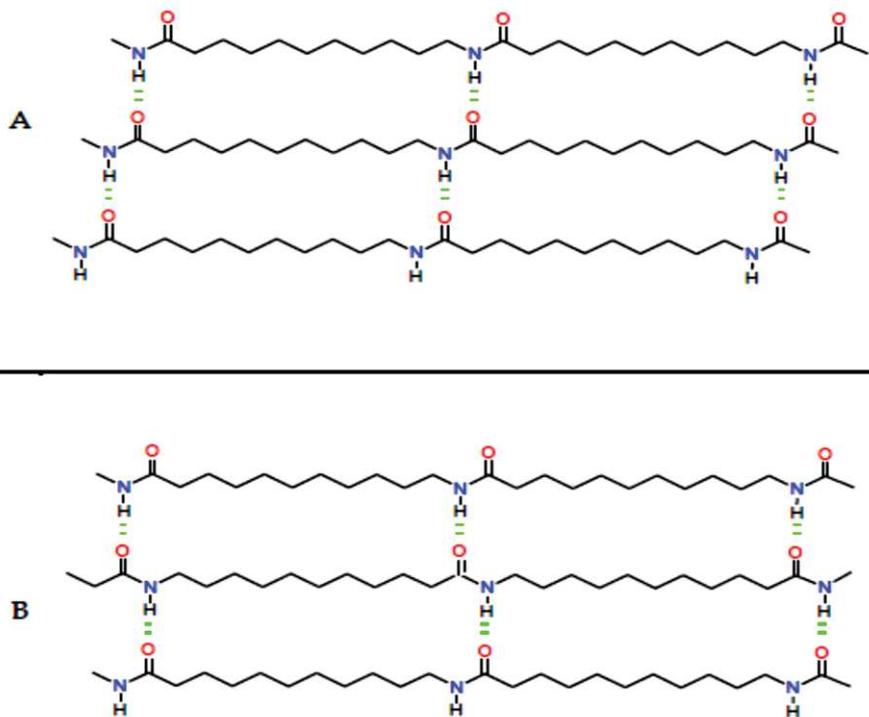
Parfois, la chaîne macromoléculaire est mal repliée et forme des repliements. A la périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe appelée phase amorphe interlamellaire. Simultanément à leur formation et à leur croissance, les lamelles peuvent s'organiser pour donner naissance à des sphérolites de forme sphérique dont la taille peut varier du micromètre au millimètre. Ils croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. Entre les sphérolites subsiste une phase amorphe inter-sphérolitique composée de chaînes non cristallisées et d'impuretés. La direction de croissance des sphérolites est radiale. Cette organisation, associée à un caractère fortement anisotrope des cristaux polymères, leur confère des propriétés optiques intéressantes.



**Figure I. 4 :** Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. [6]

Observées en microscopie à lumière polarisée, les sphérolites présentent des extinctions en forme de croix de Malte qui permettent de déterminer les axes optiques majeur et mineur du sphérolite. Si le sphérolite croît avec son rayon parallèle à l'axe principal des cristaux, il est appelé "sphérolite positif", si la croissance s'effectue suivant l'axe mineur, on parle de "sphérolite négatif". Dans le cas du PA11, seuls les sphérolites négatifs sont observés [4,7].

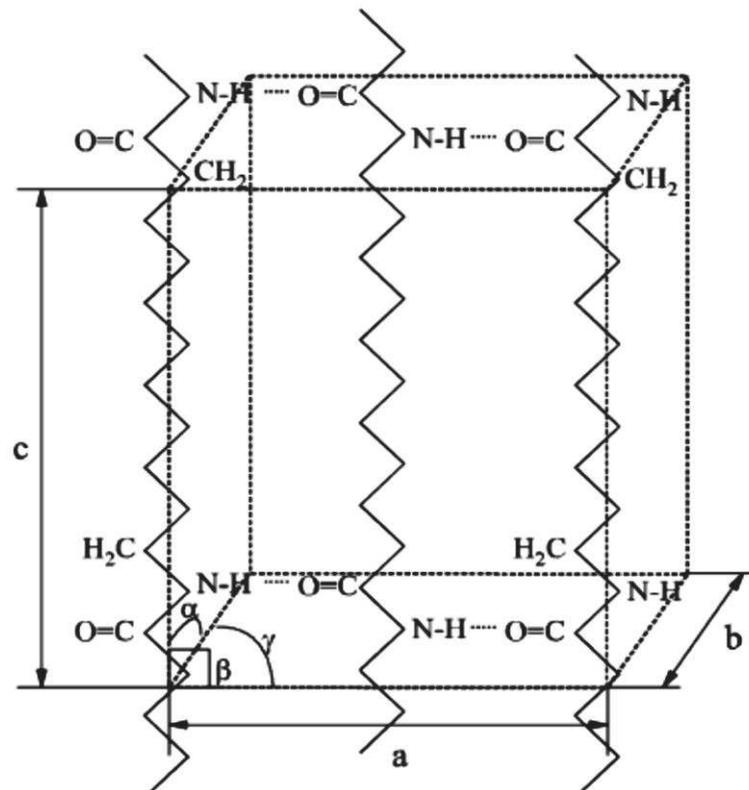
L'état cristallin peut être atteint uniquement si le polymère a la possibilité de réorganiser ces chaînes macromoléculaires de manière à former un réseau constitué de mailles élémentaires. L'arrangement des atomes dans la phase cristalline est organisé et défini par un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. En théorie, les chaînes de polyamide possèdent deux conformations possibles (Figure I. 5) : la conformation parallèle ou les chaînes se superposent à distance fixe tout en gardant leur orientation et la conformation antiparallèle ou les chaînes se superposent à distance fixe en se mettant tête-bêche, l'orientation changeant toutes les deux chaînes.



**Figure I. 5** : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11. (A) conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle. [8]

La cristallisation des polyamides est régie par les groupes amides polaires et leur couplage sous forme de ponts hydrogène dans l'état solide. Effectivement, on peut constater que les groupements  $-NH$  et  $-CO$  des polyamides créent des ponts hydrogène entre chaque chaîne (voir Figure I. 5). Les études de Slichter [9] et Kinoshita [10] ont révélé par diffraction

des rayons X (DRX) que la conformation privilégiée du PA11 est parallèle. L'empilement de ces plans de conformation parallèle conduit à deux dispositions principales : une organisation stable [11] nommée  $\alpha$ , où les plans se disposent de façon décalée progressivement. L'autre organisation est nommée  $\beta$  avec des couches décalées alternativement. Jolly *et al.* [12], ont identifié la symétrie du réseau du PA11 par DRX comme une symétrie triclinique dont la maille est décrite en Figure I. 6. Les mailles cristallines s'organisent en lamelles qui s'empilent et se replient pour former des sphérolites. Magill [13] a montré que les lamelles sont constituées d'un empilement de plans (010) perpendiculaires au rayon du sphérolite.



**Figure I. 6 :** Maille cristalline du PA11. [12]

De nombreuses phases peuvent coexister sein du PA11, les plus observées sont :

#### ❖ Phase triclinique $\alpha$

C'est la phase majoritaire du PA11 et la plus stable, elle consiste en un arrangement selon une maille où les chaînes s'orientent en conformation plane en zigzag. Elle est obtenue à partir du recuit d'échantillon de PA11 préalablement à l'état fondu [7,9], voire de la cristallisation du PA11 à partir d'une solution de *m*-crésol, de phénol-chlorohydrine d'éthylène ou d'acide formique [14].

### ❖ Phase monoclinique $\beta$

Cette phase cristallise à partir d'une solution de 5% de PA11 dans de l'acide formique à 160 °C [15]. De forme ( $\beta$ , antiparallèle), elle cristallise en structure fibrillaire.

### ❖ Phase pseudohexagonale $\gamma$

Cette phase apparaît dans des films cristallisés dans une solution d'acide trifluoroacétique ou dans de l'eau contenant du triéthylèneglycol. Cette structure reste stable lors de traitements thermiques mais se transforme en phase triclinique  $\alpha$  par déformation [16]. Elle peut être obtenue également par le traitement à l'hydroxyde de sodium d'échantillons de phase  $\alpha$  mis en forme à partir de l'état fondu [17].

### ❖ Phase $\delta$ haute température

Sa structure est décrite par un réseau de ponts hydrogène ordonné pseudohexagonal dynamique. Cette mésophase est souvent confondue avec la phase  $\alpha$  [18]. La transition de la phase  $\alpha$  à la phase  $\delta$  est réversible et continue, semblable à la transition de Brill aux environs de 97 °C que l'on retrouve dans le PA6-6 [19].

### ❖ Phase smectique $\delta'$

Cette phase de type smectite a été nommée  $\delta'$  car les clichés de DRX la caractérisant ressemblent à ceux de la phase  $\delta$  à haute température [11]. La cristallisation dépend du type de polyamide [20]. Par trempe, les polyamides pairs peuvent être obtenus dans un état complètement amorphe, tandis que les macromolécules des polyamides impairs s'organisent toujours. La phase  $\delta'$  se forme par refroidissement rapide ou par trempe à partir de l'état fondu [21]. Mais elle a tendance à disparaître aux dépens de la phase stable  $\alpha$  par recuit ou par mise en forme sous haute pression [14].

### ❖ Phase pseudohexagonale $\gamma'$

Cette phase métastable est l'équivalente de la phase  $\gamma$ , mais montre des ponts hydrogène dont l'orientation est aléatoire. Elle est produite en traitant la phase  $\delta'$  avec des gaz comme l'acide chlorhydrique ensuite exposée à la vapeur de D<sub>2</sub>O [22].

### **I.1.1.3. Propriétés et applications**

Les propriétés du polyamide-11 dépendent fortement de sa nature chimique. En effet, la présence de fonctions amides entraîne la formation de liaisons hydrogène au sein du PA11, c'est pourquoi l'énergie cohésive des polyamides est beaucoup plus élevée que celle d'autres polymères [1], de plus les fonctions amides étant des fonctions polaires, elles confèrent au PA11 un caractère polaire hydrophile qui reste inférieur néanmoins aux très polaires PA6 et PA6-6. De ses caractéristiques découlent les propriétés du polymère et à savoir [5,8,23] :

- Résistance aux huiles et hydrocarbures ;
- Bonne tenue en fatigue ;
- Large gamme de température d'utilisation (entre -50 et +170 °C) ;
- Bonne piézoélectricité et pyroélectricité ;
- Biocompatibilité ;
- Perméabilité à l'eau plus faible que la plupart des polyamides ;
- Grande sensibilité à l'humidité et à l'oxydation à haute température ;
- Faible résistance à l'impact ;
- Résistance limitée au feu.

Certaines de ses propriétés confèrent au PA11 une vaste gamme de domaines d'utilisation. Voici quelques exemples, classés par secteurs industriels [2,24,25] :

- Automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques ;
- Electricité et électronique : connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques ;
- Médical : cathéters, seringues ;
- Industries pétrolières et gazières : flexibles de collecte offshore, canalisations et raccords pour distributions de gaz ;
- Agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires.

### **I.1.2. Halloysite**

Connues depuis l'antiquité, les argiles et plus particulièrement la famille des silicates lamellaires ou phyllosilicates sont parmi les plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Ils sont utilisés que ce soit dans le domaine de la poterie, des industries du papier, de la céramique, du ciment ou encore dans le domaine des polymères. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec *argilos*, dérivé d'*argos* qui signifie blanc [26]. Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile ; le terme englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie, la définition dépend de la discipline concernée. Historiquement, le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  dans une roche caractérisée par un comportement plastique [27]. Chimiquement, les argiles sont des roches sédimentaires de la famille des silicates, composées de minéraux argileux, les aluminosilicates, plus ou moins hydratés et présentant une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse [28].

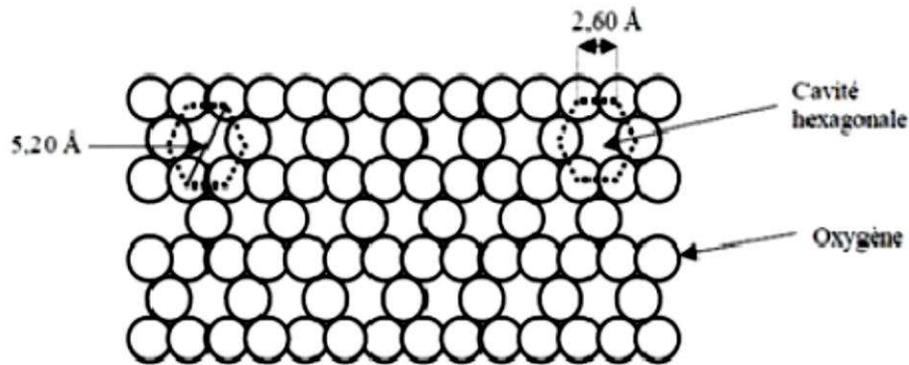
L'halloysite a été décrite pour la première fois en 1826 par P. Berthier, comme étant une argile minérale de la famille des kaolinites [29]. Son nom vient du baron belge et géologue Jean-Baptiste d'Omalius d'Halloy (1789-1875), qui l'a trouvée dans les dépôts zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération hydrothermale de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de surface de l'écorce terrestre. Elle peut être aussi de nature sédimentaire, résultat du dépôt de kaolinites primaires dans des fosses de sable [26].

#### **I.1.2.1. Structure des argiles**

Les phyllosilicates ou silicates en feuillets, famille dont fait partie l'halloysite, présentent une structure organisée en plans ioniques successifs formant des couches ioniques, leur union forme des feuillets dont l'empilement donne la structure finale de l'argile. Ceci fait que les plaquettes qui les composent sont peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  successifs dans laquelle des cations sont dispersés [30].

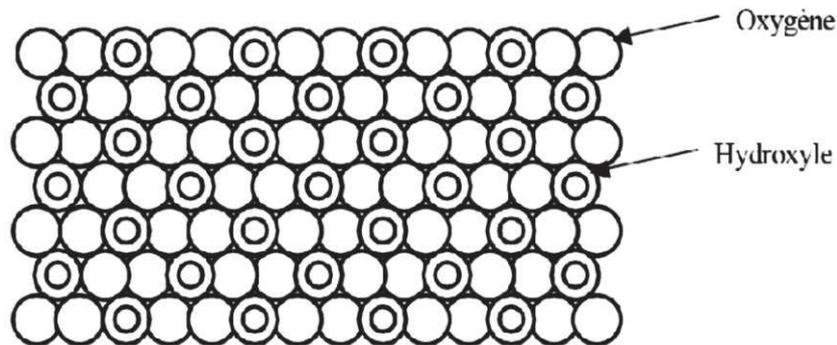
La charpente anionique des phyllosilicates peut être construite par la superposition de trois types de plans ioniques (X, Y et Z) disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyles. En fait, le plan ionique Y peut être obtenu par la superposition du plan ionique X avec le plan Z [30]. Le plan ionique X (Figure I. 7) appelé également plan compact est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel, tous les deux rangs un anion

$O^{2-}$  sur deux, est manquant et laisse ainsi une lacune ou cavité hexagonale d'un diamètre de 2.6 Å. Chaque anion a quatre voisins dans le plan.



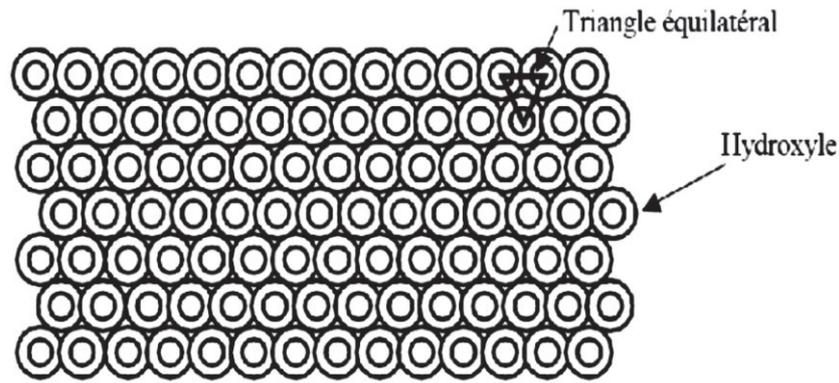
**Figure I. 7 :** Représentation schématique du plan ionique X. [31]

Le plan ionique Y (Figure I. 8) contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque rangée, un anion oxygène est remplacé par un groupement hydroxyle de telle sorte que chaque groupement  $OH^-$  est entouré de six anions oxygène  $O^{2-}$ .



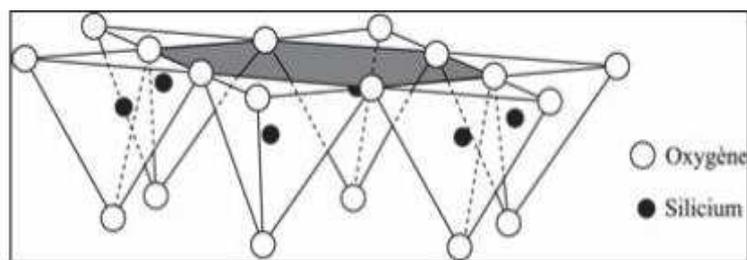
**Figure I. 8 :** Représentation schématique du plan ionique Y. [31]

Le plan ionique Z (Figure I. 9) est aussi un plan compact mais constitué de groupements hydroxyles. Les groupements de deux rangs voisins sont décalés d'une distance équivalente à un rayon. Si bien que les centres de deux groupements adjacents d'une même ligne et celui placé face à eux sur une ligne voisine constituent un triangle équilatéral.



**Figure I. 9** : Représentation schématique du plan ionique Z. [31]

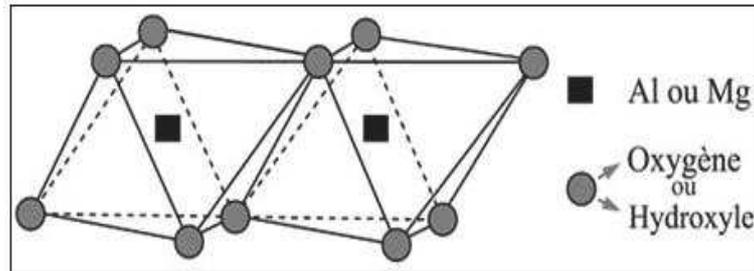
Une couche ionique est formée de plusieurs plans ioniques, généralement un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. Cette couche est désignée par le nom du motif que ces superpositions de plans composent. Par exemple, dans le cas de l'hallloysite, il s'agit d'une couche de tétraèdres siliceux et d'une couche d'octaèdres alumineux. L'empilement d'un plan anionique compact et d'un plan anionique à cavité hexagonale forme des sites tétraédriques et l'empilement de deux plans compacts donne des sites octaédriques. Dans le cas d'une superposition des plans ioniques X et Y, celle-ci se fera de telle sorte que l'ion  $\text{OH}^-$  du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques où peuvent se loger des cations tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ . Les sites octaédriques quant à eux correspondent généralement à la superposition des plans anioniques Z et Y. Ces sites sont susceptibles d'être occupés par des cations tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  [31,32].



**Figure I. 10** : Constitution d'une couche tétraédrique. [33]

Chaque couche tétraédrique (figure ci-dessus) est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres, et chaque tétraèdre est lié aux autres par les trois oxygènes de la base qui sont appelés « oxygènes portants ». Le quatrième atome d'oxygène, situé au sommet de chaque tétraèdre qui fait le lien avec la couche octaédrique, est appelé « oxygène apical » et est commun aux tétraèdres et octaèdres. Les sommets des tétraèdres pointent vers les octaèdres. La couche

octaédrique (figure ci-dessous) est constituée de quatre atomes d'oxygène apicaux et deux groupements OH<sup>-</sup>. La couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques grâce aux atomes d'oxygène apicaux.



**Figure I. 11** : Constitution d'une couche octaédrique. [33]

La combinaison de couches tétraédriques et octaédriques va former un feuillet, les feuillets étant séparés entre eux par l'espace interfoliaire qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés. Ces cations viennent compenser un déficit de charge positive dû à la substitution dans les couches tétraédriques et octaédriques d'un cation Si<sup>4+</sup> par un cation trivalent comme Al<sup>3+</sup>. Le nombre total de cations échangeables, correspondant également au nombre de sites négatifs dans les feuillets, est appelé "capacité d'échange cationique" (CEC) et s'exprime en milliéquivalents par 100 g d'argile (meq/100 g). L'adhésion entre les feuillets est due à des forces de cohésion et éventuellement aux liaisons hydrogène qui s'établissent entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique d'un feuillet et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet-espace interfeuillet est appelé « unité structurale » et l'épaisseur de celle-ci, nommée distance interbasale (*d spacing*), constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. La cohésion est très grande dans le plan du feuillet, beaucoup moins entre les feuillets, ce qui confère à ces minéraux des propriétés plastiques ou de clivage très net.

### **I.1.2.2. Classification des argiles**

La classification des argiles est définie d'après le nombre d'association de ses couches ainsi que par la nature et le nombre de cations remplissant ses cavités hexagonales. On trouve les classes suivantes :

#### ➤ **Les minéraux du type 1:1 (T-O)**

Le feuillet est formé par la superposition d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium. Les cristallites des minéraux de type 1:1 ont leurs feuillets

successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. La distance interbasale est de l'ordre de 7 Å. Des liaisons hydrogène interfeuillet stabilisent alors l'empilement. Dans les couches tétraédriques, l'ion  $\text{Si}^{4+}$  peut être substitué par un autre ion de même taille, comme  $\text{Al}^{3+}$ . Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) on dit que le minéral est dioctaédrique, par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique. Parmi les minéraux du type 1:1 on trouve la dickite, la kaolinite et l'halloysite.

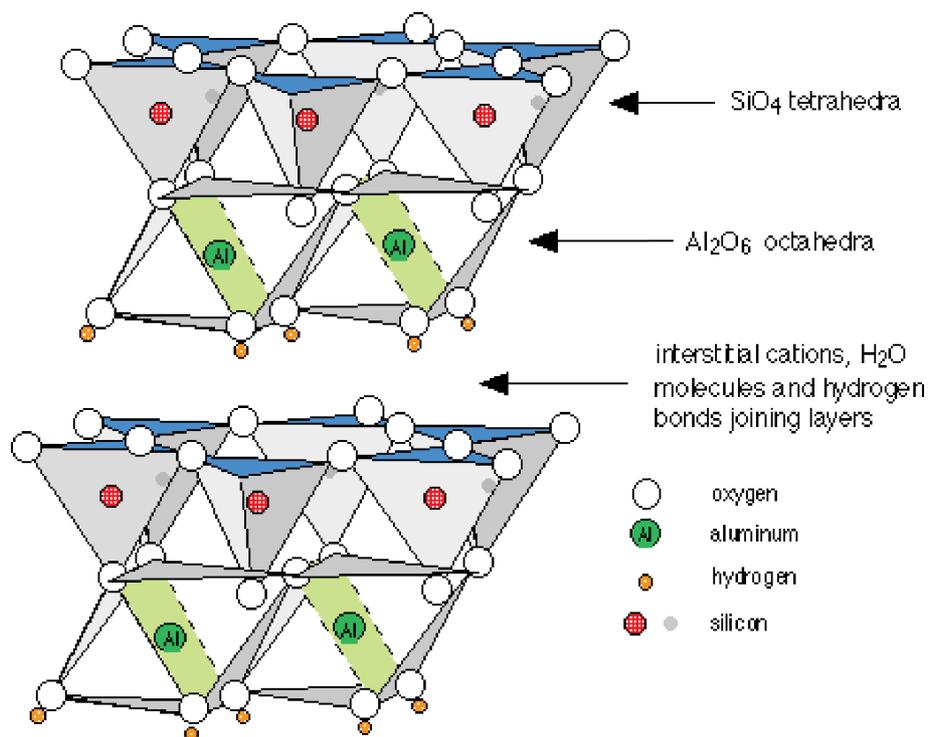
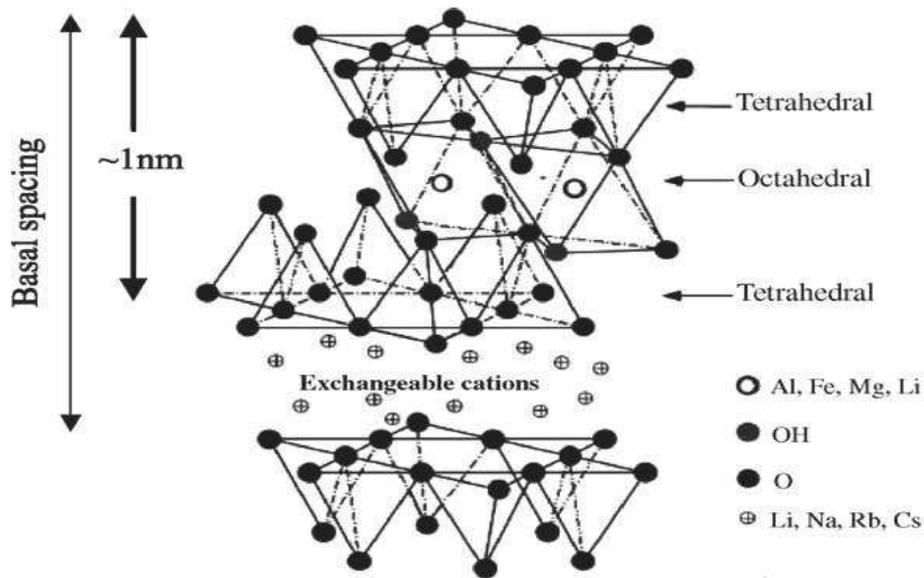


Figure I. 12 : Structure d'un phyllosilicate 1:1. [34]

### ➤ Les minéraux du type 2:1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de ce type sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium, encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium. En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfeuillet. La distance interbasale est de l'ordre de 10 Å.



**Figure I. 13** : Structure d'un phyllosilicate 2:1. [35]

Cependant, dans le cas des minéraux de type 2:1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les substitutions dans les tétraèdres correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans les octaèdres, les substitutions correspondent au remplacement des  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ . Quant aux cations  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , ils peuvent être remplacés par  $\text{Li}^+$ . Ces substitutions entraînent alors un déficit de charge positive au niveau du feuillet qui sera compensé par les cations de l'espace interfoliaire. Ce type d'argile est notamment représenté par les smectites.

#### ➤ Les minéraux du type 2:1 :1 (T-O-T : O)

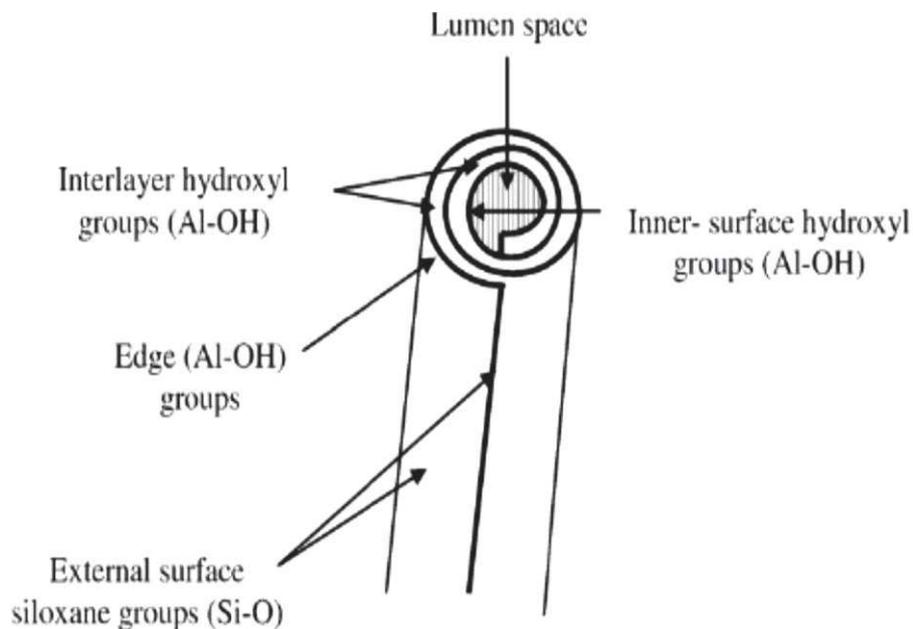
Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, ce qui donne un espace interbasal de 14 Å.

#### I.1.2.3. Structure et morphologie de l'halloysite

L'halloysite est une argile de type 1:1 formée de tétraèdres de Si-O et d'octaèdres d'Al-OH. La structure chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, la dickite ou encore la nacrite ; la différence étant la présence d'une couche d'eau entre ses feuillets. Sa formule empirique est  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ses principaux éléments chimiques constitutifs sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). Le minéral se présente sous deux formes : une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une

forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (qui correspond à celui de la kaolinite). Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10 Å) se déshydrate irréversiblement pour donner la métahalloysite (7 Å) [36]. Il est quasiment impossible de manipuler l'halloysite (10 Å) sans altérer sa composition en eau, néanmoins la déshydratation n'est totale qu'à 400°C et à 550°C sa structure commence à disparaître [37]. La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tubes. D'après Bates *et al.* [38], cet enroulement vient corriger un défaut dans la structure de l'halloysite, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique.

L'halloysite se présente sous trois formes différentes : sphères, plaques et cylindres. Cette variation de forme est due à la structure cristalline, la composition chimique et l'effet de la déshydratation [39]. De ces trois formes, la plus répandue est celle de cylindres creux (Figure I. 14), d'où son abréviation en anglais HNTs (halloysite nanotubes). Ses dimensions sont, généralement : un diamètre intérieur de 1-30 nm, un diamètre extérieur de 30-50 nm et une longueur comprise entre 10 et 200 µm [40].



**Figure I. 14 :** Structure schématique d'un nanotube d'halloysite. [41]

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches à l'intérieur des nanotubes et les externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de cette structure multicouche, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et seule une faible proportion sont situés à la surface. La surface de

l'halloysite est, par conséquent, principalement composée de liaisons Si–O–Si. La densité des groupes hydroxyles étant beaucoup plus faible dans l'halloysite que dans le cas d'autres silicates telles que les kaolinites ou les montmorillonites [40], son utilisation dans le domaine des nanocomposites à matrice polymères, semble très prometteuse pour des propriétés de renforcement, en remplacement des nanotubes de carbone (CNTs), dont le risque toxicologique est très étudié, synthétiques et donc beaucoup plus chers.

#### **I.1.2.4. Propriétés et applications**

La structure tubulaire unique de l'halloysite, associée à sa nature chimique, lui confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes, parmi lesquelles on citera [39,42,43] :

- Biocompatibilité ;
- Surface spécifique de l'ordre de 50-60 m<sup>2</sup>/g ;
- Facteur de forme important de l'ordre de 10-50 ;
- Grande porosité avec un volume poreux global de 1,25 ml/g en moyenne ;
- Faible charge de surface et une surface chargée négativement (pour des pH de 6-7) et une surface interne chargée positivement (pour un pH en-dessous de 8,5).

Ces différentes propriétés offrent à l'halloysite un vaste domaine d'applications [43,44] :

- Domaine biomédical : l'halloysite est utilisée dans des systèmes de délivrance contrôlée de médicaments, des pansements intelligents et aussi comme marqueurs de cellules cancéreuses ;
- Lutte anti corrosion : l'halloysite sert au transport et à la diffusion d'inhibiteurs de corrosion ;
- Dépollution : utilisée pour l'adsorption de teintures et de métaux lourds comme le plomb ou le chrome ;
- Nanocomposites polymères : utilisée sous forme de nanocharges dans des matrices polymères, l'halloysite améliore de nombreuses propriétés du module de Young à la stabilité thermique en passant par la réaction au feu.

## **I.2. Stratégies d'amélioration**

L'idée d'améliorer les propriétés de matériaux en combinant deux phases ou plus aux propriétés différentes n'est pas nouvelle ; du temps des mayas déjà, certaines colorations de peintures provenaient d'inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxydes dans un substrat de silicate amorphe (bleu maya, obtenu à l'aide de la sépiolite, une autre argile qui présente des cavités zéolitiques). Plus récemment, en 1917 le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques, avec pour conséquence de multiplier par cinq leur durée de vie. Dans le but de mieux comprendre ces systèmes multiphasiques, cette partie abordera d'abord les nanocomposites à matrice polymère en détaillant les différents types, méthodes d'élaborations, morphologies, propriétés et applications. En deuxième lieu, nous traiterons des mélanges de polymères, en se focalisant notamment sur les systèmes ternaires polyamide/polystyrène/argile et polyamide/élastomère/argile.

### **I.2.1. Nanocomposites**

Par contraste avec les microcomposites conventionnels à matrice polymère, où les dimensions typiques des charges sont de l'ordre du micromètre, le passage aux échelles de tailles nanométriques dans les nanocomposites implique deux paramètres : l'accroissement considérable de la surface d'interface et la réduction, à fraction volumique de renfort identique, des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice. Dans ces systèmes, la dispersion des charges et les interactions locales entre matrice et renfort aboutissent à des propriétés supérieures à celles de leurs équivalents microcomposites, et ce même à de faibles fractions d'éléments renforçants. Ces avantages se manifestent aussi bien dans la tenue au feu, dans les propriétés barrières que dans les propriétés mécaniques ultimes du matériau.

#### **I.2.1.1. Généralités**

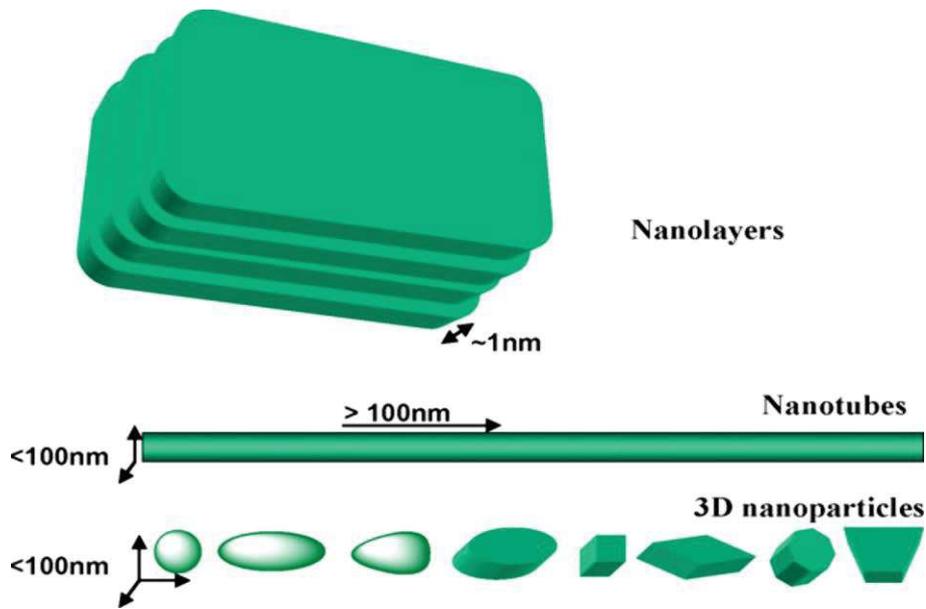
Le terme nanocomposite désigne un matériau multiphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique, i.e. la charge possède au moins une dimension de taille nanométrique (inférieure à 100 nm), la matrice pouvant être métallique, céramique ou polymère [45]. Les charges les plus utilisées sont les argiles, notamment celles de la famille des phyllosilicates.

L'utilisation d'argiles modifiées organiquement dans une matrice polymère a été proposée pour la première fois par Carter *et al.* [46] pour augmenter la rigidité d'élastomères.

En 1961, Blumstein est le premier à rapporter l'élaboration d'un nanocomposite par intercalation du monomère vinyle dans la montmorillonite [47] ; il obtient ainsi un système intercalé après polymérisation *in situ*. Deux ans plus tard, Greenland a utilisé le poly(alcool vinylique) (PVOH) pour mettre en évidence la possibilité d'intercaler un polymère directement dans l'argile en passant par une solution aqueuse [48]. En 1976, Fujiwara et Sakamoto déposent un brevet pour l'utilisation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium dans des matrices polymères hydrophobes [49]. Quelques années après, Toyota dépose le premier brevet pour la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques en présence d'argile [50]. Dès lors, les travaux se focalisèrent sur l'optimisation de la dispersion de très faibles quantités d'argile, dans différentes matrices polymères de polarités différentes, et ce en usant de diverses méthodes d'élaboration et de modification, dans le but d'arriver à des applications industrielles massives pour ses nouveaux matériaux prometteurs.

Il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme, qui est le rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre, de la charge incorporée. Les principaux types de nanocharge rencontrés sont :

- Les nanosphères : particules isodimensionnelles, généralement sphériques, dont les trois dimensions sont d'ordre nanométrique (3D). Ces renforts favorisent la transparence du matériau final. Exemple : les billes de silices.
- Les nanotubes ou nanofibres : particules à deux dimensions nanométriques (2D), la troisième étant beaucoup plus grande. Formant des tubes creux ou des fibres, ces matériaux conduisent à des propriétés de rigidité exceptionnelles. Exemples : les nanotubes de carbone, la sépiolite ou encore l'halloysite.
- Les silicates en feuillets : particules caractérisées par une seule dimension d'ordre nanométrique (1D). Présentes sous forme de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur et de plusieurs centaines en longueur et largeur. Ces charges améliorent notamment les propriétés barrières du matériau. Exemples : les montmorillonites, le kaolin et les phosphates de métaux de transition.

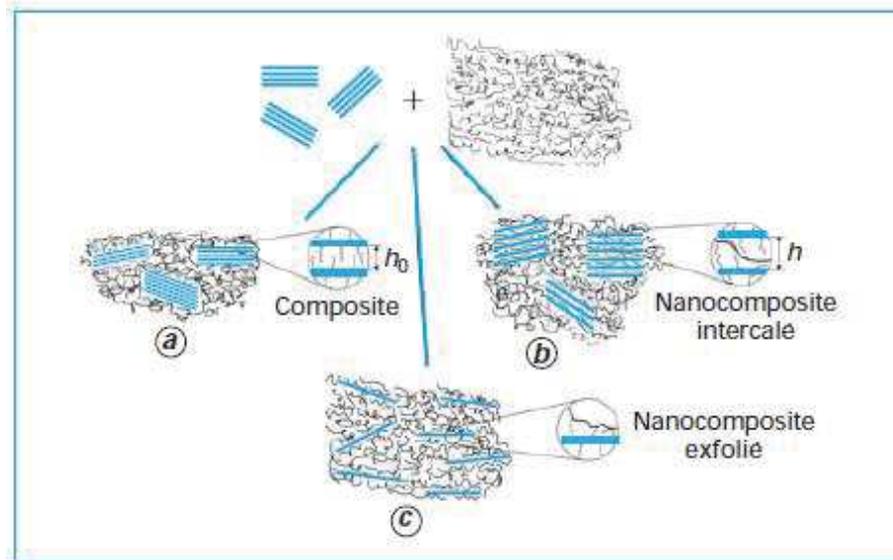


**Figure I. 15** : Différents types de nanocharges. [51]

Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires ou sphériques. En plus de cette classification en fonction du type de charge, les nanocomposites sont classés selon leur morphologie qui dépend de l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. On peut obtenir les structures suivantes :

- Structure intercalée : dans cette structure l'argile se disperse sous forme d'empilements, appelés tactoïdes, entre lesquels les chaînes polymères vont venir s'intercaler tout en préservant l'empilement ordonné des feuillets.
- Structure exfoliée : cette morphologie est la plus intéressante car elle correspond à une dispersion totale et individuelle des feuillets d'argile, maximisant du coup les interactions polymère-charge. L'empilement ordonné disparaît et on parle alors de structure délaminée.

Du fait de sa faible charge de surface, en plus de sa structure tubulaire avec un faible espace interfeuille ; il est très difficile, voire impossible, d'obtenir des structures intercalées ou exfoliées dans le cas de nanocomposites à base d'halloysite. L'argile se dispersant au mieux sous forme de nanotubes repartis individuellement et uniformément dans la matrice [52,53].



**Figure I. 16** : Différentes structures de nanocomposites en comparaison avec les microcomposites. [45]

### I.2.1.2.Méthodes d'élaboration

Il existe trois principales méthodes d'élaboration pour obtenir des nanocomposites à matrice polymère : la polymérisation *in situ*, l'intercalation en solution et l'intercalation à l'état fondu.

#### ➤ Polymérisation *in situ*

L'utilisation de la polymérisation *in situ* dans le cas d'une matrice de polyamide-6 au Toyota Central Research Laboratories [54] avec les propriétés prometteuses associées à ce type de matériau, furent le point de départ de l'engouement pour les nanocomposites à matrice polymère et renfort d'argile. Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets de l'argile qui de préférence doit être modifiée au préalable. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées grâce aux feuillets par chauffage, irradiation ou encore diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique [55].

La force motrice de la polymérisation *in situ* dépend de la polarité du monomère. En effet, l'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile, cela permet de disperser l'argile

et d'obtenir l'exfoliation. Il a été aussi trouvé que les argiles avec les plus grandes valeurs de CEC permettaient d'obtenir les systèmes les plus exfoliées [56].

La polymérisation *in situ* a été transposée avec succès pour obtenir des nanocomposites à base d'halloysite avec des matrices polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC), poly(hydroxyuréthane) (PHU) ou bien des résines époxydes [57-61].

### ➤ Intercalation en solution

Son principe repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère (ou un précurseur dans le cas de polymères insolubles comme les polyimides) est soluble. Étant donné les faibles forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets, un solvant adéquat disperse aisément les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. Par évaporation du solvant, on obtient alors le nanocomposite.

La force motrice de l'intercalation du polymère est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère [62]. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrices polymères à faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire, ce qui n'est pas viable d'un point de vue environnemental et économique. Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le PVOH [48]. L'intérêt, étant que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, la Na-montmorillonite se disperse totalement dans l'eau distillée. L'utilisation de solvants organiques nécessite une modification des argiles pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante dans le solvant. Ce qui implique que pour cette méthode, l'intercalation n'est possible que pour des systèmes polymère/argile/solvant donnés, nécessitant la connaissance pour chaque polymère, du solvant adéquat.

Les exemples d'utilisation de l'halloysite pour former des nanocomposites par intercalation en solution sont nombreux avec les polymères naturels d'origine végétale [63-66], généralement solubles dans l'eau, mais rare avec les autres polymères [67].

### ➤ Intercalation à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu a été rapporté pour la première fois en 1993, par Vaia *et al.* [68]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. La mobilité des chaînes polymères est suffisante pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne. Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir des solvants et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classique des polymères. C'est pour cela que cette méthode a la préférence du milieu industriel, malgré la dégradation pouvant être engendrée par le cisaillement à chaud du polymère, notamment en présence de surfactants organiques.

La thermodynamique régissant l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile à l'état fondu a été développée par Vaia et Giannelis [69]. L'intercalation d'un polymère est liée à une combinaison de facteurs entropiques et enthalpiques. En effet, par le confinement des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile, l'entropie des chaînes macromoléculaires diminue. Cependant, cette diminution peut être compensée par un gain en énergie conformationnelle des molécules de surfactant, apporté par l'éloignement des feuillets d'argile. L'entropie totale étant peu influencée, l'intercalation sera plutôt régie par les variations de l'enthalpie globale. Lors du choix des paramètres d'élaboration, il est non seulement nécessaire de favoriser les interactions polymère/surface, ce qui peut être assuré en greffant une fonction interagissant favorablement avec la surface du feuillet ; mais aussi de minimiser les interactions défavorables entre surfactant et polymère, par l'utilisation de certains additifs. D'autres paramètres influent également sur l'état de dispersion de l'argile comme le taux de charge ajoutée, puisque une mauvaise dispersion, due probablement aux phénomènes de percolation et d'agglomération, a été observée pour des taux de charge très importants (>10%) [70,71]. On peut aussi noter l'influence du procédé de mise en œuvre, où l'extrusion bi-vis corotative s'est montrée plus efficace que la contrarotative [72].

L'intercalation à l'état fondu de l'halloysite a été obtenue avec plus ou moins de succès. Ainsi pour des matrices PA6 une bonne dispersion est observée [73-76], cette bonne dispersion est due à la forte polarité du PA6 qui convient tout particulièrement à l'halloysite, en conséquence, des résultats intéressants furent aussi obtenus avec le PA11 et le PA12 [77,78]. Par contre avec des matrices moins polaires, telles le polypropylène (PP) ou l'acide polylactique (PLA), des modifications de surface se sont avérées nécessaires afin de parvenir à de bons

niveaux d'interactions polymère-matrice [79,80]. Une alternative à la modification de surface de la charge peut être l'extrusion assistée par eau. Lecouvet *et al.* [81] l'ont utilisée pour réaliser des nanocomposites PP/halloysite, avec comme résultat l'amélioration de la dispersion de l'halloysite dans la matrice, cette technique ayant déjà fait ses preuves avec les polyamides [82] ; elle peut être envisagée dans le cas du PA11.

### **I.2.1.3.Traitement de l'halloysite**

On a vu dans les paragraphes précédents que malgré le peu d'hydroxyles présents en surface de l'halloysite, une bonne dispersion n'est obtenue qu'avec des matrices hautement polaires comme le PA6. La difficulté pour avoir une bonne dispersion de l'halloysite dans une matrice polymère est liée à son énergie de surface élevée qui complique sa dispersion dans les polymères faiblement ou non polaires, ainsi que la grande difficulté pour exfolier les feuillets d'halloysite. Du coup, afin d'améliorer l'affinité avec les matrices polymères, le traitement de l'halloysite s'avère plus que nécessaire. Il existe différentes voies de traitement : mécaniques comme la pulvérisation, chimiques avec l'intercalation de groupements entre les feuillets de l'argile mais l'approche la plus utilisée reste la fonctionnalisation de surface de l'halloysite. Cette procédure consiste à utiliser un modifiant chimique porteur de groupements fonctionnels qui va jouer le rôle d'agent de couplage afin de créer des liaisons entre la surface de l'argile et le polymère, ces liaisons jouant le rôle de ponts peuvent être physiques ou chimiques.

#### **➤ Intercalation de l'halloysite**

En raison de l'existence de liaisons hydrogène entre leurs feuillets, les argiles de type 1:1 ont la capacité d'être intercalées par des molécules de petite taille qui doivent être polaires (acides ou bases) et posséder deux groupements fonctionnels (de préférence des OH ou des NH<sub>2</sub>) [83]. La littérature rapporte plusieurs cas d'intercalation de l'halloysite par des composés organiques comme les amides, le diméthylsulfoxyde, l'urée et l'hydrazine [83-87]. Les études ont porté notamment sur la distinction entre l'halloysite 7 Å et la kaolinite dans les mélanges argileux ou l'étude de l'adsorption de molécules polluantes par l'halloysite. Mais peu de travaux ont été menés sur les effets de l'intercalation ou de l'exfoliation de l'halloysite en vue d'une utilisation dans des nanocomposites à matrice polymère.

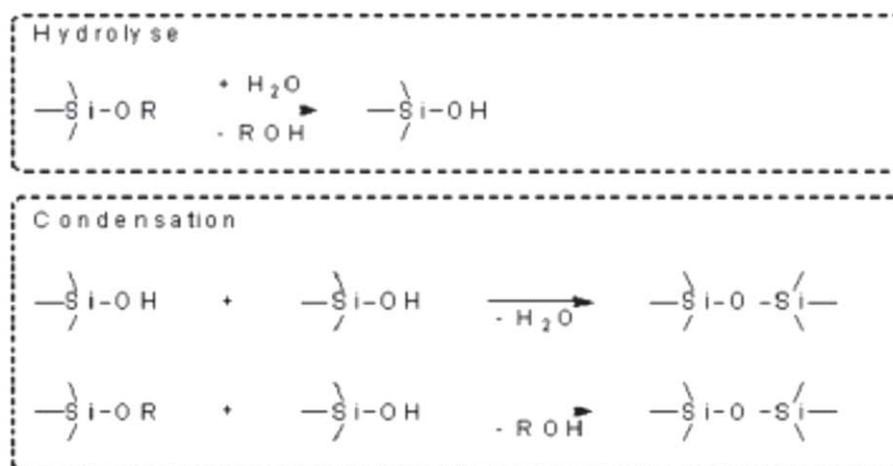
Deng *et al.* [52] ont utilisé le chlorure de cetyltriméthylammonium et l'acétate de potassium dans le but d'intercaler l'halloysite afin de l'utiliser dans des nanocomposites époxydes. Les résultats de DRX n'ont montré aucune intercalation, néanmoins, les auteurs ont

observé l'amélioration de certaines propriétés, par rapport à la matrice vierge, comme la résistance à la fracture. L'urée, par contre, a réussi à intercaler avec succès l'halloysite lors de la préparation de nanocomposites halloysite/PP mais cette intercalation ne s'est pas accompagnée d'améliorations significatives des propriétés. Les auteurs pensent que c'est à cause de la non-pénétration des chaînes polymères dans l'argile [88]. Tout comme l'urée, l'acide phényle phosphonique a réussi à s'intercaler dans l'halloysite. Tang *et al.* [89] ont constaté après 100 h le passage de l'espace interbasal de l'halloysite de 7,2 à 15,1 Å. Cette intercalation s'est accompagnée d'un changement de forme, les nanotubes se déroulant pour former des plaquettes, se répercutant ainsi positivement sur la dispersion dans une matrice époxyde formant un nanocomposite intercalé, ce qui s'est traduit par une nette amélioration des propriétés mécaniques et thermiques. Dans le cas de l'étude de Marney *et al.* [90], l'intercalation de molécules phényle phosphonique dans l'halloysite a amélioré le comportement au feu du PA6. Le polyéthylène glycol (PEG) a également été testé [63] mais sans succès, puisque le PEG n'a pas pu s'intercaler dans l'halloysite, bien que ce produit ait semble-t-il donné de bons résultats dans le cas de la kaolinite [91]. D'ailleurs, du fait de leur structure chimique très similaire, les traitements de surface développés pour la kaolinite peuvent également être envisagés pour l'halloysite. Mais la majorité de ces techniques d'intercalation ont montré leurs limites notamment à cause du faible espace interbasal de l'halloysite.

### ➤ **Fonctionnalisation de l'halloysite**

Pour améliorer l'interaction entre la surface de l'halloysite et les matrices polymères, les traitements les plus utilisés ces dernières années sont basés sur des agents de couplage de type organosilane, communément appelés silanes. Ce traitement repose sur la présence dans les silanes de deux groupements fonctionnels qui peuvent réagir avec le polymère et l'argile, formant ainsi un pont entre les deux. Les silanes ont la structure chimique générique suivante :  $R_{(4-n)}-Si-(RX)_n$  (avec  $n=1, 2, 3$ ) où R désigne un groupement hydrolysable (souvent de type alcoxy) et R' un groupement organique alkyle non hydrolysable liant l'atome de silicium à X, une fonctionnalité organique qui peut être amine, mercapto, vinyle ou methacryloxy [92]. C'est cette fonction X qui va interagir avec le polymère, interaction qui va dépendre de la compatibilité de la fonction avec la matrice. Le processus de silanation se produit par réaction des fonctions silanols des agents de couplage avec les fonctions Si-OH présentes à la surface des charges minérales. La première étape est donc l'hydrolyse des organosilanes (Figure I. 17) qui va former des silanols réactifs ; dès la première hydrolyse réalisée, les silanes vont se condenser sur eux-mêmes (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur la surface

de l'argile et former ainsi des liaisons Si–O–Si. Cependant, certains silanols peuvent ne pas réagir. L'idéal étant que toutes les fonctions silanols se condensent sur la surface de l'halloysite. L'eau nécessaire à l'hydrolyse peut provenir de différentes sources : l'atmosphère, la surface du substrat à traiter ou un solvant. On notera que l'hydrolyse des organosilanes génère des molécules d'alcool, ce qui peut être gênant d'un point de vue environnemental à l'échelle industrielle.



**Figure I. 17** : Représentation schématique de la silanation en milieu aqueux de la surface d'une charge minérale porteuse de fonctions silanols. [93]

Un certain nombre de paramètres influencent le mécanisme et, par conséquent, la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le plus important est le type de catalyse utilisé car l'hydrolyse peut être catalysée en milieu acide ou basique [94,95]. En effet, d'après Weissenbach et Mack [93], à un pH acide les silanes s'hydrolysent très facilement et les fonctions formées sont relativement stables, à un pH neutre les silanes s'hydrolysent très lentement et les fonctions formées sont instables et avec un pH basique les silanes s'hydrolysent facilement mais les fonctions silanols formées sont instables et condensent rapidement pour former des liaisons Si–O–Si. L'autre facteur déterminant dans la cinétique de l'hydrolyse est la nature des groupements hydrolysables. Les groupements alcoxy sont habituellement de type ethoxy ou methoxy, et sous les mêmes conditions d'hydrolyse, Kang *et al.* [96] ont trouvé que les groupes methoxy du triméthoxysilane s'hydrolysent plus vite que les groupes ethoxy du triéthoxysilane. Toutefois, l'hydrolyse du triméthoxysilane produit du méthanol, ce qui est plus problématique que dans le cas du triéthoxysilane qui produit de l'éthanol bien moins toxique. La longueur des chaînes alkyles joue aussi un rôle dans la vitesse d'hydrolyse. Par exemple, le  $\alpha$ -methacryloxymethyltriméthoxysilane, dans un mélange acétone/eau à un pH 4 s'hydrolyse

jusqu'à 20 fois plus vite que le  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane [97]. Cela est due à l'effet «  $\alpha$  » des silanes, les chaînes les plus courtes conduisent à une plus grande réactivité des groupes alcoxy, ce à cause de la plus forte interaction électronique entre la fonctionnalité X et l'atome Si.

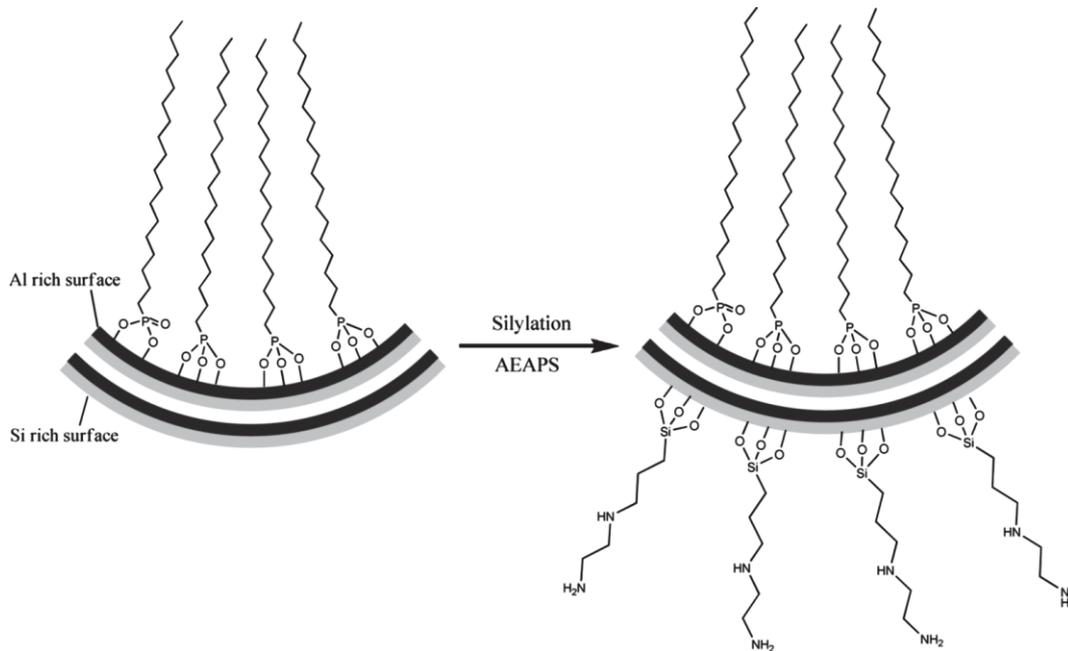
Deux mécanismes peuvent être envisagés lors de la modification d'argiles par des agents silanes [98]. Un mécanisme classique par hydrolyse et condensation d'agents de greffage silane en présence d'eau. Les groupes silanols résultant de l'hydrolyse des agents de couplage se condensent pour former des oligomères siloxanes, qui peuvent alors interagir avec le substrat par des liaisons hydrogène. La dernière étape est la condensation des fonctions silanols avec celles de la surface de la charge minérale via la création de liaisons covalentes. Pour ce type de silanation, le nombre de liaisons entre molécules de l'agent de greffage peut être élevé et va amener la formation d'un recouvrement à plusieurs niveaux (formation de multicouches). Le deuxième mécanisme possible est celui par ouverture de ponts siloxanes en milieu anhydre. Ce mode opératoire nécessite l'utilisation d'agents silanes et de solvants purs ainsi que l'élimination de l'eau présente à la surface de la charge minérale, ce qui empêche l'hydrolyse des silanes. Dans ces conditions anhydres, le greffage s'effectue par ouverture de ponts siloxanes suivie par une condensation d'un silane sur un silanol voisin, ce qui permet la formation d'une monocouche de l'agent de greffage à la surface de la charge minérale.

Plusieurs études ont porté sur la modification de l'halloysite par l'utilisation d'organosilanes afin de mieux la dispersée dans des polymères. Pasbakhsh *et al.* [39] ont utilisé le  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -MPS) pour améliorer la dispersion de l'halloysite dans l'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM). Cela s'est traduit par une amélioration des propriétés mécaniques et élastiques. En effet, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré que le  $\gamma$ -MPS a réussi à interagir avec les Si-OH de la surface de l'halloysite, améliorant sa dispersion dans l'EPDM. Le  $\gamma$ -MPS fut également testé par Du *et al.* [80] pour étudier l'effet de l'halloysite sur la stabilité thermique et les propriétés au feu du PP. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé une dispersion plus uniforme de la charge dans le cas de l'halloysite modifiée, ce qui s'est traduit par des améliorations au niveau de la stabilité thermique et de la tenue au feu des nanocomposites. Les aminosilanes peuvent aussi être envisagés pour les époxydes, le PP ou encore tout récemment le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [52,88,99], avec à chaque fois un effet limité sur la dispersion de l'halloysite avec formation d'agglomérats, notamment avec le PHBV ou Carli *et al.* [99] ont

utilisé trois aminosilanes différents avec à toujours les mêmes résultats limités sur la dispersion de l'argile. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'incompatibilité des fonctions amine des aminosilanes avec les matrices précédentes. En effet, les aminosilanes semblent beaucoup plus indiqués dans le cas de matrices contenant beaucoup d'azote, comme le polyamide-6 ou 6-6. Ainsi, Erdogan *et al.* [100] ont procédé à l'étude de l'influence de la concentration initiale en  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -APS) et du pH de la solution éthanol/eau (75/25) sur des nanocomposites PA6/halloysite. Les résultats du MEB et de l'IRTF ont indiqué une très bonne adhésion grâce à la formation de liaisons Si–O–Al entre la matrice et la charge, confirmé par les tests mécaniques ou les propriétés ont été améliorées de 50%. D'autres auteurs ont rapporté les mêmes améliorations en termes d'interaction et propriétés avec l'utilisation d'aminosilanes et chlorosilanes à chaînes longues dans le PA6 [101]. Le  $\gamma$ -MPS fut également utilisé pour renforcer le PA6 avec de l'halloysite par Guo *et al.* [102]. La caractérisation a mis en évidence un greffage des silanes à la surface de l'halloysite ainsi qu'une très bonne dispersion individuelle des nanotubes dans la matrice. Le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -GPS) et le vinyltriméthoxysilane (VTMS) ont été utilisés avec succès dans des matrices époxyde et polyester insaturé [103,104]. Ce succès a été attribué à la bonne affinité entre les fonctions glycéride et vinyle et les matrices utilisées. Le traitement thermique de l'halloysite est aussi envisageable afin d'améliorer l'interaction entre les aminosilanes et les polyamides. Buggy *et al.* [105] ont calciné de la kaolinite avant de la traiter par du  $\gamma$ -APS pour l'incorporer dans du PA6-6. La comparaison entre la kaolinite calcinée et celle non calcinée a montré une amélioration des propriétés mécaniques dans le cas de la kaolinite calcinée qui est due à une meilleure interaction polymère-argile. En effet, après calcination, la kaolinite perd son eau structurelle et son pH est neutre de l'ordre de 6,7, alors que celle non traitée thermiquement possède quant à elle un pH acide de 5. La kaolinite calcinée présente donc une surface relativement neutre, qui favorise l'interaction des fonctions amine de l'agent de greffage avec les groupes fonctionnels du PA6-6.

La fonctionnalisation régiosélective de l'halloysite est également possible. En effet grâce à son organisation de type 1 :1 (T :O) et sa forme tubulaire unique, l'halloysite présente une hétérogénéité de surface, la face externe contenant des Si–O–Si et Si–OH et la face interne des Al–OH. Récemment, Yah *et al.* [106] ont utilisé cette différence de composition pour faire réagir sélectivement différentes molécules. Dans une première étape, ils ont utilisé une molécule fonctionnalisée acide phosphonique qui présente une réactivité uniquement avec les

sites Al–OH, ensuite, dans une seconde étape une molécule porteuse de fonctions silanol pour réagir avec les sites Si–OH, les sites Al–OH ayant été consommés lors de la première étape.



**Figure I. 18** : Illustration schématique de la fonctionnalisation régiosélective de l'halloysite. [106]

Le même groupe de chercheurs a utilisé cette voie pour venir greffer du poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) à l'intérieur de tubes d'halloysite après avoir fait réagir les sites Al–OH de l'intérieur des tubes avec de la dopamine [107]. On trouve aussi dans la littérature le greffage d'autres chaînes de polymère sur les hydroxyles présents à la surface de l'halloysite, comme le poly(butylène adipate) (PBA). Ainsi, l'halloysite greffée au PBA améliore l'adhésion entre l'halloysite et le PVC [108], ce qui se traduit par une augmentation de 65% du module d'élasticité en traction par rapport au nanocomposite à base de charge non fonctionnalisée. Le PMMA fut également greffé avec succès sur une halloysite modifiée préalablement par du  $\gamma$ -MPS pour améliorer les propriétés, notamment la ténacité et la résistance à l'usure, de résines époxydes [109]. Nous citerons également le cas de greffage par du styrène [110]. D'autres techniques, permettent aussi de fonctionnaliser la surface de l'halloysite. Par exemple dans le cas du PP, la modification par sel d'ammonium quaternaire est souvent utilisée [111,112], avec globalement de meilleures performances qu'avec l'halloysite non modifiée, du fait notamment de l'abaissement de l'énergie de surface des charges traitées.

#### **I.2.1.4. Morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'halloysite**

L'incorporation de l'halloysite, qu'elle soit modifiée ou non, dans les polymères répond à un besoin de renforcement des propriétés de ces derniers. Plusieurs travaux ont été menés dans ce but, avec comme résultats des effets sur la cristallinité, les propriétés mécaniques ou encore thermiques des matériaux étudiés.

##### **➤ Morphologie**

Les propriétés des nanocomposites dépendent intimement de l'état de dispersion de la charge dans la matrice et on a vu précédemment que la structure cristalline avait une influence sur les propriétés du polymère. D'où l'intérêt de s'intéresser à la morphologie et la cristallisation des nanocomposites à base d'halloysite. La présence d'halloysite est à même de modifier la morphologie de la matrice en jouant le rôle d'agent nucléant pour plusieurs polymères semi-cristallins comme le poly(vinylidene fluoride) (PVDF), le PLA, le PP, le PHBV, la poly(caprolactone) (PCL) ou les PA [67,79, 111,113-115]. En effet, les différents travaux menés ont montré son influence sur la vitesse de cristallisation et le taux de cristallinité. Ainsi, Guo *et al.* [115] ont observé, lors de leur étude sur la cristallisation de nanocomposites PA6/halloysite, une augmentation de la température de cristallisation ( $T_c$ ), augmentation plus prononcée dans le cas des nanocomposites faiblement chargés ( $\leq 5\%$ ). Selon les auteurs cela s'explique par le rôle nucléant de l'halloysite. Toutefois, à un fort de taux de renfort, les fortes interactions entre les nanotubes et les chaînes de PA6 peuvent restreindre la mobilité de ces dernières, freinant leur réarrangement, entraînant ainsi une diminution de la cristallinité. Ils ont aussi observé un changement dans le polymorphisme du PA6, où la présence de la charge favorise l'apparition de la phase  $\gamma$  au détriment de la phase  $\alpha$ . Une autre conséquence du rôle nucléant de l'halloysite est la diminution du temps de demi-cristallisation  $t_{1/2}$ , observée par Ning *et al.* [111] dans leur travail sur la cristallisation de nanocomposite PP/halloysite, ou les auteurs ont aussi noté que cette diminution est proportionnelle au taux d'halloysite incorporée. On observe le même phénomène pour le PA11, avec un passage du taux de cristallisation de 17 à 23% entre le PA11 vierge et son nanocomposite à 6% d'halloysite [78]. Le même effet nucléant a été observé sur la cristallisation froide du PLA [116], où l'ajout d'halloysite diminue la température de cristallisation froide avec augmentation du taux de cristallinité.

Concernant la dispersion de l'halloysite, obtenir une très bonne dispersion est difficile [73-79,98,113,117], surtout à fort taux de charge, avec toujours la présence d'agglomérats de plus ou moins grande taille et de zones où l'halloysite est finement dispersée. La dispersion

dépend de la nature de la matrice (polaire ou apolaire), du mode de mise en œuvre (solution, extrusion bis vis etc.) ou encore de modification chimique, voire mécanique, de la charge avant utilisation. D'où le recours au traitement de l'halloysite, avant incorporation dans des matrices polymère, comme expliqué dans les paragraphes précédents.

### ➤ Propriétés mécaniques

Renforcer les propriétés mécaniques des polymères est sans doute l'objectif numéro un des nanocomposites ou, grâce à sa forme tubulaire, son facteur de forme important et son origine naturelle, l'halloysite peut s'affirmer comme un renfort de substitution aux nanotubes de carbone, présentant des risques toxicologiques et beaucoup plus chers. En effet, les premières études effectuées sur des nanocomposites à base d'halloysite ont révélé une augmentation de 400% de la résistance à l'impact d'époxydes, ou encore de 870% de la résistance à la traction d'EPDM chargé à 100 pce (partie pour cent d'élastomère) d'halloysite et ce sans affecter sa ductilité, puisque pour ce même taux de charge incorporé, l'élongation à la rupture est passé de 150 à 600% [117,118]. De nombreux travaux ont porté sur les systèmes PA6/halloysite [73,74,76,100,101]. Handge *et al.* [73] ont rapporté une augmentation proportionnelle au taux d'halloysite incorporée pour le module de Young et le seuil d'écoulement : les valeurs progressant de 80 et 20% respectivement pour 30% de taux de charge. Ce même groupe de recherche a aussi comparé l'effet de l'halloysite non modifiée avec celles modifiées par des organosilanes dans le PA6 [101]. Les résultats de résistance à l'impact (choc Charpy) ont montré que pour 5% de charge, une légère amélioration de la résistance à l'impact est observée (passant de 1,61 à 2,25 kJ/m<sup>2</sup>) avec l'halloysite modifiée par l'octadecyldimethylchlorosilane (ODMCS) et pas de changement notable avec celle modifiée par  $\gamma$ -APS. Montrant que malgré sa modification, l'halloysite est toujours présente sous forme d'agglomérats, fragilisant ainsi le polymère et limitant l'amélioration de ses propriétés. Dans le travail de Prashanta *et al.* [78] sur le système PA11/halloysite, les auteurs ont établi des observations identiques aux précédentes concernant l'effet de l'halloysite sur le module élastique et le seuil d'écoulement, ou l'ajout de seulement 4% de charge améliore le module de 46%. Le même taux de CNTs ne provoque qu'une augmentation de seulement 32%. Les résultats les plus étonnants sont ceux d'allongement à la rupture, où aucune perte significative n'est enregistrée, et ce malgré l'augmentation du module de Young des nanocomposites, alors qu'on observe une chute de près de 90% en présence de CNTs. Ces très bons résultats s'expliquent selon les auteurs par le transfert de charge de la matrice polymère vers le renfort ainsi que par la très grande rigidité intrinsèque des nanotubes d'halloysite, dont le module de Young a été estimé par microscopie

à force atomique (AFM) à 140 GPa [119]. Des améliorations en termes de propriétés mécaniques ont également été rapportées en littérature avec le PP, le PHBV le PLA, et le PVC [88,113,116,120].

### ➤ Propriétés thermiques

L'halloysite est tout à fait appropriée pour améliorer la stabilité thermique des polymères, car d'origine minérale, elle possède une très bonne stabilité thermique intrinsèque, sa décomposition débutant entre 400 et 600 °C, soit bien plus que la température de dégradation de la plupart des polymères. De plus, l'halloysite est susceptible, par effet barrière, de réduire les transferts de matières volatiles et de chaleur durant la dégradation des polymères, améliorant du coup la stabilité thermique des nanocomposites. Enfin, l'une des spécificités de l'halloysite est liée à sa forme tubulaire et son espace intérieur qui peut de ce fait emprisonner des produits de dégradation, contribuant ainsi à la stabilité thermique des nanocomposites à base d'halloysite. Dès 2006, Du *et al.* [80] se sont intéressés à l'effet de l'halloysite naturelle et modifiée au  $\gamma$ -MPS sur la stabilité thermique du PP. Les résultats de l'ATG ont montré que l'halloysite modifiée, bien mieux dispersée, était plus efficace que celle non modifiée pour améliorer la stabilité thermique, que ce soit sous azote ou sous air et que le taux de charge optimal était de l'ordre de 10%. Par exemple, la température à 5% de perte de masse sous atmosphère inerte du PP vierge est de 384 °C, elle passe à 414 °C pour les nanocomposites avec 10% d'halloysite naturelle et 444 °C pour les formulations avec l'halloysite modifiée, soit 30 et 60 °C d'augmentation ; alors que pour 30% de charge elle n'est que de 432 °C, donc inférieure de 12 °C à celle de la formulation à base de 10% en charge. Dans le cas du système PA11/halloysite, Prashantha *et al.* [78] ont rapporté que 6% d'halloysite naturelle permettait d'augmenter la température de début de décomposition de 43 °C, soit une amélioration deux fois supérieures à celles observées avec des nanocomposites à base de montmorillonite organomodifiée (OMMT) et de CNTs [121,122]. L'halloysite peut aussi améliorer la stabilité thermique de façon plus ou moins nette dans les cas de l'amidon de pomme de terre, du PA12, des résines époxydes et du PLA [63,77,103,116]. Alors que sa présence, notamment sous forme modifiée par des silanes, diminue la stabilité thermique dans les cas de l'EPDM ou encore du PHBV [39,99,113], ceci à cause de la dégradation précoce de ces modifiants qui influent négativement sur la stabilité du nanocomposite. On voit bien à travers tous ces résultats que l'halloysite peut jouer un rôle efficace dans l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites polymère mais cela nécessite l'incorporation d'importants taux de charge, en

général supérieurs à 10%, ce qui peut poser des problèmes notamment en termes de dispersion (forte présence d'agglomérats) et de propriétés mécaniques (fragilisation et perte d'élasticité).

### **I.2.2. Mélanges de polymères**

La réalisation de mélanges de polymères peut se révéler une alternative très intéressante dans l'optique de développer de nouveaux matériaux, ayant des propriétés améliorées, grâce à des synergies de propriétés entre les différents polymères mélangés en rapport généralement avec la microstructure de mélange. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière à la morphologie, car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau.

#### **I.2.2.1. Généralités**

Les propriétés physiques d'un mélange de polymères non miscibles, vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi, en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie. En considérant deux polymères, si l'un des polymères est fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce dernier dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire. Ces nodules peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou bien fibrillaire. En augmentant la quantité du polymère minoritaire, un accroissement de son volume a lieu jusqu'à percolation des deux phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle chacune des deux phases devient continue. Il a été démontré que durant l'étape de mélange de polymères fondus, la morphologie de mélanges binaires de polymères immiscibles dépend de nombreux facteurs tels que la température de fusion des constituants du mélange, la durée de mélange (le temps de séjour), la vitesse de rotation des vis ou encore le rapport de viscosité des constituants du mélange [123,124].

Vu l'importance que prend l'interface dans les systèmes polymères multiphasiques, sachant que les interactions physiques et chimiques aux interfaces vont gouverner les performances globales d'un mélange, il apparaît essentiel d'améliorer la compatibilité et l'adhésion interfaciale entre les constituants du mélange de polymères. Il existe principalement deux voies pour améliorer cette compatibilité [123,125,126]. La première est l'ajout d'un troisième élément dans le mélange. Ce compatibilisant doit être capable de créer des interactions spécifiques et de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. On trouve entre autres les copolymères greffés ou blocs ainsi qu'une grande variété de produits chimiques de faibles masses molaires. Le choix d'un compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être

miscible ou réactif avec au moins un des polymères composants le mélange. La deuxième voie, quant à elle consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés préalablement, capables de créer des interactions spécifiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion réactive. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des blocs interchaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés par liaisons covalentes ou ioniques. Les compatibilisants formés *in situ* ont des segments chimiquement identiques à ceux des homopolymères non réactifs et sont supposés être localisés préférentiellement à l'interface, abaissant ainsi la tension interfaciale. Les principaux groupes réactifs utilisés sont les fonctions anhydride, époxy, oxazoline ou encore isocyanate. En plus de ces deux méthodes, une troisième voie est apparue ces dernières années, à savoir l'utilisation de nanoparticules le plus souvent préalablement fonctionnalisées [127].

En effet, il s'est avéré que l'incorporation de nanoparticules pouvait stabiliser les mélanges de polymères immiscibles [128]. Ainsi dans le cas des mélanges à faible viscosité, les nanoparticules agissent via l'effet de Pickering [129] en limitant la coalescence, grâce à la formation d'une barrière physique à l'interface. Cependant, dans le cas de mélanges à forte viscosité, la localisation finale des nanoparticules dépend de nombreux paramètres tel que la tension de surface des constituants du mélange, la séquence de mélange ou encore le ratio de viscosité des deux polymères [130-132]. Des aspects liés aux nanoparticules comme leur taille, forme et chimie de surface, peuvent aussi jouer un rôle dans la cinétique de compatibilisation [133-136].

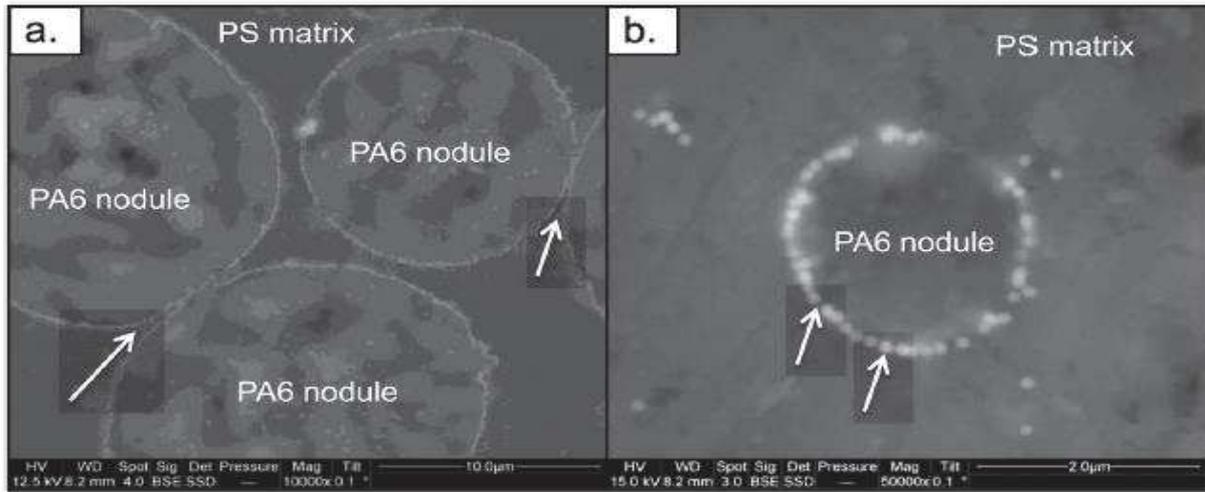
#### **I.2.2.2. Systèmes ternaires polyamide/polystyrène/argile**

Les mélanges polyamide/polystyrène, du fait de leur immiscibilité, présentent une morphologie classique de mélange binaire de polymères. Des morphologies de type matrice/nodules sont observées lorsque l'un des deux constituants est clairement majoritaire, tandis qu'une morphologie co-continue apparaît lorsque le ratio massique PA/PS est proche de 1. Le système le plus étudié est sans conteste le système PS/PA6. Concernant la morphologie en phase dispersée, le diamètre moyen des nodules de polyamide peut fortement varier, allant de 1,8  $\mu\text{m}$  [137] à presque 10  $\mu\text{m}$  [138]. En effet, de nombreux facteurs interviennent dans la taille finale observée, notamment le ratio de viscosité du mélange et le procédé de mise en œuvre [138]. Des morphologies co-continues sont aussi possibles à des ratios donnés des deux polymères. Ce ratio d'inversion de phase dépend de nombreux paramètres en plus du ratio de viscosité, on cite notamment la tension interfaciale du mélange [139,140], les conditions de

mise en œuvre [141,142] ainsi que les propriétés rhéologiques des polymères constituant le mélange [139]. Néanmoins, ce type de morphologie est instable avec une tendance à passer en morphologie à phase dispersée après recuit. D'où la nécessité d'utiliser des compatibilisants pour abaisser la tension interfaciale entre les deux polymères.

Différents compatibilisants ont été utilisés dans la littérature pour compatibiliser les systèmes PS/PA6. D'abord des copolymères greffés PS-g-PA6 [139,143,144]. Zhang *et al.* [139] ont étudié l'influence de la séquence d'incorporation et du taux de charge en PS-g-PA6 sur l'effet émulsifiant observé pour un système PS/PA6 (80/20). Leur conclusion est que la procédure d'incorporation la plus efficace est un pré-mélangeage de la matrice PS avec l'agent compatibilisant PS-g-PA6, avant l'introduction de la phase dispersée PA6. Dans un autre travail [144], ils ont également démontré l'effet compatibilisant de ce même copolymère mais cette fois sur un mélange co-continu (50/50). Néanmoins, cet agent compatibilisant possède l'inconvénient d'être complexe d'un point de vue fabrication [145]. Les copolymères statistiques sont aussi une alternative pour compatibiliser les mélanges PS/PA, le plus utilisé étant le styrène-anhydride maléique (SMA) [137,146,147]. Tol *et al.* [137] ont compatibilisé différents systèmes PS/PA6, en faisant varier le taux de PA6, avec du SMA contenant 2 % en masse d'anhydride maléique. Les auteurs ont montré qu'un pré-mélangeage de l'agent compatibilisant avec la matrice PS donne de meilleurs résultats avec des diamètres moyens en nombre des nodules de PA6 obtenus très bas (de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ ). Le taux de saturation en SMA dans cette étude se situe aux alentours de 6 % en masse.

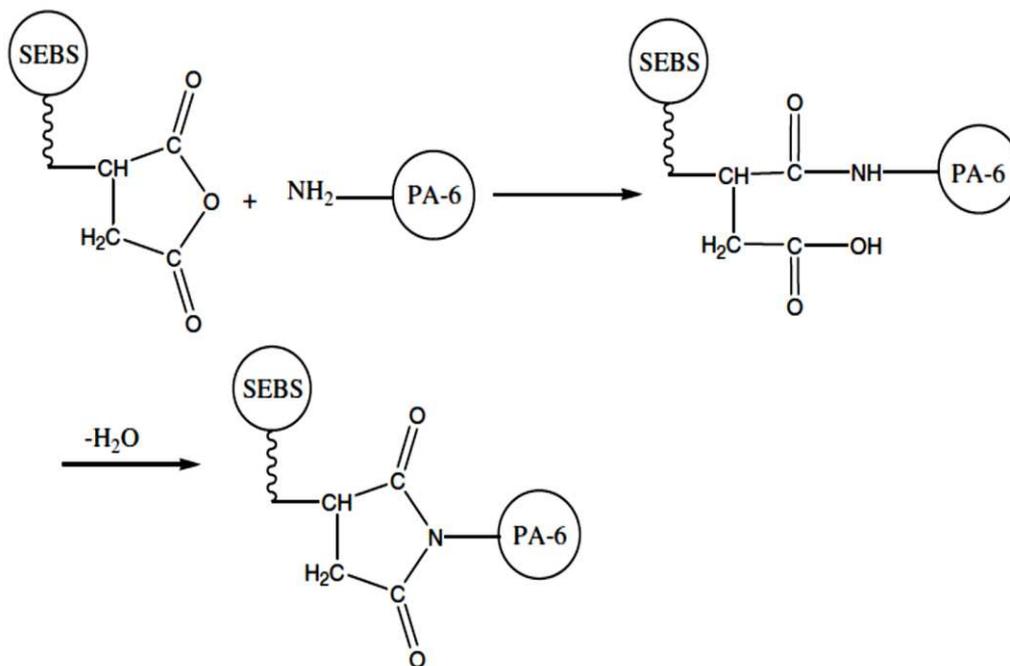
Des cas d'utilisation de nanoparticules pour compatibiliser des mélanges PS/PA sont également disponibles dans la littérature, notamment les OMMT [148,149]. La Cloisite 30B a été utilisée par Deyrail *et al.* [148] dans un mélange PS/PA11 pour des applications dans le domaine des membranes. Ils ont trouvé que l'ajout de seulement 2% en masse de Cloisite 30B permettait d'améliorer la compatibilité physique entre les deux polymères et ce à travers des améliorations en terme de porosité et conductivité aux protons de ces membranes. Les nanotubes de carbone, quand ils sont localisés à l'interface, peuvent aussi jouer le rôle de compatibilisant comme dans le cas de l'étude de Yan *et al.* [150] sur un mélange PS/PA6. Plus récemment, Parpaite *et al.* [151] ont incorporé avec succès des nanoparticules Janus de silice modifiées au  $\gamma$ -MPS dans un mélange PS/PA6 (80/20). Les nanoparticules ont induit une amélioration de la stabilité thermique du système ainsi qu'une limitation de la coalescence des nodules de PA6, et ce du fait de la formation d'une barrière physique (Figure I. 19), grâce à leur localisation à l'interface du système, inhibant ainsi la coalescence des nodules de PA6.



**Figure I. 19 :** Observations au MEB de la barrière physique composée de nanoparticules de silices modifiées dans un mélange PS/PA6 (80/20). [151]

**I.2.2.3. Systèmes ternaires polyamide/élastomère/argile**

Le principal but des mélanges de polymères à base de polyamide est d'améliorer leur ténacité en les mélangeant avec des élastomères. Ces mélanges sont le plus souvent réalisés par voie fondu en présence d'agents compatibilisants, généralement l'anhydride maléique, qui peuvent réagir avec les bouts de chaînes amines ou acides carboxyliques des polyamides [152,153], et ainsi améliorer l'adhésion interfaciale de même que la dispersion de la phase renfort dans le polyamide.



**Figure I. 20 :** Réaction entre le PA6 et l'anhydride maléique du SEBS-g-MA. [153]

Deux principaux phénomènes sont identifiés lors d'essais de résistance à l'impact de polymères semi-cristallins renforcés par des élastomères : les craquelures et la cavitation [154]. La formation de craquelures se traduit par la fragmentation et l'orientation des lamelles cristallines dans le sens de la sollicitation. Lors du renforcement d'un polymère semi-cristallin par des particules d'élastomère, ces dernières peuvent initier des craquelures (à cause de la forte concentration de contraintes autour de celles-ci), mais aussi les arrêter (à condition que l'adhésion soit suffisante à l'interface) [155,156]. La multiplication des craquelures entre les nodules d'élastomère conduit alors à une forte absorption d'énergie par le matériau, au sein duquel un endommagement important de la matrice peut se développer sans pour autant conduire à la rupture [157]. L'ajout d'élastomère permet dans ce cas de passer d'un mode de rupture fragile à une rupture ductile où interviennent de multiples craquelures et bandes de cisaillement. La cavitation quant à elle naît de la différence entre les modules de cisaillement locaux de la matrice et des particules d'élastomère, ce qui va engendrer une dépression hydrostatique quasiment pure à l'intérieur des particules, et une fois qu'une certaine pression critique est atteinte sous l'effet d'une contrainte, des cavités vont apparaître occasionnant une plasticité dans la matrice. Ce phénomène est bénéfique pour la résistance au choc car il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités.

Le mélange de polyamides, notamment le PA6 et le PA6-6, avec des élastomères a fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, et ceci depuis plusieurs décennies déjà. Ainsi, dès la fin des années 80, *Borggreve et al.* [158] ont étudié la température de transition ductile-fragile dans un mélange PA6/EPDM, et ils ont trouvé que cette température était inversement proportionnelle au taux d'élastomère incorporé et proportionnelle à la taille des nodules d'EPDM dans la matrice. Une corrélation entre la distance inter-particules et la température de transition ductile-fragile a été établie, confirmant ainsi les travaux de Wu [156] sur l'existence d'une taille critique des particules d'élastomère. Le même rôle de la taille des particules, a été observé sur des systèmes PA6/EPR-g-MA (éthylène-propylène rubber greffé anhydride maléique) et PA6/SEBS-g-MA (styrène-(éthylène-co-butène)-styrène greffé anhydride maléique) par *Oshinski et al.* [159], ou des tailles critiques maximales et minimales ont été observées. Comme mentionné dans les paragraphes précédents, l'affinité et l'adhésion entre les particules des polymères dans un mélange est un paramètre crucial dans la performance finale de celui-ci. En effet, les élastomères sont dans la plupart des cas à base de chaînes oléfiniques, non miscible avec les polyamides, d'où l'utilisation de compatibilisants, notamment l'anhydride maléique [160]. Les élastomères fonctionnalisés les plus utilisés sont

le SEBS-g-MA, l'EPR-g-MA et l'EPDM-g-MA [161]. Leurs effets sur le renforcement des polyamides vont fortement dépendre, en plus de la taille et de la distribution des particules, du module de l'élastomère utilisé. Pour obtenir un renforcement conséquent, le module de ce dernier doit être inférieur au dixième de celui du polyamide à renforcer. L'influence de l'agent compatibilisant diffère aussi d'un polyamide à un autre, dans le cas du système SEBS/SEBS-g-MA, par exemple, il a été trouvé que le taux d'élastomère fonctionnalisé nécessaire au renforcement d'une série de polyamides différents, diminue à mesure que le rapport  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$  du polyamide augmente [162]. Selon les auteurs, cela est dû à la plus grande ductilité des matériaux contenant plus d'unités méthylènes, tel que le PA11. Les propriétés thermiques des mélanges polyamide/élastomère ont également été étudiées [153,163]. L'ajout d'une phase élastomère ne semble pas fortement altérer la cristallisation et la stabilité thermique des polyamides, stabilité toutefois meilleure en utilisant les élastomères fonctionnalisés qui présentent une meilleure miscibilité.

Comme mentionné précédemment, les nanocomposites possèdent de meilleurs modules élastiques que les polymères vierges. Cependant, ce renforcement s'accompagne le plus souvent par une chute significative de leurs allongements à la rupture et de leurs résistances à l'impact notamment lorsque la fraction volumique s'accroît [164], ce qui restreint leurs applications potentielles. Dans l'optique d'améliorer la ténacité des nanocomposites à matrice polymère, l'ajout d'une troisième phase élastomérique, apparaît être une démarche intéressante afin de produire des systèmes ternaires combinant une influence favorable sur la stabilité thermique et les propriétés ultimes tout en maintenant une rigidité élevée.

Chiu *et al.* [165] ont procédé à l'étude de nanocomposites PA6/montmorillonite avec et sans présence de polyéthylène glycol greffé anhydride maléique (PEG-g-MA) et ce avec différents ordre de mélange. Les auteurs ont noté le même léger effet positif sur la stabilité thermique du PA6, que ce soit en présence de 10% de PEG-g-MA seul ou de 5% de Cloisite 30B, ceci étant dû à la bonne stabilité du PEG-g-MA. Les systèmes ternaires présentent une amélioration plus prononcée vu l'effet combiné des deux composés. Concernant les propriétés mécaniques, les systèmes ternaires présentent des propriétés intermédiaires et ceux quel que soit l'ordre de mélange. Gonzalez *et al.* [166] ont étudié le système PA6/OMMT/SEBS-g-MA, ou dans un premier temps ils ont fixé le taux de charge à 3% et fait varier le taux de SEBS-g-MA. Par la suite ces auteurs ont maintenu le taux de SEBS-g-MA à 30% et ont fait varier le taux de charge [167]. Comme attendu, l'augmentation du taux de SEBS-g-MA a engendré une augmentation continue de la ductilité et de la ténacité des systèmes ternaires au détriment du

module de Young et de la contrainte au seuil, tout l'inverse de l'effet de l'augmentation du taux de charge. Le résultat le plus intéressant concerne la taille des particules d'élastomère en présence de la charge organomodifiée, ou cette dernière semble induire une augmentation de la taille des nodules de SEBS-g-MA. Les auteurs attribuent cet effet à l'interaction entre les surfactants de la charge et le groupement anhydride maléique de SEBS. Cette influence du traitement organique des charges a été confirmée par Kelnar *et al.* [168], où les traitements les moins polaires réduisent la taille des particules d'EPR dans le PA6, alors que les traitements très polaires améliorent la dispersion de la nanocharge dans la matrice au détriment de celle de l'EPR. Les auteurs ont alors suggéré l'utilisation de deux charges, l'une avec un surfactant polaire dans le PA 6, l'autre avec un autre moins polaire dans l'EPR et de mélanger ensuite les deux formulations pour obtenir un système aux propriétés renforcées. L'autre paramètre influant sur les propriétés des systèmes ternaires est la séquence de mélange. Hu *et al.* [169] se sont intéressés à l'influence de l'ordre de mélange sur le comportement tribologique (résistance à l'usure) d'un système ternaire PA6-6/OMMT/SEBS-g-MA. La séquence PA6-6 + (SEBS-g-MA + argile), les parenthèses signifiant un pré mélangeage, présentait non seulement la meilleure résistance à l'usure mais aussi la meilleure dispersion de la charge, la deuxième étant responsable de la première. Néanmoins, cette conclusion est en contradiction avec les résultats d'un autre travail [170], où la séquence (PA6+SEBS-g-MA) + OMMT s'est avérée être celle présentant les meilleurs résultats comme par exemple une ténacité mesurée au choc Izod 20 fois supérieure à celle du PA6. Selon les auteurs cela est dû à meilleure compatibilité de cette séquence du fait de la favorisation des interactions entre les bouts de chaînes amine du PA6 et l'anhydride maléique du SEBS-g-MA au lieu des interactions anhydride maléique/surfactants de l'argile organomodifiée. D'autres auteurs [171] n'ont par contre pas noté d'effets notoires de la séquence de mélange sur la dispersion et les propriétés lors de leur étude sur le système PA6/OMMT/EPDM-g-MA. Ce qui démontre donc toute la complexité de ces systèmes ternaires et les paramètres pouvant les influencer (type de traitement des nanocharges, choix des élastomères, procédé de mise en œuvre, ordre de mélange etc.). A notre connaissance il n'existe pas d'étude sur des systèmes PA11/élastomère/argile et concernant l'halloysite, seul le travail de Sharif *et al.* [172] est disponible sur un système PA6/halloysite/caoutchouc naturel époxydé. Ce système est caractérisé par une bonne cohésion interfaciale, avec d'une part une bonne dispersion de l'halloysite (due à la polarité du PA6), et d'autre part une dispersion homogène et fine des nodules d'élastomère grâce aux interactions créées par liaisons hydrogène entre les groupements époxyde greffés sur le caoutchouc naturel et le PA6 d'une part et l'halloysite d'autre part. Une formulation optimale avec 4% d'halloysite et 15% d'élastomère

a été obtenue, avec une résistance à l'impact multipliée par 4, tout en obtenant un module élastique quasiment égal à celui du PA6 vierge.

### **I.3. Vieillessement hygrothermique et tenue au feu**

Cette dernière partie de la bibliographie abordera des aspects plus applicatifs des matériaux étudiés. D'abord leur vieillissement hygrothermique, en détaillant l'action physique et chimique de l'eau sur les polymères, ainsi que l'effet des nanocharges, notamment l'halloysite, sur ce type de vieillissement. Enfin, le dernier volet traitera du comportement au feu, en expliquant d'abord le principe de la réaction au feu des polymères, puis en développant les différents types de retardateurs de flamme et leurs modes d'action pour finir par l'effet de l'halloysite sur la tenue au feu.

#### **I.3.1. Vieillessement hygrothermique**

L'eau faisant partie de notre environnement, il est indispensable de comprendre son action sur les polymères. Car si on connaît depuis longtemps l'effet de l'eau sur les métaux ou le bois, son action sur les polymères est beaucoup plus complexe car ces effets peuvent se manifester de façon plus subtile et à plus long terme. L'action de l'eau sur les polymères met en jeu des phénomènes physiques (absorption, gonflement etc.) et chimiques (hydrolyse) qui sont souvent liés ou induits les uns par les autres et qui peuvent donner lieu à d'innombrables effets sur les propriétés physico-chimiques du polymère. De plus l'apparition ces dernières années de matériaux nanocomposites à ajouter une nouvelle variable dans l'étude de l'action de l'eau, puisque l'effet des nanocharges utilisées, notamment argileuse, n'est pas toujours claire. En effet, d'un côté elles augmentent l'hydrophilie du matériau mais d'un autre peuvent jouer le rôle de barrière de diffusion à l'eau.

##### **I.3.1.1. Vieillessement des polymères**

Le vieillissement dans le domaine des polymères est défini comme toute altération lente et irréversible des propriétés du matériau, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement [173]. La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, ou plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages [174]. Elle dépend des conditions d'utilisation, des conditions climatiques auxquelles le matériau est soumis et des applications visées. Il existe deux types de mécanismes de vieillissement :

- Vieillissement physique : qui peut être réversible, on y trouve les processus de relaxation structurale (augmentation de la compacité, modification de la conformation des chaînes), de cristallisation lente et tous les processus impliquant des transferts de masse (perte de plastifiants, absorption de solvants).
- Vieillissement chimique : c'est une évolution irréversible de la structure chimique du polymère sous l'influence de l'environnement. Il peut être le résultat de l'action de l'oxygène, l'eau, l'intensité lumineuse etc. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. Ses conséquences à l'échelle macromoléculaire sont généralement des réactions de coupure, de soudure ou de modification des groupements latéraux des chaînes.

### **I.3.1.2. Interaction physique polymère/eau**

L'interaction physique entre l'eau et les polymères se fait après absorption et diffusion dans le matériau. La quantité d'eau absorbée par un polyamide va dépendre de nombreux paramètres comme sa structure chimique, le pourcentage d'humidité relative de l'atmosphère ou la composition du milieu d'immersion ; sans oublier le temps, la température ou encore l'application d'une contrainte. Parmi les principaux paramètres structuraux influençant la cinétique d'absorption des PA, on distingue la concentration en groupements amide et le taux de cristallinité.

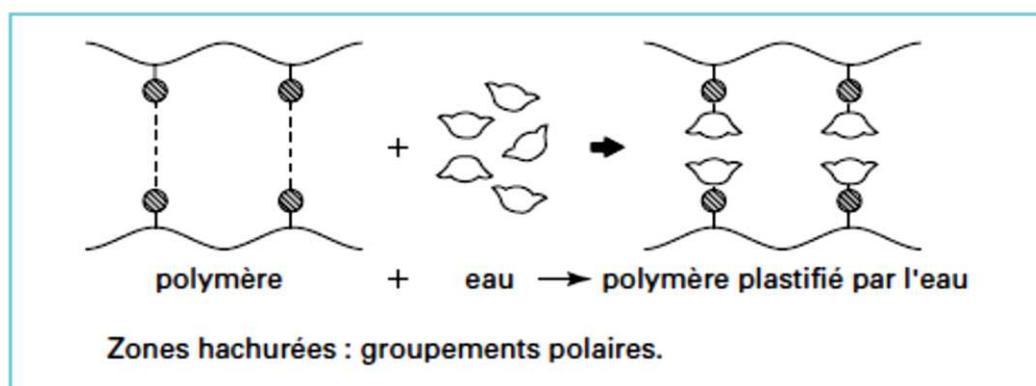
L'hydrophilie du polymère pouvant être considérée comme une fonction additive de l'hydrophilie des différents groupements constitutifs du motif de répétition (le groupement amide étant hydrophile tandis que le groupement CH<sub>2</sub> est hydrophobe), on observe que la concentration d'eau à l'équilibre est inversement proportionnelle au rapport du nombre de groupes aliphatiques de la chaîne sur le nombre de fonctions amide (-CH<sub>2</sub>/-CONH). Razumovskii et *al.* [175] ont ainsi établi une relation linéaire entre le logarithme du coefficient de diffusion D de l'eau et la concentration en fonctions amide pour différents polyamides. Ils ont trouvé un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les PA6, PA6-6 et PA6-10. Le Tableau I. 1 montre les différents niveaux d'absorption d'eau des polyamides. Le PA11, qui possède un taux très faible en groupes amide, est l'un des PA qui absorbe le moins d'eau à saturation (3% maximum). De plus, son palier de saturation en eau dépend de la température contrairement aux autres polyamides.

**Tableau I. 1** : Absorption d'eau pour différents polyamides. [4]

<b>Absorption d'eau (%)</b>			
	<b>24h ASTM D-570</b>	<b>50% HR</b>	<b>Saturation</b>
<b>PA6</b>	1,6	2,7	9,5
<b>PA6-6</b>	1,5	2,5	8,0
<b>PA6-10</b>	0,4	1,5	3,5
<b>PA6-10</b>	0,4	1,3	3,0
<b>PA11</b>	0,25	0,8	1,9-2,9
<b>PA12</b>	0,25	0,7	1,4-2,5

Le rôle de la cristallinité sur la capacité du matériau à absorber des molécules d'eau tient du fait que l'absorption de l'eau ne se fait qu'en phase amorphe. Starkweather *et al.* [176] ont montré que la masse d'eau absorbée par des échantillons en PA6 et PA6-10 était proportionnelle à la fraction amorphe. Par contre, Yue et Chan sur des PA6 et PA6-10 [177], après immersion, observent bien une diminution du pourcentage d'eau absorbée quand le pourcentage de cristallinité augmente, mais sans relation mathématique évidente entre ces deux paramètres. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. D'abord, le volume de la phase amorphe ne reflète pas le volume réellement accessible pour l'eau car les domaines amorphes ne présentent pas tous le même degré d'organisation. Et puis les chercheurs divergent sur le nombre exact d'états sous lesquels les molécules d'eau sont absorbées par le polyamide. De plus, on observe souvent une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion de l'eau avec la concentration de cette dernière dans le matériau. Ce qui est attribué à la plus grande mobilité des chaînes, facilitant ainsi le mouvement des molécules d'eau [2].

L'interaction physique entre l'eau et les polyamides se traduit notamment par un effet plastifiant. Les molécules d'eau en s'insérant dans le réseau macromoléculaire vont briser les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles avec eux (Figure I. 21). Ce faisant, elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire.



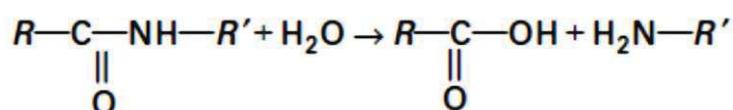
**Figure I. 21** : Effet de la plastification dans une macromolécule. [178]

La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne alors une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui peut être modélisée avec plus ou moins de précision par la loi de Fox [179]. La diminution de  $T_g$  sous-entend une chute de certaines propriétés comme le module de Young ou la contrainte au seuil d'écoulement ainsi qu'une augmentation de la ténacité. La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée par divers phénomènes comme la rupture par gonflements différentiels, l'hydrolyse, la relaxation de contraintes résiduelles et les réarrangements morphologiques par postcristallisation.

L'eau peut aussi avoir des effets sur la stabilité dimensionnelle du matériau, effets qui peuvent aussi être prédits par plusieurs équations dont la loi de Fick. Mais le profil de gonflement ne correspond pas toujours aux résultats expérimentaux, notamment dans les premières heures d'exposition du matériau. Ce retard au gonflement est dû à la compétition entre l'expansion de la couche gonflée d'eau et le cœur sec du matériau, ce qui engendre un gradient de déformation, un gradient de contrainte et donc un vieillissement physique du matériau.

### **I.3.1.3. Interaction chimique polymère/eau**

L'interaction chimique entre l'eau et les polyamides se traduit par la réaction d'hydrolyse, illustrée sur la figure ci-dessous :



**Figure I. 22** : Réaction d'hydrolyse d'un polyamide. [178]

Les conséquences de l'hydrolyse sur les PA se superposent aux effets physiques réversibles de l'absorption d'eau. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles comme les coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire, ce qui est d'ailleurs utilisé pour suivre l'avancement de l'hydrolyse dans le temps en utilisant la viscosimétrie ou la chromatographie par perméation de gel (GPC). Car chaque coupure de chaîne crée une nouvelle macromolécule, ce qui conduit à écrire pour un polymère linéaire :  $n=1/M_n-1/M_{n0}$  avec  $n$  le nombre de scissions de chaînes à un temps donné dans 1 g du polymère et  $M_n$  et  $M_{n0}$  les masses molaires moyennes en nombre au temps donné et initial, respectivement. La cinétique de dégradation sera suivie sous la forme  $n = f(t)$ , ce qui permettra de déterminer de manière conventionnelle les constantes de vitesse et les énergies d'activation qui, par la suite, pourront être utilisées dans un modèle mathématique de comportement à long terme, utilisable pour une prédiction de durée de vie du matériau.

Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Néanmoins, la réaction peut être catalysée par élévation de la température. Par exemple, Jacques *et al.* [180] ont étudié l'effet de la température sur la cinétique d'hydrolyse du PA11 dans l'eau. Leur résultats de viscosimétrie en fonction du temps et aux différentes températures d'expositions (90, 100, 110, 120 et 140 °C) sont portés sur la Figure I. 23.

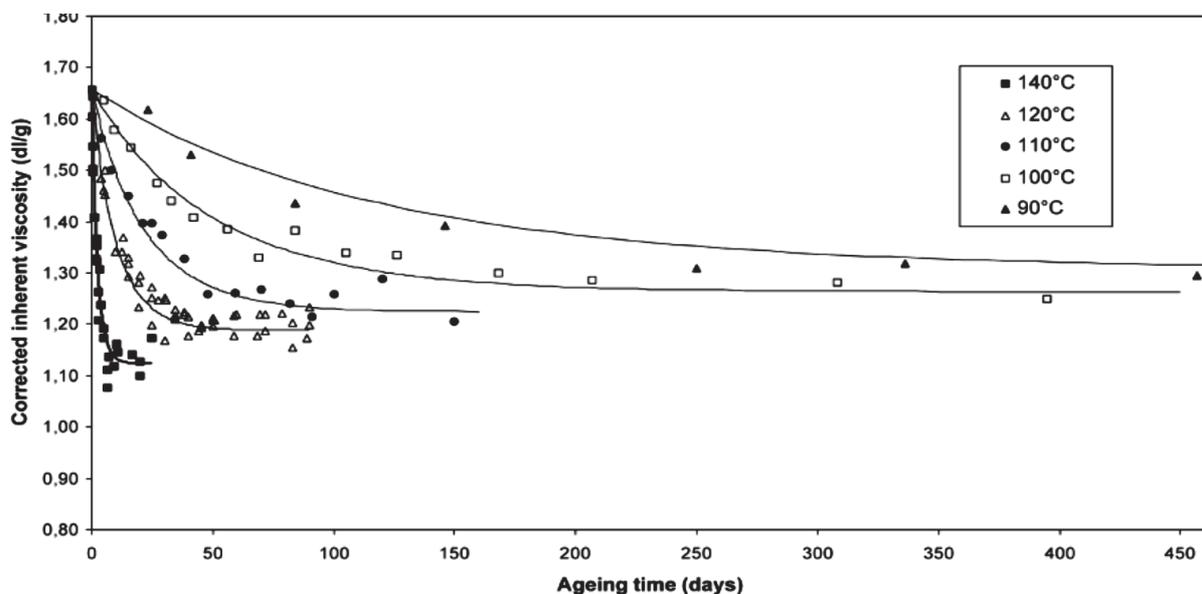


Figure I. 23 : Evolution à différentes températures de la viscosité du PA11 en fonction du temps. [180]

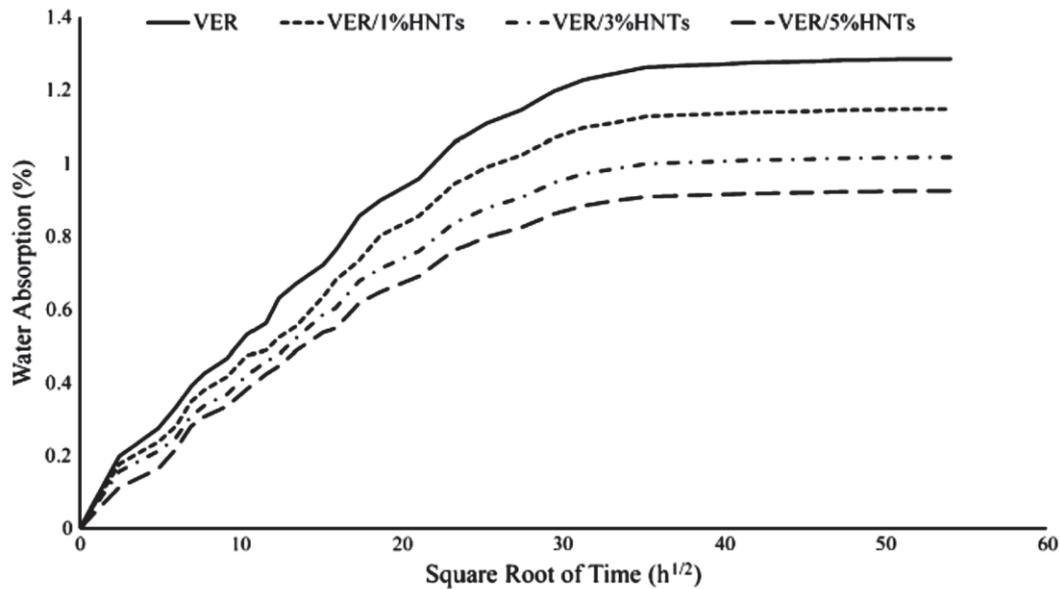
On observe bien l'effet accélérateur de la température sur la chute de viscosité (donc de la masse molaire) du PA11. Ceci est due au fait que la diffusion d'eau obéit à une loi de type Arrhenius qui se voit donc accélérée par la température. On peut aussi noter la stabilisation de la chute de viscosité après un certain temps car les coupures de chaînes ne peuvent aller au-dessous d'une certaine masse molaire appelée masse molaire critique.

Des molécules comme le CO<sub>2</sub> [181] ou les acides organiques [182] peuvent aussi catalyser l'hydrolyse des PA. Ces éléments agissent soit par piégeage de groupements amine soit par diffusion dans le polymère réduisant ainsi le taux de recombinaison, ce qui aura pour conséquence un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse.

#### **I.3.1.4. Action de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique**

L'action d'argiles telles que les OMMT [183,184], les smectites [185] ou encore la sépiolite [186] sur le vieillissement hygrothermique des polymères a été balayé en littérature. Ainsi, il a été trouvé que les argiles, notamment les plus polaires, possèdent un effet catalytique sur l'hydrolyse de polymères tel que le PLA, la PCL ou le poly(butylène succinate) (PBS). Cet effet est d'autant plus prononcé que la dispersion de l'argile dans la matrice est mauvaise car cela réduit fortement l'effet barrière à l'eau de ces nanocharges. Cela se traduit généralement par une absorption en eau plus importante du matériau ainsi qu'une augmentation de la cristallinité. A l'inverse, la sepiolite modifiée [186] a présenté un effet protecteur sur la dégradation du PLA, attribué selon les auteurs à l'impact de la nanocharge sur la mobilité des chaînes.

Le premier travail sur l'effet de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique des polymères est l'œuvre d'Alamri et Low [187]. Les auteurs ont comparé l'effet de trois charges minérales différentes (halloysite, Cloisite 30B et carbure de nano silicium) sur le vieillissement de résine époxyde par immersion dans de l'eau à température ambiante. Ils ont constaté une diminution de l'absorption en eau pour tous les nanocomposites comparativement à la matrice vierge grâce à l'effet barrière des nanocharges, qui augmente la tortuosité du chemin de diffusion de l'eau dans la matrice. Néanmoins, l'effet barrière de l'halloysite fut le plus faible, et ce du fait de sa structure tubulaire. Le même effet protecteur de l'halloysite fut observé sur une résine vinyle-ester [188] ou la prise en eau maximum est passée de 1,29% pour la matrice vierge à 0,93% pour le nanocomposite renforcé par 5% d'halloysite. Là aussi les auteurs expliquent cela par l'effet de tortuosité de l'halloysite.



**Figure I. 24** : Absorption en eau de nanocomposites vinyle-ester/halloysite. [188]

Plus récemment, Tham *et al.* [189,190] ont trouvé des résultats à l'opposé. En effet, lors de leur étude sur le vieillissement hygrothermique de systèmes ternaires PLA/halloysite/SEBS-g-MA, ils ont observé une augmentation de l'absorption d'eau en présence d'halloysite due selon eux au caractère hydrophile de la charge. Cette absorption d'eau s'est même vue doublée en augmentant la température d'immersion, passant de 30 à 40 °C. Alors qu'elle est restée quasiment la même dans le cas du PLA vierge. Les auteurs expliquent cela par un gonflement plus important de l'halloysite à 40 °C, créant ainsi plus de microvides dans la matrice favorisant l'absorption de l'eau. Après immersion à 50 °C, la  $T_g$  du PLA vierge est passée de 58,6 à 36 °C et celle du nanocomposite chargé à 2% d'halloysite de 59,5 à 32,2 °C.

On voit bien au vu de ces résultats que l'halloysite peut avoir des impacts diamétralement opposés sur le vieillissement hygrothermique des polymères, son effet dépendant des conditions d'immersion et de la nature du polymère. Ces effets protecteurs ou catalyseurs de l'halloysite ne sont ni positifs ni négatifs, puisque tout dépend de l'application donné au matériau et de la gestion de sa fin de vie.

### **I.3.2. Comportement au feu**

Le comportement au feu est devenu un sujet incontournable dans le domaine des polymères, car depuis l'explosion de leur utilisation dans quasiment tous les objets du quotidien, le risque incendie qu'ils peuvent causer s'est considérablement accru. En effet, de par la nature chimique riche en composés organiques inflammables de la majorité des polymères, ils représentent un danger potentiel qu'il faut prendre en considération dans l'étude

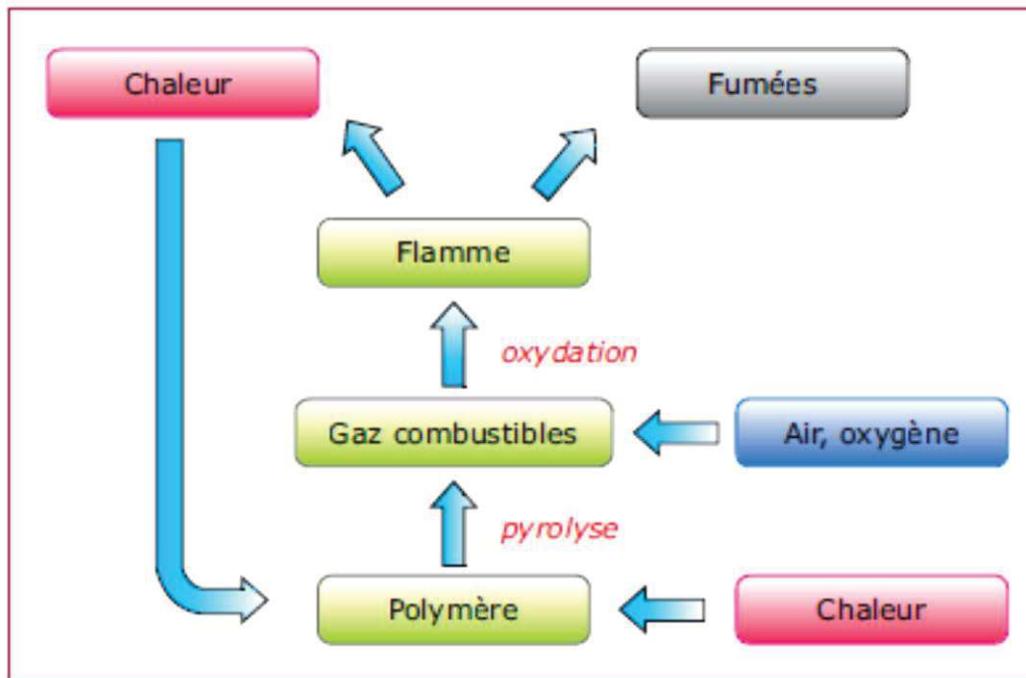
de toute nouvelle application, notamment dans les transports ou le bâtiment. L'ignifugation des polymères est largement étudiée, conduisant à l'utilisation d'un large éventail de retardateurs de flamme qui ont permis d'élargir le champ d'application des polymères. Cependant, certains retardateurs de flamme ont été remis en cause pour des raisons environnementales et toxicologiques, Parmi d'autres alternatives, l'essor des nanotechnologies a alors permis d'ouvrir un nouveau chapitre de recherches pour améliorer la réaction au feu des polymères à l'aide de nanoparticules utilisées dans des systèmes retardateurs de flamme.

### **I.3.2.1. Réaction au feu des polymères**

Avant d'entamer l'étude de l'effet des nanocharges sur le comportement au feu des polymères, il est important de commencer par comprendre le processus et les mécanismes en jeu lors de la réaction au feu d'un polymère. La décomposition thermique des polymères implique en fait une interaction complexe entre phénomènes chimiques et physiques [191]. Les processus chimiques sont responsables de la production de composés volatiles inflammables et les mécanismes physiques, tels que les transferts de matière et de chaleur vont influencer la décomposition et donc la combustion du polymère.

La combustion d'un polymère commence par l'échauffement du matériau sous l'action d'un flux de chaleur incident par conduction ou rayonnement, et au-delà d'un certain point critique (température de décomposition), la dégradation thermique du matériau va provoquer des ruptures de liaisons moléculaires, conduisant ainsi à la formation d'une phase gazeuse, qui en se mélangeant avec l'oxygène de l'atmosphère, formera un mélange combustible inflammable. L'inflammation de ce mélange peut être provoquée, soit par une source externe comme une flamme, une étincelle ou une particule incandescente (flash ignition), soit de manière spontanée lorsque l'énergie d'activation du mélange est atteinte (auto-ignition). La flamme produite par des réactions exothermiques d'oxydation produira un flux thermique qui s'ajoutera au flux initial, contribuant ainsi à l'entretien de la combustion du polymère. Parallèlement aux réactions se produisant dans la phase gazeuse, des réactions plus lentes ont lieu dans la phase condensée. Ces réactions conduisent, soit à la formation d'un résidu charbonné (*char* en anglais), soit à la formation de fumées et de suies qui sont des particules solides ou liquides (goudrons), condensées en suspension dans la phase gazeuse. La dernière étape de la combustion d'un polymère est l'extinction qui se déroule que lorsque les quantités de matières combustibles et d'oxygène (si le système est fermé) diminuent au point où la chaleur produite par les réactions de combustion n'est plus suffisante pour entretenir le

mécanisme de dégradation du matériau. Les différentes étapes du processus de combustion d'un matériau polymère sont résumées sur la figure ci-dessous:



**Figure I. 25** : Représentation schématique de la combustion d'un polymère. [192]

Pour perturber, voire empêcher le processus de combustion du polymère, il est nécessaire d'intervenir sur le cycle de combustion afin de l'interrompre. A cet effet, plusieurs solutions existent pour ignifuger les matériaux polymères, particulièrement par incorporation de retardateurs de flamme.

### **I.3.2.2. Mode d'action et familles des retardateurs de flamme**

L'objectif des retardateurs de flamme est de limiter la dégradation thermique du polymère en interférant avec divers processus intervenant au cours de sa combustion. Les retardateurs de flamme peuvent être réactifs, à ce moment ils sont introduits pendant la synthèse du polymère et font partie intégrante de la macromolécule (généralement dans les thermodurcissables). Ils peuvent être aussi des additifs sans réactivité chimique vis-à-vis du polymère dans lequel ils se trouvent lors de sa polymérisation ou de sa mise en forme. Ils sont alors incorporés par simple mélangeage mécanique dans les monomères ou polymères, notamment les thermoplastiques, avant ou pendant la mise en œuvre. Ils peuvent agir physiquement et/ou chimiquement au cours d'une des différentes étapes du processus de combustion, et ce dans la phase condensée ou dans la phase gazeuse.

➤ **Action physique**

L'action physique des retardateurs de flamme se manifeste notamment par les phénomènes suivants [193] :

- La formation d'une couche protectrice isolante ou réfléchissante, possédant une faible diffusivité thermique, sous l'effet d'un flux de chaleur externe. Cela va permettre de réduire le transfert de chaleur vers l'intérieur du matériau et par conséquent réduire la vitesse de dégradation du polymère et limiter le débit des gaz de pyrolyse vers la flamme
- La limitation de la montée en température du polymère, par l'utilisation de charges minérales qui vont se dégrader de façon endothermique et permettre ainsi le refroidissement du substrat. Les charges les plus utilisées sont l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium qui libèrent de l'eau lors de leur dégradation thermique avec une consommation d'énergie importante. Cependant, leur efficacité va dépendre directement de la quantité incorporée dans le polymère.
- La dilution par l'utilisation de charges qui vont libérer des substances, comme l'eau ou bien le dioxyde de carbone, au cours de leur dégradation et ainsi diluer les gaz inflammables pour les amener au-dessous du seuil de combustion et diminuer les quantités de combustible disponibles. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est engendrée, ce qui provoque un refroidissement puis une extinction de la flamme.

➤ **Action chimique**

Les réactions chimiques qui interfèrent dans les processus de combustion peuvent être [30] :

- Des réactions en phase condensée comme les réactions qui vont retarder la rupture des liaisons du polymère provoquant une amélioration des propriétés au feu ou encore les réactions qui vont amener la formation d'une couche protectrice carbonnée ou céramisée à la surface de l'échantillon qui lorsqu'elle est stable va pouvoir limiter l'échappement des gaz de combustion, et peut amener à un gonflement du matériau (effet intumescent).

- Des réactions en phase gazeuse qui vont perturber les mécanismes radicalaires classiques très exothermiques. En effet, les retardateurs de flamme ou les produits issus de leur dégradation, vont permettre de piéger des radicaux hautement énergétiques et modifier les chemins réactionnels, le but étant de créer des radicaux moins énergétiques. Les réactions exothermiques qui se produisent dans la flamme vont ainsi être limitées réduisant la quantité de chaleur et la production de gaz inflammables.

Le choix du retardateur de flamme pour un polymère donné est fixé par la structure chimique du polymère, ses applications, en prenant également en compte les aspects normatifs, réglementaires et économiques. Des spécificités environnementales sont également à prendre en considération. Plusieurs familles de retardateurs de flamme sont utilisées dans le cas des polyamides, elles sont classées selon les types de composés chimiques ou d'éléments présents dans leur composition : composés phosphorés, borés ou encore azotés, hydroxydes métalliques.

#### ❖ Retardateurs de flamme à base de phosphore

Les retardateurs phosphorés agissent principalement dans la phase condensée, par décomposition thermique du dérivé phosphoré en acide phosphorique qui se condense ensuite pour donner des composés pyrophosphates avec libération d'eau, pour former un *char* (avec 1,5 % de phosphore contenu dans le phosphate acide d'ammonium, il se forme une proportion de 25 % de *char*) qui vient protéger le matériau et faire barrière à l'oxygène et à la chaleur de la flamme [194]. Ils peuvent aussi avoir une action en phase gazeuse par inhibition partielle des mécanismes de combustion en piégeant les radicaux produits durant la combustion [195]. Particulièrement efficaces dans les matériaux contenant un taux élevé d'oxygène comme les polyester [196], ils sont extrêmement nombreux car le phosphore peut prendre plusieurs degrés d'oxydation. On trouve : les oxyde de phosphine, les phosphinates, les phosphates, les phosphoniums ou encore le phosphore rouge dont le degré d'oxydation est égal à 0. Ce dernier, est principalement utilisé avec les polyamides et la cellulose. La combinaison du polyphosphate d'ammonium (APP) et de la mélamine est couramment utilisée pour ignifuger les polyamides. Ces agents ignifugeants peuvent être introduits dans le polymère par mélange physique ou bien incorporés dans la chaîne polymère au cours de sa synthèse, et sont connus pour être actifs dans la phase condensée et/ou dans la phase gazeuse [197].

### ❖ Retardateurs de flamme à base de d'hydroxydes métalliques

Le nombre de composés minéraux utilisés comme retardateurs de flamme est pour l'instant relativement restreint car très peu de minéraux peuvent se décomposer dans une gamme de température relativement basse (entre 150 et 400 °C). Les principaux retardateurs utilisés sont le trihydrate d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH), ce en raison de leur coût relativement faible, de leur facilité d'utilisation et de leur faible toxicité [198]. Ils sont incorporés à des taux très élevés (jusqu'à 65% en masse), ce qui impacte sévèrement la processabilité et la performance mécanique des composites. Ils agissent surtout par voie physique en se décomposant de manière endothermique, ce qui va par conséquence abaisser la température du matériau et donc diminuer sa vitesse de dégradation. D'autre part, leur décomposition libère des gaz de type H<sub>2</sub>O ou SO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, ces gaz diluent les mélanges inflammables et forment un écran à la pénétration de l'oxygène vers la surface du matériau. Par exemple, lorsque de l'ATH est chauffé, celui-ci va se décomposer pour libérer de l'eau et former de la boehmite dans un premier temps et ensuite de l'alumine. Ces réactions endothermiques vont permettre de consommer une partie de l'énergie disponible et donc évacuer une partie de la chaleur. Cela aura pour conséquence de ralentir la décomposition du polymère et de le maintenir en-dessous de sa température d'inflammation. De plus, l'eau libérée passe dans la phase vapeur et va diminuer la concentration des gaz combustibles [198]. Vu que la décomposition de l'ATH démarre à des températures en-dessous de 200 °C, il est surtout utilisé avec les polyoléfinés. Le MDH quant à lui se décompose entre 250 et 300 °C. Il peut être utilisé dans les polymères dont la mise en œuvre s'effectue à une température plus élevée comme le polypropylène et certains polymères techniques tels les polyamides.

### ❖ Retardateurs de flamme à base de bore

Les composés borés sont efficaces en phase condensée. En effet, sous l'action de la chaleur, les composés borés relarguent de l'eau et forment des mélanges d'acides qui se dissolvent à leur tour et gonflent pour donner une substance mousseuse. Cette couche va réagir avec les oxydes basiques métalliques pour donner des sels. Ces sels perdent ensuite leur eau liée (auparavant dans la forme sel hydraté), pour produire un revêtement vitreux à la surface du matériau. L'anhydride borique, comme l'acide borique, peut réagir aussi avec certaines fonctions organiques du matériau comme les fonctions alcool ou époxyde. Les esters borés qui se forment initialement peuvent participer ensuite à la formation d'une croûte carbonneuse sur le substrat, protégeant ce dernier de la chaleur et de l'oxygène et diminuant ainsi la proportion

de produits inflammables. Certaines espèces borées présentent une affinité pour les radicaux oxygène qui sont piégés à l'état de perborates ou de peresters boratés dans le solidus [199]. Il n'y a pas de preuves pour l'instant d'action des borates en phase gazeuse. Les principaux borates utilisés sont : les borates de sodium (textile), les borates d'ammonium (papier) et surtout les borates de zinc qui retiennent leur eau d'hydratation jusqu'à 250 °C (polyoléfines, polyamides ou encore caoutchouc). Des synergies ont été observées entre les borates de zinc et les hydrates de magnésium et d'aluminium.

#### ❖ Retardateurs de flamme à base d'azote

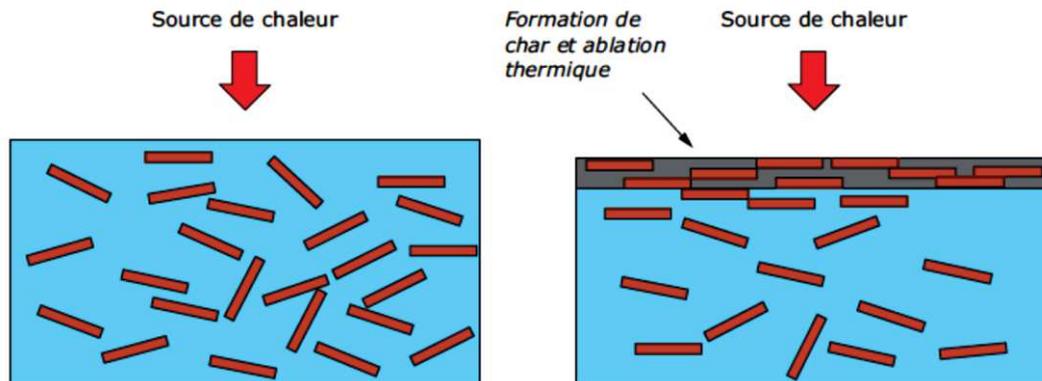
Il existe peu de retardateurs de flamme azotés utilisés seuls en tant que tels. On peut citer le groupe de l'urée (phosphates et diméthylolurée) ou la mélamine et ses dérivés (phosphate de mélamine, cyanurate de mélamine ...) efficace dans les polyamides. Leurs performances seraient dues, entre autres, à une dilution des gaz combustibles [200].

#### I.3.2.3. Cas des nanocomposites à base d'halloysite

L'utilisation des systèmes retardateurs de flamme engendre deux conséquences négatives. La première est économique avec les surcoûts liés à leur prix et la seconde est physique avec la dégradation, quasi systématique, des propriétés mécaniques du matériau notamment l'allongement à la rupture [201]. C'est ainsi qu'est apparue une autre alternative par le biais des nanoparticules et en particulier des argiles qui ont vu leur utilisation comme constituants de systèmes retardateurs de flamme de plus en plus étudiée. Effectivement, de nombreux travaux ont concerné la réaction au feu de nanocomposites à base de montmorillonites organomodifiées, de nanotubes de carbone, de talcs, d'halloysite ou encore de sépiolite [202-206]. Ces charges influent sur le comportement au feu des polymères par nucléation hétérogène, augmentation de la viscosité et promotion du charbonnement.

Les OMMTs ont tout particulièrement attiré l'attention des chercheurs, en raison de leur structure qui permet une exfoliation ou une intercalation dans différentes matrices polymères, c'est pour cela qu'elles sont les argiles les plus étudiées [202,207-210]. En effet, leur présence diminue fortement le pic de HRR (heat release rate) et diminue également le temps d'ignition (TTI), ceci grâce à la formation d'une couche charbonnée très stable, dont le mécanisme de formation n'est pas encore clairement identifié. L'hypothèse initiale était que ce mécanisme était basé sur un phénomène de migration et d'accumulation des feuilletts d'argile à la surface du polymère, qui va subir une ablation thermique lors de la combustion et créer une barrière de

diffusion envers les composés volatiles combustibles et l'oxygène [211]. Ce mécanisme est illustré sur la Figure I. 26.

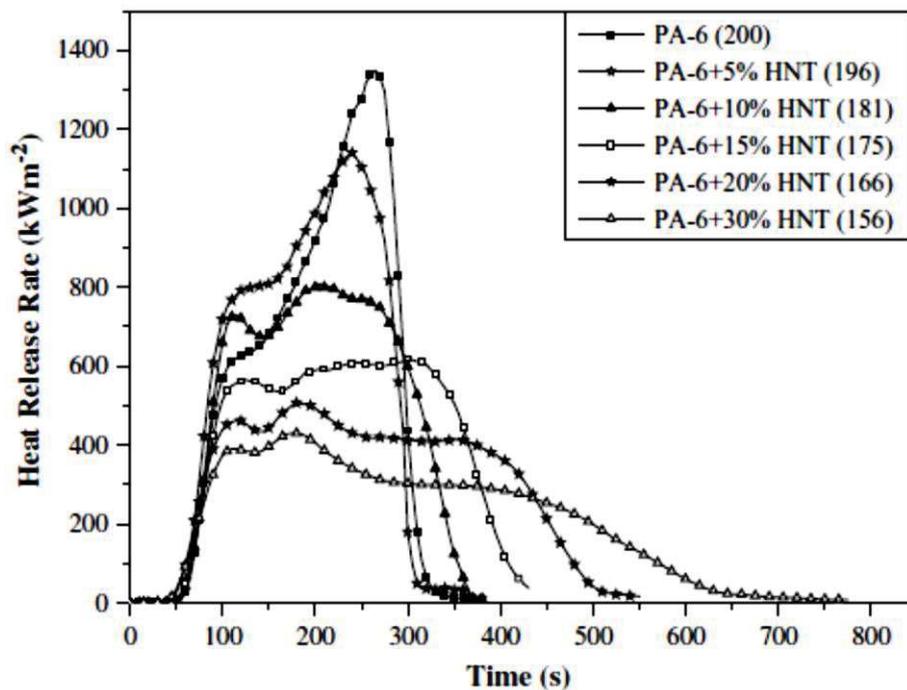


**Figure I. 26** : Processus de migration des feuillets d'argile vers la surface du matériau. [192]

Mais d'autres hypothèses furent émises comme l'effet catalytique, notamment en présence de modifiants organiques, de la montmorillonite par la formation de composés par réactions de déshydrogénation lors de la décomposition de la phase condensée. Par exemple, Gilman *et al.* [212] ont montré que le taux de formation de CO lors de la combustion d'un nanocomposite PA6/OMMT était doublé par rapport à celui d'un PA6, comportement qui démontre une concentration plus importante de composés oléfiniques et aromatiques dans la phase gazeuse. Pour Bellucci *et al.* [213] c'est l'acidité de la montmorillonite, grâce à ces fonctions OH, qui lui confère des propriétés catalytiques pour la formation d'une structure charbonnée. Dans un milieu inerte, elle catalyse la coupure des liaisons C–C qui forme alors des volatiles, mais catalyse aussi, dans une atmosphère oxydante, la coupure des liaisons C–H favorisant la formation de la couche charbonnée. Gilman [214], dans un autre travail, a étudié l'effet de l'ajout d'OMMT sur le comportement au feu du polystyrène. Il a montré que les seuls nanocomposites a présenté une réduction significative de leur inflammabilité sont ceux à morphologie exfoliée. Ces résultats ont été ensuite confirmés par de nombreux autres travaux [215-218], mettant en évidence l'effet de la dispersion des nanoparticules sur le comportement au feu des nanocomposites.

Il existe peu d'études sur la réaction au feu des nanocomposites à base d'halloysite. Le premier travail fut mené par Du *et al.* [80], où les auteurs ont préparé des formulations nanocomposites PP/HNTs à des taux allant jusqu'à 30% en masse, et ce avec une halloysite naturelle et une autre modifiée avec du  $\gamma$ -MPS. Les résultats du cône calorimètre ont montré dans le cas des nanocomposites, notamment chargés à 30%, un temps d'ignition plus long,

l'apparition d'un long plateau dans la courbe de HRR attribué à la formation de la couche carbonnée [219] ainsi qu'une forte diminution du pic de HRR passant de 1083 à 519 kW/m<sup>2</sup>. Les effets furent plus prononcés avec l'halloysite modifiée, car mieux dispersée, elle produisait une couche carbonnée plus stable. Marney *et al.* [205] ont étudié la réaction au feu de nanocomposites PA6 chargé jusqu'à 30% en halloysite. Les résultats des essais au cône (Figure I. 27) ont montré, proportionnellement au taux de charge incorporée, une baisse du pic de HRR, du pic du taux de perte de masse (PMLR), du TTI et une augmentation du taux de résidu. Là aussi, les auteurs ont constaté l'apparition de plateaux dans les courbes de HRR, plateaux d'autant plus long, que le taux d'halloysite incorporée est élevé, signe que la couche carbonnée protectrice formée par l'halloysite résiste plus longtemps à la dégradation thermique. C'est cette couche carbonnée qui va isoler la phase condensée, en retardant les transferts de chaleur et de masse vers la phase gazeuse et ainsi contribuer à la protection du polymère.



**Figure I. 27** : Evolution du HRR en fonction du temps pour des formulations PA6/HNTs. [205]

L'analyse des gaz de combustion a également montré que l'addition d'halloysite n'affecte pas la formation de CO et CO<sub>2</sub> lors de la dégradation, ce qui confirme l'action en phase condensée et non gazeuse de l'halloysite. Par contre la production de fumée s'est vue augmentée, indépendamment du taux de charge, ce que les auteurs ont expliqué par la formation d'hydrocarbures à grands poids moléculaires résultants de réactions secondaires de pyrolyse. Concernant les autres tests d'inflammabilité tels que l'UL 94 et de l'indice limite d'oxygène

(ILO), les nanocomposites ont présenté des résultats contradictoires. En effet, si la présence d'halloysite améliore l'ILO (passant de 22% pour le PA6 vierge à 30% pour la formulation à 30% de charge), les nanocomposites les plus chargés (20 et 30%) ont échoués au test UL 94. Cela peut être dû au large volume d'halloysite présent dans ces formulations, qui augmente la rétention de chaleur du matériau vu que l'halloysite possède une grande capacité calorifique proche de celle de la kaolinite ( $0,45 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ ) [220]. Néanmoins, l'halloysite peut aussi agir en phase gazeuse par dilution des produits volatils inflammables, grâce à la vapeur issue de son eau structurelle qui se libère entre 430 et 570 °C [221]. Le comportement au feu fut également étudié sur d'autres systèmes nanocomposites à base de PP, de polyethersulphone (PES) et de différents élastomères [222-226]. Avec comme résultats des améliorations en terme de réaction au feu, notamment pour les formulations très chargées en halloysite (plus de 20% en masse).

On a vu que l'incorporation de nanoparticules à de faibles taux massiques (5% en masse au maximum généralement), seules dans des polymères ne permet pas d'obtenir les mêmes performances de réaction au feu que celles avec les retardateurs de flamme classiques. Pour cela il faudrait les incorporer à des taux massiques bien supérieurs (au-delà de 10 % en masse le plus souvent) avec les problèmes en termes de propriétés mécaniques que cela implique. En conséquence, la combinaison de nanoparticules avec des retardateurs de flamme conventionnels, a émergé il y a une dizaine d'années, comme un nouveau concept qui peut d'un côté développer des synergies pour certaines propriétés de réaction au feu telles que le débit calorifique maximal ou l'ILO, et d'un autre maintenir les niveaux de performance du matériau qui sont souvent dégradés par des taux élevés de composés retardateurs de flamme. La première étude sur la synergie entre l'halloysite et un système retardateur de flamme et l'œuvre de Lecouvet *et al.* [222]. Les auteurs ont pris des formulations à base de PP et de 20% d'APP dont ils ont remplacé 0,5, 1,5 et 3% par de l'halloysite. Les résultats expérimentaux ont montré de meilleurs résultats en termes de HRR et TTI pour la formulation à 17% d'APP et 3% d'HNTs, par contre la formulation à 1,5% d'HNTs fut la seule à réussir à obtenir la classification V-0 au test UL 94. Ces résultats suggèrent l'existence d'une synergie entre l'APP et l'halloysite pour un ratio approprié des deux composants (entre 18,5/1,5 et 17/3). Cette synergie opère dans la phase condensée par des mécanismes physiques et chimiques. Physiques à travers l'effet accélérateur et renforçant de l'halloysite sur la formation de la couche charbonnée intumescence due à l'action de l'APP. L'action chimique se manifeste par les réactions entre l'halloysite et les produits de dégradation de l'APP pour former des aluminophosphates qui vont stabiliser la couche charbonnée à haute température. Plus récemment, Hao *et al.* [227] ont étudié la synergie

entre l'halloysite et un organophosphate (OP) sur le comportement au feu du PA11. L'incorporation de 25% de retardateur de flamme fut nécessaire pour passer au test UL 94 et ce quel que soit le taux d'halloysite présent. Néanmoins c'est avec 2,5 % d'halloysite que les meilleurs résultats au cône calorimètre furent obtenus.

Une autre approche peut aussi être envisagée dans le cas de l'halloysite : son utilisation comme réservoir à phosphore par greffage ou intercalation de composés phosphorés. Comme mentionné précédemment, Marney *et al.* [90] ont réussi à intercaler de l'acide phényle phosphonique entre les feuillets de l'halloysite. Cette halloysite modifiée fut incorporée dans du PA6. Il s'est avéré que la formulation avec 10% d'halloysite modifiée était celle qui a donné les meilleurs résultats en termes de HRR (1890 kW/m<sup>2</sup> pour le PA6 vierge, 1154 kW/m<sup>2</sup> pour le nanocomposite à 10% d'halloysite brute et 844 kW/m<sup>2</sup> pour le nanocomposite à 10% d'halloysite modifiée) et de TTI (passage de 54 s pour le PA6 à 45 s pour la formulation à 10% d'halloysite modifiée). Mais ces effets se sont accompagnés d'une diminution de la valeur d'ILO ainsi qu'une augmentation de la fumée dégagée.

## Références bibliographiques

1. Guérin B. *Polyamide PA*. Techniques de l'ingénieur, A3360, 1994.
2. Poulard F. *Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.
3. Michel J-M. *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France ; les polyamides 11 et 12 : les Rilsans*. Société chimique de France.
4. Kohan M. I. *Nylon plastics*. Wiley Interscience, 1973, 683p.
5. Levebre X. *Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
6. Haudin J-M. *Structures et morphologies des polymères semi-cristallins*. In Haudin J-M et G'Sell C (éditeurs), *Introduction à la mécanique des polymères*. Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1995, 97–115p.
7. Gogolewski S. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides-nylon 11*. *Colloid and Polymer Science* 1979; 257:811–819.
8. Girard V. *Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
9. Slishter W.P. *Crystal structures in polyamides made from  $\omega$ -amino acids*. *Journal of Polymer Science* 1959; 36:259–266.
10. Kinoshita M. *An investigation of the structures of polyamide series*. *Makromolekulare Chemie* 1969; 3:1–20.
11. Jolly L. *Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X application à une déformation uniaxiale*. Thèse, Université de Metz, 2000.
12. Jolly L, Tidu A, Heizmann J, Bolle B. *Microstructure evolution in polyamide PA 11 under small uniaxial extension*. *Polymer* 2002; 4:6839–6851.
13. Magill J.H. *Formation of spherulities. iv. even-odd polyamides and poly( $\omega$ -aminocarboxylic acids)*. *Journal of Polymer Science Part A-2* 1969; 7:123–142.
14. Zhang Q, Mo Z, Zhang H, Liu S, Chang S.Z.D. *Crystal transition of nylon 11 under drawing and annealing*. *Polymer* 2001; 42:5543–5547.
15. Kawaguchi A, Ikawa T, Fujiwara Y, Tabuchi M, Konobe K. *Polymorphism in lamellar single crystals of nylon 11*. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics* 1981; 20:1–20.
16. Sasaki T. *Notes on the polymorphism in nylon 11*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 1965; 3:557–560.

17. Yu H.H. *Crystal phase transformations in nylon 11*. Materials Chemistry and Physics 1998; 56:289–293.
18. Schmidt G. F, Stuart H. A. *Zeitschrift für Naturforschung Part A: Journal of Physical Science* 1958; 13:222–225.
19. Brill R. *Beziehungen zwischen wasserstoffbindung und einigen eigenschaften von polyamiden*. Makromolekulare Chemie 1956; 18:294–309.
20. Lord F.W. *Transition and relaxation processes in  $\omega$ -amino acid polyamides*. Polymer 1974; 15:42–48.
21. Autran J.P. Thèse, University of Massachusetts, 1990.
22. Balizer E, Fedderly J, Haught D, Dickens B, Dereggi A.S. *FTIR and X-ray study of polymorphs of nylon 11 and relation to ferroelectricity*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1994; 32:365– 369.
23. Dhanalakshmi M, Jog J.P. *Preparation and characterization of electrospun fibers of nylon 11*. Express Polymer Letters 2008; 2:540–547.
24. Boisot G. *Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du polyamide 11 pur et renforcé choc*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
25. Mago G, Kalyon D.M, Fisher F.T. *Nanocomposites of polyamide-11 and carbon nanostructures: development of microstructure and ultimate properties following solution processing*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011; 49:1311–1321.
26. Boudchicha M.R. *Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite*. Thèse, Université El-Hadj Lakhder, Batna, 2010.
27. Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G. *Handbook of Clay Science, 1st edition*. Elsevier Science, 2006, 1246p.
28. Durville J, Pothérat P. *Géologie*. Techniques de l'ingénieur, C204, 1997.
29. Churchman G.J, Carr R.M. *The definition and nomenclature of halloysites*. Clays and Clay Minerals 1975; 23:382–388.
30. Batistella M. *Modification de kaolinites submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères*. Thèse, Université de Montpellier 2, 2013.
31. Caillere S, Henin S, Rautureau M. *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature*. Volume 1 in *Actualités Scientifiques et Agronomiques de l'I.N.R.A.* Masson, Paris, 1982.

32. Von Olphen H. *An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists and soil scientists*. Interscience Publishers, New York, 1963, 301p.
33. Charrié J-C, Rautureau M, Lapraz J-C. *Place de moyens d'origine minérale et d'extraction naturelle en thérapeutique : "Quelle argile utiliser en dermatologie" ?* Publications de la SIMEPI, 2013.
34. [www.chemwiki.ucdavis.edu](http://www.chemwiki.ucdavis.edu). *The earth and its lithosphere*. University of California, Berkeley.
35. Ray S.S, Okamoto M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science 2003; 28:1539–1641.
36. Alexander L.T, Faust G.T, Hendricks S.B, Insley H, McMurdie H.F. *Relationship of the clay minerals halloysite and endellite*. American Mineralogist 1943; 28:1–18.
37. Bordepong S, Bhongsuwan D, Pungrassami T, Bhongsuwan T. *Characterization of halloysite from Thung Yai district, Nakhon Si Thammarat province, in southern Thailand*. Songklanakarin Journal of Science and Technology 2011; 33:599–607.
38. Bates T.F, Hildebrand F.A, Swineford A. *Morphology and structure of endellite and halloysite*. American Mineralogist 1950; 6:237–248.
39. Joussein E, Petit S, Churchman G.J, Theng B.K.G, Righi D, Delvaux B. *Halloysite clay minerals – a review*. Clay Minerals 2005; 40:383–426.
40. Du M, Guo B, Jia D. *Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review*. Polymer International 2010; 59:574–582.
41. Pasbakhsh P, Ismail H, Ahmad Fauzi N.M, Abu Bakar A. *EPDM/modified halloysite nanocomposites*. Applied Clay Science 2010; 48:405–413.
42. Pasbakhsh P, Churchman G.J, Keeling J.L. *Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*. Applied Clay Science 2013; 74:47–57.
43. Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda B.K. *Halloysite nanotubes and applications: a review*. Journal of Advanced Scientific Research 2012; 3:25–29.
44. Rawtani D, Agrawal Y.K. *Multifarious applications of halloysites nanotubes: a review*. Reviews on Advanced Materials Science 2012; 30:282–295.
45. Gloaguen J, Lefebvre J. *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*. Techniques de l'ingénieur, AM 5205, 2007.
46. Carter L.W, Hendricks J.G, Bolley D.S. *Elastomer reinforced with modified clay*. (assigned to National Lead Co.). United States Patent No. 2,531,396; 1950.

47. Blumstein A. *Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay polymer-complex*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers 1965; 3:2653–2664.
48. Greenland D.J. *The adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite*. Journal of Colloid Science 1963; 18:647–664.
49. Fujiwara S, Sakamoto T. Japan patent. JP-A -51-109998; 1965.
50. Kamigaito S.V, Fukushima Y, Doi H. *Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same*. (to Kabushoki Kaisha Toyota Chuo Kenkyushu). United States Patent No. 4,472,538; 1984.
51. Kummar A.P, Depan D, Tomer N.S, Singh R.P. *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives*. Progress in Polymer Science 2009; 34:479–515.
52. Deng S, Zhang J, Ye L. *Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenization and chemical treatments*. Composites Science and Technology 2009; 69:2497–2505.
53. Pasbakhsh P, Ismail H, Ahmad Fauzi M.N, Abu Bakar A. *Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes*. Polymer Testing 2009; 28:548–559.
54. Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Materials Research Society Symposium Proceedings 1990;71:45–50.
55. Pavlidou S, Papaspyrides C.D. *A review on polymer–layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science 2008; 33:1119–1198.
56. Fornes T.D, Yoon P.J, Hunter D.L, Keskkula H, Paul D.R. *Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties*. Polymer 2002; 43:5915–33.
57. Lin Y, Ng K.M, Chan C, Sun G, Wu J. *High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant*. Journal of Colloid and Interface Science 2011; 358:423–429.
58. Zhao M, Liu P. *Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008; 94:103–107.
59. Liu C, Luo Y, Jia Z, Li S, Huang D, Jia D. *Particle configurations and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites via in situ suspension polymerization*. Polymer Composites 2013; 35:856–863.
60. Tang Z, Liu P, Guo J, Su Z. *Preparation and characterization of poly(hydroxyurethane)/halloysite nanocomposites via in situ polymerization*. E-Polymers 2013; 8:1919–1925.

61. Liu M, Guo B, Du M, Cai X, Jia D. *Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems*. Nanotechnology, 2007; 18:1–9.
62. Theng B.K.G. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier Amsterdam, 1979, 133p.
63. He Y, Kong W, Wang W, Liu T, Liu Y, Gong Q, Gao J. *Modified natural halloysite/potato starch composite films*. Carbohydrate Polymers 2012; 87:2706–2711.
64. Xie Y, Chang P.R, Wang S, Tu J, Ma X. *Preparation and properties of halloysite nanotubes/plasticized dioscorea opposita thunb starch composites*. Carbohydrate Polymers 2011, 83:186–191.
65. Liu M, Zhang Y, Wu C, Xiong S, Zhou CR. *Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: Structure, mechanical properties and biocompatibility*. International Journal of Biological Macromolecules 2012; 51:566–575.
66. De Silva R.T, Pasbakhsh P, Goh K.L, Chai S.P, Ismail H. *Physico-chemical characterisation of chitosan/halloysite composite membranes*. Polymer Testing 2013; 32:265–271.
67. Tang X.G, Hou M, Zou J, Truss R. *Poly(vinylidene fluoride)/halloysite nanotubes nanocomposites: The structures, properties, and tensile fracture behaviors*. Journal of Applied Polymer Science 2013; 128:869–878.
68. Vaia R.A, Teukolsky R.K, Giannelis E.P. *Interlayer structure and molecular environment of alkyl ammonium layered silicates*. Chemistry of Materials 1994; 6:1017–1022.
69. Vaia R.A, Giannelis E.P. *Lattice model in polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*. Macromolecules 1997; 30:7990–7999.
70. Fischer H. *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*. Materials Science and Engineering Part C: Materials for Biological Applications 2003; 23:763–772.
71. Liu L.M, Qi Z.N, Zhu X.G. *Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process*. Journal of Applied Polymer Science 1999; 71:1133–1148.
72. Strong A.B. *Plastics-Materials and Processing*. 2nd edition Prentice Hall, Inc.; 2000.
73. Handge U.A, Hedicke-Höchstötter K, Altstädt V. *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer 2010; 51:2690–2699.
74. Hedicke-Höchstötter K, Lim G.T, Altstädt V. *Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite*. Composites Science and Technology 2009; 69:330–334.

75. Sharif N.F.A, Mohamad Z. Hassan A, Wahit M.U. *Novel epoxidized natural rubber toughened polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Journal of Polymer Research 2012; 19:9749–9758.
76. Prashantha K, Schmitt H, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites*. Composites Science and Technology 2011; 1859–1866.
77. Lecouvet B, Gutierrez J.G, Sclavons M, Bailly C. *Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2011; 96:226–235.
78. Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Highly Dispersed Polyamide-11/Halloysite Nanocomposites: Thermal, Rheological, Optical, Dielectric, and Mechanical Properties*. Journal of Applied Polymer Science 2013; 130:313–321.
79. Murariu M, Dechief A.L, Paint Y, Peeterbroeck S, Bonnaud L, Dubois P. *Poly(lactide (PLA)—Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties*. Journal of Polymers and the Environment 2012; 20:932–943.
80. Du M, Guo B, Jia D. *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)*. European Polymer Journal 2006; 42:1362–1369.
81. Lecouvet B, Sclavons M, Bourbigot S, Devaux J, Bailly C. *Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties*. Polymer 2011; 52:4284–4295.
82. Korbee R.A, Van Geneen A.A. *Process for the preparation of a polyamide nanocomposite composition*. WO; 1999:029767.
83. Joussein E, Petit S, Delvaux B. *Behavior of halloysite clay under formamide treatment*. Applied Clay Science 2007; 35:17–24.
84. Churchman G.J, Whitton J.S, Claridge G.G.C, Theng B.K.G. *Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite*. Clays and Clay Minerals 1984; 32:241–248.
85. Olejnik S, Aylmore L.A.G, Posner A.M, Quirk J.P. *Infrared spectra of kaolin mineral–dimethyl sulfoxide complexes*. Journal of Physical Chemistry 1968; 72:241–249.
86. Nicolini K.P, Fukamachi C.R.B, Wypich F, Mangrich A.S. *Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects*. Journal of Colloid and Interface Science 2009; 338:474–479.
87. Frost R.L, Klopogge J.T, Kristof J, Horvath E. *Deintercalation of hydrazine-intercalated low-defect kaolinite*. Clays and Clay Minerals 1999; 47:732–741.

88. Khunova V, Kristóf J, Kelnar I, Dybal J. *The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters 2013; 7:471–479.
89. Tang Y, Deng S, Ye L, Yang C, Yuan Q, Zhang J, Zhao C. *Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites*. Composites: Part A 2011; 42:345–354.
90. Marney D.C.O, Yang W, Russell L.J, Shen S.Z, Nguyen T, Yuan Q, Varley R, Li S. *Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6*. Polymer Advanced Technologies 2012; 23:1564–1571.
91. Carrado K. A. *Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications*. Applied Clay Science 2000; 17:1–23.
92. Xie Y, Hill C.A.S, Xiao Z, Militz H, Mai C. *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Composites: Part A 2010; 41:806–819.
93. Weissenbach K, Mack M. *Silane Coupling Agents*. In Xantos M (éditeur), *Functional fillers for plastics*. Wiley-VCH, 2007, 59–84p.
94. Pope E.J.A, Mackenzie J.D. *Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst*. Journal of Non-Crystalline Solids 1986; 87:185–198.
95. Rankin S.E, Sefcik J, Mc Cormick A.V. *Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium behavior of methyl-substituted ethoxysilanes*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1999; 38:3191–3198.
96. Kang H.J, Meesiri W, Blum F.D. *NMR studies of the hydrolysis and molecular motion of aminopropylsilane*. Material Science & Engineering: A–Structural Materials 1990; 126:265–270.
97. Wacker Chemical AG publication. Products information brochure: *organofunctional silanes from Wacker*. [www.wacker.com](http://www.wacker.com)
98. de Monredon–Senani S. *Interaction organosilanes/silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. Thèse, Université Paris VI, 2004.
99. Carli L.N, Daitx T.S, Soares G.V, Crespo J.S, Mauler R.S. *The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites*. Applied Clay Science 2014; 87:311–319.
100. Erdogan A.R, Kaygusuz I, Kaynak C. *Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties polyamide-6 nanocomposites*. Polymer Composites 2013; 35:1350–1361.

101. Handge U.A, Altstädt V, Hedicke-Höchstötter K, Pospiech D, Jehnichen D, Kretzschmar B. *Surface Fictionalization of halloysite nanotubes for polyamide 6 composites*. Journal of Plastics Technology 2010; 6:317–337.
102. Guo B, Zou Q, Lei Y, Jia D. *Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Polymer Journal 2009; 41:835–842.
103. Liu M, Guo B, Du M, Lei Y, Jia D. *Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites*. Journal of Polymer Research 2008; 15:205–212.
104. Albdiry M.T, Yousif B.F. *Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites*. Materials and Design 2014; 57:279–288.
105. Buggy M, Bradley G, Sullivan A. *Polymer–filler interactions in kaolin/nylon 6,6 composites containing a silane coupling agent*. Composites: Part A 2005; 36:437–442.
106. Yah W.O, Takahara A, Lvov Y.M. *Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle*. Journal of the American Chemical Society 2012; 134:1853–1859.
107. Yah WO, Xu H, Soejima H, Ma W, Lvov Y, Takahara A. *Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen*. Journal of the American chemical Society 2012; 134:12134-12137
108. Yin B, Hakkarainen M. *Core-shell nanoparticle-plasticizers for design of high-performance polymeric materials with improved stiffness and toughness*. Journal of Materials Chemistry 2011; 21:8670–8677.
109. Zhang J, Zhang D, Zhang A, Jia Z, Jia D. *Poly (methyl methacrylate) grafted halloysite nanotubes and its epoxy acrylate composites by ultraviolet curing method*. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2013; 32:713–725.
110. Li C, Liu J, Qu X, Yang Z. *A general synthesis approach toward halloysite-based composite nanotube*. Journal of Applied Polymer Science 2009; 112:2647–2655.
111. Ning N, Yin Q, Luo F, Zhang K, Du R, Fu Q. *Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites*. Polymer 2007; 48:7374–7384.
112. Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties*. eXPRESS Polymer Letters 2011; 5:295–307.

113. Carli L.N, Crespo J.S, Mauler R.S. *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties*. Composites: Part A 2011; 42:1601–1608.
114. Haroosh H, Dong Y, Chaudhary D.S, Ingram G.D, Yusa S.I. *Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nanotubes (HNT)*. Applied Physics A 2013; 110:433–442.
115. Guo B, Zou Q, Lei Y, Du M, Liu M, Jia D. *Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Thermochemica Acta 2009; 48:448–56.
116. Liu M, Zhang Y, Zhou C. *Nanocomposites of halloysite and polylactide*. Applied Clay Science 2013; 75-76:52–59.
117. Ismail H, Pasbakhsh P, Ahmad Fauzi M.N, Abu Bakar A. *Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites*. Polymer Testing 2008; 27:841–850.
118. Ye Y, Chen H, Wu J, Ye L. *High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes*. Polymer 2007; 48:6426–6433.
119. Lecouvet B, Horion J, D'Haese C, Bailly C, Nysten B. *Elastic modulus of halloysite nanotubes*. Nanotechnology 2013; 24:1-8.
120. Liu C, Luo Y, Jia Z, Li S, Guo B, Jia D. *Structure and Properties of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 2012; 51:968–981.
121. Liu T, Lim K.P, Tjiu W.C, Pramoda K.P, Chen Z. *Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites*. Polymer 2003; 44:3529–3535.
122. Huang S, Wang M, Liu T, Zhang W.D, Tjiu W.C, He C, Lu X. *Morphology, thermal, and rheological behavior of nylon 11/multi-walled carbon nanotube nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer Engineering and Science 2009; 46:1063–1069.
123. Teyssandier F. *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
124. Bates F.S. *Polymer-Polymer Phase-Behavior*. Science 1991; 251:898–905.
125. Koning C, van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. *Strategies for compatibilization polymer blends*. Progress in Polymer Science 1998; 23:707–757.
126. Brown S.B. *Reactive compatibilization of polymer blends*. In Utracki L.A (editeur), *Polymer blends handbook, vol 1*. Kluwer Academic, Dordrecht, 2002, 339–416p.

127. Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J-M. *Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends*. Progress in Polymer Science 2014; 39:1526–1563.
128. Lipatov I.S, Nesterov A.E. *Effect of filler concentration on the phaseseparation poly(methyl methacrylate) mixtures*. Polymer Engineering and Science 1992; 32:1261–1263.
129. Pickering S.U. *CXCVI – emulsions*. Journal of the Chemical Society, Transactions 1907; 91:2001–2021.
130. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J-C. *Uneven distribution of nanoparticles inimmiscible fluids: morphology development in polymer blends*. Polymer 2009; 50:1333–1350.
131. Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, Alcouffe P, Cassagnau P. *Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: rheology and effective interfacial tension*. Polymer 2008; 49:4378–4385.
132. Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, Martin G, Cassagnau P. *Migration of nanosilica particles in polymer blends*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2008; 46:1976–1983.
133. Kaewsaneha C, Tangboriboonrat P, Polpanich D, Eissa M, Elaissari A. *Preparation of Janus colloidal particles via pickering emulsion: an overview*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2013; 439:35–42.
134. Gödel A, Marmur A, Kasaliwal G.R, Pötschke P, Heinrich G. *Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing*. Macromolecules 2011; 44:6094–6102.
135. Knauert S.T, Douglas J.F, Starr F.W. *The effect of nanoparticle shape on polymer nanocomposite rheology and tensile strength*. Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2007; 45:1882–1897.
136. Kwon T, Kim T, Ali F.B, Kang D.J, Yoo M, Bang J, Lee W, Kim B.J. *Size-controlled polymer-coated nanoparticles as efficient compatibilizers for polymer blends*. Macromolecules 2011; 44:9852–9862.
137. Tol R., Groeninckx G, Vinckier I, Moldenaers P, Mewis J. *Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization*. Polymer 2004; 45:2587–2601.
138. Zhang C-L, Feng L-F, Gu X-P, Hoppe S, Hu G-H. *Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends*. Polymer 2007; 48:5940–5949.

139. Willemse R.C, Posthuma de Boer A, van Dam J, Gotsis A.D. *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model*. Polymer 1998; 39:5879–5887.
140. Willemse R.C, Posthuma de Boer A, van Dam J, Gotsis A.D. *Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension*. Polymer 1999; 40:827–834.
141. Veenstra H, Norder B, van Dam J, Posthuma de Boer A. *Stability of co-continuous polystyrene/poly(ether–ester) blends in shear flow*. Polymer 1999; 40:5223–5226.
142. He J, Bu W, Zeng J. *Co-phase continuity in immiscible binary polymer blends*. Polymer 1997; 38:6347–6353.
143. Pei A, Liu A, Xie T, Yang G. *Effect of in situ synthesized macroactivator on morphology of PA6/PS blends via successive polymerization*. Journal of Applied Polymer Science 2007; 105:1757–1765.
144. Zhang C-L, Feng L-F, Zhao J, Huang H, Hoppe S, Hu G-H. *Efficiency of graft copolymers at stabilizing co-continuous polymer blends during quiescent annealing*. Polymer 2008; 49:3462–3469.
145. Hu G-H, Li H, Feng L-F. *A Two-Step Reactive Extrusion Process for the Synthesis of Graft Copolymers with Polyamides as Grafts*. Macromolecules 2002; 35:8247–8250.
146. Lu C, Guo S, Wen L, Wang J. *Weld line morphology and strength of polystyrene/polyamide-6/poly(styrene-co-maleic anhydride) blends*. European Polymer Journal 2004; 40:2565–2572.
147. Tseng F-P, Tseng C-R, Chang F-C, Lin J-J, Cheng I-J. *Compatibilization of PS and PA6 Blends by Means of Poly(oxyalkylene)amine Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymer*. Journal of Polymer Research 2005; 12:439–447.
148. Deyrail Y, Mighri F, Bousmina M, Kaliaguine S. *Polyamide/Polystyrene Blend Compatibilisation by Montmorillonite Nanoclay and its Effect on Macroporosity of Gas Diffusion Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Fuel Cells 2007; 07:447–452.
149. Liu Y, Chen Z, Xie T, Yang G. *Effect of montmorillonite on the morphologies and properties of monomer casting polyamide 6/polystyrene blends via successive in situ polymerization*. Journal of Materials Science 2010; 46:2700–2708.
150. Yan D, Yang G. *Effect of multiwalled carbon nanotubes on the morphology and electrical properties of polyamide 6/polystyrene blends prepared via successive polymerization*. Journal of Applied Polymer Science 2012; 125:167–174.

151. Parpaite T, Otazaghine B, Taguet A, Sonnier R, Caro A-S, Lopez-Cuesta J-M. *Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface*. Polymer 2014; 55:2704–2715.
152. Huang J.J, Keskkula H, Paul D.R. *Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior*. Polymer 2004; 45:4203–4215.
153. Hemlata, Maiti S.N. *Nonisothermal crystallization kinetics of PA6 and PA6/SEBS-g-MA blends*. Journal of Polymer Research 2012; 19:9910–9926.
154. Scodellaro L. *Endommagement par cavitation du polypropylène renforcé au choc par des particules d'élastomère*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.
155. Plummer C.J. Jr, Kausch H.H. *Deformation and entanglement in semi-crystalline polymers*. Journal of Macromolecular Science: Physics 1996; 35:637–657.
156. Wu S. *Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening*. Polymer 1985; 26:1855–1863.
157. Flexman E.A. Jr. *Impact behavior of PA6,6 compositions : ductile-brittle transitions*. Polymer Engineering and Science 1979; 19:564–571.
158. Borggreve R.J.M, Gaymans R.J, Schuijjer J, Ingen Housz J.F. *Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size*. Polymer 1987; 28:1489–1496.
159. Oshinski A.J, Keskkula H, Paul D.R. *Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6*. Polymer 1992; 33: 268–283.
160. Borggreve R.J.M, Gaymans R.J. *Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride*. Polymer 1989; 30:63–70.
161. Borggreve R.J.M, Gaymans R.J, Schuijjer J. *Impact behaviour of nylon-rubber blends: Influence of the mechanical properties of the elastomer*. Polymer 1989; 30:71–77.
162. Majumdar B, Keskkula H, Paul D.R. *Mechanical behaviour and morphology of toughened aliphatic polyamides*. Polymer 1994; 35:1399–1408.
163. Jose S, Thomas P.S, Thomas S, Karger-Kocsis J. *Thermal and crystallisation behaviours of blends of polyamide 12 with styrene-ethylene/butylene-styrene rubbers*. Polymer 2006; 47:6328–6336.
164. Pavlidou S, Papaspyrides C.D. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science 2008; 33: 1119–1198.

165. Chiu F, Lai S, Chen Y, Lee T. *Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener*. Polymer 2005; 46:11600–11609.
166. Gonzalez I, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites*. Composites Science and Technology 2006; 66:1833–1843.
167. Gonzalez I, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Nanocomposites based on a polyamide 6/maleated styrene–butylene-co-ethylene–styrene blend: Effects of clay loading on morphology and mechanical properties*. European Polymer Journal 2006; 42:22905–2913.
168. Kelnar I, Khunova V, Kotek J, Kapralkova L. *Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite*. Polymer 2007; 48:5332–5339.
169. Hu H, Yu S, Liu Y, Liu Y, Liu K. *Tribological Behavior of Polyamide 66-Based Ternary Nanocomposites Modified with Organoclay and SEBS-g-MA*. Tribology Letters 2008; 32:23–29.
170. Gonzalez I, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites*. European Polymer Journal 2008; 44:287–299.
171. Wang K, Wang C, Li J, Su J, Zhang Q, Du R, Fu Q. *Effects of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites*. Polymer 2007; 48:2144–2154.
172. Sharif N.F.A, Mohamad Z, Hassan A, Wahit M.U. *Novel epoxidized natural rubber toughened polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Journal of Polymer Research 2012; 19:9749–9758.
173. Verdu J. *Traités Plastiques : action de l'eau*. Techniques de l'ingénieur, A 3156,1990.
174. Mortaigne B. *Vieillissement des composites : Evolution des propriétés et modélisation*. Techniques de l'ingénieur, AM 5321, 2005.
175. Razumovskii L.P, Markin V.S, Zaikov G.Y. *Sorption of water by aliphatic polyamides*. Review. Polymer Science USSR 1985; 27:751–768.
176. Starkweather H.W. Jr. *The sorption of water by nylons*. Journal of Applied Polymer Science 1959; 2:129–133.
177. Yue C.Y, Chan C.Y. *Assessment of moisture content in nylon using DSC*. Polymer Testing 1991; 10:189–194.
178. Verdu J. *Action de l'eau sur les plastiques*. Techniques de l'ingénieur, A 3165, 2000.

179. Fox T.G. *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*. Bulletin of the American Physical Society 1956; 1:123–125.
180. Jacques B, Werth M, Merdas I, ThomINETTE F, Verdu J. *Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water*. Polymer 2002; 43:6439–6447.
181. Merdas I, ThomINETTE F, Verdu J. *Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis*. Polymer Degradation and Stability 2003; 79:419–425.
182. Hocker S, Rhudy A.K, Ginsburg G, Kranbuehl D.E. *Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids*. Polymer 2014; 55:5057–5064.
183. Paul M-A, Delcourt C, Alexandre M, Degée P, Monteverde F, Dubois P. *Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation*. Polymer Degradation and Stability 2005; 87:535–542.
184. Phua Y.J, Chow W.S, Mohd Ishak Z.A. *The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2011; 96:1194–1203.
185. Rapacz-Kmita A, Stodolak-Zych E, Szaraniec B, Gajek M, Dudek P. *Effect of clay mineral on the accelerated hydrolytic degradation of polylactide in the polymer/clay nanocomposites*. Materials Letters 2015; 146:73–76.
186. Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, Arena M, Ferreri L. *Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone*. Polymer Degradation and Stability 2010; 95:2049–2056.
187. Alamri H, Low I.M. *Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites*. Materials and Design 2012; 42:214–222.
188. Alhuthali A, Low I.M. *Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites*. Journal of Materials Science 2013; 48:4260–4273.
189. Tham W.L, Mohd Ishak Z.A, Chow W.S. *Water Absorption and Hygrothermal Aging Behaviors of SEBS-g-MAH Toughened Poly(lactic acid)/Halloysite Nanocomposites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2014; 53:472–480.
190. Tham W.L, Poh B.T, Mohd Ishak Z.A, Chow W.S. *Water Absorption Kinetics and Hygrothermal Aging of Poly(lactic acid) Containing Halloysite Nanoclay and Maleated Rubber*. Journal of Polymer Environment 2015; 23:242–250.
191. Vovelle C, Delfau J.L. *Combustion des plastiques*. Techniques de l'ingénieur, AM 3170, 1997.

192. Lopez-Cuesta J-M, Ferry L. *Réaction au feu des nanocomposites*. Techniques de l'ingénieur, NM 3060, 2013.
193. Brossas J. *Retardateurs de flammes*. Techniques de l'ingénieur, AM 3237, 1999.
194. Swoboda B. *Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés*. Thèse, Université de Montpellier 2, 2007.
195. Hastie J.W. *Mass spectrometric studies of flame inhibition: Analysis of antimony trihalides in flames*. Combustion and Flame 1973; 21:49–54.
196. Weil E.D. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley Interscience, New York, 1986; vol. 11.
197. Braun U, ScharTEL B, Fichera M.A, Jäger C. *Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6*. Polymer Degradation and Stability 2007; 92:1528–1545.
198. Rotheron R and Hancock M. *General principles guiding selection and use of particulate materials*. In Longman Scientific and Technical (editor), *Particulate-Filled Polymer Composites*, 1975, 1–46p.
199. Shen K, Thyot R, Lopez-Cuesta J-M, Delobel R. *Plastiques modernes et élastomères*, 1996 ; 10, 32p.
200. Kuryla W.C and Papa A.J. *Flame retardancy of polymeric materials*. Marcel Dekker Inc, New York, 1975; Vol. 3.
201. De Schryver D, Landry S. D, Reed J.S. *Latest developments on the flame retardancy of engineering thermoplastics-SAYTEX1® HP-7010 (brominated polystyrene) in glass filled engineering thermoplastics*. Polymer Degradation and Stability 1999; 64:471–477.
202. Bertini F, Canetti M, Audisio G, Costa G, Falqui L. *Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2006; 91:600–605.
203. Dhanushka Hapuarachchi T, Peijs T. *Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites*. Composites: Part A 2010; 41: 954–963.
204. Durin-France A, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M, Crespy A. *Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer*. Polymer International 2000; 49:1101–1105.
205. Marney D.C.O, Russell L.J, Wu D.Y, Nguyen T, Cramm D, Rigopoulos N, Wright N, Greaves M. *The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6*. Polymer Degradation and Stability 2008; 93:1971–1978.

206. Laoutid F, Persenaire O, Bonnaud L, Dubois P. *Flame retardant polypropylene through the joint action of sepiolite and polyamide 6*. Polymer Degradation and Stability 2013; 98:1972–1980.
207. Kashiwagi A, Harris Jr R.H, Zhang X, Briber R.M, Cipriano B.H, Raghavan S.R, Awad W.H, Shields J.R. *Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites*. Polymer 2004; 45:881–891.
208. Wang L, Xie X, Su S, Feng J, Wilkie C.A. *A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite*. Polymer Degradation and Stability 2010; 95:572–578.
209. Chang M.K, Hwang S.S, Liu S.P. *Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2014; 20:1596–1601.
210. Liu S.P. *Flame retardant and mechanical properties of polyethylene/ magnesium hydroxide/montmorillonite nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2014; 20:2401–2408.
211. Levchik S.V, Weil E.D. *Flame retardancy of thermoplastic polyesters – A review of the recent literature*. Polymer International 2005; 54:11–35.
212. Gilman J.W, Kashiwagi T, Lichtenhan J.D. *Nanocomposite: A Revolutionary New Flame Retardant Approach*. SAMPE Journal 1997; 33:40–46.
213. Belluci F, Camino G, Frache A, Sarra A. *Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2007; 92:425–436.
214. Gilman J.W. *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*. Applied Clay Science 1999; 15:31–49.
215. Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan S.R, Pack S, Rafailovich M, Yang Y, Grulke E, Shields J, Harris R, Douglas J. *Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites*. Polymer 2008; 49:4358–4368.
216. Davis R.D, Gilman J.W, VanderHart D.L. *Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier*. Polymer Degradation and Stability 2003; 79:111–121.
217. Costache M.C, Heidecker M.J, Manias E, Camino G, Frache A, Beyer G, Gupta R.K, Wilkie C.A. *The influence of carbon nanotubes organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene*. Polymer 2007; 48:6532–6545.

218. Riva A, Zanetti M, Braglia M, Camino G, Falqui L. *Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability* 2002; 77:299–304.
219. Porter D, Metcalfe E, Thomas M.J.K. *Nanocomposite fire retardants – a review*. *Fire and Materials* 2000; 24:45–52.
220. Alexandre A, Saboya F, Marques B.C, Ribeiro M.L.P, Salles C, da Silva M.G. *Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays*. *The Analyst* 1999; 124:1209–14.
221. Jia Z, Luo Y, Guo B, Yang B, Du M, Jia D. *Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2009; 48:607–613.
222. Lecouvet B, Sclavons M, Bailly C, Bourbigot S. *A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability* 2013; 98:2268–2281.
223. Lecouvet B, Sclavons M, Bailly C, Bourbigot S. *Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding*. *Polymer Degradation and Stability* 2013; 98:1993–2004.
224. Rybinski P, Janowska G, Jozwiak M, Pajak A. *Thermal stability and flammability of butadiene–styrene rubber nanocomposites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2012; 109:561–571.
225. Rybinski P, Janowska G, Jozwiak M, Pajak A. *Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2012; 107:1243–1249.
226. Rybinski P, Janowska G. *Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013; 113:31–41.
227. Hao A, Wong I, Wu H, Lisco B, Ong B, Sallean A, Butler S, Londa M, Koo J.H. *Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites*. *Journal of Materials Science* 2015; 50:150–167.

## Matériaux et méthodes

Ce chapitre a pour objectif de décrire la méthodologie suivie au cours de l'étude avec description de l'ensemble des matériaux ainsi que des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour élaborer et caractériser nos échantillons.

### II.1. Méthodologie d'étude

L'objectif de la thèse est de valoriser l'halloysite algérienne comme nanocharge fonctionnelle pour le polyamide-11. Et au vu des spécificités de ces deux matériaux, plusieurs applications peuvent être visées de l'automobile à l'emballage. Bien que de nombreux travaux portant sur la caractérisation et l'étude de l'halloysite algérienne dans le domaine de l'adsorption aient été réalisés [1–4], très peu d'études ont été menées sur l'influence de son incorporation sur les propriétés des polymères [5]. Nous choisirons d'abord d'étudier la morphologie et les propriétés de nanocomposites PA11/halloysite, en utilisant l'halloysite algérienne brute et une autre commercialisée par Sigma Aldrich, très pure, utilisée comme référence. Mais, malgré le fait que l'halloysite soit prometteuse comme renfort pour les polymères, de nombreux obstacles se dressent encore sur le chemin de l'obtention d'un composite parfaitement nanostructuré. En effet, en raison de sa surface polaire, la dispersion de l'halloysite est difficile, conduisant à la formation d'agglomérats lors de la mise en œuvre des nanocomposites, qui viennent s'ajouter aux particules microniques résiduelles, ce qui limite l'impact positif de la nanocharge. Afin d'améliorer la compatibilité de l'halloysite avec les polymères, la littérature rapporte plusieurs traitements de surface qui peuvent être employés. Ainsi, nous avons choisi d'opter en premier lieu pour le greffage d'organosilanes pour essayer d'augmenter l'affinité de l'halloysite avec le PA11. Deux agents de modification seront testés : le 3-aminopropyltriéthoxysilane et l'octadécyltriméthoxysilane.

Une seconde voie de modification de surface s'offre également à nous. En effet, l'halloysite possède la caractéristique de présenter une asymétrie de composition en surface, ses surfaces internes et externes ayant des compositions différentes. Cette asymétrie de composition permet d'envisager alors des greffages régiosélectifs [6]. Deux modifications sélectives sont proposées, d'abord par greffage de chaînes styrène à l'intérieur des nanotubes d'halloysites à travers l'utilisation d'un copolymère acide phosphonique styrène/(methacryloyloxy)méthyl (P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)), et ce pour une application dans un

mélange PS/PA11. Puis il s'agira de modifier notre argile par greffage de chaînes SEBS sur sa surface externe via un mécanisme en deux étapes pour une application dans un mélange PA11/SEBS-g-MA. Le choix de s'intéresser également à des mélanges de polymères à base de PA11 et un autre polymère dont les caractéristiques sont différentes est justifié par les propriétés très intéressantes que ce type de système ternaire pourrait apporter au PA11 en termes de ténacité ou de propriétés barrières. Ainsi, l'halloysite, après sa modification, pourrait permettre d'améliorer l'affinité entre les polymères constituant les mélanges [7].

La dernière partie de la thèse concerne l'étude de l'influence de l'halloysite sur la durabilité et le comportement au feu du PA11. Il est prévu d'étudier la durabilité par vieillissement hygrométrique en immersion dans l'eau, pour observer d'éventuels effets catalytiques ou protecteurs de l'halloysite sur le PA11. Ce type de vieillissement est proposé car le PA11 est un polymère sensible à l'hydrolyse à chaud et qui est en plus très utilisé dans le domaine offshore. En ce qui concerne le comportement au feu, l'utilisation de nanoparticules seules ne conduit pas généralement à une amélioration suffisante des propriétés en regard des spécifications de réaction au feu généralement requises, d'où l'utilisation d'agents phosphorés afin de rechercher des synergies pour les propriétés de réaction au feu [8]. Dans notre étude nous utiliserons le polyphosphate d'ammonium (APP). L'effet du mélange halloysite/APP sera comparé à celui de l'APP utilisé seul à taux global constant d'incorporation. Par ailleurs l'halloysite modifiée sera également utilisée en substitution partielle d'APP, après son greffage interne par des molécules d'acide méthylphosphonique (AMP).

## **II.2. Matériaux**

Nous présenterons dans cette partie les polymères, argiles, retardateurs de flamme et agents de modification utilisés pour élaborer nos échantillons.

### **II.2.1. Polymères**

#### **II.2.1.1. Polyamide-11**

Le polyamide-11 utilisé est le RILSAN LMNO fourni par ARKEMA. Ce grade expérimental est très fluide et stable d'un point de vue rhéologique. Il possède aussi la particularité d'être vierge de tout agent stabilisant.

Les principales caractéristiques du PA11 LMNO telles que fournies par sa fiche technique sont portées sur le Tableau II. 1.

**Tableau II. 1** : Principales propriétés du PA11 LMNO.

<b>Propriété</b>	<b>Valeur</b>
<b>Densité</b>	1,02
<b>Température de fusion</b>	190 °C
<b>Masse molaire en nombre</b>	21700 g/mol
<b>Masse molaire en poids</b>	50900 g/mol
<b>Module de Young</b>	1160 MPa
<b>Elongation à la rupture</b>	200%
<b>Dureté</b>	70 Shore D
<b>Résistance au choc Charpy</b>	8 kJ/m <sup>2</sup>

### II.2.1.2. Polystyrène

Le polystyrène utilisé est le PS Cristal 1340 de Total Petrochemical. C'est un PS caractérisé par une viscosité zéro de 2696 Pa.s et une densité de 1,05.

### II.2.1.3. Styrène-éthylène-butadiène- styrène

Nous avons utilisé un SEBS greffé anhydride maléique de type Kraton FG1901G fourni par Exxon Mobil Chemical. Ce SEBS-g-MA possède un taux de greffage massique en anhydride maléique compris entre 1,4 et 2%.

## II.2.2. Charges

### II.2.2.1. Halloysite

Nous avons utilisé deux halloysites différentes pour élaborer nos nanocomposites : Hal et Hal-R. La première, algérienne brute issue du gisement de Djebel Debbagh dans la willaya de Guelma (est de l'Algérie) et l'autre, commerciale et pure de chez Sigma Aldrich issue d'un gisement américain. Avant utilisation, l'halloysite algérienne est passée par une série de traitements mécaniques : broyage, tamisage et pulvérisation. Le but étant de casser les agrégats présents dans l'argile et réduire la taille des particules.

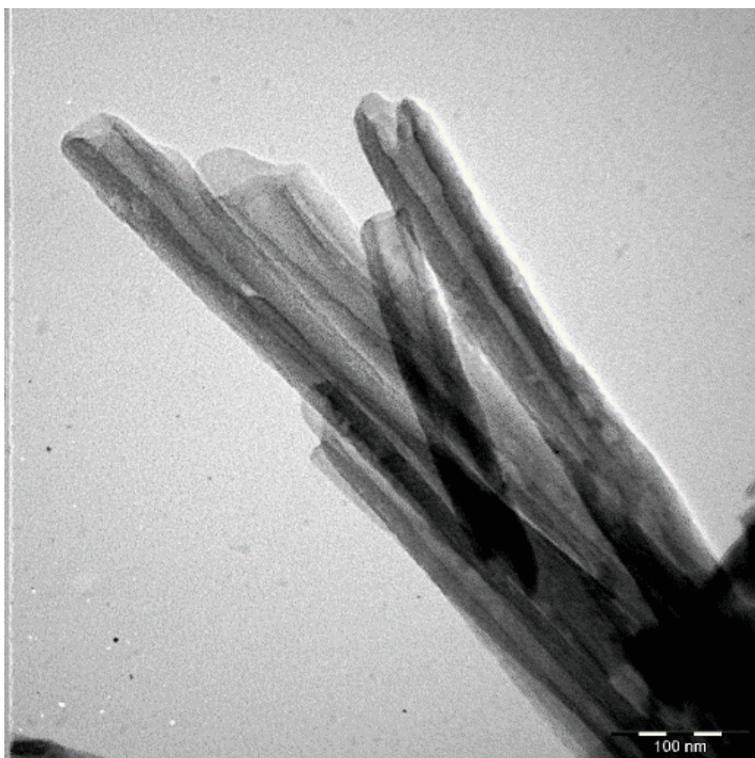
La principale différence entre les deux argiles est leur pureté, comme le prouvent les résultats de fluorescence des rayons X (FRX) (Tableau II. 2). On voit clairement que le rapport Si/Al de l'halloysite commerciale (1,03) est plus proche de 1. Elle est donc plus pure que l'halloysite algérienne qui possède un rapport Si/Al de 1,07. On note également la présence

d'oxyde de manganèse dans l'halloysite algérienne, ce qui lui confère sa couleur caractéristique grisâtre.

**Tableau II. 2 :** Composition chimique des deux halloysites.

Type halloysite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PF*
Hal	37.4	40.1	1.72	0.41	0.3	1.88	0.14	0.04	17.10
Hal-R	39.3	40.8	0.23	0.2	0.17	0	0.02	1.18	17.82

\* perte au feu



**Figure II. 1 :** Cliché MET de nanotubes d'halloysite algérienne.

Quant aux principales propriétés des deux halloysites, telles que fournies par la fiche technique dans le cas de Hal-R et la littérature pour Hal [5], elles sont résumées dans le Tableau II. 3.

**Tableau II. 3 :** Principales caractéristiques des halloysites utilisées.

Type halloysite	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre (nm)	Longueur (µm)
Hal	54	-	10-100	0,1-1
Hal-R	64	2,53	30-70	1,3

### II.2.2.2. Retardateur de flamme

Le retardateur de flamme utilisé est le polyphosphate d'ammonium Exolit AP 423 de Clariant. Non hygroscopique, il convient particulièrement dans le cas du PA11. Il commence à se décomposer à 275 °C et ses particules sont d'un diamètre moyen de 8 µm.

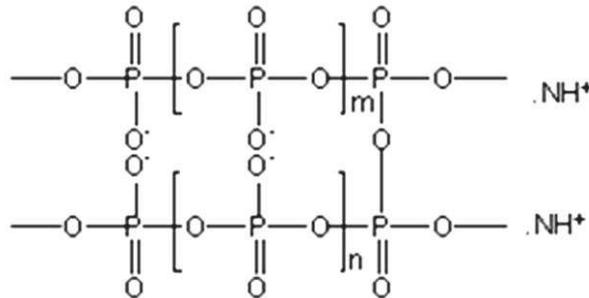


Figure II. 2 : Structure chimique de l'APP.

### II.2.3. Agents de modification

#### II.2.3.1. Organosilanes

Deux organosilanes fournis par Sigma Aldrich ont été utilisés. Le premier est un silane porteur d'une longue chaîne grasse en l'occurrence l'octadécyltriméthoxysilane (ODTMS), il a été choisi afin d'assurer une plus grande gêne stérique entre les particules d'halloysite. Le deuxième composé est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), qui a été choisi pour améliorer la compatibilité de l'halloysite avec le PA11. La structure chimique des silanes utilisés est illustrée sur la Figure II. 3.

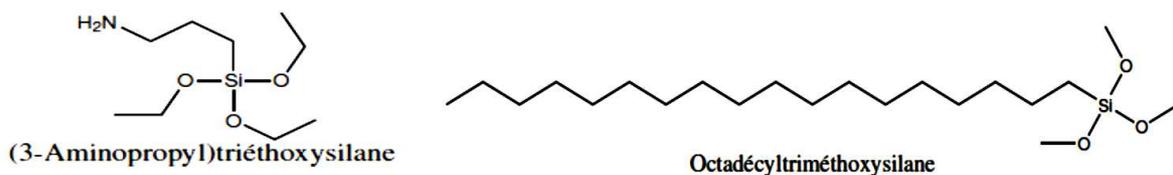
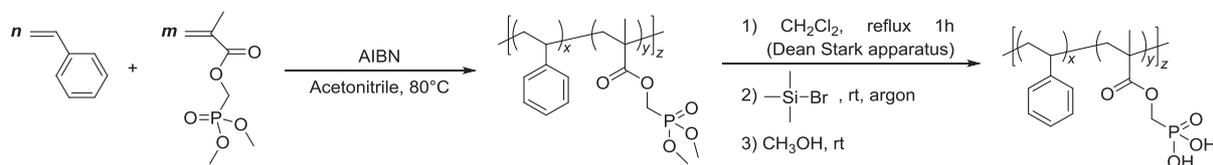


Figure II. 3 : Structure chimique des organosilanes utilisés.

#### II.2.3.2. P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)

L'acide phosphonique styrène/(methacryloyloxy)méthyl a été synthétisé dans notre laboratoire en deux étapes. La première étape a consisté en une copolymérisation radicalaire du styrène et du MAPC<sub>1</sub> sous argon en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et d'acétonitrile. Le mélange a alors été agité à chaud à 80 °C pendant 15h. Après la réaction, le polymère a été purifié par précipitation dans du méthanol.

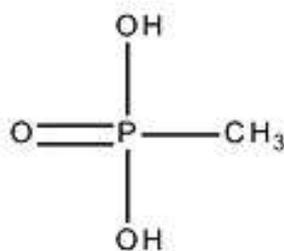
La deuxième étape a consisté en l'hydrolyse des groupements phosphonates du copolymère obtenu, le P(S-co-MAPC<sub>1</sub>) (90/10 mol%), sous reflux de dichlorométhane. Le mélange a été refroidi à température ambiante avec ajout de bromotriméthylsilane. Après 15 h le solvant a été partiellement éliminé sous vide, avant la précipitation du copolymère P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) dans du méthanol.



**Figure II. 4** : Schéma réactionnel de la synthèse du P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>).

### II.2.3.3. Acide méthylphosphonique

L'acide méthylphosphonique (AMP) utilisé a été fourni par la société abcr.



**Figure II. 5** : Structure chimique de l'acide méthylphosphonique.

## II.3. Modification de l'halloysite

Dans cette section nous détaillerons les différents protocoles expérimentaux utilisés afin de modifier l'halloysite algérienne par greffage de composés en surface.

### II.3.1. Greffage d'organosilanes

Comme mentionné dans le premier chapitre, plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle plus ou moins important dans la modification de la surface des argiles par des agents de type organosilane. Nous avons donc choisi nos paramètres en nous basant sur la littérature disponible. L'halloysite et 1% en masse d'organosilane ont été mélangés sous agitation dans du toluène à reflux pendant 18 h et à 100 °C. A la fin de la réaction, l'halloysite a été lavée par centrifugation deux fois au toluène et deux fois à l'acétone pour enlever l'excès de réactif qui n'aurait pas réagi. L'halloysite a été ensuite séchée sous hotte, puis broyée au mortier et

pulvérisée. Les halloysites modifiées par APTES et ODTMS sont notées Hal-A et Hal-O, respectivement.

### **II.3.2. Greffage de chaînes polymère sur la surface interne**

Pour ce greffage le protocole a été quasiment le même que dans le cas des organosilanes. L'halloysite et 10% en masse de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) ont été mélangés à reflux de toluène pendant 18 h. A la fin de la réaction, l'halloysite a été lavée deux fois au tetrahydrofuran (THF) et deux fois à l'acétone pour enlever l'excès de réactif qui n'aurait pas réagi. L'halloysite a été ensuite séchée sous hotte, puis broyée au mortier et pulvérisée. L'halloysite obtenue est notée Hal-M.

### **II.3.3. Greffage de chaînes polymère sur la surface externe**

Ce greffage fut effectué via un mécanisme en deux étapes. Premièrement, nous avons modifié l'halloysite avec 10% en masse d'APTES. Pour cela, l'halloysite et l'APTES ont été mélangés sous agitation et ce à reflux de toluène à 100 °C pendant 18 h. Ensuite, l'halloysite a été lavée par centrifugation deux fois avec du toluène et deux fois à l'acétone. La deuxième étape du greffage consistait à faire réagir cette halloysite modifiée avec 10% en masse de SEBS-g-MA dans du toluène à reflux pendant 18 h. En fin de réaction, l'halloysite greffée SEBS fut centrifugée deux fois au toluène et deux fois à l'acétone puis séchée sous hotte et à la fin broyée au mortier et pulvérisée. L'halloysite obtenue est notée Hal-S.

### **II.3.4. Greffage de molécules phosphorées**

Le greffage de l'AMP a été effectué suivant le protocole suivant. L'halloysite et 10% en masse d'agent de greffage ont été mélangés à reflux d'éthanol pendant 18 h. A la fin de la réaction, l'halloysite a été lavée deux fois à l'éthanol et deux fois à l'acétone pour enlever l'excès de réactif qui n'aurait pas réagi. L'halloysite a été ensuite séchée sous hotte, puis broyée au mortier et pulvérisée. L'halloysite obtenue est référencée comme Hal-P.

## **II.4. Elaboration des formulations**

Nous avons eu recours à deux méthodes pour l'élaboration de nos échantillons. Premièrement, l'extrusion-injection pour mettre en œuvre et en forme les formulations PA11/halloysite et PA11/SEBS-g-MA/halloysite, et deuxièmement le microcompounder avec la mini-presse à injecter dans le cas des mélanges PS/PA11/halloysite.

### II.4.1. Extrusion-injection

Nous avons opté pour ce mode d'élaboration dans le cas des nanocomposites PA11/halloysite et des mélanges PA11/SEBS-g-MA/halloysite car il permet de préparer de grandes quantités d'éprouvettes, ce qui autorise de nombreuses caractérisations. Nous avons commencé par étuver les différentes charges et les granulés de polymères dans le but d'éliminer l'humidité qu'ils contiennent. Ainsi, les charges ont été mises à l'étuve à 100 °C pendant 24 h et les granulés de polymères à l'étuve sous vide à 80 °C la veille de l'extrusion. L'extrusion a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis (Clextral BC21) avec une longueur de vis de 1200 mm et un rapport longueur de vis sur diamètre L/D de 48, le tout sous vide afin de limiter la dégradation du PA11 durant l'extrusion. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 250 rpm et le profil de température le long des vis était : 140-250-245-235-230 °C. Après être sortis du granulateur, les extrudats ont été placés dans des sécheurs à 60 °C pendant 6 h avant mise à l'étuve sous vide toujours à 80 °C toute la nuit en vue de leur injection.

Des éprouvettes haltères ISO 527-2 1A et ISO 527-2 1BA, des pastilles de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur ainsi que des plaques de 100x100x4 mm<sup>3</sup> qui serviront aux différents tests de caractérisation ont été injectées. Pour cela nous avons utilisé une presse à injecter (Krauss Maffei KM50-180X), avec un moule à 40 °C et des températures de cylindre de : 220 °C (buse) et 225 °C (alimentation). La pression d'injection étant de l'ordre de 135 bars. Les éprouvettes obtenues ont été conditionnées dans une enceinte réglée à 23 °C et une humidité relative de 2% en vue de leurs caractérisations futures.

Les formulations préparées par extrusion sont résumées dans les Tableaux II. 4, II. 5, II. 6 et II. 7.

**Tableau II. 4** : Codes des formulations PA11/halloysite non modifiée.

<b>Formulation</b>	<b>PA11 (% massique)</b>	<b>Hal (% massique)</b>	<b>Hal-R (%massique)</b>
<b>PA11/H1</b>	99	1	0
<b>PA11/H3</b>	97	3	0
<b>PA11/H5</b>	95	5	0
<b>PA11/HR1</b>	99	0	1
<b>PA11/HR3</b>	97	0	3
<b>PA11/HR5</b>	95	0	5

**Tableau II. 5** : Codes des formulations PA11/halloysites modifiées aux silanes.

Formulation	PA11 (% massique)	Hal-A (% massique)	Hal-O (%massique)
PA11/HA1	99	1	0
PA11/HA3	97	3	0
PA11/HA5	95	5	0
PA11/HO1	99	0	1
PA11/HO3	97	0	3
PA11/HO5	95	0	5

**Tableau II. 6** : Codes des formulations PA11/SEBS-g-MA/halloysite.

Formulation	PA11/SEBS-g-MA	Hal (% massique)	Hal-S (% massique)
85/15	85/15	0	0
85/15 H5	85/15	5	0
85/15 HS5	85/15	0	5

**Tableau II. 7** : Codes des formulations étudiées au feu.

Formulation	PA11 (% massique)	Hal (% massique)	APP (% massique)	Hal-P (% massique)
PA11/H20	80	20	0	0
PA11/AP20	80	0	20	0
PA11/AP/H	80	5	15	0
PA11/HP20	80	0	0	20
PA11/AP/HP	80	0	15	5

#### **II.4.2. Microcompoundeur-mini presse à injecter**

Cette méthode a été choisie pour élaborer les mélanges PS/PA11 car les quantités d'Hal-M étaient limitées. Dans un souci de sécurité et de précision (due à la forte pulvérulence des nanoparticules d'halloysite), la préparation des mélanges ternaires PS/PA11/halloysite au microcompoundeur se fait en deux étapes. Tout d'abord les nanoparticules doivent être dispersées dans un solvant d'un des deux polymères du mélange. Le plus pratique et le moins toxique à utiliser est le THF, bon solvant du PS. Ainsi, les nanoparticules d'halloysite en suspension dans le THF sont mélangées en solution avec 1 g de granulés de PS préalablement solubilisés dans du THF. La solution de THF contenant le polymère et les nanoparticules est

ensuite transvasée dans un moule en polyéthylène et laissée sous hotte (minimum 12 h) afin d'éliminer le solvant. On obtient alors un film de PS contenant l'halloysite, qu'on met avec les granulés de polymères à l'étuve sous vide à 80 °C 18 h avant la mise en œuvre. La mise en œuvre a été effectuée avec un microcompounder (DSM Xplore) fonctionnant sous flux d'azote. Premièrement, ce sont les granulés de PS qui sont introduits, puis le film de PS comportant les nanoparticules est découpé et introduit dans la trémie. Enfin, les granulés de PA11 sont ajoutés. Une fois ces trois composants introduits dans l'ordre établi (environ 1 min), le mélangeage s'effectue pendant 4 minutes à une température de 240 °C avec une vitesse de vis de 120 tr/min. Les joncs récupérés sont granulés et étuvés sous vide à 80 °C pendant 18 h en vue de leur injection.

La mini presse à injecter (Zamak Mercator) est utilisée pour préparer des pastilles de 25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur pour les études rhéologiques. Les températures du fourreau et du moule sont réglées à 240 et 80 °C, respectivement. Les pressions de maintien et d'injection sont de 2 bars avec un temps de maintien de 10 s. Les pastilles obtenues sont conditionnées dans une enceinte réglée à 23 °C et une humidité relative de 2% en vue de leurs caractérisations futures.

Les formulations préparées au microcompounder sont résumées dans le Tableau II. 8 :

**Tableau II. 8 :** Codes des formulations PS/PA11/halloysite.

<b>Formulation</b>	<b>PS/PA11</b>	<b>Hal (% massique)</b>	<b>Hal-M (% massique)</b>
<b>80/20</b>	80/20	0	0
<b>80/20 H3</b>	80/20	3	0
<b>80/20 HM3</b>	80/20	0	3
<b>80/20 H10</b>	80/20	10	0
<b>80/20 HM10</b>	80/20	0	10
<b>60/40</b>	60/40	0	0
<b>60/40 H3</b>	60/40	3	0
<b>60/40 HM3</b>	60/40	0	3
<b>60/40 H10</b>	60/40	10	0
<b>60/40 HM10</b>	60/40	0	10

## II.5. Vieillissement

Dans cette partie nous détaillerons la préparation des éprouvettes et les protocoles d'essais pour l'étude du vieillissement hygrothermique en immersion.

### II.5.1. Préparation des éprouvettes

Les essais de vieillissement sont menés sur des éprouvettes ISO 527-2 1BA à base de PA11 vierge et de nanocomposites PA11 chargé à 3% d'halloysite et réalisées selon les paramètres indiqués dans la partie II.4.1. Les éprouvettes sont d'abord usinées afin de pouvoir les fixer sur une tige en acier inoxydable. Puis elles sont étuvées sous vide 24 h et pesées avant le début des essais de vieillissement.

### II.5.2. Essais de vieillissement

Pour les essais en immersion, les éprouvettes sont vieilles en autoclave (équipement de marque Sanoclay à voir en Figure II. 6), qui permet de fermer hermétiquement l'enceinte thermique afin d'augmenter la température du liquide au-delà de sa température d'ébullition sous pression atmosphérique. Ainsi, les tests sont effectués en immersion aux températures de 80, 100 et 120 °C. Les paramètres de température et de pression sont suivis et enregistrés. La régulation de température est de  $\pm 1$  °C. Les éprouvettes sont fixées à des supports par une tige en acier inoxydable. Pour conserver un volume de liquide suffisant par rapport au volume occupé par les éprouvettes, une limite de 42 éprouvettes par autoclave a été fixée. De plus, un autoclave ne contient qu'un seul type de formulation.



**Figure II. 6** : Autoclave (à gauche) et cage support (à droite) utilisés pour le vieillissement.

Des prélèvements sont réalisés chaque semaine et après chaque prélèvement, les éprouvettes sont séchées minutieusement en surface puis pesées systématiquement à l'aide d'une balance de précision afin de déterminer leur absorption massique. Elles sont alors conservées dans des films en plastiques hermétiques et opaques en attendant leur caractérisation.

## **II.6. Techniques de caractérisation**

Cette dernière partie décrit les techniques de caractérisations utilisées tout au long de l'étude. Certains paramètres et protocoles seront exposés plus en détails dans les chapitres suivants.

### **II.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Dans le cadre de nos travaux, toutes les mesures sont réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 66) sur des pastilles de KBr préparées à partir de nos échantillons. Pour cela, une quantité de 2 mg d'échantillon est broyée dans un mortier avec 180 mg de KBr. Pour chaque spectre obtenu, 64 balayages sont effectués avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.6.2. Analyse thermogravimétrique**

Nous avons recours à l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour divers objectifs, d'abord pour comparer la stabilité thermique de l'halloysite algérienne avec celle de l'halloysite commerciale, ensuite, pour quantifier les différents traitements de surface de l'halloysite par le suivi de la perte de masse lors d'un traitement thermique. Enfin, elle est utilisée pour étudier la stabilité thermique des différentes formulations nanocomposites élaborées. Les essais sont réalisés sur un appareil Setsys evolution de Setaram. Tous les essais sont menés sur des échantillons d'environ 15 mg sous azote (débit de 20 ml/min) en suivant les procédures suivantes :

- Pour les argiles : montée à 10 °C/min jusqu'à 110 °C puis palier de température de 600 s à 110 °C et enfin montée à 10 °C/min jusqu'à 900 °C.
- Pour les polymères : montée à 10 °C/min jusqu'à 600 °C.

### **II.6.3. Pyrolyse-GC/MS**

La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détecteur à spectrométrie de masse (Py-GC/MS) est une méthode d'analyse chimique dans laquelle l'échantillon est pyrolysé dans une première étape, puis les molécules formées lors de la pyrolyse sont séparées

par chromatographie en phase gazeuse. Enfin dans une dernière étape ces molécules sont analysées par spectrométrie de masse. Un pyrolyseur (Pyroprobe 5000 CDS analytical) est utilisé sous atmosphère d'hélium. Une très petite quantité de l'échantillon à analyser (environ 1 mg) est placée dans un tube de quartz entre deux morceaux de laine de quartz. Ce tube est ensuite placé au cœur d'un ressort formé d'un fil de platine porté sur une canne qui est introduite dans une chambre de pyrolyse. Le tube de quartz qui contient le fil de platine, est chauffé à 900 °C. La température de pyrolyse est atteinte de façon quasi instantanée et est maintenue pendant 15 s. Durant cette pyrolyse, l'échantillon se décompose et les molécules formées sont transférées au chromatogramme en phase gazeuse (GC) par le biais d'une ligne de transfert chauffée à 270 °C. L'étape de GC, menée sur un chromatographe 450-GC (Varian), permet ensuite de séparer ces molécules. Cette étape se fait avec une température initiale de 70 °C et une montée en température de 10 °C/min pour atteindre une température finale de 250 °C. L'injection dans le GC des molécules obtenues par pyrolyse de l'échantillon se fait avec un split de 50. La dernière étape de spectrométrie de masse (MS) est conduite sur un spectromètre de masse 240-MS (Varian).

#### **II.6.4. Microscopie électronique à balayage**

La morphologie des différents systèmes est étudiée principalement par Microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations ont été réalisées sur un appareil MEB environnemental (FEI Quanta 200 FEG). Selon l'objectif, deux modes de préparation d'échantillon sont possibles :

- Fracture sous azote des éprouvettes type haltère dans le cas des nanocomposites PA11/halloysite et PA11/SEBS-g-MA/halloysite
- Fracture sous azote des joncs obtenus après microcompounder dans le cas des systèmes PS/PA11/halloysite

Les échantillons sont systématiquement métallisés par dépôt de carbone sous vide, et ce afin de limiter leur dégradation sous les faisceaux d'électrons du MEB. Deux types de clichés peuvent être utilisés : les clichés en topographie (où le contraste dépend du relief de l'échantillon) et les clichés en contraste de phase (où le contraste dépend de la composition chimique de l'échantillon). La comparaison de ces deux catégories d'images est souvent très utile.

Le MEB permet aussi d'effectuer des analyses d'énergie dispersive des rayons X (EDX). Pour cela une sonde de 80 mm<sup>2</sup> (Oxford Instruments) est utilisée.

### **II.6.5. Microscopie électronique à transmission**

Les échantillons PA11/SEBS-g-MA/halloysite ont été observés sur un MET Jeol modèle 1200EX2 à une tension d'accélération de 100Kv. Les échantillons ont été inclus dans une résine LR White et des coupes de 70 nm d'épaisseur ont été alors réalisées à l'aide d'un ultramicrotome Leica EM UC7 équipé d'un couteau diamant Ultra 45 de Diatome et déposées sur grilles en cuivre 300mesh avec film carbone.

### **II.6.6. Microscopie à force atomique**

Les échantillons PA11/SEBS-g-MA/halloysite ont également été observés dans le mode tapping à 285 kHz et 32 N/m à l'aide d'un AFM MFP-3D Infinity. Les échantillons ayant été préparés de la même manière que pour le MET.

### **II.6.7. Analyse calorimétrique différentielle**

Les essais de DSC ont été réalisés à l'aide d'un appareil Pyris Diamond de Perkin-Elmer. La technique de DSC nous permet la détermination des températures et enthalpies de fusion et cristallisation ainsi que du taux de cristallinité à partir de l'équation ci-dessous:

$$X_c = \Delta H_f / (\Delta H_f^0 \times f_m) \quad \text{Equation II. 1}$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du polymère,  $f_m$  est la fraction massique du PA11 et  $\Delta H_f^0$  est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (206 J/g dans le cas du PA11 [9]).

Le programme de température utilisé est le suivant : une première montée en température de 30 °C à 220 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min pour effacer l'histoire thermique du matériau, puis une descente jusqu'à 30 °C suivi d'une deuxième montée jusqu'à 220 °C à la même vitesse. Les essais ont été réalisés sous un flux constant de 20 ml/min d'azote sur des échantillons d'environ 10 mg.

### **II.6.8. Essais mécaniques de traction**

Les essais mécaniques sont menés à l'aide d'une machine de traction (Zwick Z010, Zwick Roell) doté d'un capteur de force de 10 kN. Des éprouvettes ISO 527-2 1A sont testées avec deux types de vitesses de sollicitation, suivant les propriétés mécaniques recherchées : 1 mm/min à l'aide d'un extensomètre de type « clip-on » pour la détermination du module d'Young et 20 mm/min pour la détermination de la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture. Dans le cadre du vieillissement une autre machine est utilisée (MTS CRITERION modèle 45), car plus adaptée aux éprouvettes ISO 527-2 1BA. Cette machine est

munie d'un extensomètre laser LX500. Conformément à la norme ISO 527, chaque essai est répété sur au moins 5 éprouvettes préalablement conditionnées à 23 °C et 50% d'humidité relative.

### **II.6.9. Choc Charpy**

Chaque éprouvette de 80x10x4 mm<sup>3</sup> est découpée depuis une éprouvette ISO 527-2 1A et entaillée de 2 mm. Les essais de choc Charpy sont réalisés à l'aide d'un pendule Zwick 5102 de Zwick Roell. Avant essai les éprouvettes sont conditionnées à 23 °C et 0% HR et une moyenne de 10 éprouvettes sont testées pour chaque formulation, conformément à la norme ISO 179.

### **II.6.10. Analyse mécanique dynamique**

L'appareillage utilisé dans le cadre de cette étude est un analyseur dynamique mécanique de 50N (01dB-Metravib). Sur les formulations PA11/halloysite, l'analyse est réalisée en mode traction à une fréquence constante de 5 Hz et un déplacement fixé à 10 µm pour des températures allant de -30 à 120 °C à une vitesse de 2 °C/min. Les échantillons analysés sont des barreaux de 30x4 2 mm<sup>3</sup>, découpés depuis des haltères ISO 527-2 1BA. Quant aux formulations PA11/SEBS-g-MA/halloysite, elles sont testées en flexion encastree sur des barreaux de 55x10x4 mm<sup>3</sup>. Les essais sont réalisés toujours à une fréquence de 5 Hz mais avec un déplacement de 5 µm et sur une plage de température allant de -100 °C à 120 °C à 3 °C/min. Tous les essais sont effectués trois fois pour chaque formulation.

### **II.6.11. Mesures rhéologiques**

Les propriétés rhéologiques sont étudiées sous cisaillement oscillatoire dynamique à l'aide de plateaux parallèles plan-plan (diamètre 25 mm) sur un appareil ARES de TA Instruments. Lors de chaque mesure les échantillons sont soumis à une déformation de 5% avec une fréquence de balayage comprise entre 0,07 et 100 Hz, le tout à une température de 240 °C. Trois essais sous flux d'azote sont menés pour chaque formulation. Les pastilles sont préalablement conditionnées sous vide à 80 °C dans le but d'éviter toute dégradation durant les essais.

### **II.6.12. Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser**

Technique encore peu utilisée dans la littérature, la détermination des tailles de nodules d'un polymère dispersé dans une matrice polymère non miscible, par diffraction laser semble être une méthode assez fiable [10,11]. Dans le cas des mélanges PS/PA11, les nodules de PA11

sont récupérés par dissolution de la matrice PS dans du THF. Ensuite, la solution de THF contenant la suspension de nodules de PA11 est centrifugée afin d'éliminer le reste des chaînes PS non solubilisées, puis passée au granulomètre fonctionnant par diffraction laser (Coulter Beckmann, LS13320). Tous les essais sont réalisés à température ambiante en maintenant une même vitesse d'agitation. Chaque essai est réalisé deux fois puis moyenné.

### II.6.13. Mesures d'angles de contact

Les mesures d'angles de contact sont faites par dépôt d'une goutte de liquide sur la surface de l'échantillon. L'angle de contact  $\theta$  est mesuré à l'aide d'un goniomètre (Krüss Drop Shape Analyzer DSA30) sur des disques d'hallowite préparés par compression à froid (0 °C et 30 bars). Les mesures d'angle de contact ont été effectuées en utilisant deux liquides, l'un polaire (eau) et l'autre apolaire (diiodomethane), ayant des contributions dispersives ( $\gamma_L^D$ ) et polaires ( $\gamma_L^P$ ). Les contributions dispersive ( $\gamma_S^D$ ) et polaire ( $\gamma_S^P$ ) de l'échantillon sont calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt [12].

$$\gamma_L \times (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Equation II. 2}$$

Sachant que  $\gamma_L^d$  et  $\gamma_L^p$  sont connus pour les liquides utilisés.

### II.6.14. Micro calorimètre (PCFC)

L'analyse s'est faite à l'aide d'un appareil de Fire Testing Technology (FTT) sur une quantité de matériau comprise entre 2 et 4 mg. L'échantillon est soumis sous azote à une rampe de température de 1 °C/s jusqu'à 750 °C dans une chambre de pyrolyse. Les produits issus de la dégradation sont amenés jusqu'à une chambre de combustion et combinés avec un excès d'oxygène pour être complètement oxydés à 900 °C.

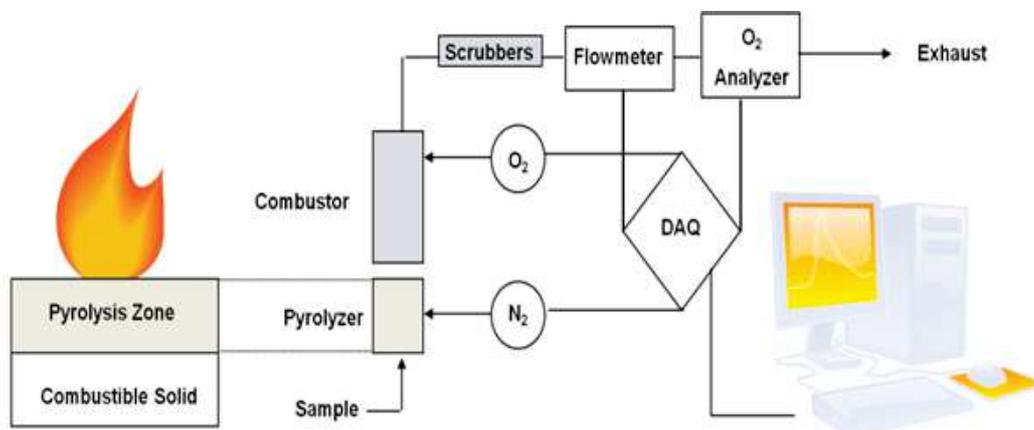
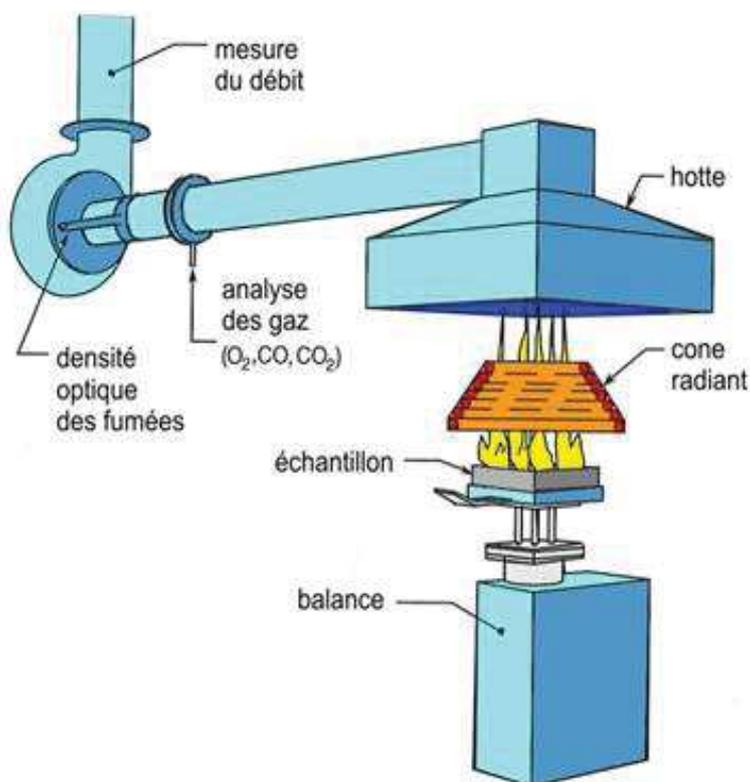


Figure II. 7 : Schéma de fonctionnement d'un micro calorimètre.

Les valeurs de quantité de chaleur dégagée (HRR et THR) sont calculées à partir de la mesure de la consommation d'oxygène durant cette oxydation.

### II.6.15. Cône calorimètre

Les essais sont menés avec un appareil FTT sur des plaques obtenues par injection de dimensions 100x100x4 mm<sup>3</sup> conformes à la norme ISO 5660. Au cours de l'essai, un flux de chaleur est appliqué sur l'échantillon. L'éprouvette à tester est placée horizontalement en utilisant un porte échantillon. Un dispositif d'étincelle électrique est utilisé pour enflammer les gaz libérés par la décomposition de l'échantillon irradié. Les gaz et fumées libérés lors de la combustion sont collectés et analysés pour suivre à la fois la consommation en oxygène, la formation de CO<sub>2</sub> et de CO et l'opacité des fumées. Le cône calorimètre permet de mesurer au cours de l'essai le HRR, le THR, le temps d'ignition, la perte de masse ainsi que la vitesse de dégagement de chaleur, de fumée, de production de gaz toxiques. Une moyenne de trois essais est menée pour chaque formulation.



**Figure II. 8** : Schéma représentant les composants d'un cône calorimètre.

### Références bibliographiques

1. Renac C, Assassi F. *Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene–Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study*. *Sediment Geology* 2009; 217:140–153.
2. Mellouk S, Cherifi S, Sassi M, Marouf-Khelifa K, Bengueddach A, Schott J, Khelifa A. *Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*. *Applied Clay Science* 2009; 44:230–236.
3. Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Comparot J, Khelifa A. *Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2013; 421:26–33.
4. Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012; 158:47–54.
5. Kennouche S, Le Moigne N, Kaci M, Quantin J-C, Caro-Bretelle A-S, Delaite C, Kaci M, Lopez-Cuesta J-M. *Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites*. *European Polymer Journal* 2016; 75:142–162.
6. Yah W.O, Takahara A, Lvov Y.M. *Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle*. *Journal of the American Chemical Society* 2012; 134:1853–1859.
7. Hao A, Wong I, Wu H, Lisco B, Ong B, Sallean A, Butler S, Londa M, Koo J.H. *Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites*. *Journal of Materials Science* 2015; 50:150–167.
8. Pal P, Kundu M.K, Malas A, Das C.K. *Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system*. *Journal of Applied Polymer Science* 2014;131.
9. Mago G, Kalyon D.M, Fisher F.T. *Nanocomposites of polyamide-11 and carbon nanostructures: development of microstructure and ultimate properties following solution processing*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2011; 49:1311–1321.
10. Lyu S, Jones T.D, Bates F.S, Macosko C.W. *Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence*. *Macromolecules* 2002; 35:7845–7855.

11. Parpaite T, Otazaghine B, Taguet A, Sonnier R, Caro A-S, Lopez-Cuesta J-M. *Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface*. *Polymer* 2014; 55:2704–2715.
12. Owens D.K, Wendt R.C. *Estimation of the surface free energy of polymers*. *Journal of Applied Polymer Science* 1969; 13:1741–1747.

## Nanocomposites PA11/Halloysite

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des nanocomposites polyamide-11/halloysite élaborés par voie fondue. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour évaluer l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. Les propriétés thermiques des nanocomposites (stabilité thermique, taux de cristallinité, etc.) sont déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Les propriétés mécaniques (Module de Young, allongement à la rupture et résistance au choc) sont déterminées par essais de traction mécanique et de choc Charpy entaillé. Les propriétés rhéologiques (viscosité et modules complexes) sont suivies par rhéologie en mode dynamique. Enfin, les propriétés viscoélastiques (modules de perte et de conservation) sont déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA).

### **III.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par organosilanes**

Avant d'entamer la caractérisation des nanocomposites PA11/HNTs, il convient de bien caractériser les halloysites utilisées. Dans cette première partie du chapitre, les résultats de la caractérisation du greffage de l'halloysite algérienne par deux organosilanes différents, l'APTES et l'ODTMS, seront discutés.

#### **III.1.1. Caractérisation par IRTF**

L'halloysite possède plusieurs bandes d'absorption caractéristiques [1] telles que les bandes à 3620 et 3695  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à l'élongation des groupements hydroxyles des surfaces interne et externe, respectivement. On observe aussi la bande de déformation de la liaison H-O-H qui est localisée à 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres vibrations caractéristiques de l'halloysite sont situées à 470, 540 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent respectivement à la déformation des groupements Si-O-Si, Al-O-Si et Si-O-Si. La Figure III. 1 montre les spectres IRTF obtenus pour Hal, Hal-A et Hal-O. Si la zone correspondant aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  est difficilement exploitable. L'apparition de nouvelles bandes à 2850, 2920 et 2960  $\text{cm}^{-1}$  est escomptée dans le cas des deux halloysites greffées par organosilanes. Celles-ci sont caractéristiques des liaisons C-H des chaînes alkyles (asymétrique et symétrique des groupes  $-\text{CH}_2$ , élongation asymétrique des groupes  $-\text{CH}_3$ ). D'autres à 1600 et 3050  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables à la présence de la fonction amine ( $\text{NH}_2$ ) dans le cas d'Hal-A. Cependant, aucune bande caractéristique apportée par les organosilanes, n'est identifiable sur

les spectres. Cela peut être expliqué, soit par le faible taux de greffage (1% en masse) soit par un échec du greffage. On remarque aussi des pics d'absorption plus intenses dans le cas de Hal, ce qui est attribué à la présence d'eau dans l'argile brute [2].

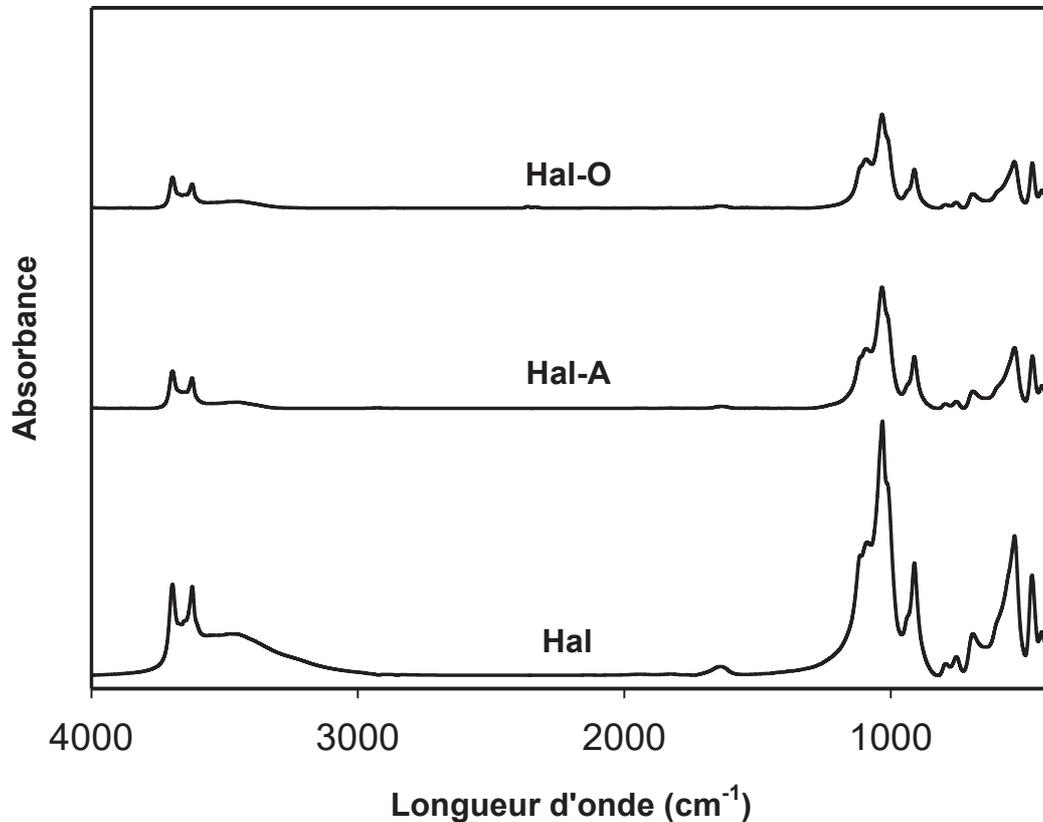


Figure III. 1 : Spectres IRTF de Hal, Hal-A et Hal-O.

### III.1.2. Caractérisation par ATG

Les courbes ATG de l'halloysite brute et des halloysites modifiées sont illustrées sur la Figure III. 2. Comme montré par la figure, l'halloysite présente une première perte de masse d'environ 4% due à la perte de son eau physisorbée. Une deuxième perte de masse, plus importante, débute à partir de 400 °C du fait de la deshydroxylation [3]. On remarque aussi que l'halloysite reste très stable thermiquement jusqu'à 400 °C, soit bien au-delà de la température de mise en œuvre de la plupart des polymères. Concernant les halloysites traitées avec les différents agents silane, nous constatons que les pertes de masse présentent quasiment les mêmes valeurs que celle de l'halloysite brute. On peut également noter qu'en présence de greffage, le résidu à 900 °C reste au même niveau que dans le cas de l'argile brute, alors qu'on aurait dû observer une baisse de ce taux de résidu du fait de la présence des organosilanes.

Toutefois, en présence de seulement 1% en masse d'agent de greffage, cette observation peut être délicate.

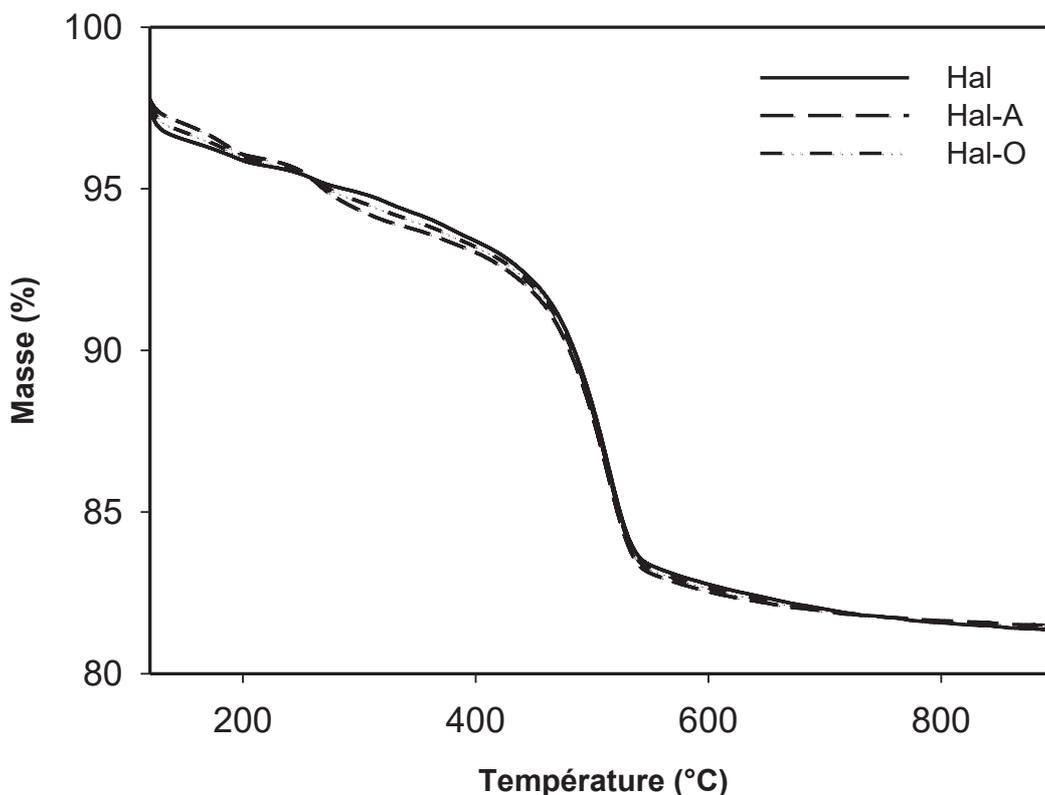


Figure III. 2 : Thermogrammes ATG de Hal, Hal-A et Hal-O.

### III.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS

Il semble donc plus adéquat de caractériser la modification de surface de l'halloysite par Py-GC/MS, cette dernière étant une technique très sensible. Les spectres de Py-GC/MS obtenus entre 0 et 12 min pour les trois halloysites Hal, Hal-A et Hal-O sont présentés sur la Figure III. 3. L'halloysite brute ne présente qu'un seul pic apparaissant à 2 min attribué à une pollution soufrée. Ce même pic de pollution apparaît aussi dans les spectres d'Hal-A et Hal-O signe que le processus de greffage n'a pas permis d'éliminer cette pollution due à la présence de soufre dans l'argile brute. Malheureusement aucune des deux halloysites greffées ne présente de nouveaux pics qui seraient caractéristiques de la dégradation de chaînes carbonées des organosilanes. En effet, la dégradation thermique durant l'étape de pyrolyse de chaînes alkyles conduit généralement à la présence d'une série de triplets sur tout le chromatogramme caractéristique des fragments saturés, mono-insaturés et di-insaturés obtenus par fragmentation de ladite chaîne.

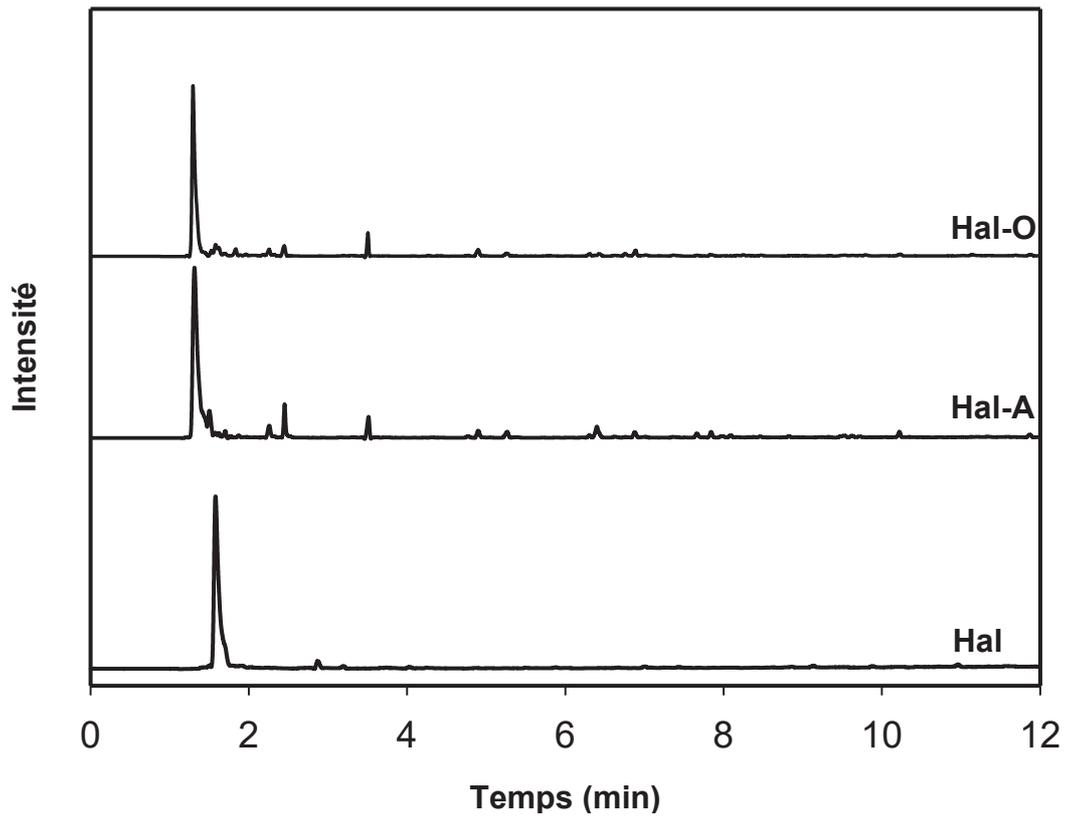


Figure III. 3 : Spectres Py-GC/MS de Hal, Hal-A et Hal-O.

Au vu des résultats de l'IRTF, l'ATG et la Py-GC/MS, nous pouvons douter du succès du greffage des deux organosilanes utilisés, à savoir l'APTES et l'ODTMS, même si le faible taux de greffage peut être la cause de cette absence de différenciation notable.

## **III.2. Caractérisation des nanocomposites polyamide-11/halloysite**

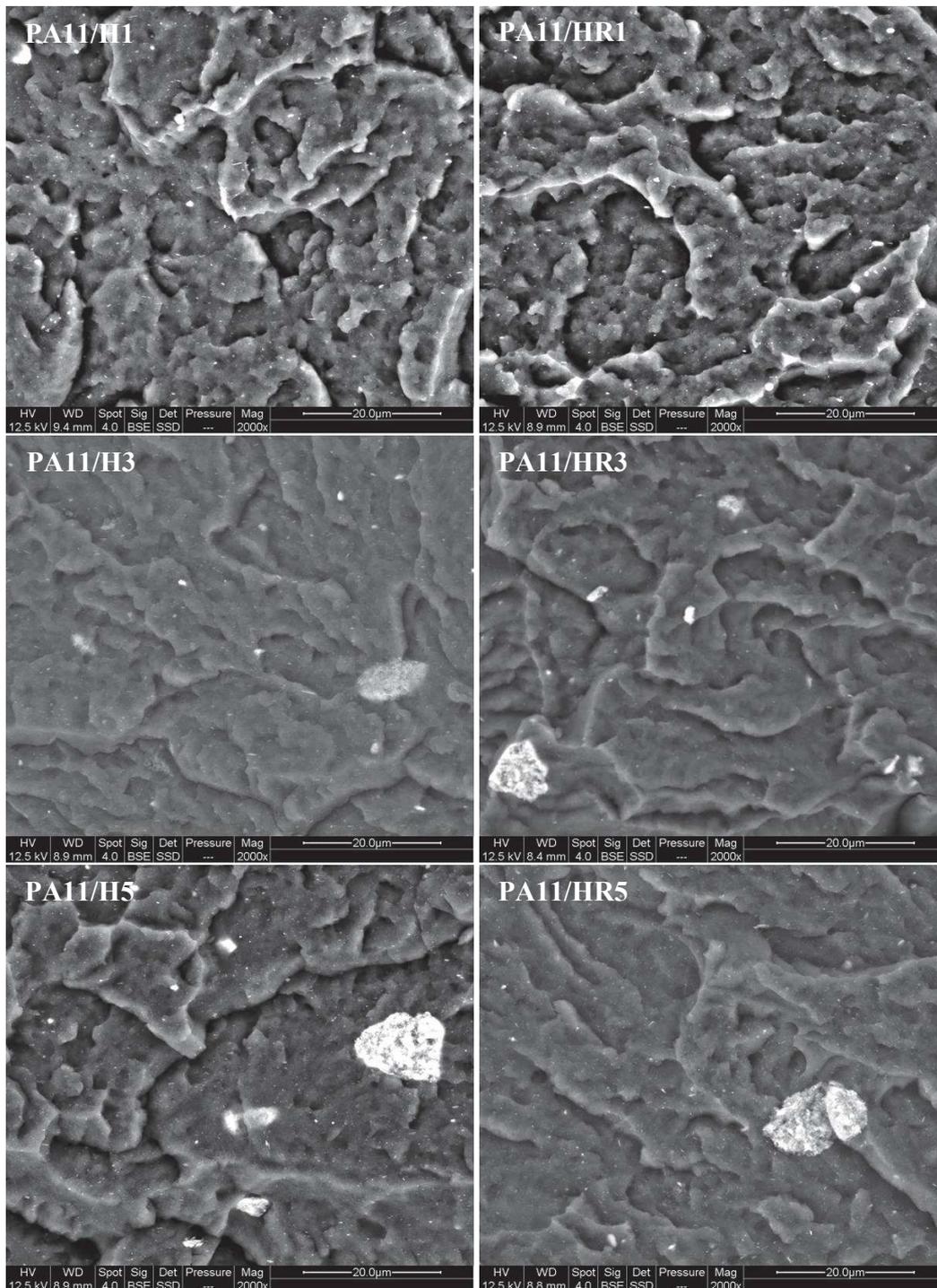
Le but principal de ce chapitre est d'évaluer le potentiel de l'halloysite algérienne comme renfort pour le PA11 en le comparant à celui d'une halloysite commerciale, et aussi d'étudier l'effet des modifications de surface de l'halloysite par greffage d'organosilane sur la morphologie et les propriétés de nanocomposites PA11/halloysite.

### **III.2.1. Morphologie**

La morphologie des nanocomposites obtenus a été principalement étudiée par microscopie électronique à balayage.

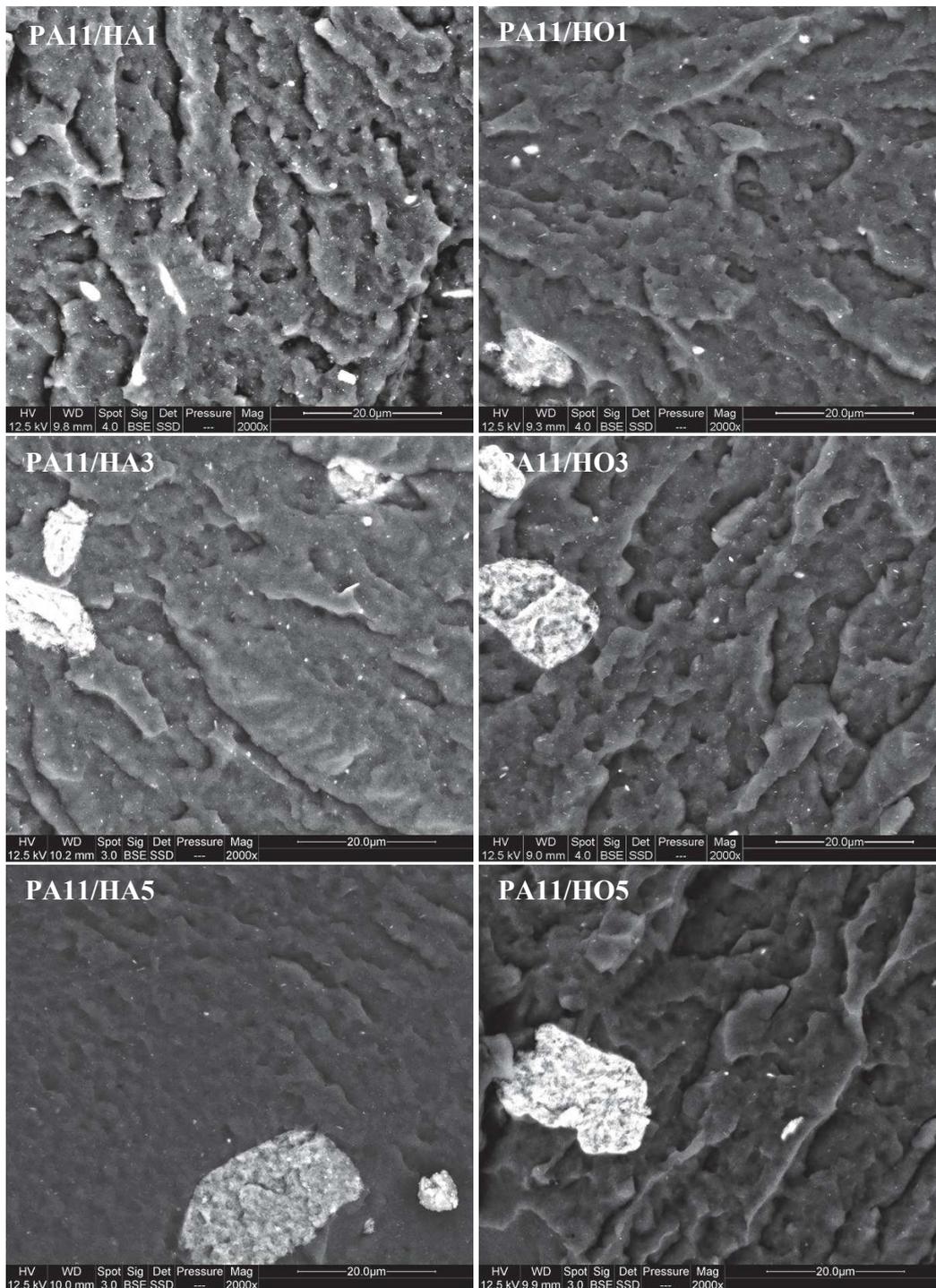
**III.2.1.1. MEB**

Les Figure III. 4 et III. 5 montrent les clichés obtenus en image de phase (BSE en anglais) pour les formulations nanocomposites PA11/halloysite non modifiées et modifiées, respectivement.



**Figure III. 4 :** Clichés MEB en image de phase des nanocomposites PA11 à base d'halloysite brute et commerciale.

Nous observons sur les différents clichés une bonne dispersion des nanotubes d'halloysite avec toutefois présence de particules microniques, dont la taille augmente avec le taux de charge incorporé, mais toujours de taille en-deçà de 15  $\mu\text{m}$ .



**Figure III. 5** : Clichés MEB en image de phase des nanocomposites PA11 à base d'halloysite modifiée APTES et ODTMS.

L'existence de ces particules microniques s'explique par la très forte cohésion des nanotubes entre eux qui n'a pas permis de les séparer lors des opérations de micronisation. Par ailleurs, on ne remarque pas de différences notables entre la dispersion de l'halloysite brute et celle de l'halloysite commerciale malgré sa plus grande pureté. En ce qui concerne les formulations à base de Hal-A et Hal-O, aucune différence significative n'est observée. Ainsi la dispersion des nanotubes d'halloysites présente le même profil que dans le cas de l'halloysite brute. Ceci laisse à penser que le greffage des deux organosilanes n'a pas réussi ou n'est pas en mesure d'améliorer l'affinité de l'halloysite avec le PA11.

### **III.2.2. Propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques des échantillons ont d'abord été étudiées par ATG pour comprendre l'effet de l'halloysite sur la stabilité thermique du PA11, puis par DSC pour voir son effet sur la cristallisation de la matrice.

#### **III.2.2.1. ATG**

Les courbes ATG et DTG (non montrées ici) obtenues pour les différents nanocomposites PA11/halloysite nous ont permis d'obtenir les caractéristiques suivantes : la température de début de décomposition qui est déterminée à 5% de perte de masse du processus de dégradation ( $T_{5\%}$ ), la température de moitié de décomposition qui est déterminée à 50% de perte de masse ( $T_{50\%}$ ), la température correspondant au taux de dégradation maximum ( $T_{tdm}$ ) et la fraction non volatile à 600 °C (résidu). Les données obtenues pour les nanocomposites à base de Hal et Hal-R sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III. 1** : Caractéristiques obtenues par ATG sur les nanocomposites à base de Hal et Hal-R.

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{tdm}$ (°C)	Résidu (%)
PA11	388,4±1,4	434,6±1,3	439,1±1,7	0,1±0,1
PA11/H1	397,1±1,3	444,6±1,3	449,2±1,6	0,8±0,1
PA11/H3	399,3±1,2	450,5±0,9	459,4±1,6	2,7±0,1
PA11/H5	397,6±1,2	448,5±1,4	456,8±1,5	4,3±0,1
PA11/HR1	393,4±1,1	441,2±1,5	445,4±1,6	0,9±0,1
PA11/HR3	398,5±1,4	449,5±1,9	455,9±1,4	2,7±0,1
PA11/HR5	397,8±1,3	447,1±1,4	452,1±1,3	4,3±0,1

Les résultats indiquent que l'incorporation de chacune des deux halloysites améliore la stabilité thermique du PA11. Ainsi, toutes les températures caractéristiques sont décalées vers des valeurs plus grandes en présence de charge. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas des nanocomposites chargés à 3%. Ainsi,  $T_{5\%}$  de PA11/H3 passe à 399,3 °C alors que ce paramètre n'est que de 388,4 °C dans le cas du PA11 vierge. De même, la température correspondant au taux de dégradation maximum du PA11 augmente de 20,3 °C en présence de 3% d'halloysite brute. Ceci est probablement dû à la meilleure dispersion des halloysites à 3% comparativement à 5%. Le taux de résidu à 600°C augmente avec la teneur en argile et est proche de la valeur théorique (85% en moyenne) ce qui démontre une bonne homogénéité lors de la préparation par extrusion-injection.

L'effet positif des argiles sur la stabilité thermique des nanocomposites s'explique généralement par leur effet barrière. Néanmoins du fait de sa forme tubulaire, il peut être supposé que l'effet barrière de l'halloysite est très limité. Nous pouvons en conclure que d'autres facteurs contribuent à l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PA11/HNTs. L'un d'eux est liée à sa structure tubulaire qui permet le piégeage des produits de dégradation ralentissant ainsi le transfert de matière durant la dégradation de la matrice [4]. De meilleurs résultats sont observés avec l'halloysite algérienne, ce qui peut s'expliquer par la présence d'oxyde de fer dans sa structure, sachant que l'oxyde de fer peut jouer de le rôle de retardateur de flamme dans les argiles en piégeant les radicaux durant le processus de dégradation [5].

**Tableau III. 2** : Caractéristiques obtenues par ATG sur les nanocomposites à base de Hal-A et Hal-O.

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{tdm}$ (°C)	Résidu (%)
PA11/HA1	396,7±1,1	443,6±1,1	448,9±1,4	0,8±0,1
PA11/HA3	399,5±1,3	451,5±0,8	458,3±1,7	2,8±0,1
PA11/HA5	397,4±0,9	448,4±1,1	457,2±1,3	4,2±0,1
PA11/HO1	392,6±1,3	442,3±1,4	446,5±1,4	0,8±0,1
PA11/HO3	397,4±1,1	448,9±1,8	454,8±1,5	2,7±0,2
PA11/HO5	397,2±0,7	447,4±1,5	452,2±1,6	4,4±0,1

En ce qui concerne les résultats pour les nanocomposites à base de Hal-A et Hal-O (Tableau III. 2), aucune différence notable n'est observée. Ce qui est probablement dû au fait qu'on

obtient le même niveau de dispersion dans le cas des halloysites après modification que celui de la charge brute.

### III.2.2.2. DSC

Le Tableau III. 3 rapporte les valeurs des températures de fusion ( $T_f$ ) et cristallisation ( $T_c$ ), de la gamme de cristallisation ( $D_c$ ) et du taux de cristallinité ( $X_c$ ) du PA11 et des nanocomposites PA11/HNTs. L'analyse des résultats indique que la présence d'halloysite (brute ou commerciale) n'impacte pas réellement la cristallisation du PA11. Un léger effet nucléant est observé (par exemple, augmentation de  $T_c$  de 4,3 °C avec ajout de 3% d'halloysite brute). Cette faible activité nucléante peut s'expliquer par la présence de particules d'halloysite sous forme micronique, puisque chaque particule agira comme un seul site nucléant lors du processus de cristallisation [6], ce qui induit un nombre moindre de sites nucléants. Ceci se traduit également par le taux de cristallinité des échantillons nanocomposites qui n'augmente que très légèrement. La présence des charges affecte aussi légèrement la cinétique de cristallisation du PA11. Ainsi, l'intervalle ( $D_c$ ) qui correspond à l'écart entre les températures de début et fin de cristallisation, est plus important en présence d'halloysite. Ceci indique une cristallisation plus lente dans le cas des nanocomposites.

**Tableau III. 3** : Caractéristiques obtenues par DSC sur les nanocomposites à base de Hal et Hal-R.

Échantillon	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)	$D_c$ (°C)	$X_c$ (%)
PA11	191,2±1,6	164,1±0,9	6,4±0,8	21,7±0,3
PA11/H1	191,1±1,4	166,3±0,8	7,6±0,9	21,7±0,2
PA11/H3	191,7±1,6	168,4±0,8	7,7±0,8	23,4±0,4
PA11/H5	190,8±1,5	167,6±0,9	8,2±0,9	22,3±0,5
PA11/HR1	190,4±1,5	164,9±0,8	7,1±0,7	21,9±0,4
PA11/HR3	191,0±1,7	166,9±0,9	6,8±0,8	22,4±0,5
PA11/HR5	191,6±1,7	166,4±0,7	7,5±0,9	22,4±0,3

Le processus de fusion, quant à lui, n'est pas impacté par la présence d'halloysite, comme l'indiquent les valeurs inchangées de température de fusion.

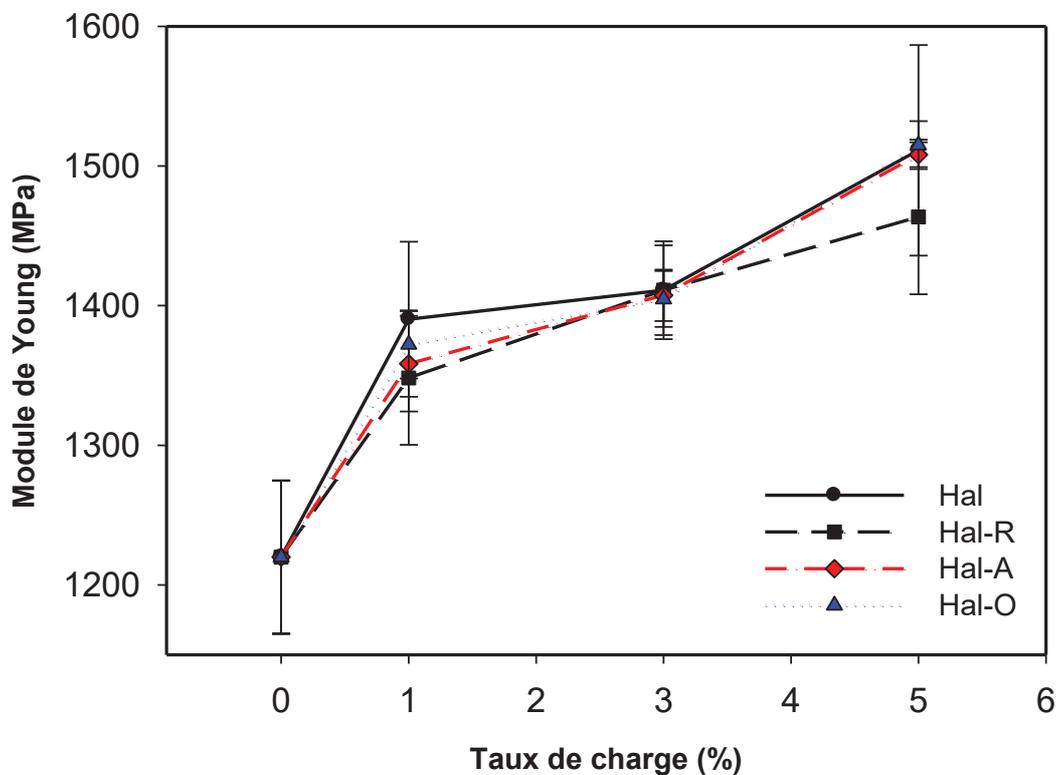
### III.2.3. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques a été conduite par essais de traction et de choc Charpy entaillé.

#### III.2.3.1. Essais de traction

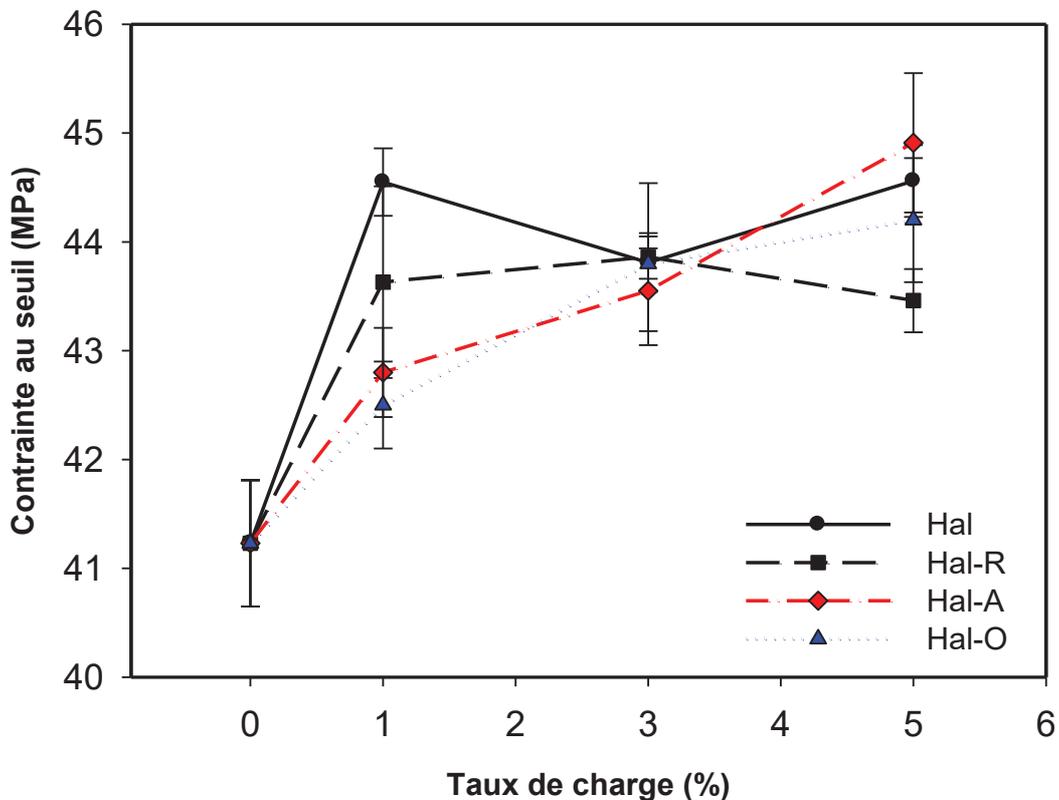
Les différentes propriétés mesurées par essai de traction : module de Young, contrainte au seuil et allongement à la rupture, sont présentées, en fonction du taux des différentes charges incorporées, sur les Figure III. 6, III. 7 et III. 8, respectivement.

La Figure III. 6 nous montre que toutes les formulations nanocomposites possèdent de plus grandes valeurs de module de Young que le PA11 vierge, et que cette augmentation croît avec le taux de charge incorporé. Par exemple le module de PA11/H5 augmente de 25% comparativement à celui de la matrice, de même, l'augmentation est de 20% avec ajout de 5% d'Hal-R. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [7–11]. On note aussi que les nanocomposites à base d'halloysites modifiées ne présentent pas d'amélioration comparativement à l'halloysite brute. Ceci confirme que la modification de l'halloysite par les deux organosilanes n'a pas amélioré sa dispersion dans la matrice PA11.



**Figure III. 6 :** Evolution du module de Young des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

La contrainte au seuil d'écoulement (figure ci-dessous) tend à augmenter en fonction du taux de charge, mais de manière plus limitée que celle observée pour le module de Young.

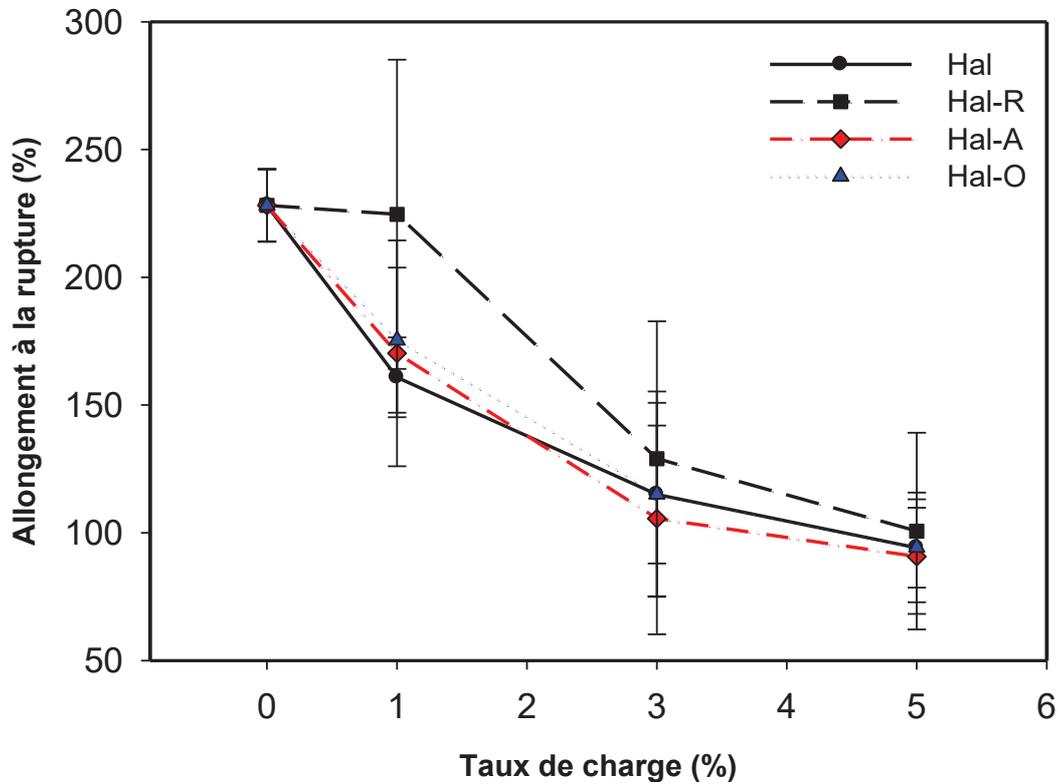


**Figure III. 7 :** Evolution de la contrainte au seuil des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

L'allongement à la rupture des nanocomposites, présenté sur la Figure III. 8, est plus faible que celui de la matrice, et la chute est d'autant plus importante que le taux d'halloysite incorporée est important. Ainsi en présence de 5% d'halloysite l'allongement passe de 228% à 90%. Le nanocomposite PA11/HR1 fait figure d'exception, puisque l'échantillon présente un allongement de 225%, néanmoins ce résultat est nuancé par le fait que l'essai présente une erreur de près de 65%.

Il est admis que les améliorations des propriétés mécaniques des nanocomposites sont dépendantes de l'état de dispersion des charges dans la matrice [12]. Dans le cas de l'halloysite, celle-ci ne peut ni s'intercaler ni s'exfolier, donc les améliorations en termes de rigidité, ne peuvent être liées qu'à l'état de dispersion des nanotubes d'halloysite dans la matrice et leur interaction interfaciale avec celle-ci via formation de liaisons hydrogène [11]. On observe que les résultats avec l'halloysite algérienne sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec l'halloysite commerciale, de plus on constate qu'à 3% de charge, les résultats sont quasiment

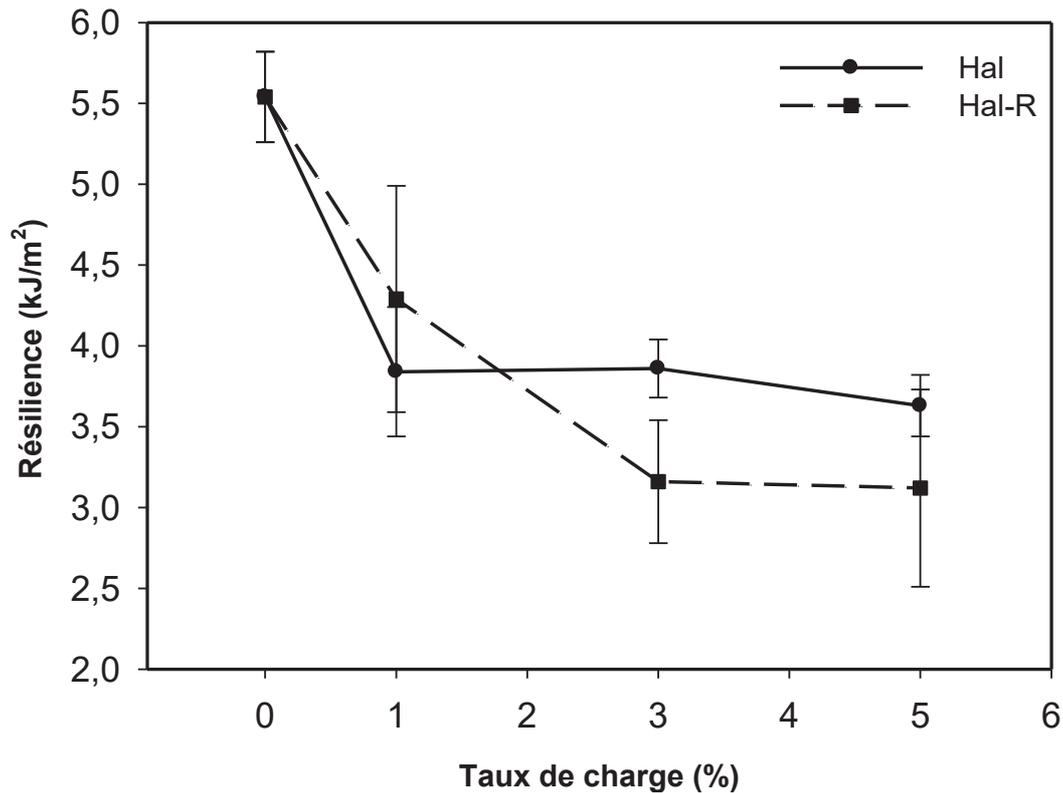
les mêmes quel que soit le type d'halloysite présent. Ceci peut s'expliquer par une dispersion plus homogène à ce taux, confirmant ainsi les résultats obtenus à l'ATG.



**Figure III. 8** : Evolution de l'allongement à la rupture des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

### III.2.3.2. Choc Charpy

La variation de la résilience des matériaux, calculée après essais au choc Charpy, en fonction du taux de charge est présentée en Figure III. 9. La résistance au choc des nanocomposites est fortement abaissée après incorporation d'halloysite (-44 % dans le cas de PA11/HR5). Cette chute de la résilience est due à la présence de particules microniques et d'une interface peu cohésive qui engendrent des points de faiblesse dans le matériau propageant ainsi la rupture. Cependant, la chute est moins prononcée avec l'halloysite brute (-35% dans le cas de PA11/H5), on remarque aussi que les valeurs à 3 et 5% de taux de charge sont quasiment les mêmes dans le cas des deux halloysites.



**Figure III. 9 :** Evolution de la résilience des nanocomposites PA11/HNTs en fonction du taux de charge.

### III.2.4. Propriétés rhéologiques

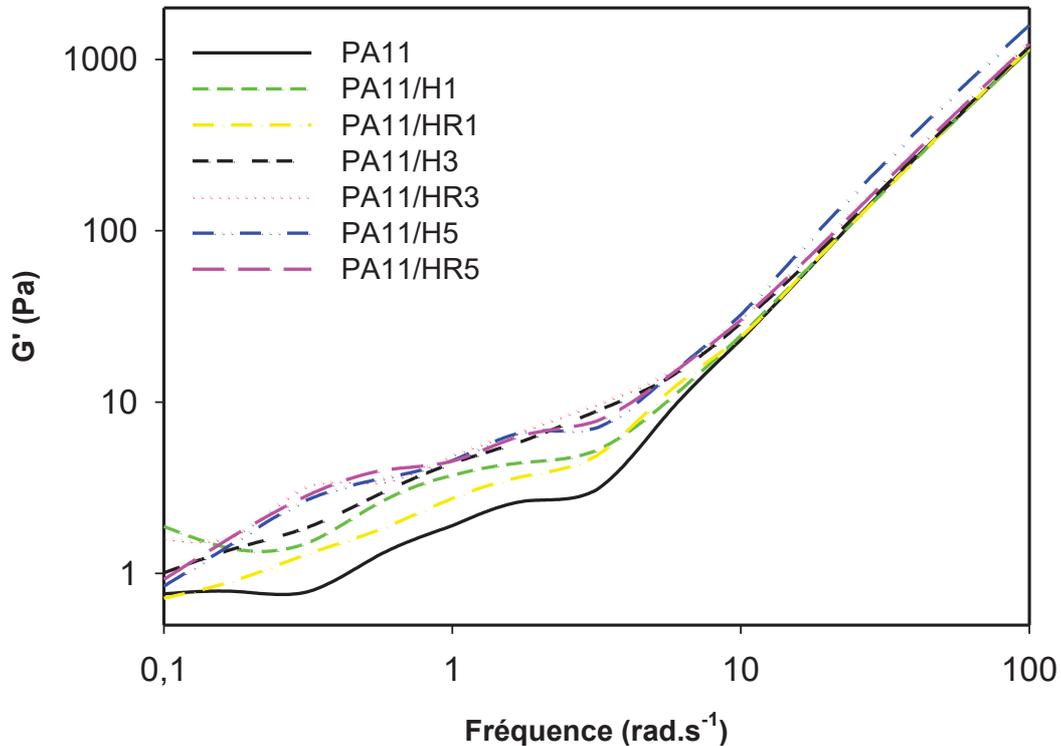
Les mesures rhéologiques permettent de remonter à des propriétés telles que les modules et viscosité complexes des nanocomposites.

#### III.2.4.1. Rhéologie

L'évolution en fonction de la fréquence du module de conservation complexe en cisaillement ( $G'$ ) et de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) pour le PA11 et ses nanocomposites est donnée sur les Figure III. 10 et Figure III. 11, respectivement.

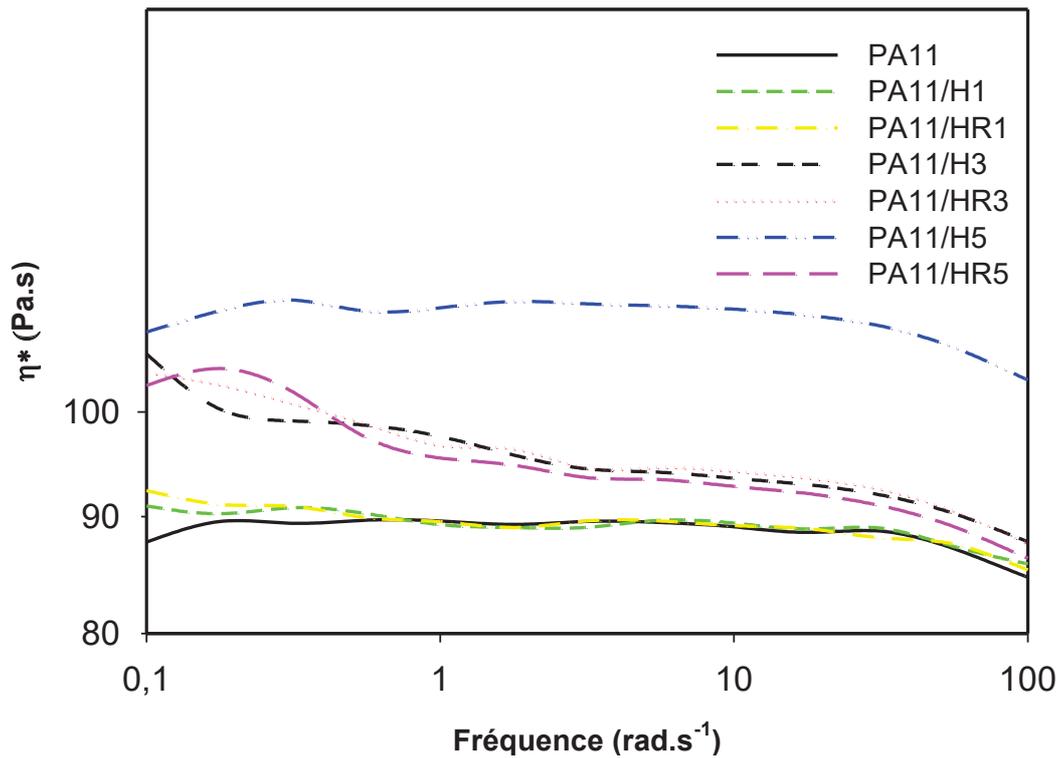
Comme montré par la Figure III. 10, les nanocomposites PA11/HNTs possèdent des modules de conservation plus élevés que celui du PA11, et ce dans l'intervalle de fréquence 0,1-10  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'augmentation croît avec le taux d'halloysite incorporée dans la matrice. Cependant, aux hautes fréquences (10-100  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ), les valeurs du module de conservation des nanocomposites rejoignent celle du PA11, signe que l'effet de la nanocharge est quasiment nul. La viscosité complexe (Figure III. 11) montre un comportement quasi newtonien sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée avec des valeurs plus élevées en présence d'halloysite

(augmentation de 22% avec l'incorporation de 5% d'halloysite brute par exemple). Là aussi nous notons une disparition de l'effet nano aux hautes fréquences (au-delà de 30  $\text{rad.s}^{-1}$ ), sauf pour la formulation PA11/H5 qui possède une plus grande valeur de  $\eta^*$  même aux hautes fréquences. Il n'y a pas de différences notables entre Hal et Hal-R, excepté à 5%, où l'influence de l'halloysite brute est plus importante que celle de l'halloysite commerciale.



**Figure III. 10** : Evolution en fonction de la fréquence du module de conservation complexe en cisaillement des nanocomposites PA11/HNTs.

Le comportement rhéologique des nanocomposites apparaît donc comme dominé par le polymère aux grandes vitesses de sollicitations. Par contre, aux faibles fréquences, l'interaction PA11/halloysite restreint la mobilité des chaînes macromoléculaires à l'état fondu [13]. Le comportement rhéologique peut être une bonne méthode pour évaluer l'état de dispersion d'une charge dans un nanocomposite [14]. Mais il est utile de rappeler que nous avons utilisé un grade de PA11 très fluide et stable rhéologiquement (Rilsan LMNO) avec une viscosité zéro de l'ordre de 90 Pa.s, limitant ainsi l'impact de l'ajout d'halloysite sur la rhéologie des nanocomposites PA11/HNTs.



**Figure III. 11** : Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe des nanocomposites PA11/HNTs.

### III.2.5. Propriétés viscoélastiques

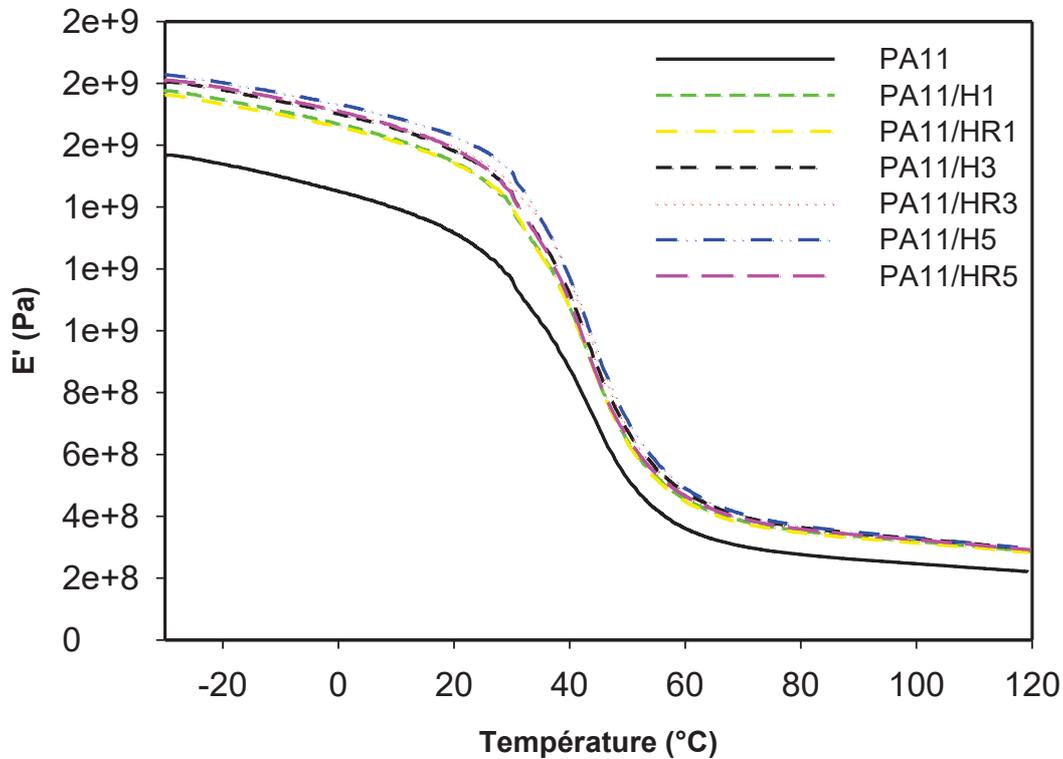
Les propriétés viscoélastiques ont été caractérisées par DMA.

#### III.2.5.1. DMA

Le comportement viscoélastique du PA11 et des nanocomposites PA11/HNTs a été suivi à travers la variation en fonction de la température du module de conservation ( $E'$ ) (Figure III. 12) et de l'amortissement ( $\tan \delta$ ) (Figure III. 13), dont nous avons considéré le maximum du pic en fonction de la température comme la valeur de  $T_g$  (qui n'a pu être déterminée en DSC).

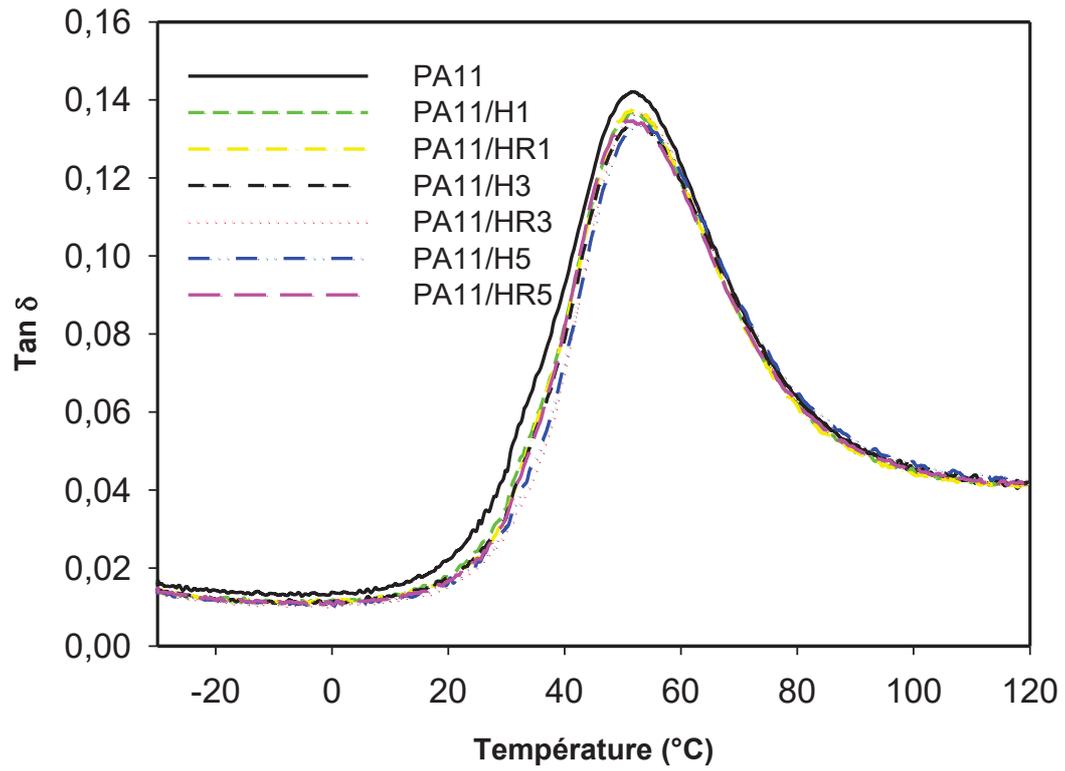
Comme le montre la Figure III. 12, l'incorporation d'halloysite augmente le module de conservation des nanocomposites PA11/HNTs. Ainsi, le module de conservation à  $-30\text{ °C}$  de PA11/H5 (1,84 GPa) présente une augmentation de 18% comparé au module du PA11 (1,56 GPa) et le module obtenu à  $50\text{ °C}$  pour le PA11 vierge (0,49 GPa) est obtenu à  $60\text{ °C}$  dans le cas de PA11/H5. Ces améliorations sont en accord avec celles observées par plusieurs auteurs [6,11,15]. Les résultats indiquent que les deux halloysites confèrent un effet renforçant à la matrice PA11 due à leur rigidité naturelle et aux interactions avec le polyamide à travers la

formation de liaisons hydrogène. On note aussi que les valeurs de  $E'$  pour les nanocomposites à 3 et 5% sont très proches, ce qui peut être attribué à une meilleure dispersion de l'halloysite lorsque elle est incorporée à 3%.



**Figure III. 12** : Evolution en fonction de la température du module de conservation des nanocomposites PA11/HNTs.

Concernant les pics de  $\tan \delta$ , qui correspondent à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) (Figure III. 13), nous observons que les  $T_g$  des nanocomposites chargés à 3 et 5% d'halloysite sont légèrement décalées vers de plus hautes températures, alors que les formulations chargées à 1% possèdent la même transition que la matrice vierge (51 °C). De plus, une légère baisse de la valeur de l'amortissement est observée, et ce pour toutes les formulations nanocomposites. Ces observations s'expliquent par une restriction modérée de la mobilité des chaînes du polymère, car les interactions entre le PA11 et l'halloysite par liaisons hydrogène ne sont pas suffisantes, vu la faible polarité du PA11 et la faible présence d'hydroxyles en surface de l'halloysite pour occasionner un effet significatif.



**Figure III. 13 :** Evolution en fonction de la température de l'amortissement des nanocomposites PA11/HNTs.

## **Conclusion**

Ce chapitre a permis d'étudier le potentiel de l'halloysite algérienne comme renfort pour des matrices polymères à travers la caractérisation de la morphologie et des propriétés de nanocomposites à matrice PA11 réalisés par voie fondue à l'aide de l'extrusion-injection.

Ce travail a d'abord servi à montrer que le greffage de l'halloysite par 1% en masse de deux organosilanes différents, l'APTES et l'ODTMS, n'est pas une méthode efficace pour améliorer sa dispersion et la cohésion interfaciale dans une matrice faiblement polaire de type PA11. Puis, les observations MEB ont mis en évidence une bonne dispersion des nanotubes d'halloysite à l'échelle nanométrique, avec cependant présence de particules microniques. La présence d'halloysite améliore aussi la stabilité thermique de l'ensemble des nanocomposites en comparaison avec la matrice PA11, mais exerce seulement un effet limité sur la cristallisation des matériaux. De plus, une amélioration du module de Young et du module de conservation est enregistrée avec l'augmentation du taux d'argile dans la matrice PA11, mais au détriment de l'allongement à la rupture et de la résilience.

Enfin, nous avons constaté de meilleurs résultats avec l'halloysite algérienne comparativement à l'halloysite commerciale, ce qui démontre son plein potentiel comme nanocharge pour les matrices polymères. De plus, le taux de charge optimal semble se situer entre 3 et 5% en masse d'halloysite.

### Références bibliographiques

1. Joussein E, Petit S, Churchman G.J, Theng B.K.G, Righi D, Delvaux B. *Halloysite clay minerals – a review*. Clay Minerals 2005; 40:383–426.
2. Frost R.L, Kristof J, Paroz G.N, Klopogge J.T. *Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine*. Journal of Colloid and Interface Science 1998; 208:216–225.
3. Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. Microporous and Mesoporous Materials 2012; 158:47–54.
4. Du M, Guo B, Jia D. *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)*. European Polymer Journal 2006; 42:1362–1369.
5. Zhu J, Uhl F.M, Morgan A.B, Wilkie C. *Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability*. Chemistry of Materials 2001; 13:4649–4654.
6. Lecouvet B, Gutierrez J.G, Sclavons M, Bailly C. *Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2011; 96:226–235.
7. Handge U.A, Hedicke-Höchstötter K, Altstädt V. *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer 2010; 51:2690–2699.
8. Sharif N.F.A, Mohamad Z. Hassan A, Wahit M.U. *Novel epoxidized natural rubber toughened polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. Journal of Polymer Research 2012; 19:9749–9758.
9. Prashantha K, Schmitt H, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites*. Composites Science and Technology 2011; 1859–1866.
10. Tjong S.C, Xu S.A, Kwok-Yiu Li R, Mai Y.W. *Short glass fiber-reinforced polyamide 6,6 composites toughened with maleated SEBS*. Composite Science and Technologie 2002; 62:2017–2027.
11. Hedicke-Höchstötter K, Lim G.T, Altstädt V. *Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite*. Composites Science and Technology 2009; 69:330–334.
12. Paul D.R, Robeson L.M. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer 2008; 49:3187–3204.

13. Rousseaux D.D.J, Sallem-Idrissi N, Baudouin A-C, Devaux J, Godard P, Marchand-Brynaert J, Slavons M. *Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study*. Polymer 2011; 52:443–451.
14. Zhao Y, Huang H.X. *Dynamic rheology and microstructure of polypropylene/clay nanocomposites prepared under Sc-CO<sub>2</sub> by melt compounding*. Polymer Testing 2008; 27:129–134.
15. Murariu M, Dechief A.L, Paint Y, Peeterbroeck S, Bonnaud L, Dubois P. *Poly lactide (PLA)—Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties*. Journal of Polymers and the Environment 2012; 20:932–943.

## Mélanges de polymères

Ce chapitre est consacré à l'étude de deux systèmes ternaires : PS/PA11/halloysite et PA11/SEBS-g-MA/halloysite.

La partie A du chapitre portera sur l'étude de la morphologie par MEB et mesures rhéologiques des mélanges PS/PA11 chargés avec de l'halloysite brute et de l'halloysite modifiée par greffage de chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>), ainsi que de leurs propriétés thermiques par ATG et DSC.

La partie B sera consacrée à l'étude des mélanges PA11/SEBS-g-MA chargés avec de l'halloysite brute et modifiée par greffage de chaînes de SEBS. Leur morphologie sera examinée par MEB, MET et AFM alors que les propriétés thermiques le seront par ATG et DSC. L'aspect mécanique et viscoélastique sera également abordé, à travers des essais mécaniques de traction, de choc Charpy et de DMA.

### Partie A : mélanges PS/PA11

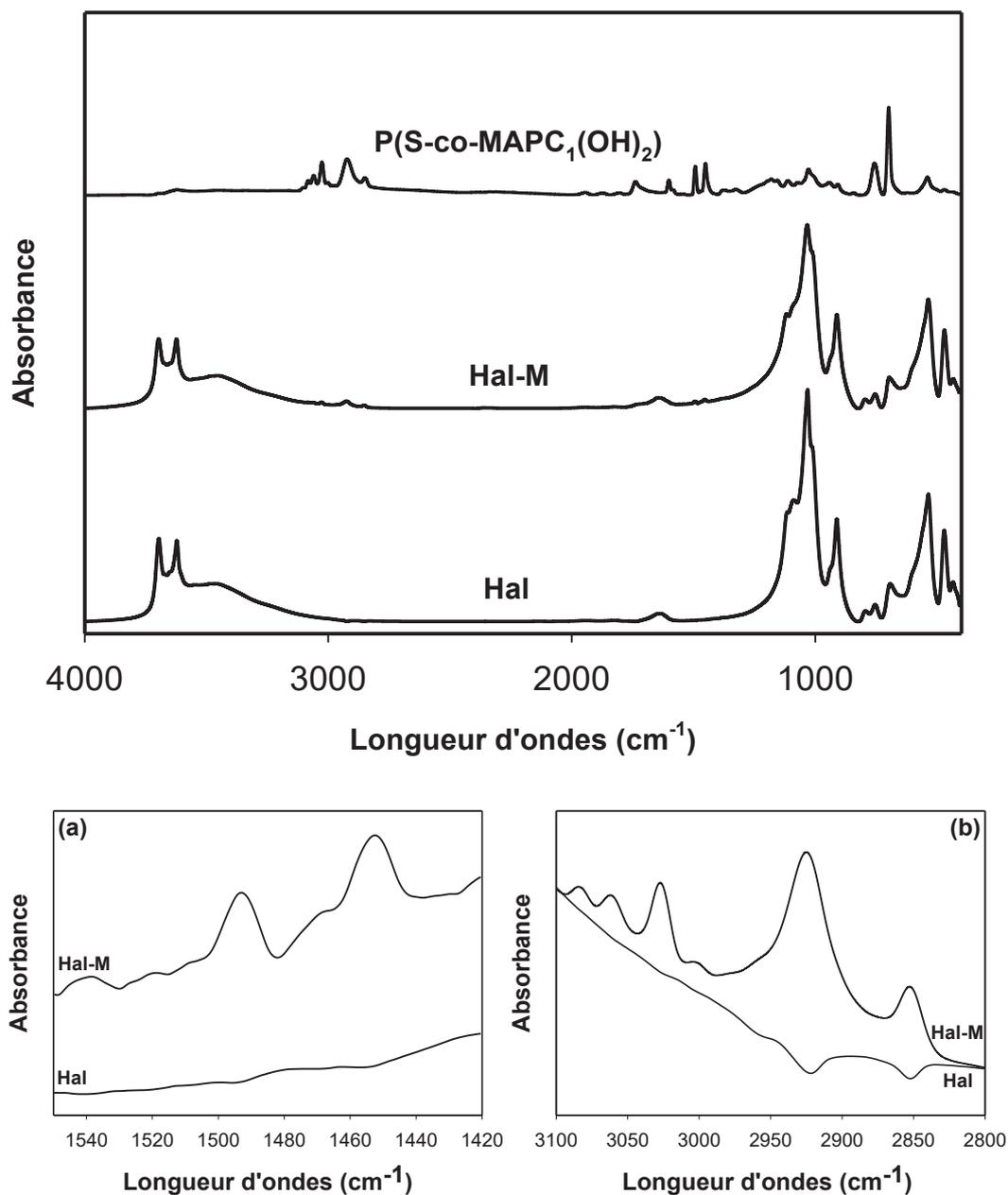
#### IV.1. Caractérisation du greffage interne de l'halloysite

Avant d'entamer la caractérisation des mélanges ternaires PS/PA11/HNTs, nous devons d'abord nous assurer du succès du greffage interne de l'halloysite par des chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>). Dans cette première section, la caractérisation de Hal-M (halloysite greffée par P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)) sera discutée.

##### IV.1.1. Caractérisation par IRTF

La Figure IV. 1 montre les spectres IRTF obtenus pour l'halloysite avant et après greffage par les chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>). A première vue, il n'y a aucune différence entre les spectres obtenus. Mais en détaillant les régions comprises entre 1400 et 1550 cm<sup>-1</sup> (Figure IV. 1 (a)) et celle de vibration du méthylène (Figure IV. 1 (b)), nous observons la présence de bandes d'absorption additionnelles dans le cas de Hal-M. En effet, Hal-M possède des bandes à 1454 et 1492 cm<sup>-1</sup> correspondant à la déformation caractéristique de la liaison C-H du styrène et d'autres à 2852 et 2925 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées aux vibrations symétrique et asymétrique de la liaison C-H. La présence de ces bandes d'absorption indique le greffage des chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) sur la surface de l'halloysite. La difficulté d'observation de

ces bandes confirme le greffage sur la surface interne car les pics d'absorbance perdent en intensité du fait de la vibration conscrîte des groupements alkyles dans l'espace confiné de l'intérieur des tubes d'halloysites [1].

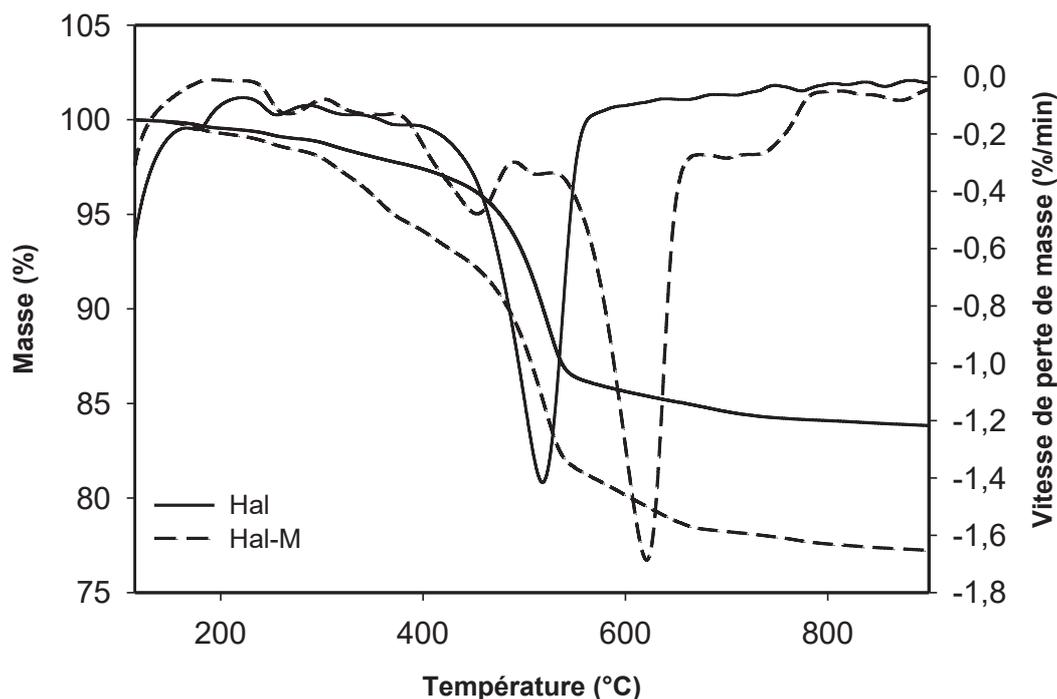


**Figure IV. 1** : Spectres IRTF de Hal, Hal-M et du P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>). Région entre 1400 et 1550 cm<sup>-1</sup> (a) et région du méthylène (b).

#### **IV.1.2. Caractérisation par ATG**

La Figure IV. 2 montre les courbes ATG et DTG de Hal et Hal-M. Comme illustré sur la figure, les deux halloysites commencent à se décomposer au-dessus de 220 °C avec la

deshydroxylation des hydroxyles de surface [2]. Néanmoins, Hal-M montre une perte plus prononcée à partir de 320 °C qui est attribuée au début de la décomposition des chaînes greffées de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>). Hal présente une perte de masse de 11% entre 410 et 560 °C à cause de la deshydroxylation des hydroxyles internes, mais cette décomposition des hydroxyles internes ne commence que vers 530 °C dans le cas de Hal-M. Nous pensons que cela est dû au greffage des chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) sur les hydroxyles internes, les rendant ainsi moins disponibles à la dégradation.



**Figure IV. 2** : Thermogrammes ATG et DTG de Hal et Hal-M.

L'ATG permet aussi de quantifier le greffage. Ainsi, le résidu à 900 °C passe de 83,9% dans le cas de l'halloysite brute à 77,2% dans le cas de la modifiée. Cette perte de masse additionnelle de 6,7% est due au greffage du P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) et sachant que le taux d'incorporation initial était de 10% en masse, nous pouvons estimer le taux de succès du greffage à 67% environ.

#### **IV.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS**

La Py-GC/MS est également utilisée pour mettre en évidence le greffage et les résultats obtenus sont présentés en Figure IV. 3. Tout d'abord on remarque après modification, la disparition du pic observé dans l'halloysite brute et qui est attribué à une pollution soufrée. Cette élimination est sûrement due à une purification de l'argile lors du processus de greffage.

Le chromatogramme de Hal-M montre l'apparition d'une succession de pics correspondant au benzène, toluène, éthylbenzène, styrène, méthylbenzène et indène, respectivement. La dégradation de ces composés après pyrolyse confirme le greffage de l'halloysite par le P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>).

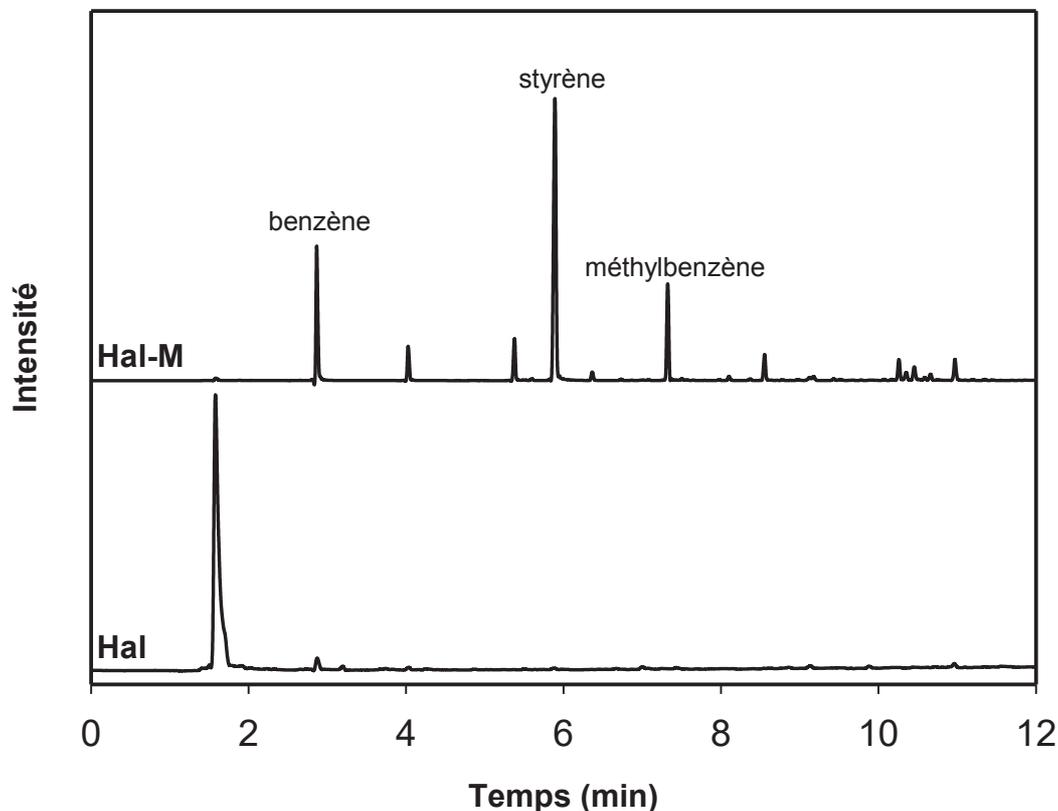
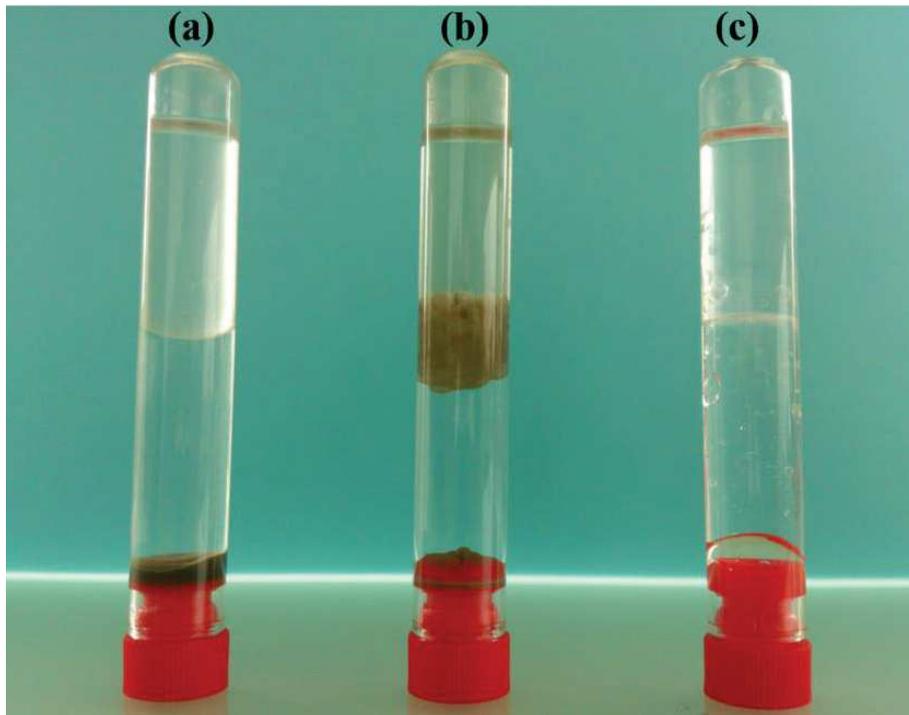


Figure IV. 3 : Spectres Py-GC/MS de Hal et Hal-M.

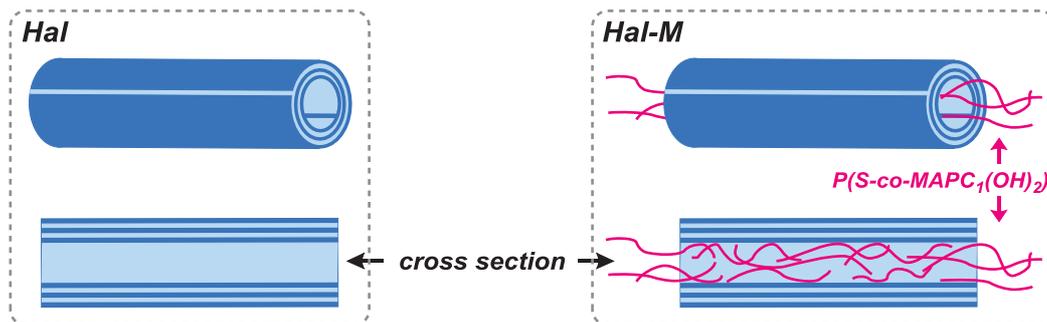
#### IV.1.4. Caractérisation par test de dispersion dans des solvants

Pour montrer plus clairement le changement de chimie de surface de l'halloysite après son greffage par les chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>), un essai de dispersion dans un mélange de solvants eau/toluène est réalisé (Figure IV. 4). Alors que l'halloysite brute sédimente dans l'eau au fond du tube, Hal-M prend la forme d'une suspension stable à l'interface eau/toluène. Le greffage a également engendré une baisse de l'énergie de surface de l'halloysite, passant de 76,9 à 46,4 mJ/m<sup>2</sup>. Ce changement dans le cas de l'halloysite greffée est le signe d'une modification de chimie de surface et donc de polarité après le greffage du P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>).



**Figure IV. 4 :** Test de dispersion dans un mélange immiscible eau/toluène. Hal (a), Hal-M (b) et mélange eau/toluène témoin (c).

En effet, du fait du greffage de longues chaînes à l'intérieur des tubes d'hallowites, certaines de ces chaînes vont émerger en dehors des tubes (voir Figure IV. 5) modifiant ainsi la chimie des bords des nanotubes pour former un système amphiphile, les bords deviennent apolaires alors que la surface externe reste polaire.



**Figure IV. 5 :** Schéma de l'intérieur d'un nanotube d'hallowite avant et après greffage par chaînes de  $P(S-co-MAPC_1(OH)_2)$ .

Au vu de tous ces résultats nous pouvons aisément affirmer que le greffage de la surface interne de l'hallowite par des chaînes de  $P(S-co-MAPC_1(OH)_2)$  est réussi. Le greffage s'est accompagné d'un changement du caractère chimique de l'hallowite, l'argile devenant

amphiphile après sa modification. Le taux de greffage quant à lui est estimé aux alentours de 67%.

## **IV.2. Caractérisation des mélanges PS/PA11/halloysite**

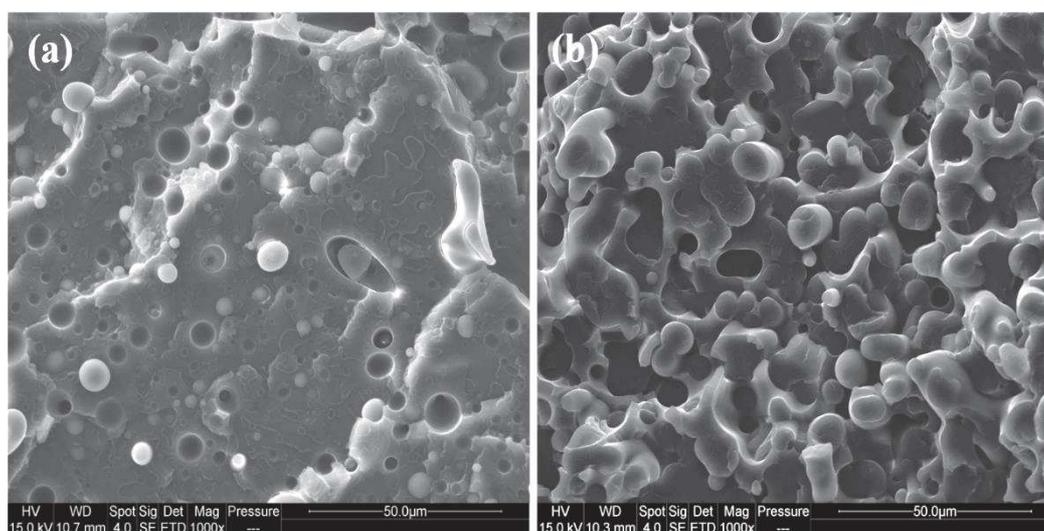
Le but principal de cette première partie du chapitre est d'étudier le potentiel de compatibilisation de l'halloysite algérienne après son greffage interne, sur des mélanges immiscibles PS/PA11. Pour cela deux compositions sont étudiées, un mélange PS/PA11 (80/20) ou le PA11 est sous forme dispersé et un autre (60/40) qui lui est co-continu.

### **IV.2.1. Morphologie**

La morphologie des mélanges est examinée en détails par MEB, mesures rhéologiques et granulométrie laser sur les nodules de PA11 extraits.

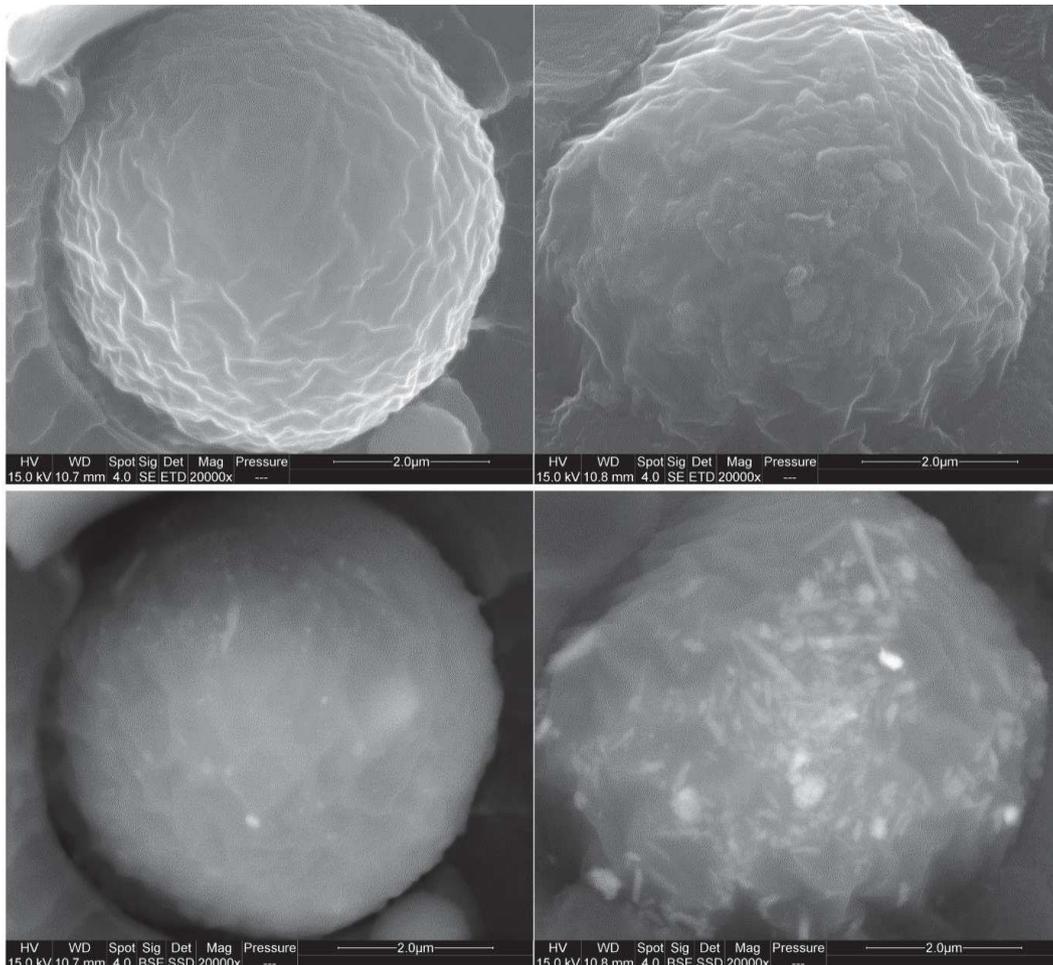
#### **IV.2.1.1. MEB**

La morphologie est d'abord étudiée au MEB. La Figure IV. 6 montre les clichés obtenus en topographie sur les mélanges PS/PA11 non chargés. Sur l'image (a) correspondant au mélange (80/20) on remarque bien que le PA11 est sous forme de nodules de taille et forme différentes alors que le PS forme la matrice. Cette hétérogénéité est due à la très grande différence de viscosité entre les deux constituants du mélange. Le mélange (60/40) (image (b)) quant à lui présente une morphologie co-continue. Ces observations sont en accord avec les prédictions théoriques de domaine de co-continuité [3] qui prévoient dans notre cas une inversion de phase aux alentours d'un ratio PS/PA11 de (55/45).



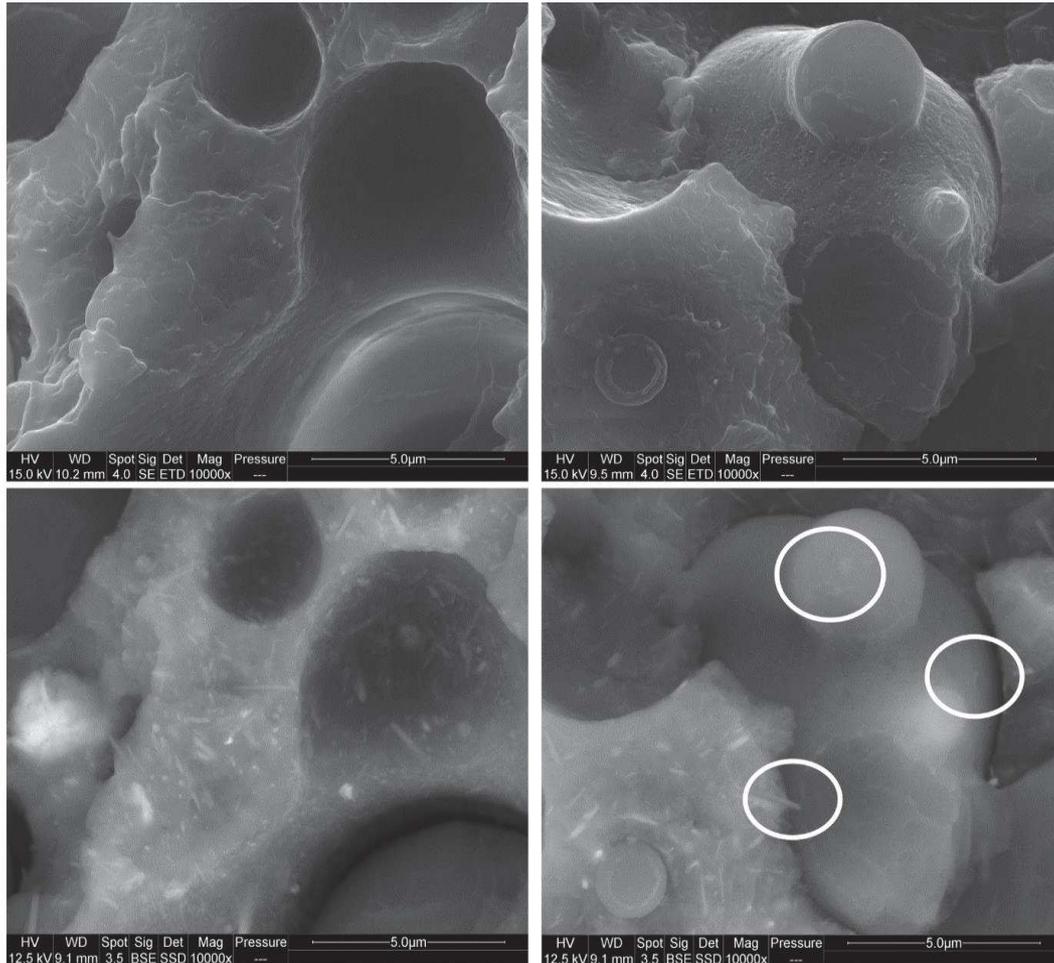
**Figure IV. 6 :** Clichés MEB en topographie des mélanges PS/PA11 (80/20) (a) et (60/40) (b).

Dans le but d'examiner la localisation de l'halloysite dans les mélanges, l'interface entre le PS et le PA11 est examinée de plus près. Les nodules de PA11 dans les mélanges (80/20) chargé à 3% d'halloysite sont montrés sur la Figure IV. 7. Dans l'échantillon 80/20 H3, les nodules de PA11 montrent une surface lisse et uniforme car toute l'halloysite est présente au cœur des nodules, contrairement à 80/20 HM3, où les nodules possèdent une surface rugueuse du fait de la présence de nanotubes d'Hal-M en surface, comme confirmé par les images de phase. L'halloysite brute est uniquement présente au cœur des nodules de PA11 car elle est uniquement compatible avec le PA11 polaire. Hal-M par contre, est clairement visible en surface des nodules (qui correspond à l'interface PS/PA11), confirmant son caractère amphiphile grâce à la présence de chaînes greffées de  $P(S-co-MAPC_1(OH)_2)$ . De plus, en présence d'halloysite modifiée, nous observons une meilleure cohésion des nodules de PA11 avec la matrice PS.



**Figure IV. 7 :** Clichés MEB des nodules de PA11 dans les mélanges 80/20 H3 (à gauche) et 80/20 HM3 (à droite). En haut images en topographie et en bas images en phase.

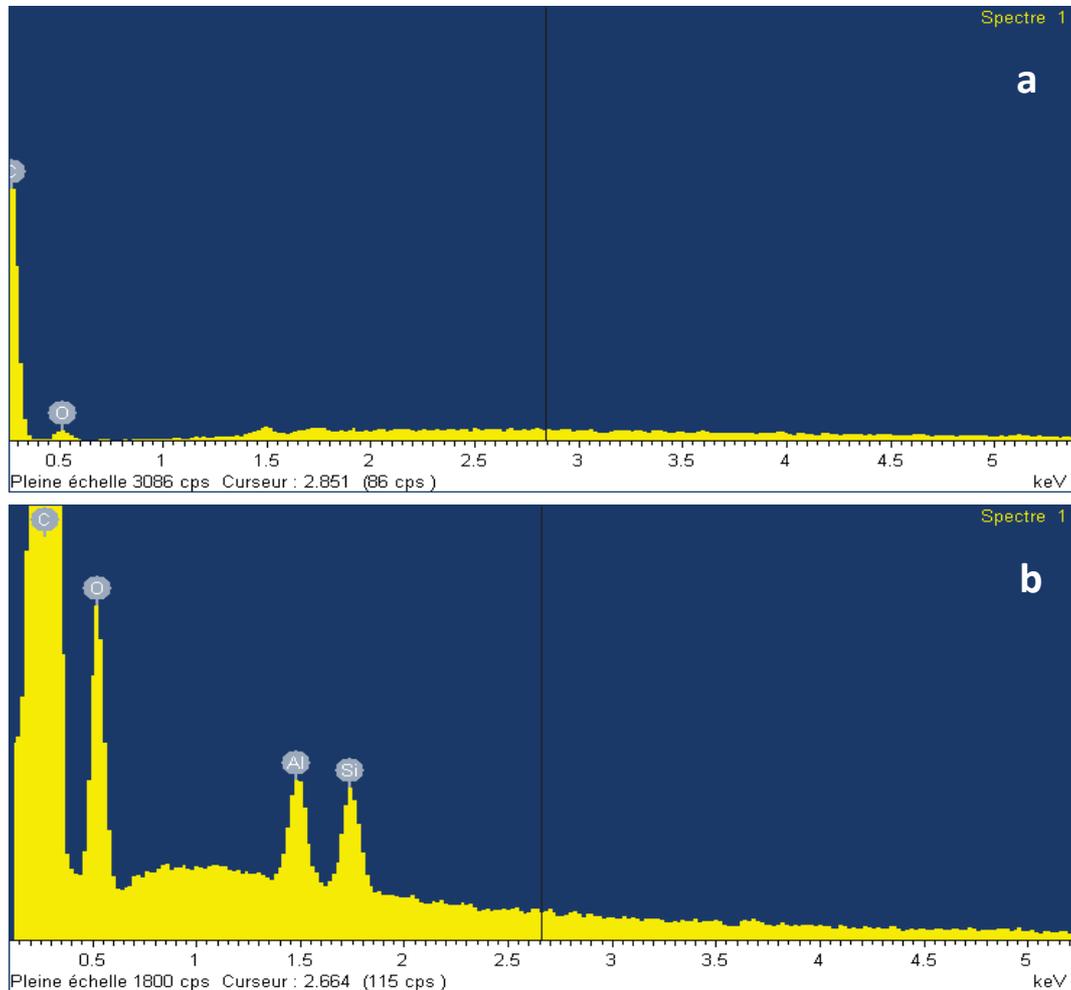
La Figure IV. 8 montre l'interface dans les compositions (60/40) chargées à 10% d'halloysite. Dans le cas de 60/40 H10, tous les nanotubes d'halloysite sont dispersés dans la phase PA11 polaire. Nous remarquons aussi une faible adhésion entre les phases PA11 et PS. Alors qu'en présence de 10% d'Hal-M, la localisation de la nanocharge change. En effet, même si des nanotubes sont toujours présents dans la phase PA11, certains d'entre eux sont restés dans le PS (entourés de cercles blancs sur l'image). De plus l'adhésion entre les deux phases du mélange semble plus forte.



**Figure IV. 8 :** Clichés MEB de l'interface dans les mélanges 60/40 H10 (à gauche) et 60/40 HM10 (à droite). En haut images en topographie et en bas images en phase.

Cette présence est confirmée par analyse EDX ciblée sur les phases PS dans les mélanges (60/40) chargés (Figure IV. 9), ou seul l'échantillon contenant de l'halloysite modifiée montre des pics de Si et Al caractéristiques de la présence d'argile. Il est aussi utile de rappeler que lors de la mise en œuvre, l'halloysite est d'abord pré-mélangée en solution avec du PS. Cette présence de nanotubes d'Hal-M dans la phase PS, malgré le caractère hydrophobe

du PS, ne peut s'expliquer que par la modification du caractère chimique de l'halloysite après greffage et donc de son énergie de surface. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que dû à son facteur de forme important, l'halloysite possède une très grande vitesse de transfert avec une faible stabilité interfaciale [4].



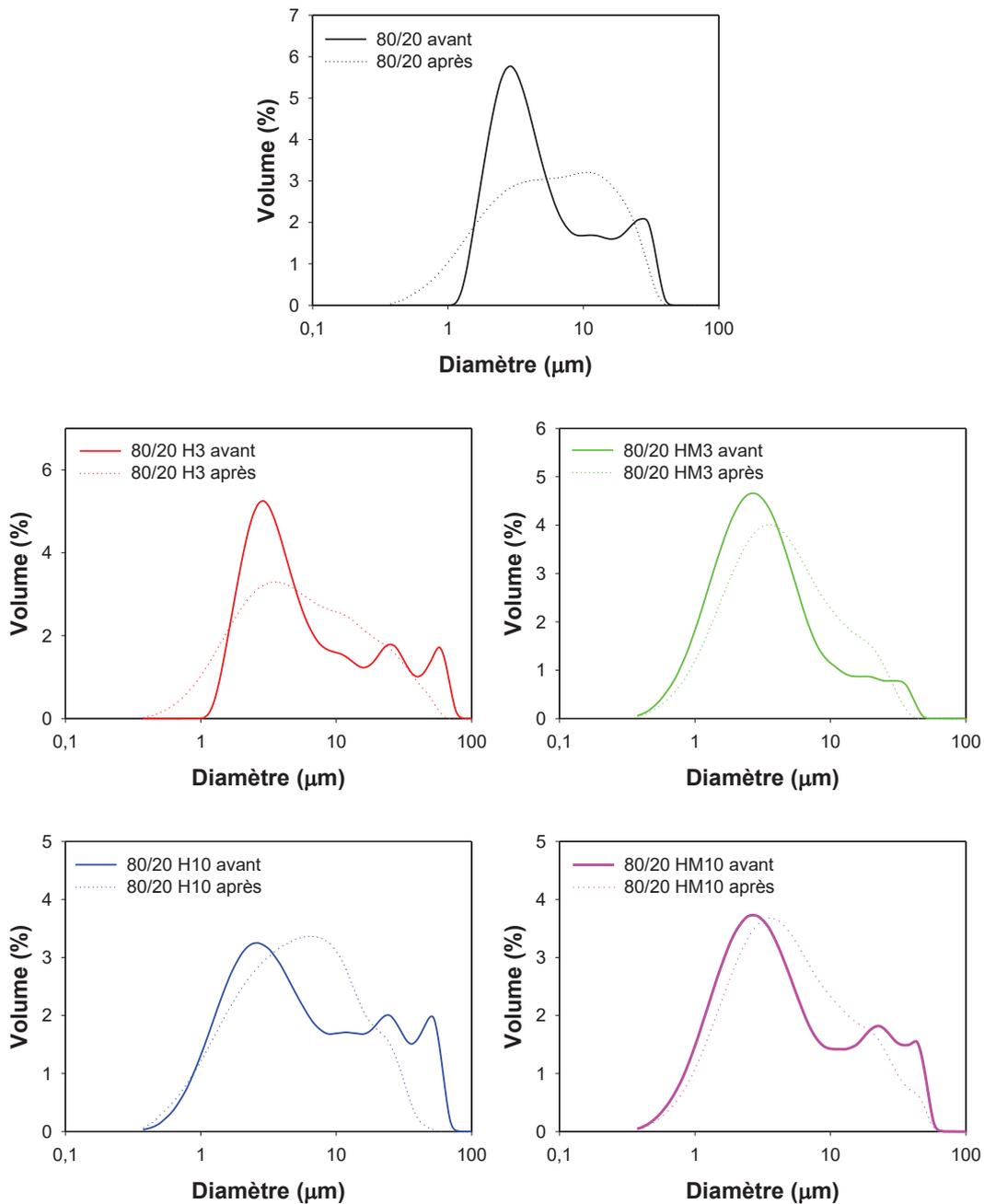
**Figure IV. 9 :** Spectres EDX du PS dans 60/40 H10 (a) et 60/40 HM10 (b).

#### **IV.2.1.2. Granulométrie laser**

Pour examiner plus en détails ces changements de morphologie après incorporation d'halloysite modifiée, des analyses granulométriques par diffraction laser sont effectuées. Elles permettent d'étudier l'effet de l'halloysite sur la coalescence des nodules de PA11 dans les mélanges (80/20) [5]. La

Figure IV. 10 illustre la distribution de tailles des nodules de PA11 avant (courbes continues) et après (courbes pointillées) recuit. Dans le cas du mélange vierge, les nodules de PA11 possèdent une large distribution de taille avec présence de particules sphériques d'un

diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et d'autres plus allongées dans l'intervalle 10–40  $\mu\text{m}$ . Nous considérerons que deux phénomènes peuvent avoir lieu durant le recuit. Premièrement, les nodules sphériques sont susceptibles de coalescer, ce qui se traduit par une réduction du volume des petits nodules (1–6  $\mu\text{m}$ ). Deuxièmement, les nodules plus allongés peuvent relaxer, entraînant une réduction du volume des plus grands nodules (6–18  $\mu\text{m}$ ), avec un affinement du pic entre 18 et 40  $\mu\text{m}$ .

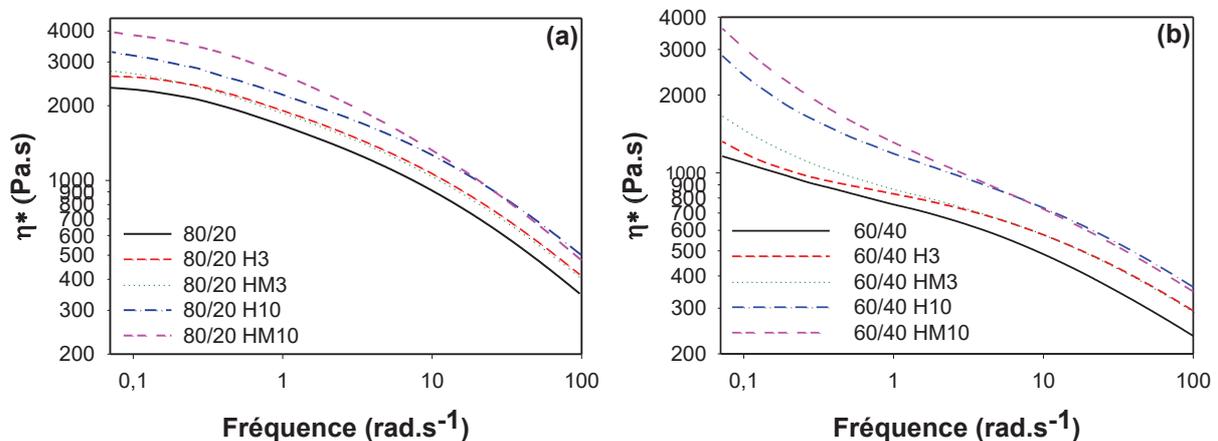


**Figure IV. 10 :** Distribution de taille des nodules de PA11 dans les mélanges (80/20). En continu avant et en pointillé après recuit.

Après addition d'halloysite brute, le système semble plus perturbé, car la distribution de tailles des nodules montre trois pics. Le premier toujours entre 0 et 10  $\mu\text{m}$  qui correspond aux nodules sphériques. Dans l'intervalle 10–80  $\mu\text{m}$  on observe une courbe en "M", typique de particules à fort facteur de forme. Les pics supérieur et inférieur correspondent aux diamètres supérieur et inférieur de ces nodules très allongés [6]. Après recuit, les mêmes observations sont constatées que dans le cas du mélange non chargé (coalescence des petits nodules et relaxation des nodules allongés). Après incorporation d'Hal-M, la distribution initiale de la taille de nodules et le comportement après recuit sont modifiés. En effet, les nodules de PA11 présentent une distribution bien plus uniforme et les nodules sont plus petits (0,3-15  $\mu\text{m}$ ) avec moins de particules allongées que dans le mélange non chargé. Après recuit, la fraction volumique des petits nodules reste quasiment la même avec une légère relaxation des nodules allongés. Cette inhibition de la coalescence dans le cas de l'halloysite modifiée est le résultat d'une stabilisation de la microstructure due à la présence de nanotubes d'Hal-M à la surface des nodules de PA11.

#### IV.2.1.3. Rhéologie

L'évolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) des mélanges est présentée sur la Figure IV. 11.



**Figure IV. 11** : Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe des mélanges (80/20) (a) et (60/40) (b).

Nous constatons d'abord que les mélanges (80/20) possèdent de plus grandes valeurs de  $\eta^*$  que les (60/40) car le PS est beaucoup plus visqueux que le PA11 (30 fois). Concernant les mélanges (80/20) (Figure IV. 11 (a)), ils montrent un comportement de type « sol-like » avec un plateau Newtonien aux très basses fréquences et aucune différence notable n'est observée

en présence de 3% d'halloysite. Néanmoins, avec un taux de charge de 10%, nous remarquons que l'échantillon 80/20 HM10 possède une plus grande viscosité que le 80/20 H10 dans l'intervalle de fréquence 0,07-10 rad.s<sup>-1</sup>, mais à plus hautes fréquences les deux compositions ont la même viscosité. Les mélanges (60/40) (Figure IV. 11 (b)) chargés présentent un comportement de type « gel-like » aux basses fréquences (0,07-5 rad.s<sup>-1</sup>) et leur viscosité complexe augmente avec le taux de charge incorporé. L'augmentation est plus marquée dans le cas des formulations chargées avec Hal-M, notamment aux basses fréquences (0,07-5 rad.s<sup>-1</sup>). Alors qu'aux hautes fréquences (5-100 rad.s<sup>-1</sup>), l'effet de la modification n'apparaît pas.

L'apparition de ce comportement en « gel-like » est attribuée à la formation d'un réseau solide de nanoparticules du fait la bonne adhésion interfaciale entre le PA11 et les nanotubes d'halloysite, qui vont restreindre la mobilité des chaînes du polymère à l'état fondu [7]. Alors que l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences s'explique par les interactions particules-particules [8], sachant qu'aux hautes fréquences, le comportement rhéologique est plutôt dominé par la matrice. Les plus grandes valeurs de  $\eta^*$  avec incorporation d'halloysite modifiée s'expliquent par sa localisation à l'interface PS/PA11 dans les mélanges.

### **IV.2.2. Propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques des échantillons sont d'abord étudiées par ATG pour comprendre l'effet des halloysites sur la stabilité thermique des mélanges et ensuite par DSC pour apprécier leur effet sur leur cristallisation.

#### **IV.2.2.1. ATG**

Les courbes ATG et DTG obtenues pour les mélanges (80/20) et (60/40) sont présentées sur les Figure IV. 12 et Figure IV. 13, respectivement. Les courbes sont montrées entre 300 et 500 °C par soucis de clarté. Premièrement nous remarquons des courbes DTG que la décomposition des mélanges se fait en deux étapes, correspondant aux décompositions successives du PS et du PA11, respectivement. Dans le cas des mélanges (80/20) (Figure IV. 12), l'incorporation de chacune des deux halloysites n'améliore pas la stabilité thermique du PS car l'halloysite est présente dans la phase PA11. La stabilité de cette dernière se voit améliorée mais uniquement en présence de Hal-M qui est mieux dispersée. En présence de 10% de charge, le pic de décomposition du PA11 semble s'effacer peut être du fait de la présence d'une très grande quantité d'argile (10% en poids) dans la phase PA11.

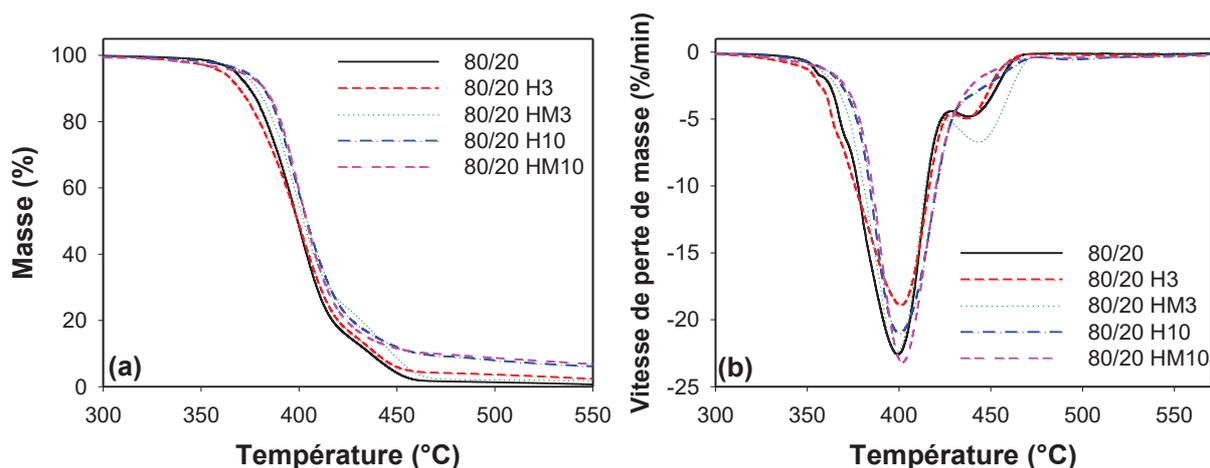


Figure IV. 12 : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des formulations (80/20).

Pour les formulations (60/40) (Figure IV. 13), nous constatons toujours une amélioration de la stabilité thermique du PA11 après incorporation d'halloysite. La différence cette fois est que même la phase PS est concernée par ces améliorations. En effet, dans le cas de l'échantillon 60/40 HM10, la température de dégradation maximum passe de 389 °C à 400 °C, alors qu'elle reste à 388 °C pour 60/40 H10. Ceci confirme la présence d'halloysite modifiée dans la phase PS comme montré précédemment par les images MEB et l'analyse EDX.

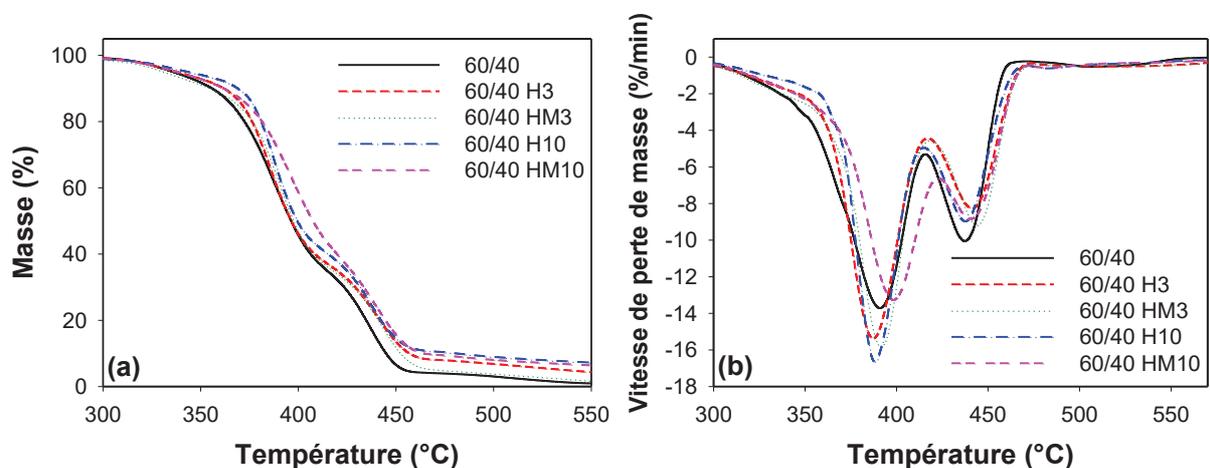


Figure IV. 13 : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des formulations (60/40).

L'amélioration de la stabilité thermique en présence d'halloysite a été discutée dans le chapitre III.

#### IV.2.2.2. DSC

Le Tableau IV. 1 rapporte les valeurs des températures de fusion ( $T_f$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et du taux de cristallinité ( $X_c$ ) des formulations PS/PA11/halloysite.

Tableau IV. 1 : Caractéristiques obtenues par DSC sur les mélanges PS/PA11/halloysite.

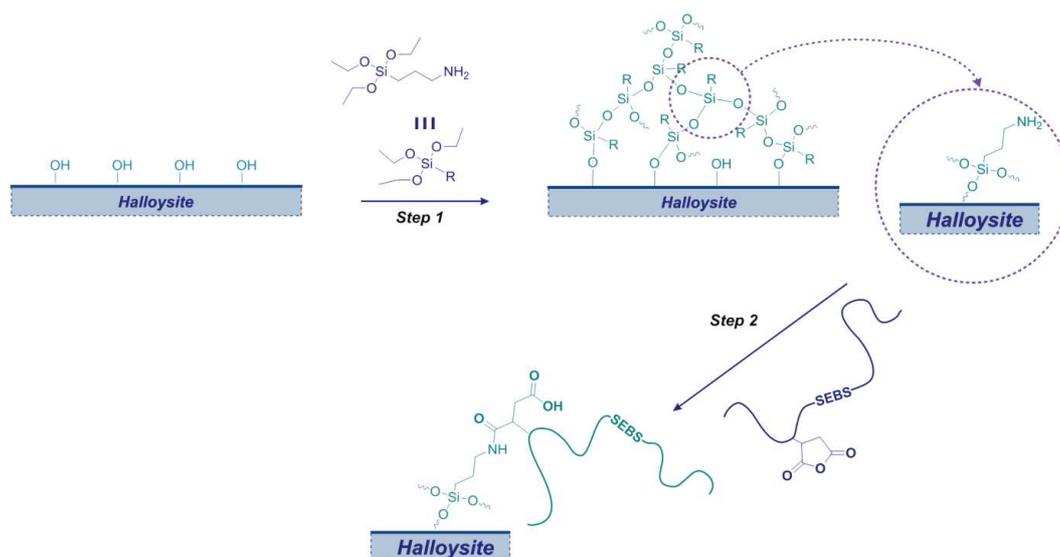
Échantillon	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
<b>80/20</b>	191,1±0,9	165,9±0,8	20,1±0,2
<b>80/20 H3</b>	191,9±0,8	167,6±0,3	19,5±1
<b>80/20 HM3</b>	189,9±1,1	166,8±0,7	19,7±0,9
<b>80/20 H10</b>	189,6±0,1	172,5±0,3	19±1
<b>80/20 HM10</b>	191,9±0,7	169,1±0,3	19,3±0,1
<b>60/40</b>	193,8±1,5	165,2±0,7	19,3±0,5
<b>60/40 H3</b>	193,2±0,2	168,4±0,2	20,4±0,2
<b>60/40 HM3</b>	191,5±0,7	166,7±0,3	18,9±0,2
<b>60/40 H10</b>	191,5±0,6	171,3±0,2	19,9±0,4
<b>60/40 HM10</b>	193,8±1,2	170,2±0,7	19,8±0,6

L'analyse des résultats montre qu'aucune différence n'est notée entre les mélanges vierges (80/20) et (60/40), ce qui indique que la morphologie de la phase PA11 n'a pas d'influence sur la cristallisation. De plus, aucun effet sur les températures de fusion des mélanges n'est observé, alors que l'on note en présence d'halloysite, qu'elle soit modifiée ou non, un impact sur la cristallisation du PA11 dans les mélanges. En effet, un effet nucléant est observé à travers une augmentation de T<sub>c</sub>, notamment dans le cas des mélanges chargés à 10% (+ 6,5 °C avec ajout de 10% d'halloysite brute dans le mélange 80/20 par exemple). Cette activité nucléante ne semble pas être influencée par la nature de l'halloysite présente. Toutefois, cet effet nucléant ne s'est pas traduit par des augmentations du taux de cristallinité qui ne varie pas par rapport à celui des mélanges non chargés.

## Partie B : mélanges PA11/SEBS-g-MA

### IV.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par chaînes de SEBS

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de systèmes ternaires PA11/SEBS-g-MA/halloysite, une nouvelle stratégie de fonctionnalisation de l'halloysite a été développée. Cette stratégie basée sur une réaction en deux étapes est illustrée en Figure IV. 14.

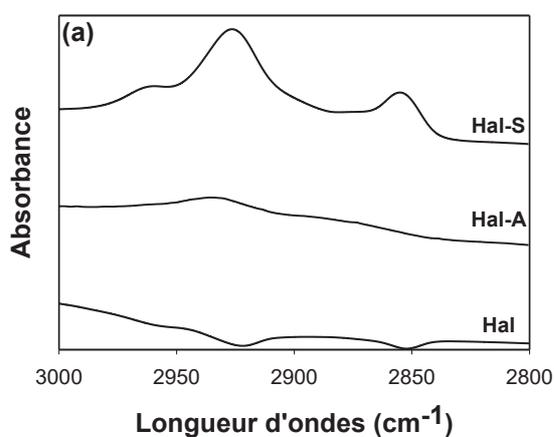
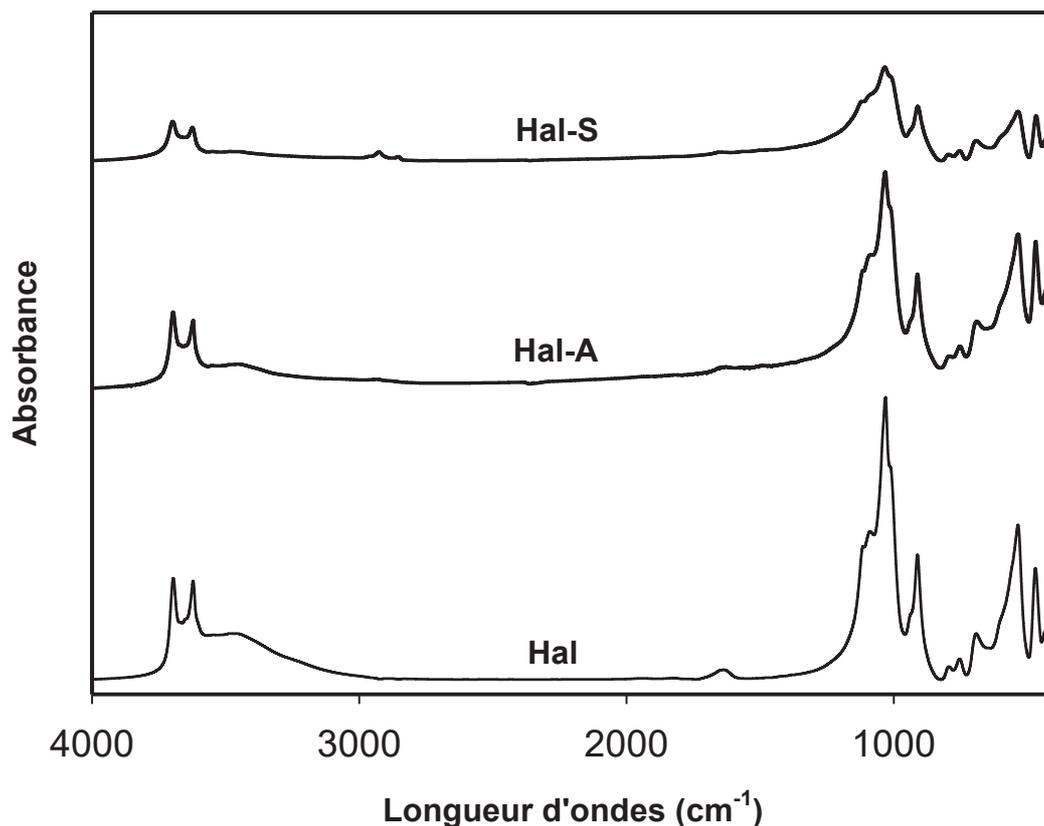


**Figure IV. 14** : Schéma de la fonctionnalisation de l'halloysite par du SEBS en deux étapes.

La première étape consiste en le traitement de l'halloysite par du  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane (APTES) afin d'introduire des fonctions amine en surface (obtention de Hal-A). La deuxième étape consiste en la fonctionnalisation de l'halloysite par des chaînes de SEBS via une réaction entre les fonctions amine et les groupes anhydride maléique du SEBS-g-MA (obtention de Hal-S). Formant ainsi un groupement amide et donc un lien covalent entre la surface externe de l'halloysite et les chaînes de SEBS.

#### IV.1.1. Caractérisation par IRTF

La première technique de caractérisation utilisée est la spectroscopie infrarouge. La Figure IV. 15 montre les spectres IRTF de Hal, Hal-A et Hal-S. Nous observons après la première étape de la fonctionnalisation l'apparition d'un nouveau pic de très faible intensité à  $2930\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV. 15 (a)), attribué à la vibration de la liaison C-H de la chaîne alkyle de l'APTES. Aussi, une diminution de l'intensité des bandes d'absorbance de la liaison O-H à  $3620$  et  $3695\text{ cm}^{-1}$  est observée, signe d'un greffage de l'APTES [9].

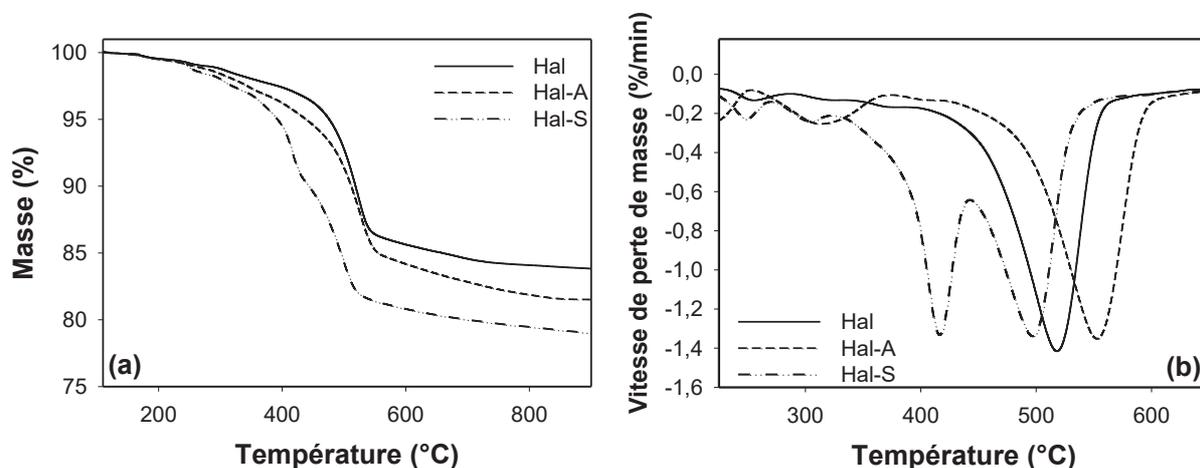


**Figure IV. 15** : Spectres IRTF de Hal, Hal-A et Hal-S. Zone du méthylène (a).

Suite à la deuxième étape de la fonctionnalisation, Hal-S montre des pics à 2855 et 2926  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations symétrique et asymétrique de la liaison C-H des chaînes de SEBS, respectivement. Les bandes des O-H continuent à perdre en intensité, signe de plus de greffage. Ces observations indiquent la réaction entre les groupes anhydride maléique du SEBS-g-MA et les fonctions amine de Hal-A, engendrant une halloysite greffée par des chaînes de SEBS.

### IV.1.2. Caractérisation par ATG

L'analyse thermogravimétrique a également permis de caractériser les deux étapes de la fonctionnalisation. Les courbes ATG et DTG de Hal, Hal-A et Hal-S sont illustrées sur la figure ci-dessous :



**Figure IV. 16** : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de Hal, Hal-A et Hal-S.

Les différentes halloysites commencent à perdre de la masse à partir de 230 °C du fait de la décomposition des hydroxyles de la surface externe. Néanmoins, Hal-A et notamment Hal-S, montrent des pertes plus prononcées, ce qui est attribué à la décompositions des chaînes greffées d'APTÉS et SEBS. En observant les courbes DTG (Figure IV. 16 (b)), on constate que l'halloysite brute est caractérisée par une perte de masse principale de 11,5% entre 400 et 590 °C correspondant à la déhydroxylation des hydroxyles de la surface interne [10]. Hal-A montre la même perte de masse mais à plus haute température (410-630 °C). Ce décalage étant causé par la réaction entre les hydroxyles de la surface interne et les groupements d'APTÉS greffés. Au final, Hal-S montre deux étapes de perte de masse, la première de 7,5% entre 330-440 °C, correspond à la décomposition du SEBS-g-MA [11] et la seconde de 9% entre 440 and 590 °C, est du fait de la deshydroxylation interne. L'ATG a aussi permis de quantifier le greffage. En effet, l'halloysite brute possède un résidu à 900 °C de 84,1%, qui passe à 81,5% et 79,1% dans les cas de Hal-A et Hal-S, respectivement. Ces pertes de masse additionnelles de 2,5% et 5% sont dues au greffage de l'APTÉS et du SEBS-g-MA. Avec un taux d'incorporation initial de 10% en poids lors des deux étapes de la modification, nous pouvons estimer l'efficacité du greffage à approximativement 25%.

### IV.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS

La Py-GC/MS a été effectuée pour caractériser le greffage. Les spectres obtenus pour les différentes argiles sont présentés sur la Figure IV. 17. Comme dans le cas de Hal-M, la disparition du pic attribué à la pollution soufrée est observée. Après la première étape, nous observons l'apparition de quelques pics correspondant à la dégradation de molécules aromatiques (benzène et toluène), ce qui est attribué à la décomposition de l'APTES. La deuxième étape conduit à l'apparition d'un nouveau pic styrène. Ce groupe chimique résultant de la décomposition des blocks styréniques des chaînes de SEBS greffées.

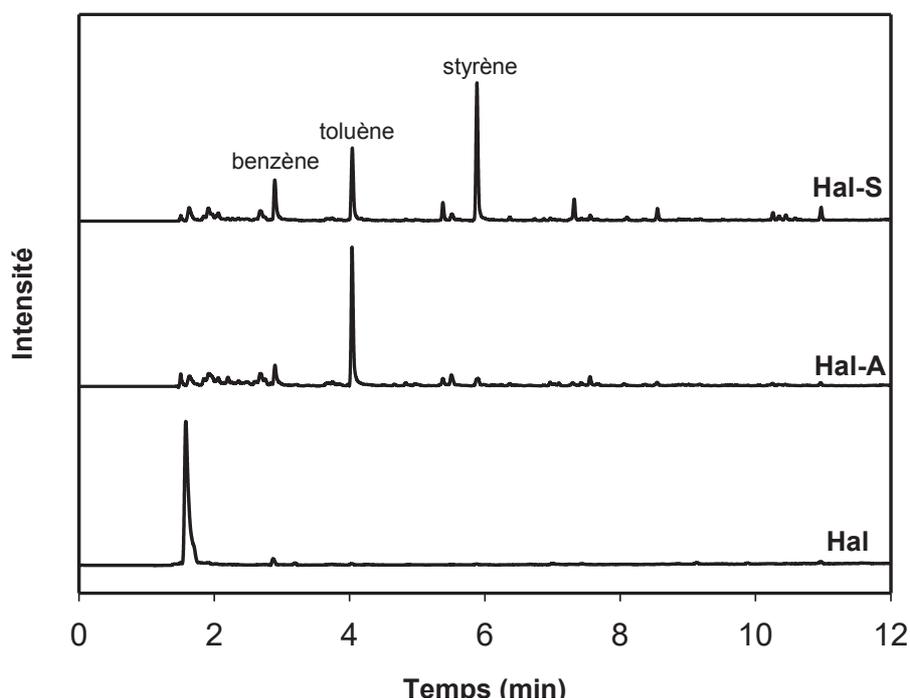


Figure IV. 17 : Spectres Py-GC/MS de Hal, Hal-A et Hal-S.

## IV.2. Caractérisation des mélanges PA11/SEBS-g-MA/halloysite

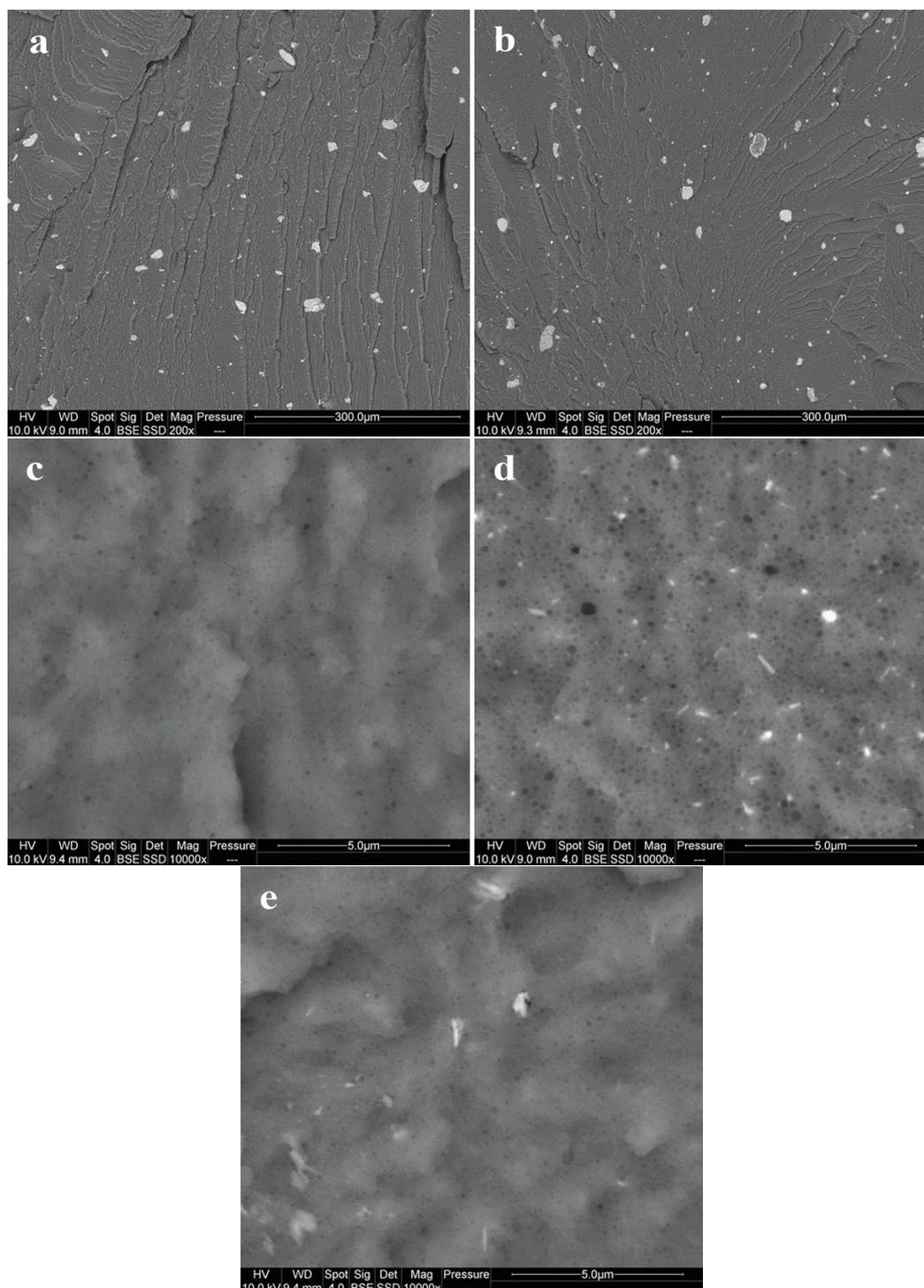
L'objet de cette deuxième partie du chapitre est d'étudier le potentiel de compatibilisation de l'halloysite algérienne après son greffage par des chaînes de SEBS, sur des mélanges PA11/SEBS-g-MA. Afin de mieux les situer, les résultats obtenus seront comparés à ceux du PA11 vierge et du nanocomposite PA11/H5, obtenus du chapitre précédent.

### IV.2.1. Morphologie

La morphologie des mélanges ternaires est caractérisée à différentes échelles par MEB, MET et AFM.

**IV.2.1.1. MEB**

Les images MEB ont permis d'étudier l'état de dispersion de la phase SEBS-g-MA et de l'halloysite dans le mélange. Les micrographies MEB sur les surfaces cryofracturées des mélanges PA11/SEBS-g-MA vierge et chargés sont considérées sur la figure ci-dessous.

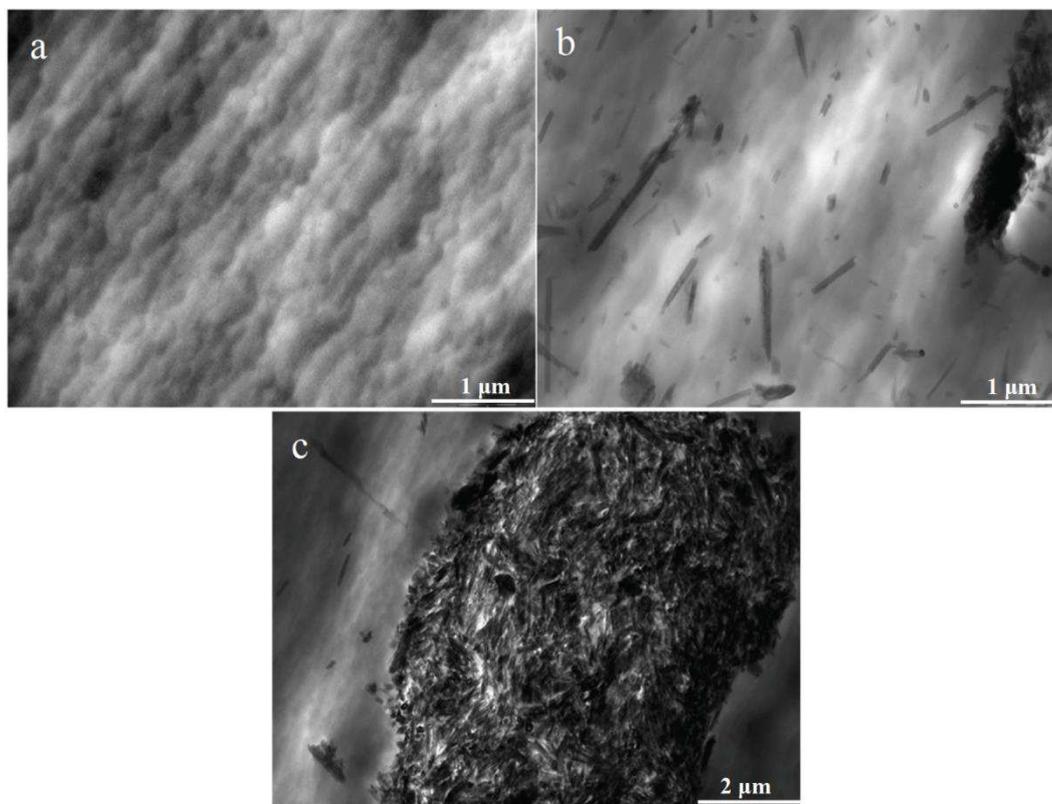


**Figure IV. 18** : Micrographies MEB (x200) de 85/15 H5 (a) et 85/15 HS5 (b) et (x10000) de 85/15 (c), 85/15 H5 (d) et 85/15 HS5 (e).

Les images révèlent une dispersion homogène et uniforme des nodules de SEBS-g-MA (correspondant aux trous observés sur les images) et des nanotubes d'halloysite dans la matrice, la plus grande partie des nanotubes étant dispersés à l'échelle nanométrique. Toutefois, quelques particules microniques sont également visibles, mais elles sont inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . La fine dispersion des nanotubes d'halloysite est le résultat de sa bonne affinité avec la matrice PA11. Aucune différence entre Hal et Hal-S n'est observée, et ce malgré la fonctionnalisation de Hal-S. La dispersion uniforme des nodules de SEBS-g-MA, la plupart d'entre eux étant à l'échelle nanométrique, est le résultat des interactions entre les groupements anhydride maléique du SEBS-g-MA et les fonctions amine du PA11. De plus, contrairement à Hal-S, une augmentation de la taille des nodules après incorporation d'halloysite brute est observée. La taille réduite des nodules dans le cas de 85/15 HS5 peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité du mélange [12] ou par un effet compatibilisant de la charge après fonctionnalisation.

#### IV.2.1.2. MET

Afin d'observer au plus près les interfaces, des images MET ont été prises sur les différentes compositions, et sont montrées par la Figure IV. 19.

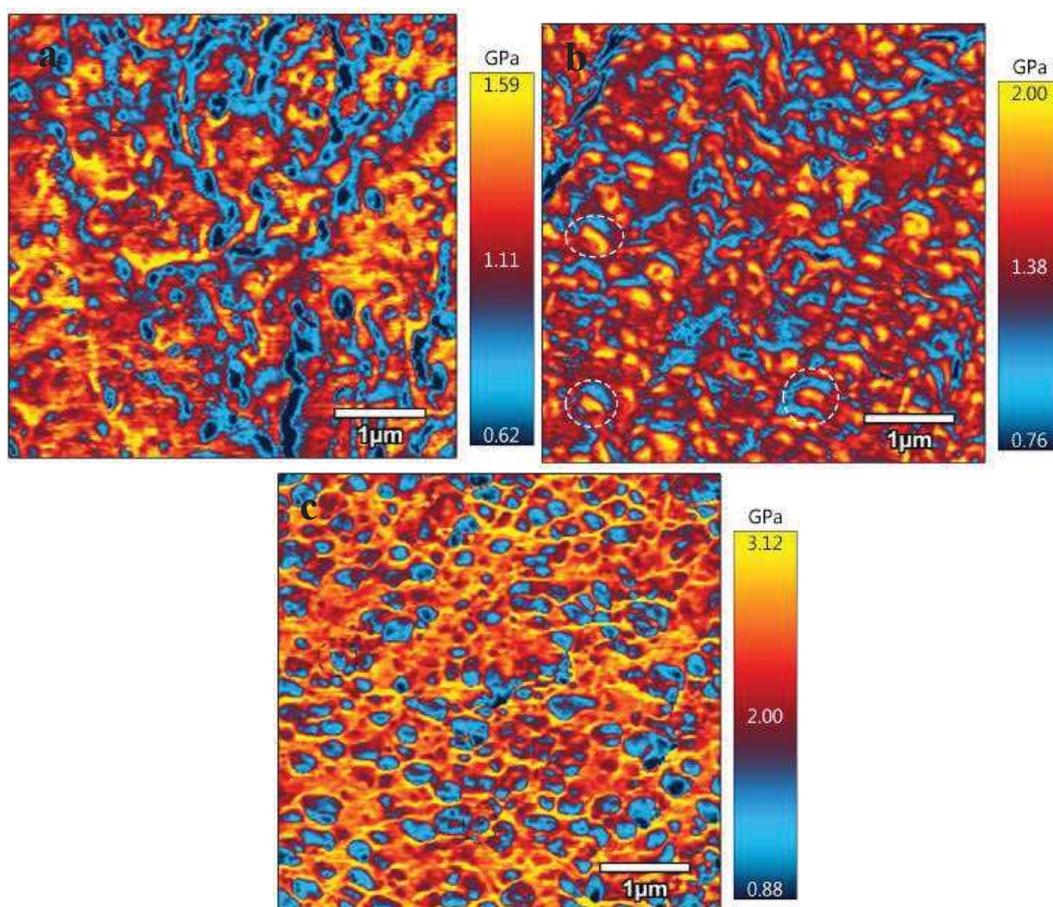


**Figure IV. 19** : Micrographies MET de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

Les nodules de SEBS-g-MA sont sous formes de petits cercles blancs, alors que le fond gris foncé forme la matrice PA11 (Figure IV. 19 (a)). Nous observons que l'halloysite brute est plutôt bien dispersée avec présence de quelques petits agglomérats, comme montré précédemment par les images MEB (Figure IV. 18). Par contre, après modification, quelques plus gros agglomérats sont observés. Ces plus gros agglomérats sont formés de nanotubes d'Hal-S et de nodules de SEBS-g-MA, comme le prouve les taches blanches sur la Figure IV. 19 (c). Ces observations ne peuvent s'expliquer que par la plus forte interaction halloysite/SEBS-g-MA après fonctionnalisation de l'halloysite par greffage de chaînes SEBS.

#### IV.2.1.3. AFM

Afin de compléter l'étude de la morphologie, des images AFM en mode tapping ont été prises (Figure IV. 20).



**Figure IV. 20** : Images AFM de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

La dispersion initiale des nodules de SEBS-g-MA dans le PA11 est observée dans la Figure IV. 20 (a). Après incorporation d'halloysite brute (Figure IV. 20 (b)), la taille et la forme

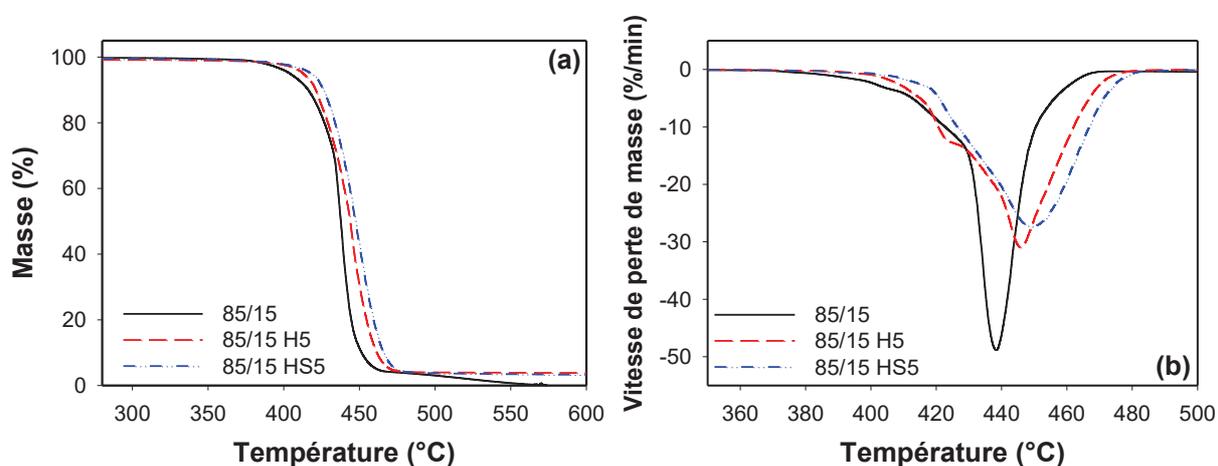
des nodules de SEBS-g-MA est affectée. En effet, nous observons une distribution plus uniforme des nodules dans la matrice. Enfin, en présence d'halloysite modifiée (Figure IV. 20 (c)), la dispersion des nodules de SEBS-g-MA est encore plus homogène avec des nodules de formes sphériques. Cette différence de morphologie peut s'expliquer par des différences d'affinité et de localisation des halloysites pendant la mise en œuvre, affectant ainsi le processus de coalescence des nodules de SEBS-g-MA.

### IV.2.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont étudiées par ATG pour comprendre l'effet du SEBS-g-MA et de l'halloysite modifiée sur la stabilité thermique du PA11, puis par DSC pour déterminer leurs effets sur la cristallisation de la matrice.

#### IV.2.2.1. ATG

La stabilité thermique des différentes compositions est suivie à l'aide de l'ATG. Les courbes ATG et DTG obtenues sont présentées en Figure IV. 21 et le Tableau IV. 2 résume les températures caractéristiques  $T_{5\%}$ ,  $T_{50\%}$  et  $T_{dm}$ , correspondant, respectivement à la température de décomposition initiale à 5% de la dégradation, la température à 50 % de la dégradation et la température mesurée au maximum du pic de DTG.



**Figure IV. 21** : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des compositions PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

Tout d'abord, nous observons une amélioration de la stabilité thermique du PA11 en présence de SEBS-g-MA et ce jusqu'à 440 °C. Cet effet est dû à l'interaction chimique entre le PA11 et les groupes anhydride maléique du SEBS-g-MA [13], alors qu'au-delà de 440 °C, une baisse de la stabilité thermique est observée avec la décomposition du SEBS-g-MA.

**Tableau IV. 2** : Températures caractéristiques obtenues par ATG sur les mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

Echantillon	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>tdm</sub> (°C)
PA11	388,4±1,4	434,6±1,3	439,1±1,7
PA11/H5	397,6±1,2	448,5±1,4	456,8±1,5
85/15	404,01±1,1	437,7±1,5	438,1±1,5
85/15 H5	412,8±1,3	443,9±0,7	446±0,1
85/15 HS5	418±0,9	447,4±1	449,4±0,8

L'incorporation des deux halloysites améliore la stabilité thermique des mélanges PA11/SEBS-g-MA avec de meilleurs résultats dans le cas du mélange chargé avec Hal-S. Ainsi, toutes les températures caractéristiques du nanocomposite 85/15 HS5 ont augmenté (+14 °C pour T<sub>5%</sub> et +11 °C pour T<sub>tdm</sub>). L'effet de l'halloysite sur la stabilité thermique ayant été discuté dans le chapitre précédent, on peut juste ajouter que les meilleurs résultats avec Hal-S sont probablement liés à sa meilleure interaction à l'interface des mélanges PA11/SEBS-g-MA.

#### IV.2.2.2. DSC

L'effet des deux halloysites sur la cristallisation des mélanges PA11/SEBS-g-MA est étudié par DSC. Les températures de cristallisation (T<sub>c</sub>), de fusion (T<sub>f</sub>) ainsi que le taux de cristallinité (X<sub>c</sub>) sont rapportés dans le Tableau IV. 3. L'analyse des résultats indique que la cristallisation des mélanges n'est pas affectée par l'incorporation d'halloysite. En effet, d'après le tableau, nous pouvons observer que T<sub>c</sub>, T<sub>f</sub> et X<sub>c</sub> des mélanges ternaires sont quasiment identiques. Signe d'un effet nucléant limité de l'halloysite dans les mélanges. Cela peut être dû à la présence d'agrégats dans la matrice, comme montré par les images MEB (voir Figure IV. 18). Néanmoins, des augmentations de la température de cristallisation (+ 3,5 °C) et du taux de cristallinité (+ 5 %) sont constatés par rapport au PA11 en présence du SEBS-g-MA. Ceci s'explique par la viscosité supérieure de la phase SEBS-g-MA à température de mise en œuvre, qui facilite la nucléation de la phase polyamide [14]. Le processus de fusion semble pour sa part inchangé et ce quel que soit la composition.

**Tableau IV. 3** : Caractéristiques obtenues par DSC sur les mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

Échantillon	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PA11	191,2±1,6	164,1±0,9	21,7±0,3
PA11/H5	190,8±1,5	167,6 ± 0,9	22,3±0,5
85/15	191,94 ± 0,3	167,58± 0,1	26,88±1,2
85/15 H5	191,32 ± 0,6	167,67±0,3	26,91±0,5
85/15 HS5	191,6 ± 0,9	167,48±0,3	26,44±0,4

### IV.2.3. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques des nanocomposites ternaires a été conduite par essais de traction et de choc Charpy entaillé. Les résultats obtenus sont portés sur le Tableau IV. 4.

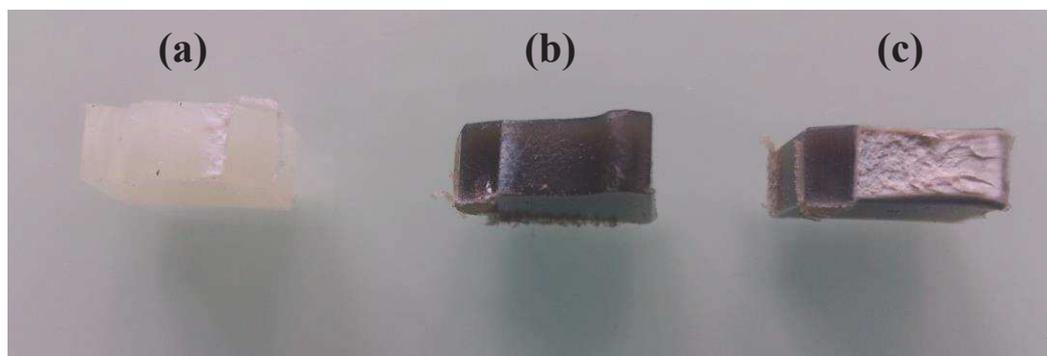
**Tableau IV. 4** : Principales propriétés mécaniques des mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

Echantillon	Module de Young (GPa)	Energie de rupture (J)	Allongement à la rupture (%)	Résistance au choc (kJ/m <sup>2</sup> )
PA11	1219,9 ± 54,9	234,6 ± 9,2	228,1 ± 14,2	5,5 ± 0,3
PA11/H5	1511,2 ± 75,7	94,1 ± 9,7	94,2 ± 15,6	3,6 ± 0,2
85/15	1122,7 ± 31,1	255,8 ± 10,6	225,8 ± 24,3	16,8 ± 0,6
85/15 H5	1121,2 ± 11,5	207,7 ± 7,7	202,8 ± 2,5	11,8 ± 0,7
85/15 HS5	986,2 ± 20,1	298,4 ± 11,3	276,8 ± 32	43,1 ± 1,1

Tout d'abord, mélanger du PA11 avec du SEBS-g-MA (85/15) entraîne une augmentation de l'énergie de rupture (prise comme l'aire sous les courbes contrainte-allongement) (+9%) et de la résistance au choc (+200%), et ce sans effets significatifs sur le module de Young et l'allongement à la rupture. Ces résultats sont en accord avec d'autres publications sur les mélanges polyamide/SEBS-g-MA [12,15,16]. En effet, d'un point de vue ténacité et propriétés au choc, les nodules de SEBS-g-MA peuvent, grâce à la cavitation et bandes de cisaillement qu'ils induisent, réduire l'état de contraintes triaxiales devant la fissure, permettant ainsi à la matrice de se déformer considérablement avant la rupture [17]. Le SEBS-g-MA peut également retarder la propagation de la fissure au cours des essais, dissipant ainsi plus d'énergie.

Quant à l'impact de l'halloysite sur les propriétés mécaniques des mélanges PA11/SEBS-g-MA, nous constatons une diminution des propriétés en présence de l'argile brute. Ainsi, 85/15 H5 possède de plus faibles énergie de rupture (-18,9%), allongement à la rupture (-10%) et résistance au choc (-320%), avec la même valeur du module de Young. Cependant, 85/15 HS5 présente des propriétés supérieures par rapport à toutes les autres compositions. Ainsi, à l'exception du module de Young qui chute de 12%, nous observons des augmentations de l'énergie de rupture (+16,8%), de l'allongement à la rupture (+22,5%) et de la résistance au choc (+156%). Cette amélioration de la ténacité est encore plus remarquable par rapport au PA11 vierge et à PA11/H5 (+677 et 1000%, respectivement). L'halloysite peut jouer un double rôle concernant la ténacité, d'une part, elle peut l'améliorer par pontage des fissures [18,19], et d'autre part, ses agrégats peuvent provoquer des points de contraintes dans l'échantillon, augmentant sa fragilité. Prashantha *et al.* [19] ont attribué l'augmentation de la ténacité principalement par le travail consommé dans les surfaces de fracture internes pour créer de nouvelles surfaces (*essential work of fracture*), alors que la déformation plastique dans les zones extérieures (*non essential work of fracture*) ne varie quasiment pas.

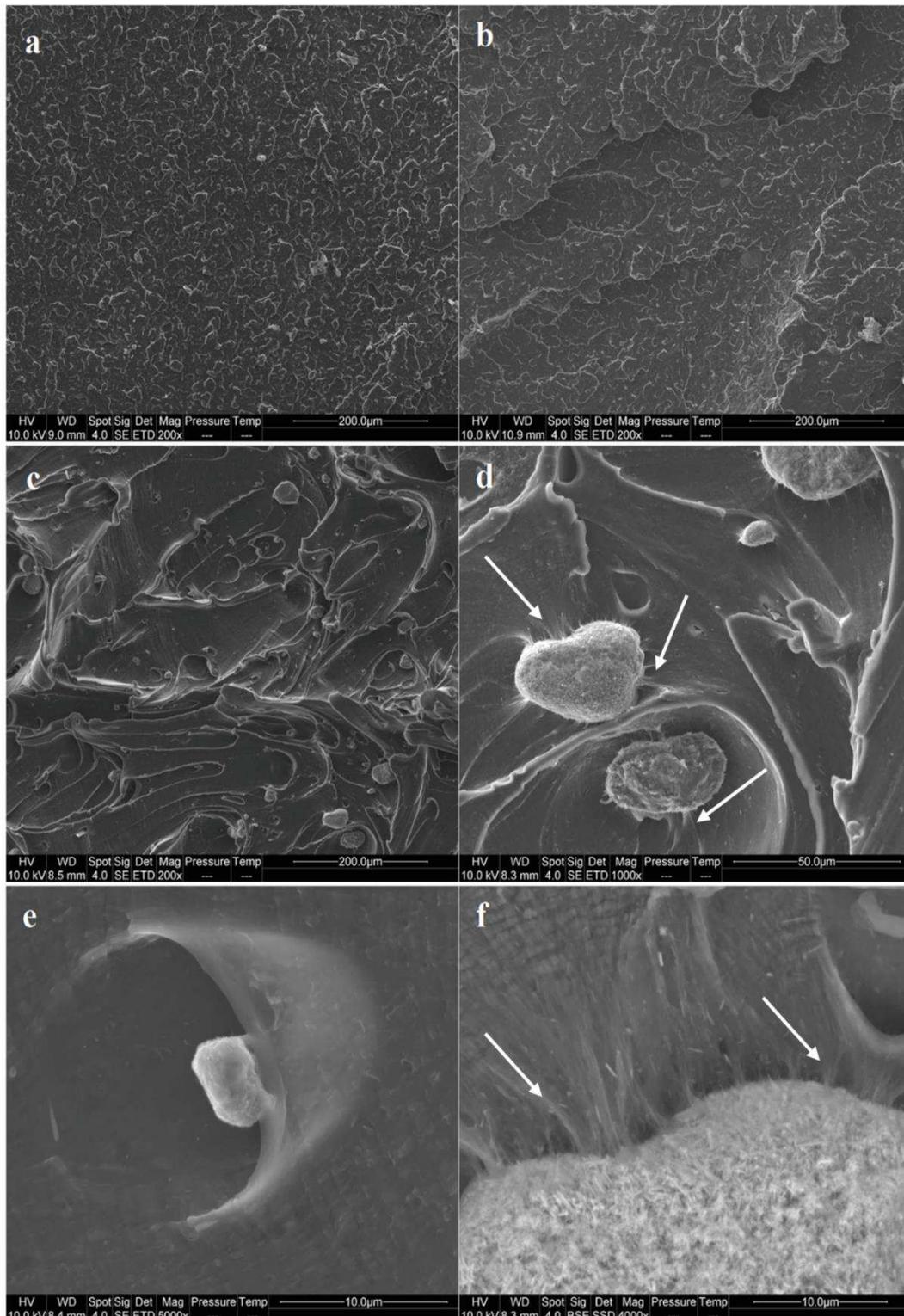
Contrairement aux autres formulations, les éprouvettes de 85/15 HS5 ont blanchi (*stress whitening*) dans la zone entourant la rupture au cours des essais de choc Charpy, comme montré sur la figure ci-dessous :



**Figure IV. 22** : Surface fracturée après choc Charpy de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c).

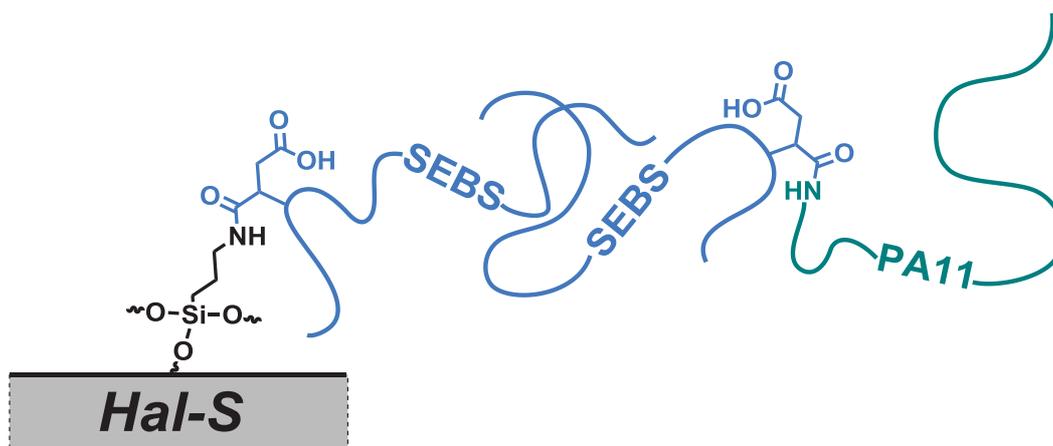
Ce blanchiment est dû à la formation de microvides et de bandes de cisaillement dans la matrice PA11. Afin d'examiner de plus près ces surfaces, nous les avons observées au MEB, et les images obtenues sont montrées sur la Figure IV. 23. Nous observons dans les cas de 85/15 et 85/15 H5, le même faciès de rupture avec une surface assez homogène et relativement plane,

signe d'une rupture fragile. Mais pour 85/15 HS5, nous constatons un faciès complètement différent, avec une surface de rupture ductile.



**Figure IV. 23** : Micrographies MEB des faciès de rupture (x200) de 85/15 (a), 85/15 H5 (b) et 85/15 HS5 (c). 85/15 HS5 (x1000) (d), (x5000) (e) et (x4000) (f).

Il est admis que les groupements anhydride maléique réagissent avec les bouts de chaîne amine du polyamide [20]. Du coup, les chaînes SEBS-g-MA sont liées par liaisons covalentes avec la matrice PA11. Ainsi, les chaînes libres de SEBS peuvent s'enchevêtrer avec les chaînes de SEBS greffées sur la surface de Hal-S (voir Figure IV. 24). Ces enchevêtrements vont mener à de puissants liens entre l'halloysite modifiée et la matrice, via les nodules de SEBS-g-MA (voir flèches sur Figure IV. 23 (d) et (f)). Ainsi, durant l'essai au choc, la contrainte est transmise de la matrice vers le SEBS-g-MA au travers de l'halloysite modifiée, améliorant la ténacité du système.



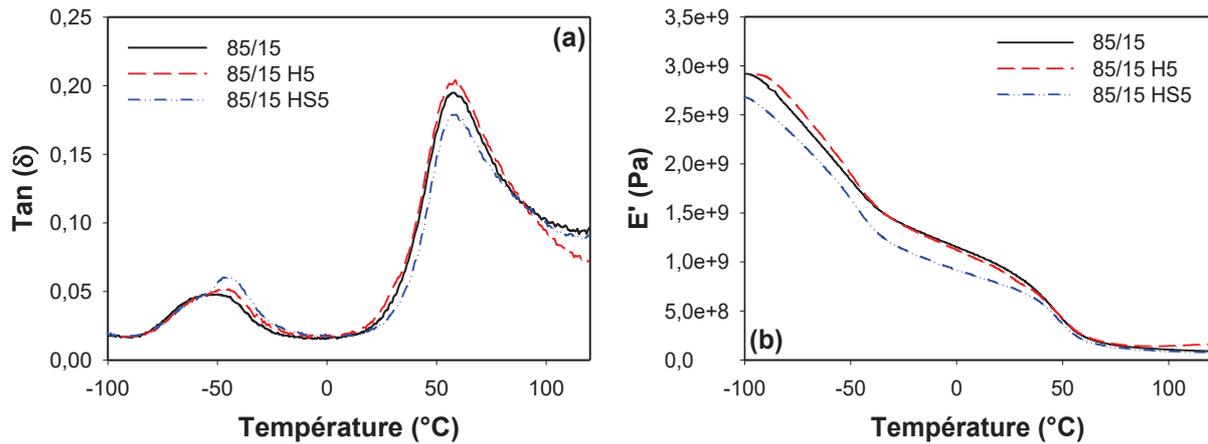
**Figure IV. 24** : Schéma des enchevêtrements possibles entre les chaînes de SEBS greffées sur Hal-S et celles de SEBS-g-MA du système.

#### IV.2.4. Propriétés viscoélastiques

Le comportement viscoélastique des mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs est suivi par DMA. La Figure IV. 25 montre l'évolution en fonction de la température de l'amortissement ( $\tan \delta$ ) et du module de conservation en flexion ( $E'$ ) des nanocomposites ternaires. De la Figure IV. 25 (a), nous observons que les mélanges présentent deux pics de  $\tan \delta$  correspondant aux  $T_g$  du SEBS-g-MA et du PA11, respectivement. Deux phénomènes peuvent être remarqués. D'abord, la  $T_g$  du SEBS-g-MA (-52 °C) est décalée vers de plus hautes températures après incorporation d'halloysite (+8 °C), accompagnée de plus fortes valeurs d'amortissement, notamment dans le cas de 85/15 HS5. Ceci s'explique par la restriction de la mobilité des chaînes de SEBS-g-MA en présence d'halloysite.  $T_g$  du PA11 (56 °C), par contre, reste à la même température et ce quelle que soit la composition.

A partir de la Figure IV. 25 (b), nous remarquons que le mélange 85/15 H5 possède un module de conservation légèrement supérieur au mélange non chargé, et ce pour des

températures inférieures à la  $T_g$  du SEBS-g-MA. Au-delà de  $-45\text{ °C}$ , il présente la même valeur de  $E'$  que le mélange vierge. Cependant, pour 85/15 HS5, nous notons un plus faible module de conservation, et ce entre  $-100$  et  $60\text{ °C}$ , soit au-dessous de la  $T_g$  du PA11. Cette chute de  $E'$  dans le cas de 85/15 HS5 peut s'expliquer par la dispersion plus uniforme des nodules de SEBS-g-MA en présence d'hallsosite modifiée, comme montré par les différentes observations MEB. Renforçant ainsi l'effet élastifiant du SEBS-g-MA.



**Figure IV. 25** : Evolution en fonction de la température de l'amortissement (a) et du module de conservation en flexion (b) des mélanges PA11/SEBS-g-MA/HNTs.

## Conclusion

Dans ce chapitre, des voies de fonctionnalisation alternatives de l'halloysite ont été testées avec succès, et ce à travers le greffage de sa surface interne par des chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) ainsi que le greffage en surface de chaînes de SEBS. L'effet compatibilisant des deux halloysites fonctionnalisées a pu être démontré dans des mélanges PS/PA11 et PA11/SEBS-g-MA, respectivement.

La fonctionnalisation par P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) a été mise en évidence par IRTF, ATG et Py-GC/MS, avec changement du caractère chimique de l'halloysite devenant amphiphile. L'incorporation d'halloysite modifiée dans des mélanges PS/PA11 (80/20) et (60/40) a permis d'observer de nombreux changements. Tout d'abord la localisation préférentielle de l'halloysite modifiée à l'interface PS/PA11 avec une meilleure cohésion interphase, comme révélée par les images MEB, ce qui s'est traduit par un effet inhibiteur sur la coalescence des nodules de PA11. La présence d'halloysite modifiée à l'interface a permis une amélioration de la stabilité thermique, notamment dans le cas des mélanges (60/40), sans influence notable sur la cristallisation de la phase PA11. L'impact de la modification sur le comportement rhéologique a également été passé en revue et a confirmé l'effet de la modification sur la morphologie des mélanges.

La deuxième fonctionnalisation, via greffage de chaînes SEBS, a également été caractérisée avec succès par IRTF, ATG et Py-GC/MS. L'halloysite ainsi fonctionnalisée a été introduite dans un système PA11/SEBS-g-MA (85/15) et les différentes observations par MEB ont mis en évidence la dispersion homogène des nodules de SEBS-g-MA et des nanotubes d'halloysite dans le PA11. Les images MET ont montré que de gros agglomérats formés de nanotubes d'halloysite et de nodules de SEBS-g-MA sont présents lorsque l'halloysite est modifiée. Ces observations s'expliquent par la très forte interaction entre l'halloysite greffée par les chaînes SEBS et la phase SEBS-g-MA du mélange. La présence d'halloysite modifiée améliore la stabilité thermique des nanocomposites ternaires, mais ne possède là aussi qu'un effet limité sur la cristallisation. De plus, une amélioration exceptionnelle de la ténacité est enregistrée en présence d'halloysite fonctionnalisée. Cet effet s'explique par le transfert de la déformation de la matrice PA11 vers les nodules de SEBS-g-MA via les agglomérats d'halloysite modifiée.

### Références bibliographiques

1. Yah W.O, Takahara A, Lvov Y.M. *Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle*. Journal of the American Chemical Society 2012; 134:1853–1859.
2. Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. Microporous and Mesoporous Materials 2012; 158:47–54.
3. Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. *Cocontinuous polymer blends: Influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion*. Polymer 2001; 42:6619–6629.
4. Gödel A, Marmur A, Kasaliwal G.R, Pötschke P, Heinrich G. *Shape- dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing*. Macromolecules 2011;44:6094–6102.
5. Lyu S, Jones T.D, Bates F.S, Macosko C.W. *Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence*. Macromolecules 2002; 35:7845–7855.
6. Parpaite T, Otazaghine B, Taguet A, Sonnier R, Caro A-S, Lopez-Cuesta J-M. *Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface*. Polymer 2014; 55:2704–2715.
7. Elias L, Fenouillot F, Majeste J-C, Cassagnau P. *Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles*. Polymer 2007; 48:6029–6040.
8. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J-C. *Uneven distribution of nanoparticles inimmiscible fluids: morphology development in polymer blends*. Polymer 2009; 50:1333–1350.
9. Erdogan A.R, Kaygusuz I, Kaynak C. *Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties polyamide-6 nanocomposites*. Polymer Composites 2013; 35:1350–1361.
10. Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Comparot J, Khelifa A. *Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2013; 421:26–33.

11. Jose S, Thomas P.S, Thomas S, Karger-Kocsis J. *Thermal and crystallisation behaviours of blends of polyamide 12 with styrene-ethylene/butylene-styrene rubbers*. Polymer 2006; 47:6328–6336.
12. Gonzalez I, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Nanocomposites based on a polyamide 6/maleated styrene– butylene-co-ethylene–styrene blend: Effects of clay loading on morphology and mechanical properties*. European Polymer Journal 2006; 42:22905–2913.
13. Rinawa K, Maiti S.N, Sonnier R, Lopez-Cuesta J-M. *Non-isothermal crystallization kinetics and thermal behaviour of PA12/SEBS-g-MA blends*. Bulletin of Materials Science 2015; 38:1315–1327.
14. Rinawa K, Maiti S.N, Sonnier R, Lopez Cuesta J-M. *Influence of microstructure and flexibility of maleated styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene rubber on the mechanical properties of polyamide 12*. Polymer Bulletin 2014; 71:1131–1152.
15. Huang J.J, Keskkula H, Paul D.R. *Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior*. Polymer 2004; 45:4203–4215.
16. Huang J.J, Keskkula H, Paul D.R. *Comparison of the toughening behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide using various maleated elastomers*. Polymer 2006; 47:639–651.
17. Gonzalez I, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites*. European Polymer Journal 2008; 44:287–299.
18. Hedicke-Höchstötter K, Lim G.T, Altstädt V. *Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite*. Composites Science and Technology 2009; 69:330–334.
19. Prashantha K, Schmitt H, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites*. Composites Science and Technology 2011; 1859–1866.
20. Oshinski A.J, Keskkula H, Paul D.R. *The effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with maleated elastomers*. Journal of Applied Polymer Science 1996; 61:623–640.

## Durabilité

Le dernier chapitre est consacré à deux aspects liés à la durabilité des nanocomposites PA11/halloysite, à savoir le vieillissement hygrothermique et le comportement au feu.

La partie A du chapitre portera sur l'étude de l'impact de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique du PA11. Ceci se fera à travers un suivi au cours du temps de certaines propriétés du matériau telles que le taux de cristallinité par DSC, la morphologie par MEB et les propriétés mécaniques par essais de traction. De plus, l'effet de l'halloysite sur la cinétique du vieillissement sera étudié par calcul des énergies d'activation.

La partie B sera consacrée au comportement au feu des nanocomposites PA11/halloysite brute et modifiée par de l'acide méthylphosphonique, et ce avec et sans présence de retardateurs de flamme. L'étude sera menée par essais au cône calorimètre, microcalorimétrie et ATG.

### Partie A : vieillissement hygrothermique

#### V.1. Cinétique du vieillissement

La compréhension de l'effet de l'halloysite sur la cinétique du vieillissement hygrothermique des nanocomposites PA11/HNTs est primordiale car elle permet de prédire la durée de vie du matériau. L'étude cinétique se fera en deux étapes, d'abord par la détermination des coefficients de diffusion de l'eau dans le matériau puis par celle des énergies d'activation.

##### V.1.1. Coefficients de diffusion

La cinétique de vieillissement consiste principalement en la détermination de l'énergie d'activation. Le coefficient de diffusion obéissant à une loi de type Arrhenius, donnée par l'Equation V.1, il est possible de déterminer les valeurs des énergies d'activation.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation V. 1}$$

Avec D : coefficient de diffusion,  $D_0$  : coefficient de diffusion initial,  $E_a$  : énergie d'activation, T : température et R : constante des gaz parfaits (8,31 J/K.mol).

Afin de déterminer la valeur de l'énergie d'activation, il suffit alors de tracer D en fonction de la température.

Commençons d'abord par déterminer les valeurs de D. La relation qui lie, à un temps donné, la sorption d'eau et son coefficient de diffusion dans un matériau est donnée par l'équation suivante [1]:

$$\frac{m(\%)}{m_{max}} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \exp\left[-\left(\frac{D}{h^2}\right) \pi^2 t\right] \quad \text{Equation V. 2}$$

Avec m(%) : prise d'eau,  $m_{max}$  : concentration d'eau à l'équilibre, D : coefficient de diffusion et h : épaisseur de l'échantillon.

En réarrangeant l'Equation V.2 on obtient l'Equation V.3 qui permet de calculer le coefficient de diffusion D :

$$D = \frac{\pi h^2 (m_2 - m_1)^2}{16 m_{max}^2 (t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2} \quad \text{Equation V. 3}$$

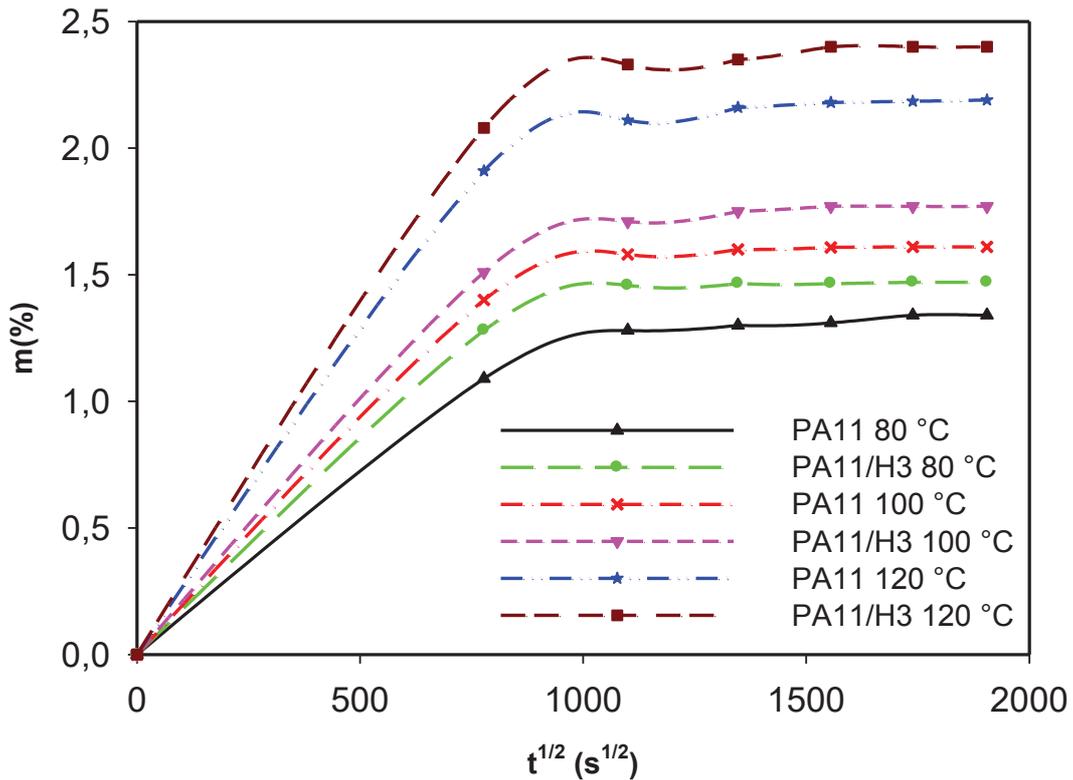
Or il se trouve que l'élément  $\frac{(m_2 - m_1)^2}{(t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2}$  correspond à la pente à l'origine des courbes cinétiques

de sorption d'eau, et  $m_{max}$  à la valeur maximale de m(%). La première étape lors de la détermination du coefficient de diffusion de l'eau est donc de tracer les courbes cinétiques de sorption d'eau, aux différentes températures, en fonction du temps d'immersion. La prise d'eau m(%) à un temps t donné étant définie de la manière suivante :

$$m(\%) = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0}\right) * 100 \quad \text{Equation V. 4}$$

Avec m (%) : sorption en eau,  $m_t$  : masse au temps t et  $m_0$  : masse sèche initiale.

La Figure V. 1 présente les courbes cinétiques de sorption d'eau en fonction de  $t^{1/2}$ . Les courbes présentent un comportement fickien (vitesse de relaxation du polymère supérieure à celle de diffusion de l'eau) durant la période initiale d'immersion, comme révélé par l'augmentation linéaire de la sorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps. Après une certaine période, la sorption atteint son état stationnaire, correspondant à  $m_{max}$ . Deux phénomènes sont observés. D'abord, une légère augmentation de la quantité d'eau absorbée en présence d'halloysite. Cela peut s'expliquer par le caractère hydrophile de l'argile due à la présence de groupements hydroxyles en sa surface qui vont interagir avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène. Ensuite, nous constatons que la sorption d'eau augmente avec la température (elle passe du simple au double entre 80 et 120 °C). Ce qui semble logique du moment que la diffusion de l'eau est proportionnelle à la température.



**Figure V. 1** : Courbes cinétiques de sorption d'eau.

Dans le cas du nanocomposite, il faut aussi mentionner la capacité de l'halloysite à gonfler avec l'élévation de la température, ce qui peut entraîner la création de microvides dans la matrice, augmentant ainsi la quantité d'eau absorbée. Ce phénomène a été observé pour un nanocomposite PLA/HNTs chargé à 2% [1]. Mais d'autres auteurs ont observé une baisse de la sorption en présence d'halloysite [2,3] qu'ils ont attribué à l'effet barrière à l'eau de l'halloysite. Quoique nous savons que cet effet est limité dans le cas de l'halloysite du fait de sa morphologie tubulaire et son facteur de forme. Un autre paramètre notable est le temps de saturation, où nous observons que les temps de saturation sont quasiment identiques dans tous les cas étudiés, soit approximativement 14 jours ( $t^{1/2} = 1100 \text{ s}^{1/2}$ ).

Connaissant  $h$ ,  $m_{\max}$  et la pente des courbes de sorption, nous pouvons alors calculer pour les PA11 vierge et chargé, les coefficients de diffusion à 80, 100 et 120 °C à partir de l'Equation V.3. Les résultats obtenus sont portés sur le Tableau V. 1.

**Tableau V. 1** : Valeurs des coefficients de diffusion (D) aux différentes températures d'immersion.

Température	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) pour PA11 vierge	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) pour PA11/H3
80 °C	1,52.10 <sup>-11</sup>	1,27.10 <sup>-11</sup>
100 °C	3,03.10 <sup>-11</sup>	2,71.10 <sup>-11</sup>
120 °C	8,15.10 <sup>-11</sup>	7,21.10 <sup>-11</sup>

Nous constatons une augmentation du coefficient de diffusion avec la température, du fait de l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau qui facilite leur diffusion dans la matrice [4]. Nos valeurs sont aussi cohérentes par rapport à la littérature [5]. Par contre, une baisse de la valeur de D en présence de 3% d'halloysite est observée. Ainsi et ce pour les trois températures d'immersion, le coefficient D dans le cas du PA11 vierge est supérieur à celui du nanocomposite. En général, la sorption d'eau dans un polymère est gouvernée par deux phénomènes, le volume libre qui est contrôlé par la diffusion de l'eau et l'interaction chimique avec le matériau via des liaisons hydrogène [6]. Donc il se peut que la présence d'halloysite dans la matrice PA11 induise une tortuosité supplémentaire, entravant de fait la diffusion de l'eau. A noter cependant qu'Alhuthali et Low [2] ont trouvé pour des nanocomposites vinyle-ester/HNTs, les mêmes valeurs de D que dans le cas de la matrice vierge.

Le comportement de diffusion peut également être défini par les courbes de sorption d'eau normalisées (Equation V.5) car la diffusion de l'eau peut être classée en trois catégories : fickienne, non fickienne (vitesse de relaxation du polymère inférieure à celle de la diffusion de l'eau) et anormale ou relaxée (vitesse de relaxation égale à celle de diffusion de l'eau). Cela dépendant de paramètres tels que la nature chimique du polymère, la morphologie de la charge ainsi que l'adhésion interfaciale polymère-charge [7].

$$\frac{m_t}{m_{max}} = kt^n \quad \text{Equation V. 5}$$

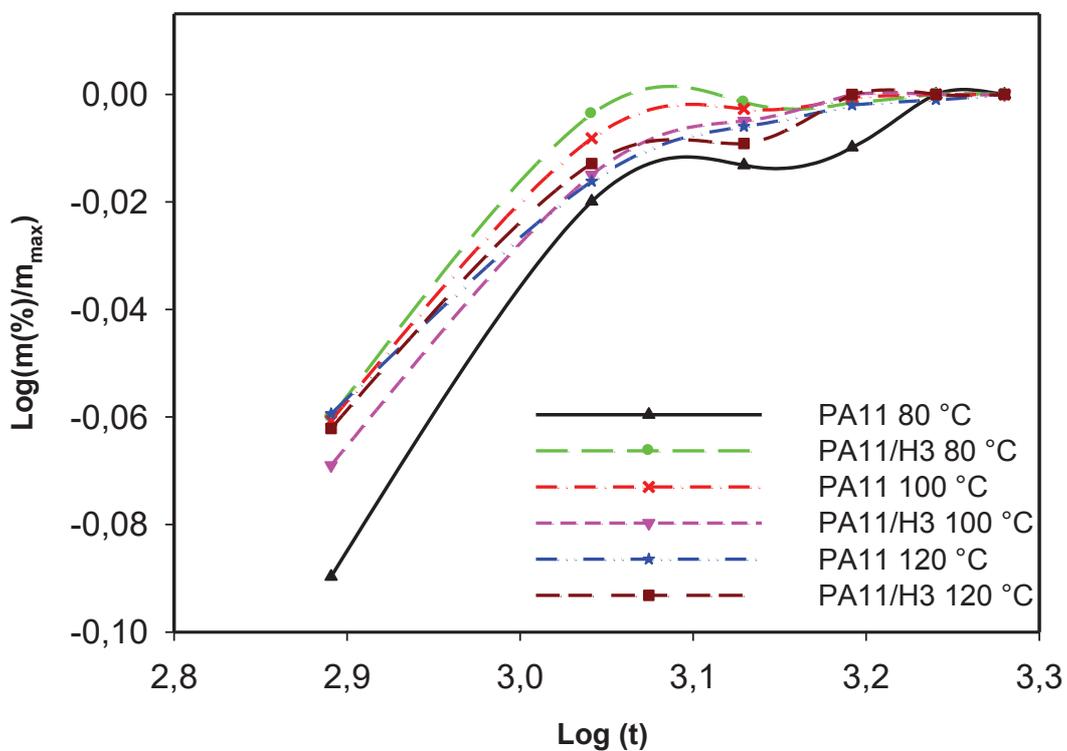
Avec  $m_t$  : masse au temps  $t$ ,  $t$  : temps d'immersion,  $m_{max}$  : concentration d'eau à l'équilibre,  $k$  : constante et  $n$  : exposant de diffusion.

C'est la valeur de l'exposant  $n$  qui va nous renseigner sur le comportement exact de la diffusion. Si  $n = 0,5$  la diffusion est fickienne, pour  $n > 1$  on a de la relaxation et enfin si  $n$  est compris entre 0,5 et 1 on a à faire à un comportement non fickien. Pour déterminer  $n$ , il suffit de

réarranger l'Equation V.5 en l'Equation V.6 et de tracer  $\log (m_t/m_{max}) = f(\log(t))$ , la pente des courbes correspondant à  $n$ .

$$\log \left( \frac{m_t}{m_{max}} \right) = \log k + n \log t \quad \text{Equation V. 6}$$

La Figure V. 2 présente les courbes de  $\log (m_t/m_{max})$  en fonction de  $\log (t)$  pour les différents cas du vieillissement. Après calcul des pentes à partir des droites de régression (modèle logarithmique à 1 paramètre), on trouve que les valeurs de  $n$  sont comprises entre 0,48 et 0,67. Ce qui signifie que le comportement de diffusion de l'eau dans notre étude n'est pas totalement fickien, confirmant ainsi les observations des courbes cinétiques de sorption d'eau.



**Figure V. 2 :**  $\log (m_t/m_{max})$  en fonction de  $\log (t)$ .

### V.1.2. Energies d'activation

Afin de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation, nous allons réarranger l'Equation V.1 en l'Equation V.7 et tracer  $\ln (D) = f(1/T)$ ,  $E_a$  est déduit de la pente des courbes et  $D_0$  de l'ordonnée à l'origine.

$$\ln D = - \left( \frac{E_a}{RT} \right) + \ln D_0 \quad \text{Equation V. 7}$$

La Figure V. 3 représente  $\ln(D)$  en fonction de l'inverse de la température. Les courbes n'étant pas des droites, des courbes de régression de type polynomiale linéaire s'imposent. Les valeurs obtenues de  $E_a$  et  $D_0$  sont résumées dans le Tableau V. 2

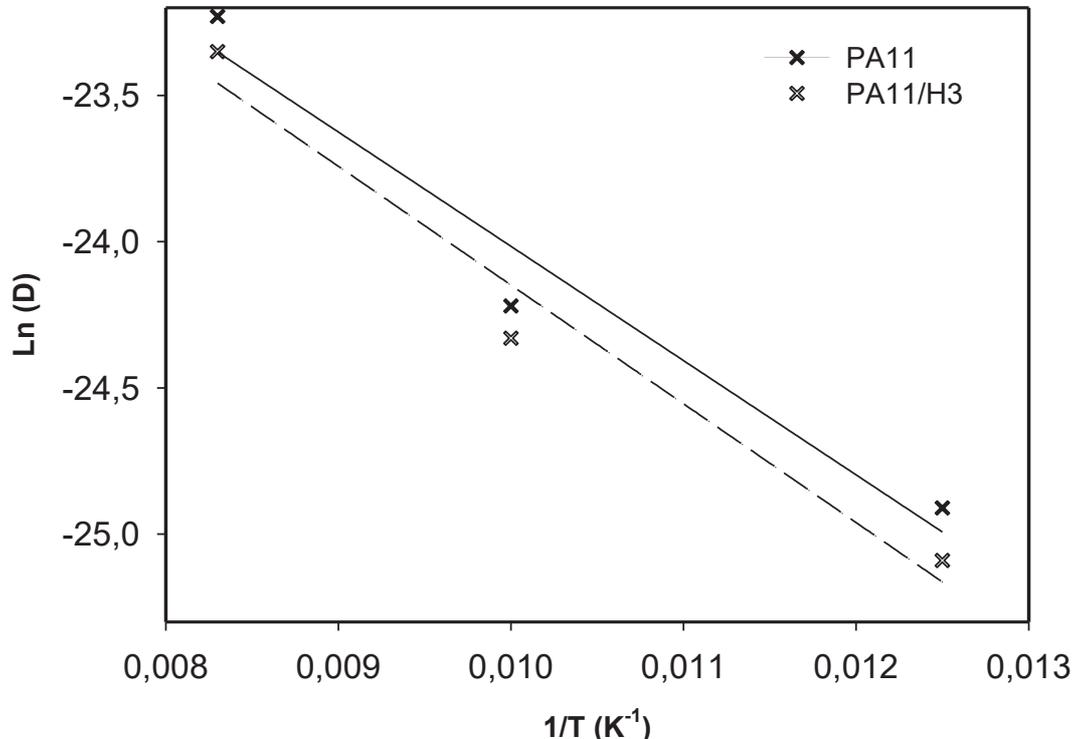


Figure V. 3 :  $\ln(D)$  en fonction de  $1/T$ .

Tableau V. 2 : Valeurs de  $E_a$  et  $D_0$  pour le PA11 et PA11/H3.

	$E_a$ (KJ/mol)	$D_0$ (m <sup>2</sup> .s)
PA11	39,7	$1,85 \cdot 10^{-9}$
PA11/H3	47,6	$2,09 \cdot 10^{-9}$

L'énergie d'activation correspondant à une barrière énergétique à franchir, nous observons qu'effectivement sa valeur est légèrement supérieure en présence de 3% d'halloysite (+20%), ce qui signifie que l'eau a plus de mal à diffuser dans le PA11 en présence d'halloysite, sûrement du fait de la tortuosité induite par sa présence. Néanmoins, il est utile de préciser que cette augmentation de l'énergie d'activation est relativement modeste comparée à l'effet de l'halloysite sur d'autres polymères comme le PLA [8], pour lequel la présence de 2% en masse d'halloysite a multiplié l'énergie d'activation par 4.

## **V.2. Conséquences sur les propriétés**

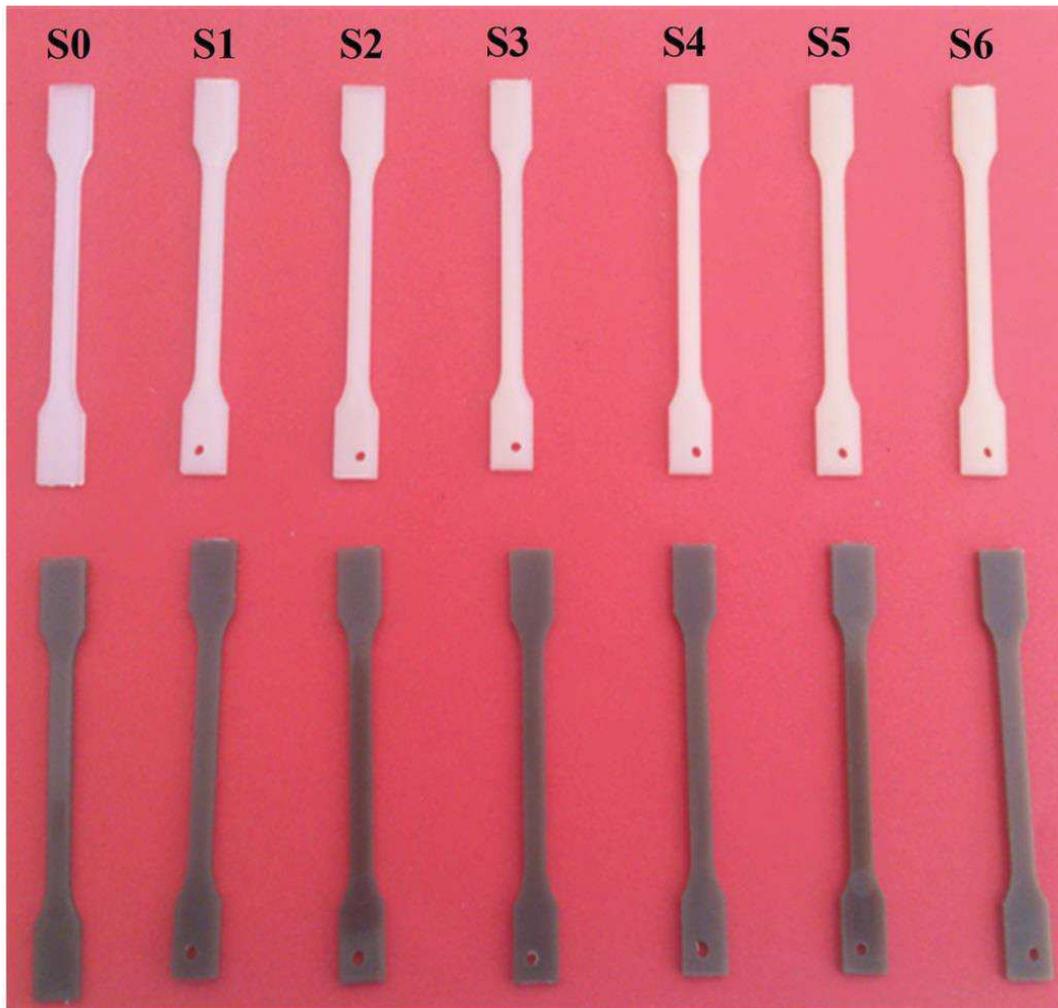
Le suivi de la cinétique du vieillissement hygrothermique du PA11 en présence d'halloysite est insuffisant si on n'y ajoute pas une étude de son impact sur différentes propriétés du matériau.

### **V.2.1. Morphologie**

L'une des premières conséquences du vieillissement hygrothermique concerne d'abord la morphologie du matériau. Dans notre étude la morphologie sera suivie à différentes échelles : macroscopique par observation directe et microscopique par MEB.

#### **V.2.1.1. Observation Directe**

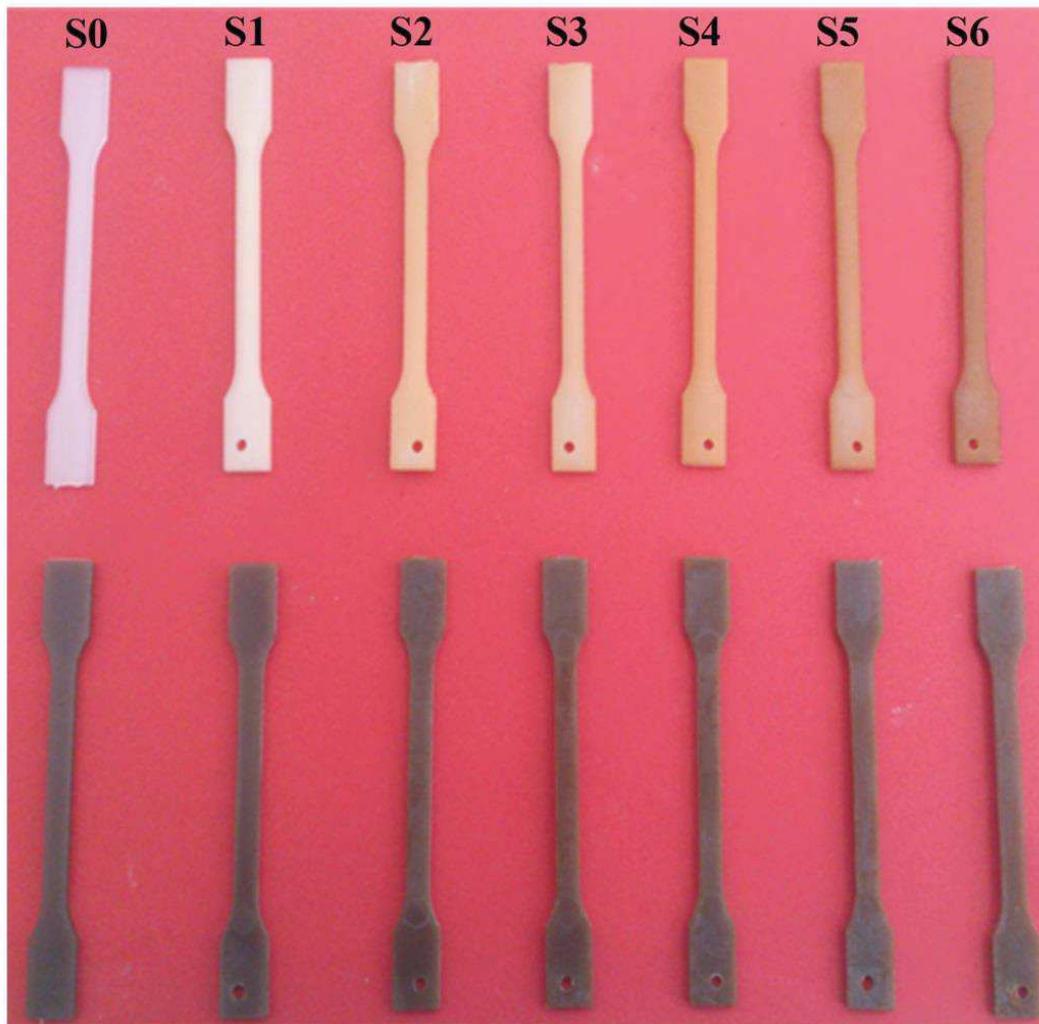
Les Figures V. 4, 5 et 6 montrent l'évolution en fonction du temps d'immersion, de l'aspect extérieur des éprouvettes vieilles et ce pour les différentes températures de vieillissement. Du fait de leur couleur blanche, il est plus facile de suivre l'évolution de couleur pour les éprouvettes de PA11 vierge.



**Figure V. 4 :** Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieillies à 80 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

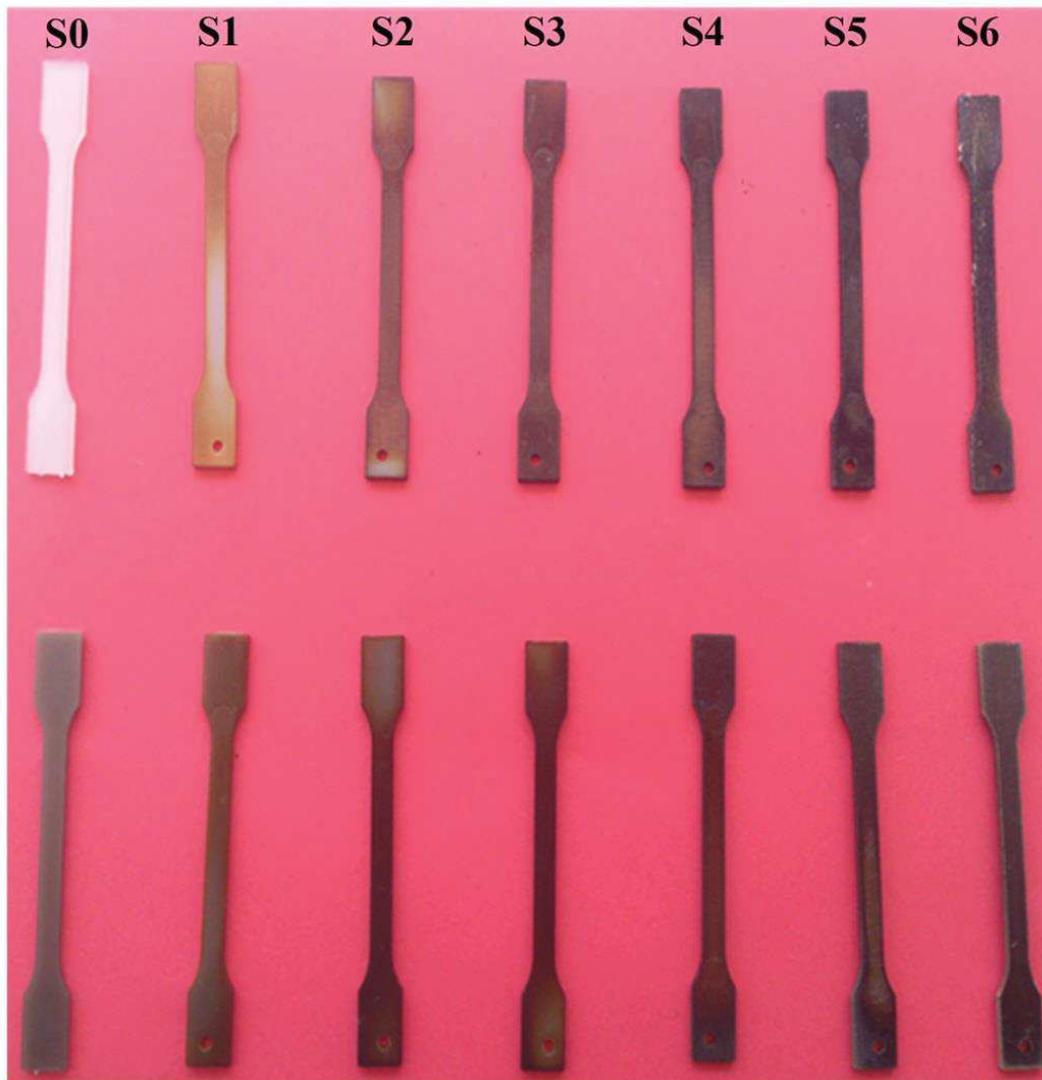
Pour une température de vieillissement de 80 °C (Figure V. 4) nous constatons que la couleur des éprouvettes n'évolue pas vraiment au cours du temps. Seul un léger jaunissement apparaît à partir de la quatrième semaine d'immersion. Ce jaunissement des éprouvettes peut s'expliquer par plusieurs phénomènes comme des scissions de chaînes à cause de l'hydrolyse du polyamide ou encore de la thermooxydation du fait de l'oxygène de l'eau.

A 100 °C (Figure V. 5), par contre, le jaunissement des éprouvettes est bien plus marqué et commence plus tôt (dès la deuxième semaine d'immersion). Signe d'un vieillissement plus poussé du fait de la plus grande température qui entraîne des scissions de chaînes plus importantes.



**Figure V. 5** : Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieilles à 100 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

Enfin à 120 °C (Figure V. 6), la dégradation des éprouvettes devient extrême avec un jaunissement qui commence dès la première semaine d'immersion. A partir de la troisième semaine, les éprouvettes deviennent même de couleur brune, au point où il est impossible de distinguer à l'œil nu les éprouvettes de PA11 vierge de celles chargées avec l'halloysite. De plus, et contrairement aux températures précédentes, à 120 °C on peut observer le fort brunissement des éprouvettes PA11/H3. Toutefois, malgré ces changements de couleur très marqués, aucune éprouvette n'a subi de cassure ou perte de matière qui soit visible à l'œil nu.

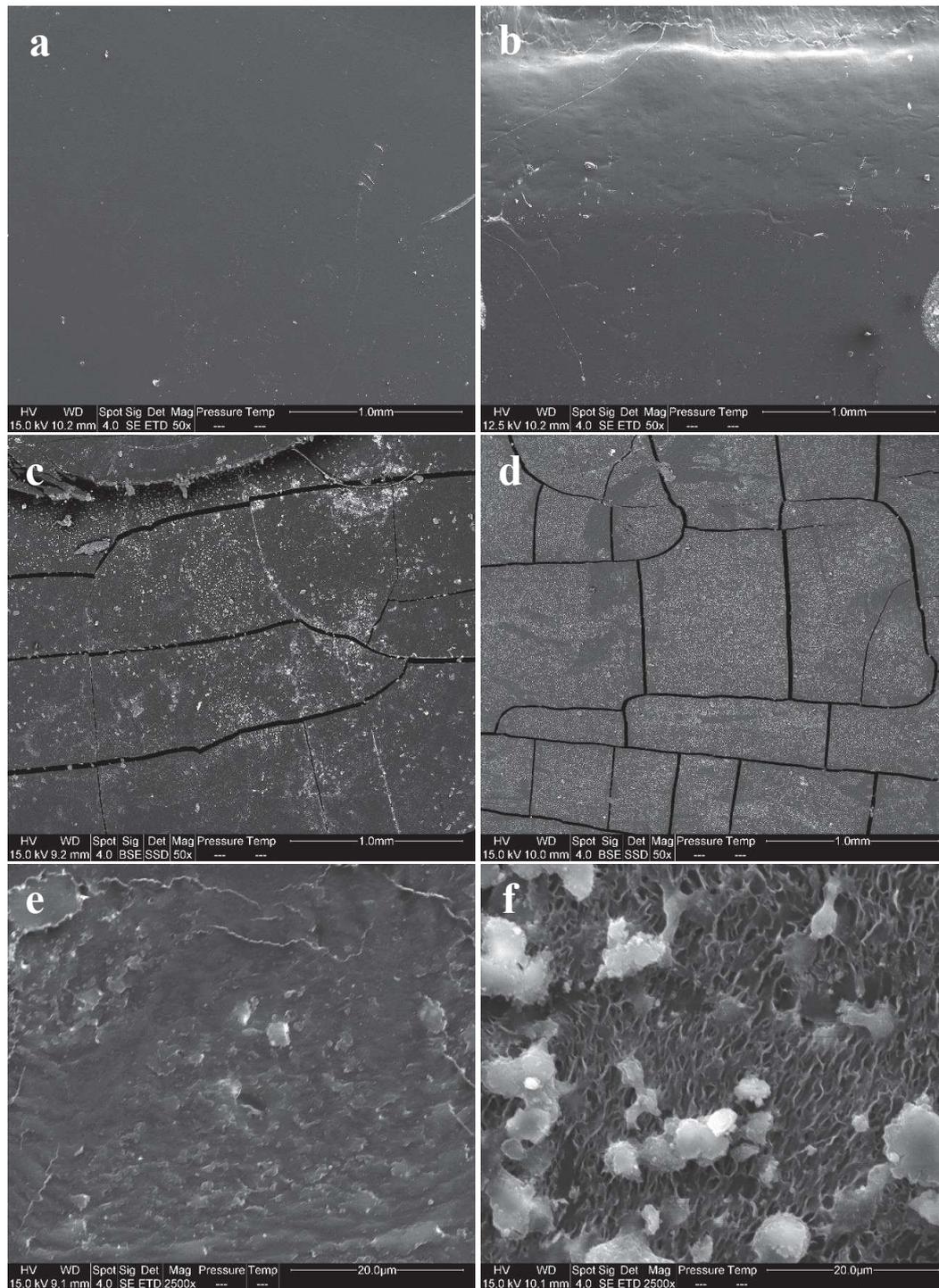


**Figure V. 6 :** Evolution au cours du temps de l'aspect des éprouvettes vieillies à 120 °C. En haut PA11 et en bas PA11/H3.

#### **V.2.1.2. MEB**

Deux types de clichés MEB ont été réalisés. Des images de la surface directement exposée à l'eau et des images sur des cryofractures, afin d'observer les effets du vieillissement hygrothermique au cœur des éprouvettes.

Les Figures V. 7 et 8 montrent les micrographies MEB de la surface des éprouvettes vieillies.



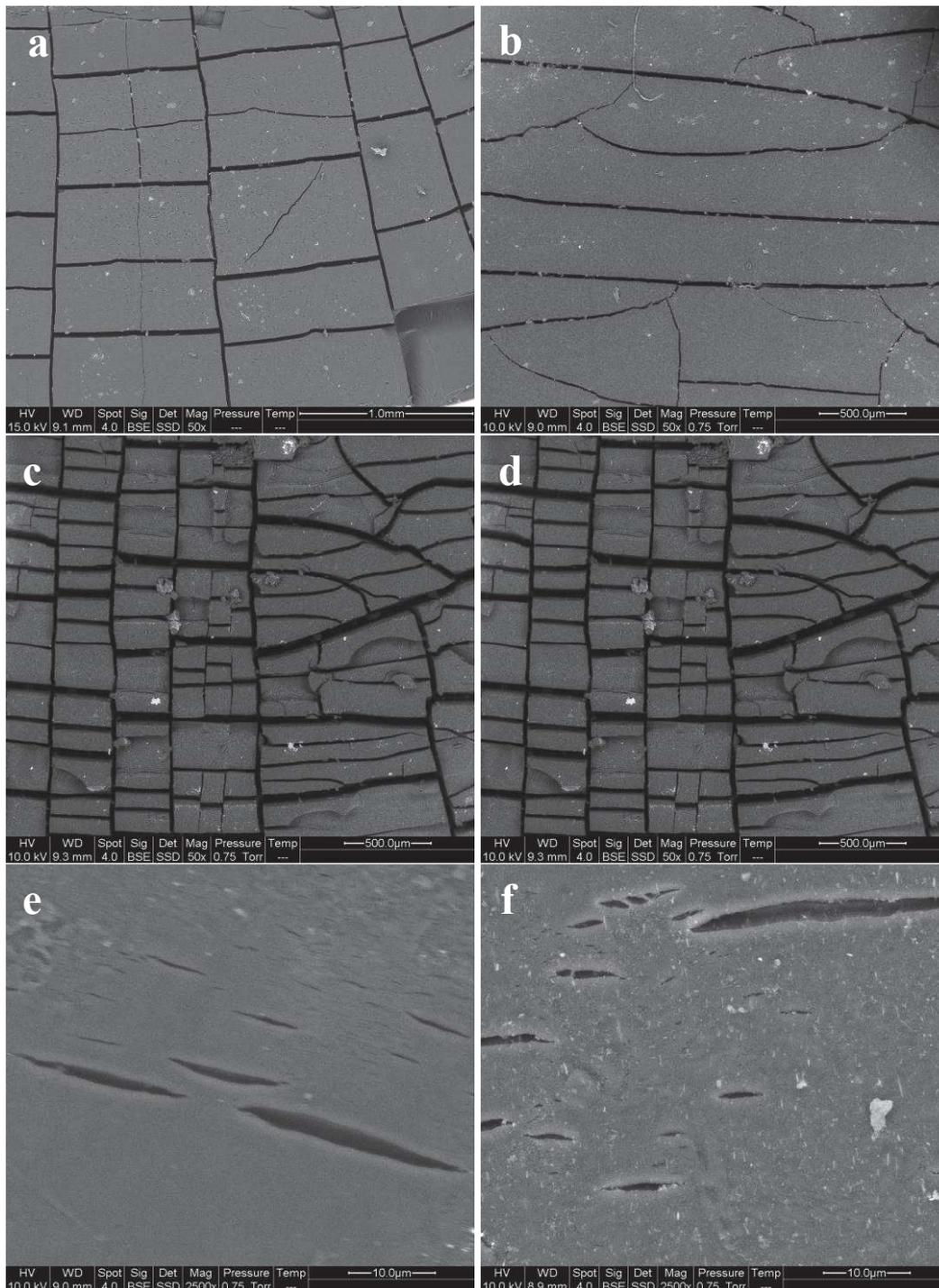
**Figure V. 7 :** Micrographies MEB des surfaces vieillies 6 semaines à 80 °C (a et b) et 100 °C (c-f). PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

A 80 °C, la surface des éprouvettes n'est pas altérée comme le montrent les images de la Figure V. 7 (a) et (b), où nous observons que même après 6 semaines d'immersion, la surface reste homogène et uniforme. Seules quelques impuretés dues à l'eau sont présentes. Néanmoins, pour PA11/H3, de légères et superficielles fissures apparaissent. A 100 °C (Figure V. 7 (c-f)),

les premiers signes de détérioration commencent également à être perceptibles à partir de la sixième semaine d'immersion, mais cette fois de façon plus nette. En effet, des fissures longues et profondes sont observées. Plus particulièrement dans le cas du nanocomposite, ou une rugosité plus prononcée est observable.

L'apparition de ces fissures peut être liée à la déformation plastique qui n'est possible que quand les chaînes forment des enchevêtrements dans la phase amorphe. Or ces enchevêtrements deviennent mécaniquement impossible en-dessous d'une certaine masse molaire critique, rendant de fait impossible le cisaillement du polymère.

Enfin, pour une température d'immersion de 120 °C, la surface des échantillons est rugueuse et complètement morcelée, comme illustrée par les images de la Figure V. 8. Les surfaces sont fragmentées avec de très nombreuses fissures et ce dès les premières semaines d'exposition. Ces fissures devenant plus profondes, larges et nombreuses au fil du temps d'immersion. Ici par contre, ce sont les éprouvettes de PA11 vierge qui semblent subir une dégradation plus importante.



**Figure V. 8 :** Micrographies MEB des surfaces vieilles 2 semaines (a et b) et 6 semaines (c-f) à 120 °C. PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

Les images des cryofractures (Figure V. 9) révèlent que la dégradation induite par le vieillissement hygrothermique est surtout localisée en surface. En effet, très peu de changements notables sont observés au cœur des échantillons, et ce même dans les conditions les plus extrêmes (6 semaines d'immersion à 120 °C). Nous remarquons simplement une

rugosité légèrement plus marquée que dans le cas des formulations non vieilles (voir images de la Figure III. 4 du chapitre III) et aussi l'apparition de quelques microvides dont la taille ne dépasse pas 500 nm de diamètre.

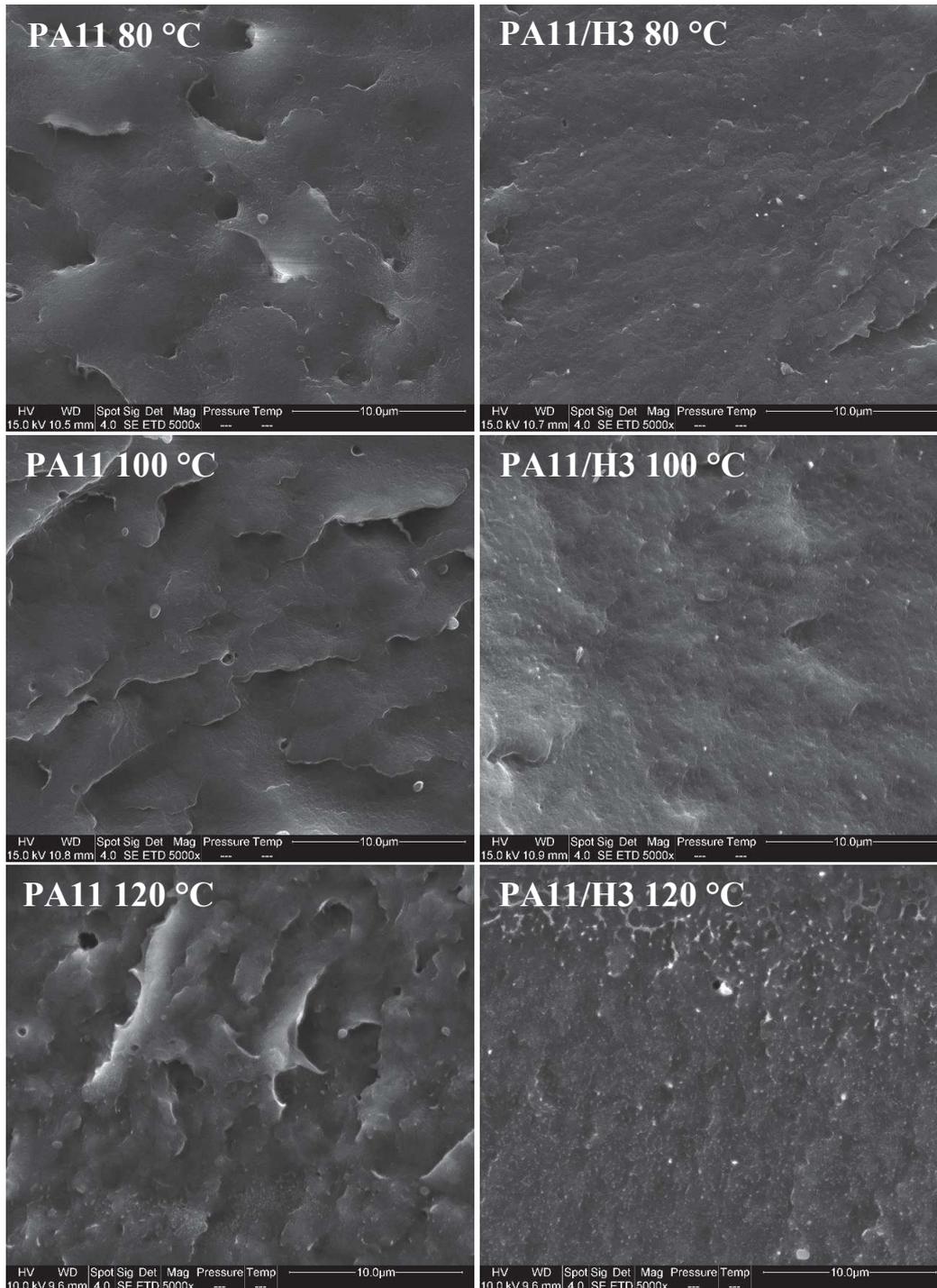
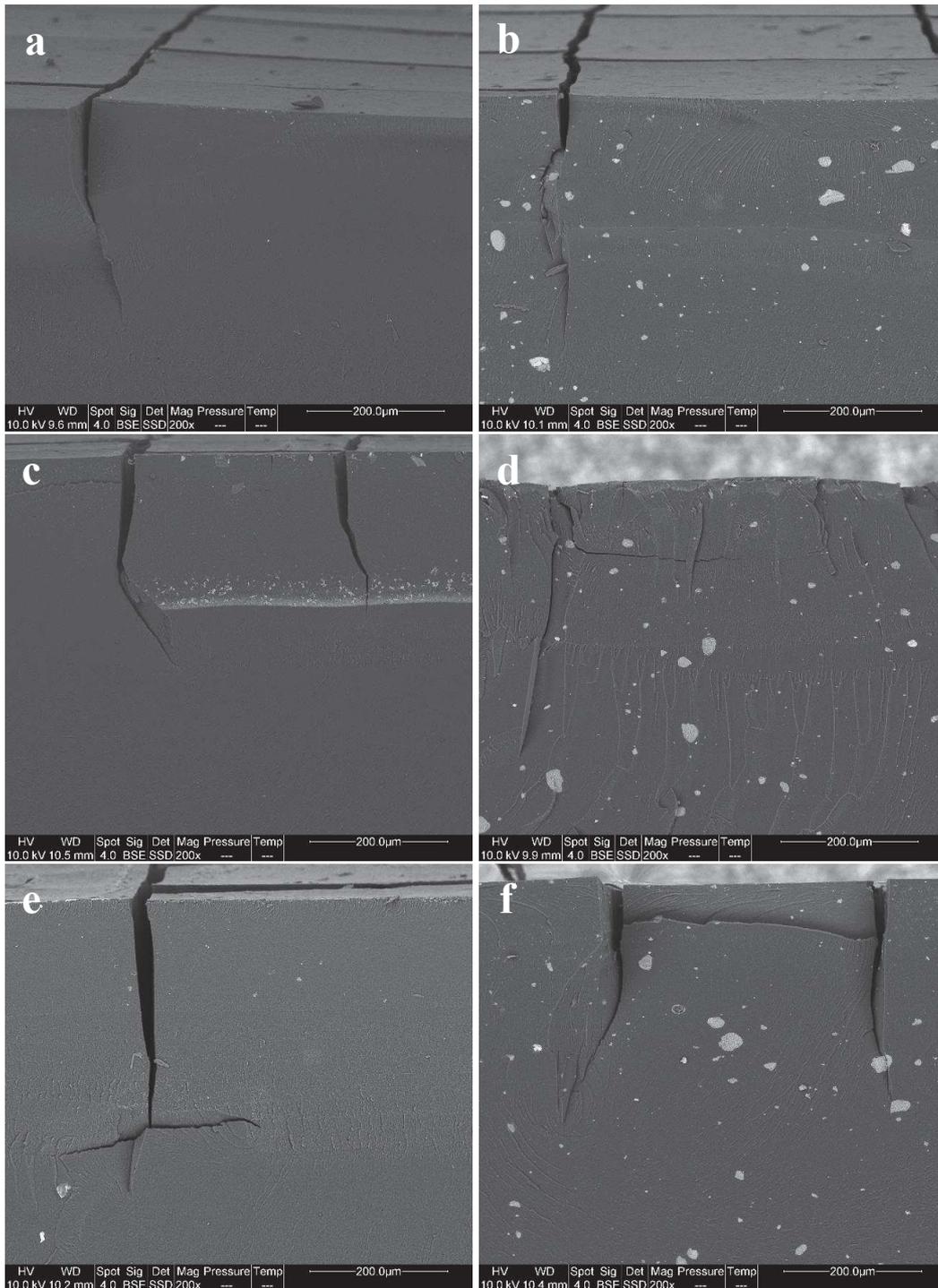


Figure V. 9 : Micrographies MEB sur des cryofractures d'éprouvettes vieilles 6 semaines.

Néanmoins, les images nous permettent d'observer la profondeur et l'apparition des fissures de surface qui deviennent plus profondes et larges avec l'augmentation de la température et du temps d'immersion (Figure V. 10).



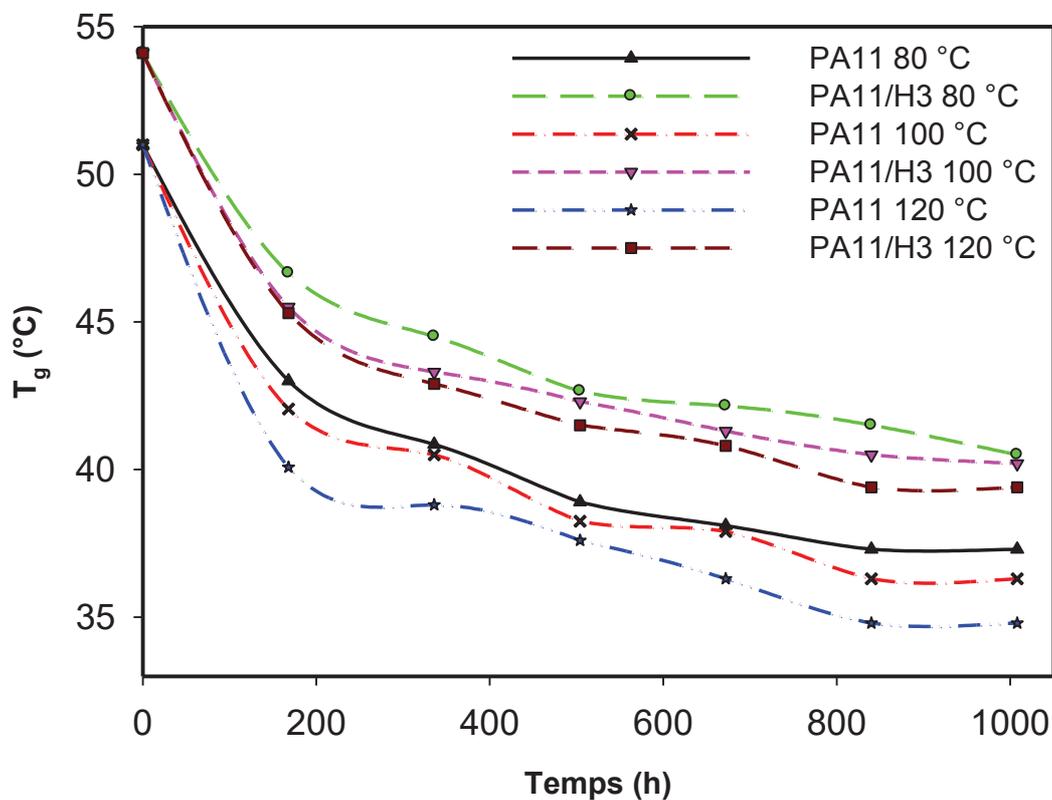
**Figure V. 10 :** Micrographies MEB montrant l'évolution au cours du temps des fissures de surface à 120 °C. 2 (a et b), 4 (c et d) et 6 semaines (e et f). PA11 à gauche et PA11/H3 à droite.

### V.2.2. Propriétés thermiques

Le suivi des propriétés thermiques au cours du vieillissement est très important car un grand nombre de propriétés (températures de transition, taux de cristallinité etc.) vont être directement affectées par le vieillissement hygrothermique.

#### V.2.2.1. Transition vitreuse

Nous avons suivi l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction du temps d'immersion, et ce pour les trois températures de vieillissement. Vu l'incapacité de détecter la  $T_g$  en DSC, nous avons eu recours à la DMA où  $T_g$  a été prise comme la valeur maximale des pics de  $\tan \delta$  en fonction de la température. La Figure V. 11 montre l'évolution de  $T_g$  au cours du temps pour toutes les formulations étudiées.



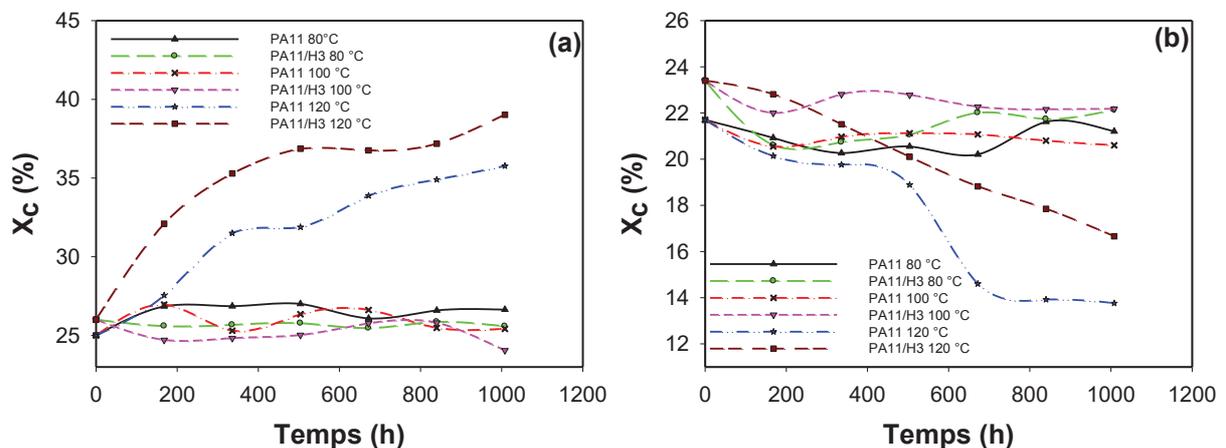
**Figure V. 11** : Evolution de  $T_g$  en fonction du temps d'immersion.

Nous observons une diminution de  $T_g$  avec la durée d'immersion jusqu'à atteindre une certaine valeur minimale. Serpe *et al.* [9] ont expliqué cette stabilisation de la  $T_g$  à une valeur minimale par le fait que l'absorption d'eau se stabilisait à une valeur donnée ( $m_{max}$ ) ; et que la chute de la masse molaire n'influe que très peu sur la  $T_g$  avec des oligomères et monomères ayant un faible effet plastifiant. Nous constatons également une baisse de  $T_g$  avec

l'augmentation de la température d'immersion, ce qui est due à la plus forte absorption en eau avec l'élévation de la température. On remarque aussi que les valeurs de  $T_g$  des nanocomposites restent supérieures de quelques degrés à celles du PA11 vierge. Cette augmentation de  $T_g$  s'expliquant par la restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires en présence d'halloysite. Comme expliqué dans le chapitre I, la plastification dans le cas des polyamides se produit lorsque les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent ou atténuent les liaisons hydrogène entre groupes polaires (C=O et N-H) de deux chaînes voisines. Ce faisant, elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons.

### V.2.2.2. Cristallinité

Afin de discerner les effets réversibles des effets irréversibles sur la cristallisation des formulations, nous avons exploité les résultats des deux cycles de montée en température. Après traitements des courbes obtenues (non montrées ici), nous n'avons constaté aucune variation des températures de cristallisation ou de fusion. Cependant, des changements du taux de cristallinité ( $X_c$ ) sont observés et ce pour les deux montées en température. A partir de ces valeurs, nous avons tracé l'évolution de  $X_c$  en fonction du temps d'immersion, et les courbes sont portées sur la Figure V. 12.



**Figure V. 12 :** Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'immersion. 1<sup>ère</sup> montée (a) et 2<sup>ème</sup> montée (b).

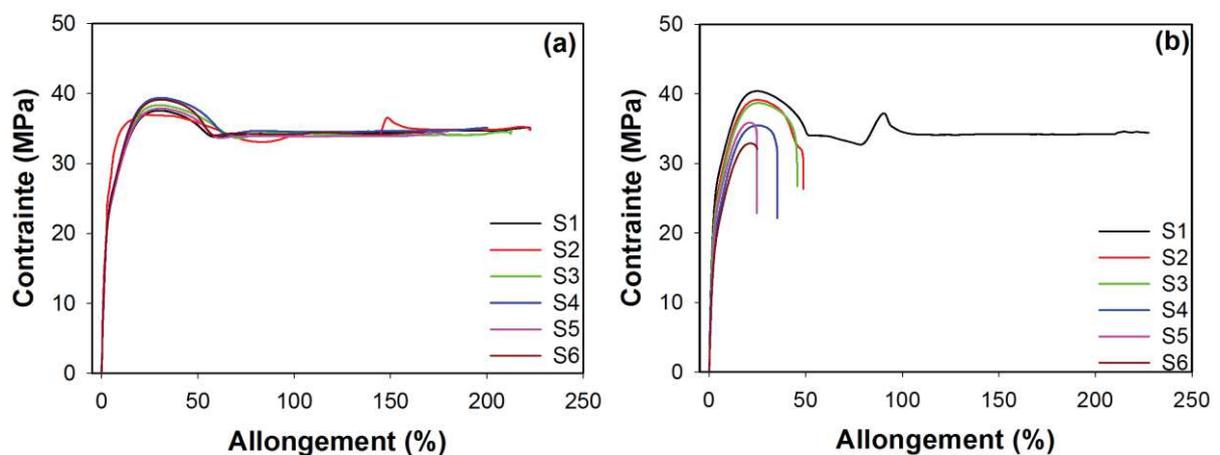
Concernant la première montée en température (Figure V. 12 (a)), nous ne constatons aucune évolution significative du taux de cristallinité dans les deux matériaux pour les températures d'immersion de 80 et 100 °C. On en déduit qu'il ne se produit ni physicristallisation sous l'effet de la température du milieu d'immersion, ni chimicristallisation

sous l'effet des coupures de chaînes. Mais à 120 °C, le taux de cristallinité augmente nettement sous l'effet du vieillissement, passant de 26,1 à 39,2% par exemple pour PA11/H3, soit une augmentation de 50%. L'augmentation du taux de cristallinité est directement lié à la chute de la masse molaire car plus les chaînes macromoléculaires deviennent courtes, plus elles peuvent facilement se réarranger en phase cristalline, c'est ce que l'on nomme la chimicristallisation [10].

Pour la deuxième montée en température (Figure V. 12 (b)), nous remarquons les mêmes phénomènes pour les températures d'immersion de 80 et 100 °C. A l'opposé, à 120 °C nous observons une chute de  $X_c$  au cours du temps.  $X_c$  du PA11 vierge baisse de 36% après 6 semaines d'immersion et celui du PA11/H3 de 29%. Nous supposons que cette chute du taux de cristallinité est due à la dégradation supplémentaire qu'a subi le matériau au cours de l'essai, car en-dessous d'une certaine taille, les chaînes ne peuvent plus se réarranger convenablement, entraînant ainsi une baisse du taux de cristallinité [8]. Les variations du taux de cristallinité uniquement à 120 °C peuvent s'expliquer par le fait qu'à 80 et 100 °C, le vieillissement n'est principalement qu'en surface comme montré par les observations MEB (Figure V. 9 et 10), ce qui limite son influence sur le phénomène de cristallisation [11]. Par ailleurs plus la température est élevée plus la mobilité des chaînes est importante.

### V.2.3. Propriétés mécaniques

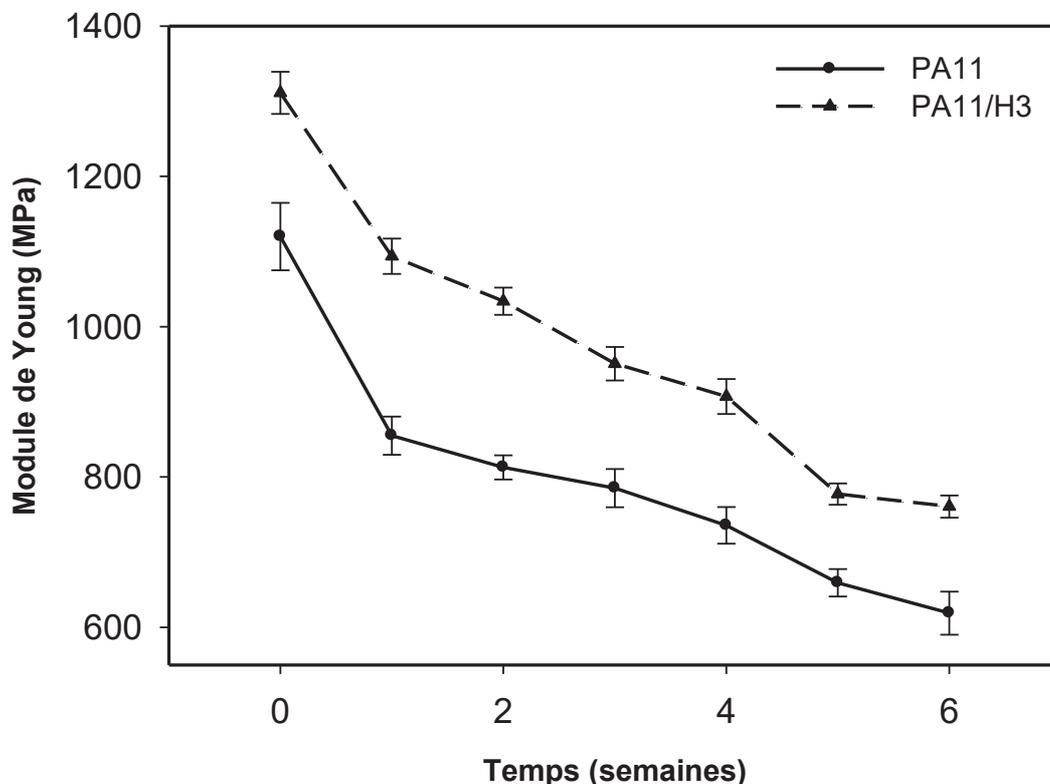
Les propriétés mécaniques ont été suivies par essais de traction sur les éprouvettes prélevées. Seules les éprouvettes vieilles à 80 °C ont pu être testées. Les autres ont systématiquement cassé dès le début des essais. La Figure V. 13 présente les courbes contrainte-allongement obtenues à 80 °C.



**Figure V. 13 :** Courbes contrainte-allongement pour les éprouvettes immergées à 80 °C. PA11 (a) et PA11/H3 (b).

Pour le PA11 vierge nous constatons une chute de l'allongement à la rupture au cours du temps d'immersion, passant de 220% après 1 semaine d'immersion, à 164% après 6 semaines. On peut aussi noter quasiment les mêmes valeurs de contrainte au seuil et à la rupture pour les différents temps d'immersion. Pour la formulation PA11/H3, nous observons une chute beaucoup plus significative de l'allongement à la rupture, accompagnée d'une baisse de la contrainte au seuil d'écoulement (chute de 20% après 6 semaines d'immersion) sans doute lié à la baisse de cohésion entre les nanotubes d'halloysite et la matrice.

Les courbes nous permettent également de déterminer les valeurs du module de Young. L'évolution des valeurs du module de Young en fonction du temps d'immersion est montrée sur la Figure V. 14.



**Figure V. 14** : Evolution du module de Young en fonction du temps d'immersion à 80 °C.

Nous observons une baisse continue du module de Young avec le temps d'immersion. La baisse étant un peu plus prononcée pour PA11/H3 qui voit son module chuter de 52% après 6 semaines d'immersion, contre une baisse de 32% pour le PA11 vierge.

La diminution du seuil d'écoulement uniquement dans le cas de PA11/H3, ajouté au fait que ce soit la composition qui perd le plus en module de traction avec le vieillissement, peut s'expliquer par les plus fortes sorption d'eau en présence d'halloysite, comme montré par la

Figure V. 1. En dépit de cette plastification, une chute de l'allongement à la rupture est observée, tout comme pour le PA11 vierge. Cette chute est due à l'hydrolyse du polymère qui entraîne une chute des masses molaires et donc une fragilisation accrue du matériau. Ceci explique pourquoi les éprouvettes vieilles à 100 et 120 °C n'ont pas pu être exploitées en essai de traction. Cette dégradation hygrothermique est d'autant plus attendue que toutes les températures d'immersion sont bien supérieures à la  $T_g$  du PA11. En effet, quand un PA passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, il devient plus facile pour les molécules d'eau de pénétrer et endommager ses chaînes [12].

## Partie B : comportement au feu

### V.1. Caractérisation du greffage de l'halloysite par l'acide méthylphosphonique

L'originalité de notre étude réside dans l'utilisation de l'halloysite modifiée par un composé phosphoré pouvant conférer une action retardatrice de flamme, pour une utilisation en synergie ou remplacement d'un retardateur de flamme phosphoré introduit dans la matrice. Cela se fera à travers le greffage de l'acide méthylphosphonique (AMP). Dans cette première section, nous procéderons à la caractérisation de l'halloysite greffée par AMP, notée Hal-P.

#### V.1.1. Caractérisation par IRTF

Les spectres IRTF obtenus pour Hal et Hal-P sont présentés en Figure V. 15.

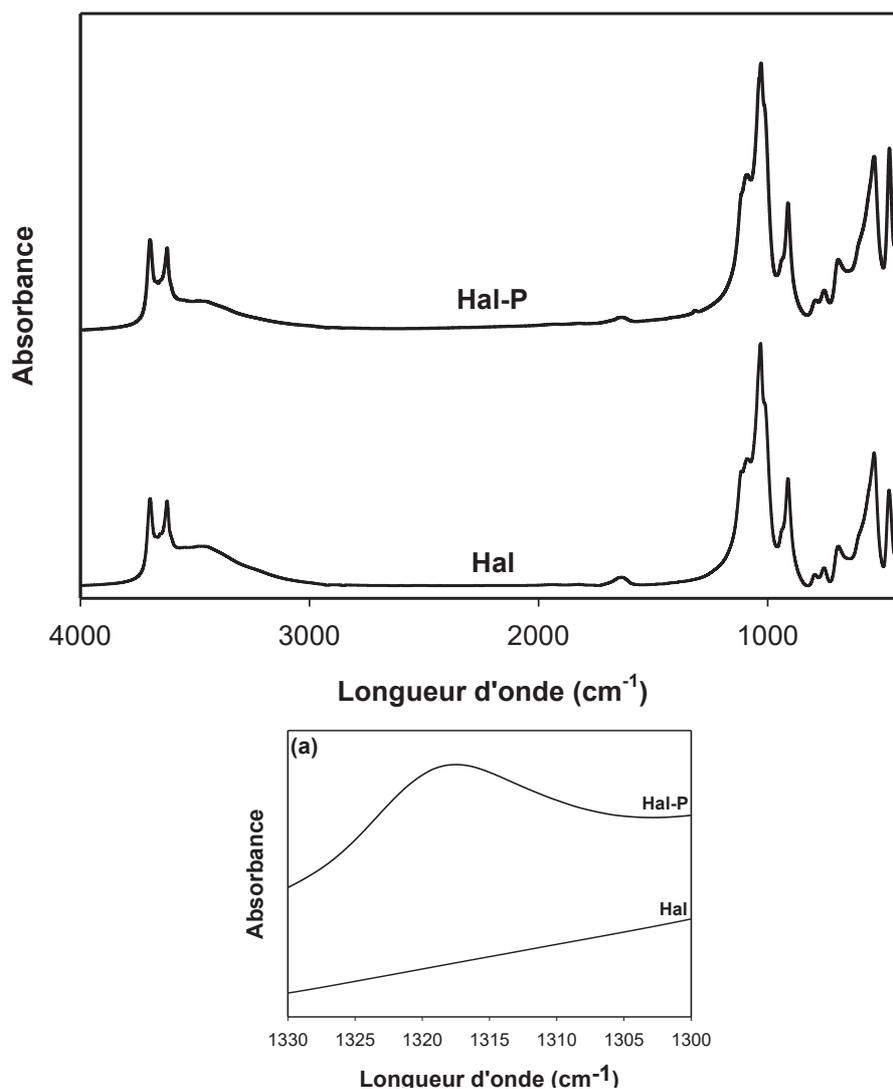
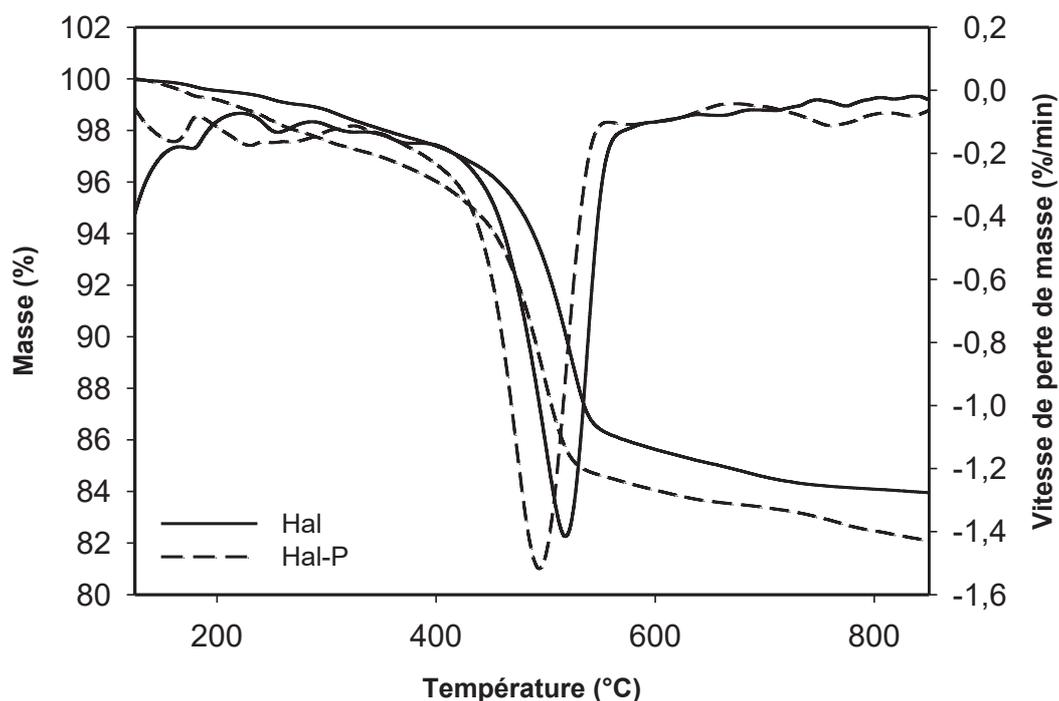


Figure V. 15 : Spectres IRTF de Hal et Hal-P. Région entre 1300 et 1330 cm<sup>-1</sup> (a).

La principale différence entre les spectres obtenus pour Hal et Hal-P est l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $1320\text{ cm}^{-1}$  (Figure V. 15 (a)). Cette bande additionnelle correspond à la vibration de la chaîne alkyle de l'AMP [13]. La difficulté d'observation de cette bande est du fait de la vibration conscrite des groupements alkyles dans l'espace confiné de l'intérieur des tubes d'halloysites [14]. La présence de cette bande d'absorption est caractéristique du greffage des molécules d'AMP sur la surface interne de l'halloysite.

### V.1.2. Caractérisation par ATG

La Figure V. 16 illustre les courbes ATG et DTG de Hal et Hal-P. On voit bien que les deux halloysites commencent à se décomposer au-dessus de  $220\text{ °C}$  avec la deshydroxylation des hydroxyles de surface [15]. Néanmoins, avec une perte de masse plus importante dans le cas de Hal-P qui est attribuée à la décomposition des molécules d'acide méthylphosphonique greffées. Hal et Hal-P présentent une perte de masse d'environ 11% entre  $410$  et  $560\text{ °C}$  à cause de la deshydroxylation des hydroxyles internes. Cependant cette perte se produit  $20\text{ °C}$  plus bas dans le cas de Hal-P peut être du fait de la décomposition de certains des hydroxyles internes qui étaient greffés à l'AMP.



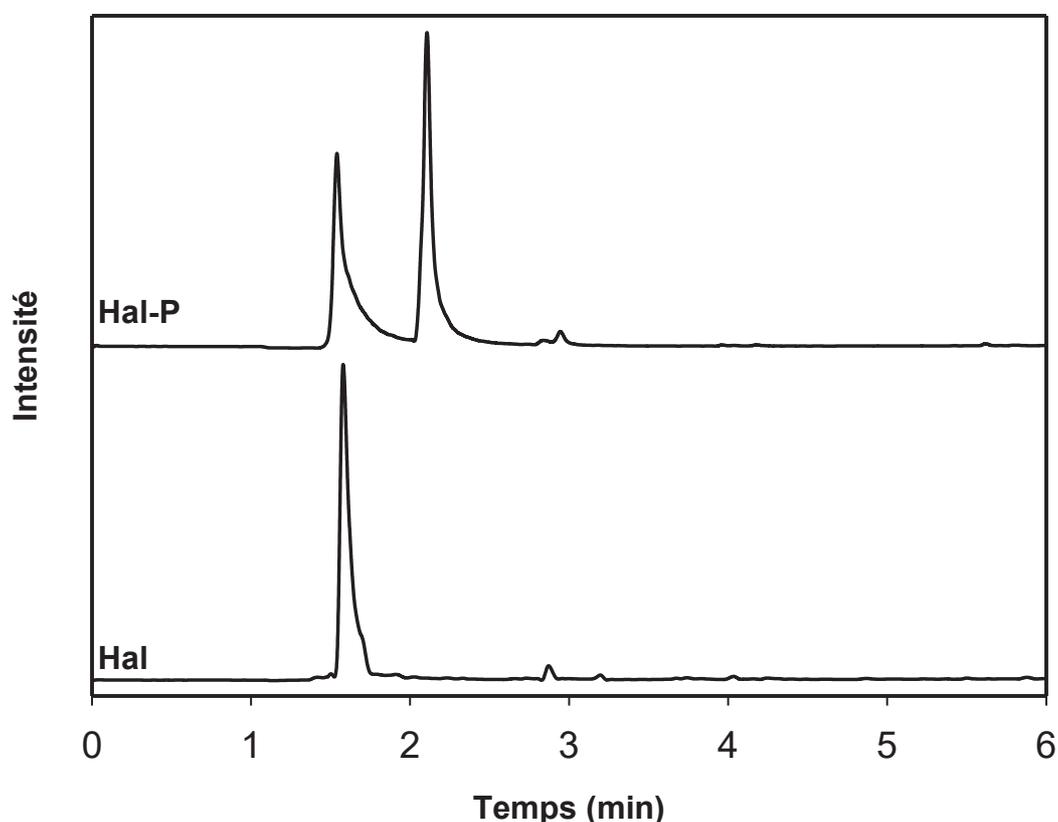
**Figure V. 16 :** Thermogrammes ATG et DTG de Hal et Hal-P.

De la même manière que dans le cas des greffages précédents, l'ATG permet de quantifier le greffage. Ainsi, le résidu à  $900\text{ °C}$  passe de 83,9% pour Hal à 81,2% dans le cas de Hal-P. Cette perte de masse additionnelle de 2,7% est due au greffage de l'acide

méthylphosphonique et sachant que le taux d'incorporation initial était de 10% en masse, le taux de succès du greffage est estimé à 27% environ.

### V.1.3. Caractérisation par Py-GC/MS

La Py-GC/MS a également été utilisée pour caractériser le greffage et les résultats obtenus sont présentés en Figure V. 17. Tout d'abord on remarque après modification que le pic observé pour l'halloysite brute et qui est attribué à une pollution soufrée est toujours présent après le greffage. Le chromatogramme de Hal-P ne montre l'apparition que d'un seul nouveau pic correspondant au sulfure de carbone qui doit provenir d'une réaction entre le soufre présent dans l'halloysite et l'AMP. La dégradation des molécules d'AMP doit libérer des molécules trop petites, ce qui expliquerait le faible nombre de pics observés en Py-GC/MS.



**Figure V. 17 :** Spectres Py-GC/MS de Hal et Hal-P.

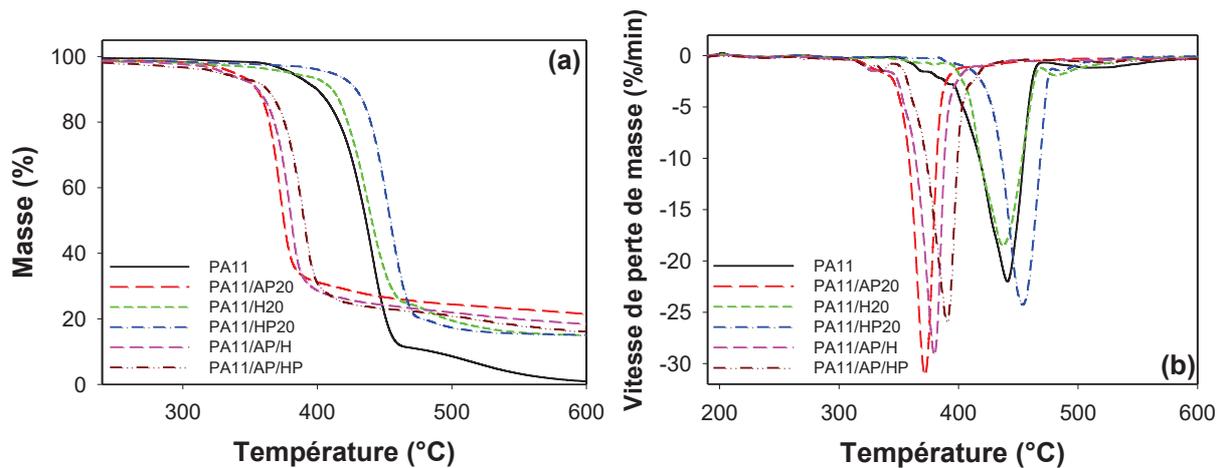
L'ensemble des résultats nous montre que le greffage de la surface interne de l'halloysite par des molécules d'acide méthylphosphonique est effectif.

## V.2. Réaction au feu et stabilité thermique

L'étude de la réaction au feu de nos formulations a été conduite par ATG pour la stabilité thermique et essais au microcalorimètre et cône calorimètre pour la réaction au feu à proprement parler.

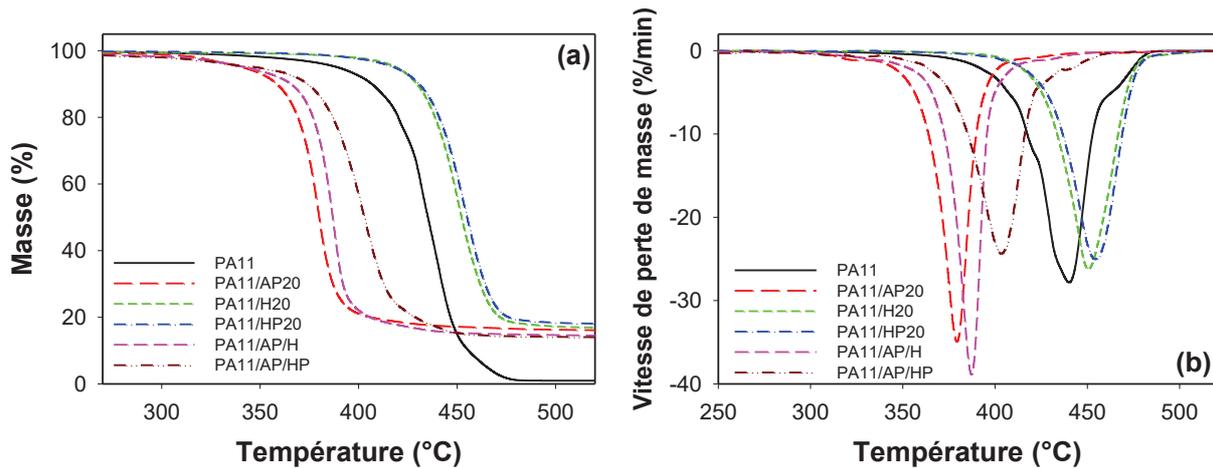
### V.2.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des différentes formulations a été suivie par essais d'ATG sous azote (Figure V. 18) et sous air (Figure V. 19).



**Figure V. 18 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous azote des différentes compositions feu.

Sous atmosphère inerte, nous observons une forte baisse de la stabilité thermique du PA11 en présence de 20% d'APP. Ainsi, la température de dégradation maximum ( $T_{tdm}$ ) de PA11/AP20 diminue de 61 °C par rapport au PA11 vierge. Cette diminution est moindre lorsque 5% d'APP est substitué par de l'halloysite, notamment modifiée. Aussi, nous constatons que l'incorporation de 20% d'halloysite (brute ou modifiée) améliore la stabilité thermique du PA11 mais de la même manière quasiment qu'en présence de 5% d'halloysite. Par exemple, on obtient la même valeur de  $T_{tdm}$  dans le cas de PA11/H20 que dans celui où 5% d'halloysite est incorporée (voir résultats chapitre III). Ceci est peut-être dû à la présence des charges sous formes d'agglomérats à de fort taux de renfort, ce qui limite fortement leur effet. Cependant, l'halloysite modifiée améliore mieux la stabilité thermique.



**Figure V. 19 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous air des différentes compositions feu.

Sous air, les mêmes tendances sont observées mais avec des dégradations qui commencent un peu plus tôt du fait de l'oxydation du PA11. De plus, l'effet stabilisateur de l'halloysite est inférieur sous air car l'halloysite, de par sa morphologie tubulaire, possède un effet barrière à l'oxygène limité. Néanmoins, là aussi Hal-P possède un effet légèrement supérieur à Hal. De plus, nous constatons que les résidus à 600 °C des formulations contenant de l'APP sont plus importants sous air. Ceci s'explique par le charbonnement plus important de l'APP en présence d'oxygène.

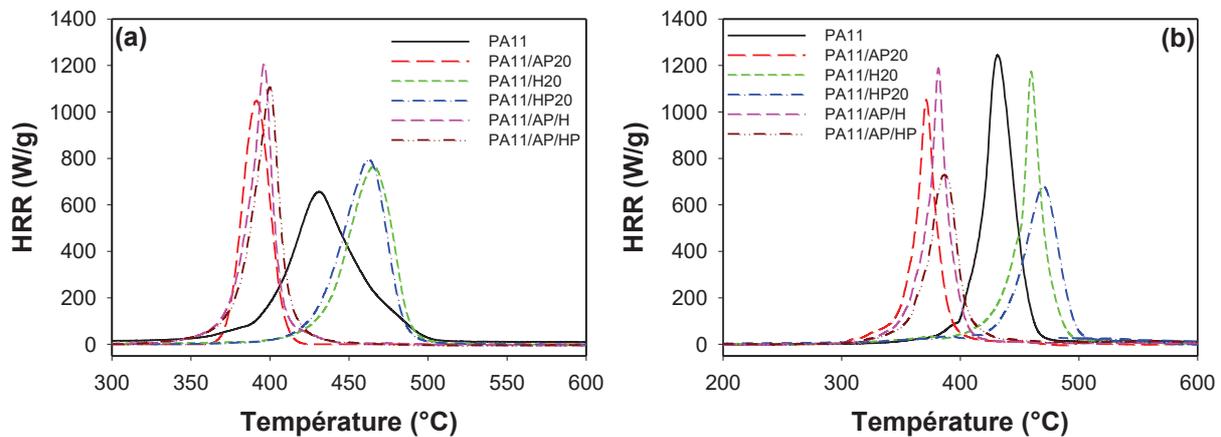
La dégradation thermique du PA11 se produit principalement par un processus radicalaire de rupture homolytique suivie par une dismutation et une déshydratation [16]. Cependant, l'APP commence à se dégrader à des températures plus basses que celles des polyamides aliphatiques, et sa dégradation libère de l'eau qui va favoriser l'hydrolyse du PA11 et de l'acide polyphosphorique qui est très réactif. Cet acide va alors attaquer la liaison entre la fonction amide et le groupe CH<sub>2</sub> voisin, formant des esters polyphosphoriques [17,18]. Ainsi, la stabilité thermique des PA se voit diminuer de 50 à 70 °C en présence d'APP. Dans le cas de l'halloysite modifiée par greffage d'acide méthylphosphonique, l'effet positif sur la stabilité thermique peut s'expliquer éventuellement par une meilleure dispersion.

### V.2.2. Microcalorimétrie

Nos formulations ont également été testées au microcalorimètre (PCFC), et ce sous atmosphère inerte et oxydative. Les résultats obtenus sont portés sur la Figure V. 20.

Sous atmosphère inerte (Figure V. 20 (a)), le pic de HRR (pHRR) du PA11 se situe à 431 °C et sa valeur est de 650 W/g. En présence de 20% d'halloysite (brute ou modifiée), le pic

est décalé vers de plus hautes températures (35°C) avec augmentation de sa valeur à 780 W/g. A l'inverse, l'incorporation d'APP conduit à une dégradation à plus basse température (écart de 30 °C) tout en augmentant la valeur du pHRR de 57%. La substitution de 5% d'APP par de l'halloysite modifiée vient limiter cet effet négatif de l'APP sur la dégradation.



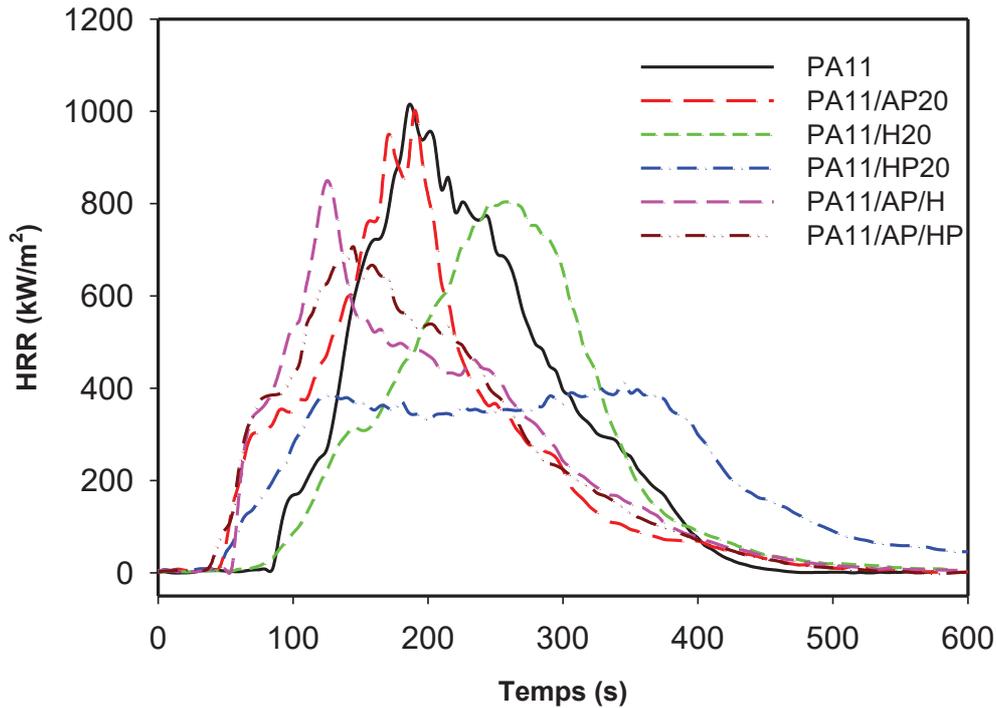
**Figure V. 20 :** Résultats des essais en microcalorimétrie pour les différentes compositions feu. Sous azote (a) et sous air (b).

Sous air (Figure V. 20 (b)), le pHRR du PA11 apparaît toujours à 430 °C mais cette fois avec une valeur plus importante de l'ordre de 1246 W/g. Cette dégradation additionnelle étant le résultat de la thermooxydation du PA11 sous air. L'incorporation de 20% en Hal et Hal-P décale le pHRR vers 450 et 460 °C, respectivement. Cependant, seul PA11/HP20 présente une baisse très nette du pHRR, de l'ordre de 62%. Cette chute de la valeur du pHRR sous air peut s'expliquer par un meilleur charbonnement en présence de Hal-P. Comme sous azote, la présence d'APP catalyse la dégradation du PA11. Par contre, on note que la formulation PA11/AP/HP présente avec 720 W/g, un plus faible pHRR que le PA11.

### **V.2.3. Réaction au feu observée par cône calorimètre**

La réaction au feu est principalement suivie par cône calorimètre. Nous avons testé nos formulations à un flux de chaleur standard de 50 kW/m<sup>2</sup> et un autre plus agressif de 75 kW/m<sup>2</sup>.

L'évolution du HRR en fonction du temps pour un flux de 50 kW/m<sup>2</sup> est présentée dans la Figure V. 21 et les résultats complets sont donnés dans le Tableau V. 3.



**Figure V. 21** : Evolution du HRR en fonction du temps pour les différentes compositions feu à 50 kW/m<sup>2</sup>.

Les résultats montrent que toutes les formulations conduisent à une diminution du pHRR, sauf PA11/AP20, où l'ajout de 20% d'APP n'influe ni sur la valeur du pHRR ni sur son temps d'apparition. Cependant, la baisse de pHRR n'est pas la même dans tous les cas. Ainsi, on obtient une baisse moyenne de 20% pour les formulations PA11/H2O, PA11/AP/H et PA11/AP/HP. Alors que dans le cas de PA11/HP20, la présence de 20% d'hallloysite modifiée fait baisser le pHRR de 57%, passant de 977 à 416 kW/m<sup>2</sup>. D'ailleurs, pour cette formulation, la courbe présente un plateau de HRR qui commence à partir de 110 s et finit à 380 s. l'existence de ce plateau traduit un comportement de type « thick charring » d'après la classification de Schartel et Hull [19]. L'incorporation d'hallloysite, brute ou modifiée, retarde l'apparition du pHRR de 60 s, alors que dans le cas des formulations où 5% d'APP est substitué par de l'hallloysite brute ou modifiée, nous observons une réduction du temps d'apparition du pHRR de 60 et 38 s, respectivement. Toutes les compositions possèdent des valeurs de THR (aire sous la courbe de HRR qui correspond à la chaleur totale dégagée) plus faibles que celle du PA11, ce qui s'explique par le taux de PA11 qui est constant pour toutes ces formulations (80%). Les temps d'ignition (TTI) sont quasiment les mêmes pour toutes les compositions, excepté le PA11 dont l'ignition commence beaucoup plus tard. Enfin, les valeurs des résidus au cône calorimètre correspondent bien à la perte de masse théorique sauf pour PA11/HP20 du fait de son charbonnement plus important.

Tableau V. 3 : Résultats au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>.

	TTI (s)	TOF (s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	Temps pHRR (s)	MAHRE (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	Résidu (%)
PA11	88±2	440±29	977±30	190±5	440±10	152±2	0
PA11/AP20	52±3	543±10	1067±65	195±5	452±21	138±2	15,9
PA11/H2O	65±7	543±57	816±90	255±10	365±33	139±3	15,2
PA11/HP20	53±5	680±2	416±3	255±90	288±5	142±2	17,7
PA11/AP/H	44±12	609±48	825±23	130±5	411±21	135±1	17,4
PA11/AP/HP	48±7	550±21	726±32	152±8	404±4	132±2	14,8

L'évolution du HRR en fonction du temps pour un flux de 75 kW/m<sup>2</sup> est présentée sur la Figure V. 22. Les résultats complets sont résumés dans le Tableau V. 4. Les résultats montrent cette fois, que les seules formulations qui conduisent à une diminution du pHRR sont PA11/HP20, PA11/AP/H et PA11/AP/HP. L'ajout de 20% d'APP ou d'halloysite brute n'influe ni sur la valeur du pHRR, ni sur son temps d'apparition ou sur la valeur du THR. Nous constatons même une augmentation du pHRR pour PA11/AP20, passant de 1090 à 1362 kW/m<sup>2</sup>.

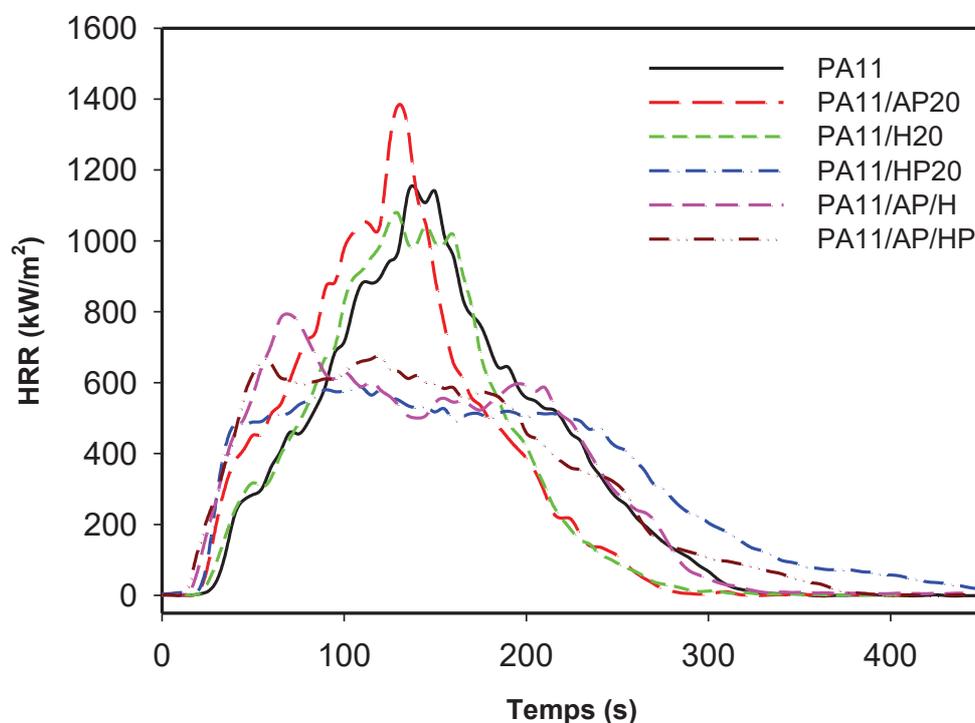


Figure V. 22 : Evolution du HRR en fonction du temps pour les différentes compositions feu à 75 kW/m<sup>2</sup>.

Dans le cas des compositions PA11/HP20, PA11/AP/H et PA11/AP/HP, une réduction du pHRR est observée. Par exemple, l'ajout de 20% de Hal-P réduit de 45% le pHRR et de 19 s son temps d'apparition. On note un temps au pHRR plus court pour la formulation PA11/AP/H (65 s). Cependant, il faut prendre en considération que dans le cas de PA11/HP20 on observe toujours un plateau de HRR. Néanmoins, ce plateau est plus court comparé à celui obtenu à 50 kW/m<sup>2</sup>. Les temps d'ignition sont quasiment les mêmes pour toutes les compositions, à l'exception de PA11/H20 dont l'ignition est retardée de 5 s comparée à celle du PA11 vierge. Les valeurs des résidus au cône calorimètre sont inférieures à celles de perte de masse théorique pour les formulations contenant de l'halloysite, ce qui peut s'expliquer éventuellement par le flux plus agressif appliqué et le départ de nanotubes d'halloysite dans le flux de gaz et composés de dégradation relargués.

Quand on compare entre les résultats obtenus pour les flux de chaleur de 50 et 75 kW/m<sup>2</sup>, on constate une baisse du TTI, du temps au pHRR et du taux de résidu pour toutes les compositions avec l'augmentation du flux de chaleur appliqué. Cependant, il est intéressant de constater que l'augmentation du flux appliqué n'affecte pas le pHRR du PA11 vierge. De même, nous observons une augmentation du pHRR pour toutes les autres formulations, l'augmentation la plus forte étant pour PA11/AP20 dont le pHRR croit de 30% environ.

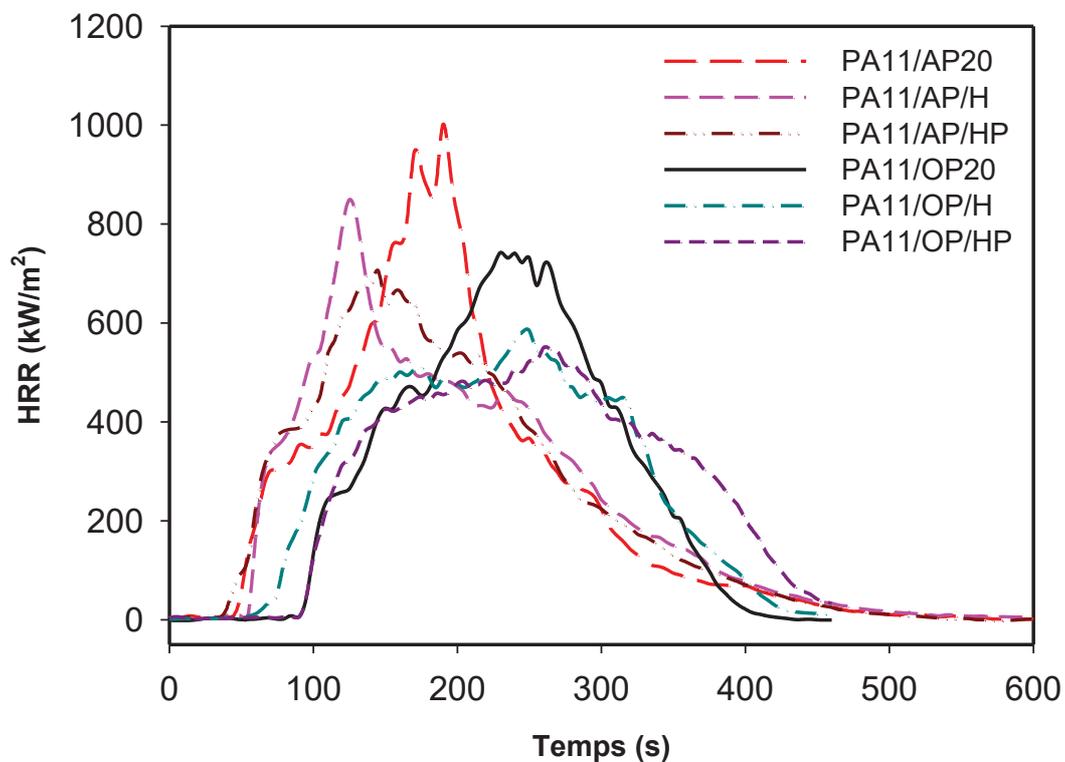
**Tableau V. 4** : Résultats au cône calorimètre à 75 kW/m<sup>2</sup>.

	<b>TTI</b> <b>(s)</b>	<b>TOF</b> <b>(s)</b>	<b>pHRR</b> <b>(kW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Temps</b> <b>pHRR (s)</b>	<b>MAHRE</b> <b>(kW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>THR</b> <b>(MJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Résidu</b> <b>(%)</b>
<b>PA11</b>	19	368±17	1090±51	128±12	549±28	142±4	0
<b>PA11/AP20</b>	21	345±37	1362±22	132±2	639±21	138	13,2
<b>PA11/H20</b>	25	295±9	1082±11	130	603±18	134±6	13,3
<b>PA11/HP20</b>	20	549±73	605±20	107±2	460±4	142±1	-
<b>PA11/AP/H</b>	18	325±10	768±23	65±3	500±10	132±1	13,2
<b>PA11/AP/HP</b>	19±5	383±12	686±14	117±3	520±7	137±2	12,6

Au vu des résultats du cône calorimètre, nous pouvons affirmer que l'incorporation d'APP n'améliore en rien la réaction au feu du PA11. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Dahiya *et al.* [20] pour un système PA6/APP. Les auteurs ont attribué cela à la faible stabilité de la couche carbonnée formée. Car il a été établi que l'APP agit en phase condensée pour former une barrière qui va protéger le polymère durant la combustion [21]. La

substitution de 5% d'APP par de l'halloysite s'est traduite par une amélioration de la réaction au feu, ce qui suggère un comportement additif entre l'halloysite, notamment fonctionnalisée, et l'APP. Cet effet additif opère dans la phase condensée par des mécanismes physiques et chimiques. Physique, à travers l'effet accélérant et renforçant de l'halloysite sur la formation de la couche carbonnée due à l'action de l'APP, l'action chimique quant à elle, se manifeste par les réactions entre l'halloysite et les produits de dégradation de l'APP pour former des aluminophosphates qui vont stabiliser la couche carbonnée à haute température [22]. Le plateau de HRR formé dans le cas de PA11/HP20 est dû à la formation d'un *char* au moment de l'ignition et qui ne se casse pas durant la combustion, formant ainsi une barrière protectrice retardant le transfert de chaleur et de masse entre la phase condensée (polymère) et la phase gazeuse (flamme) [23]. De plus, l'halloysite peut agir en phase gazeuse par dilution des produits volatils inflammables, grâce à la vapeur issue de son eau structurale qui se libère entre 430 et 570 °C [24].

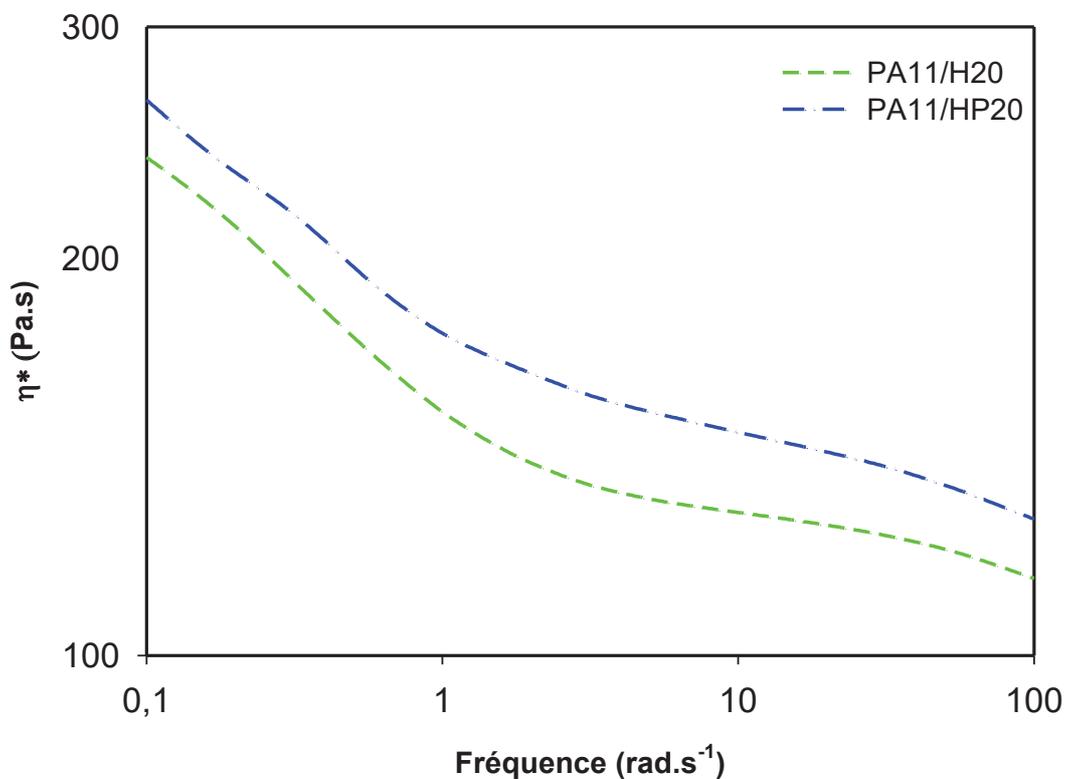
Nous avons comparé les résultats obtenus avec les formulations à base d'APP avec celles où le retardateur de flamme est un organophosphinate (OP930). Les résultats au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup> sont montrés sur la Figure V. 23.



**Figure V. 23 :** Comparaison au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup> des formulations à base d'APP et OP.

Nous constatons que, malgré un effet retardateur de flamme, l'OP n'améliore pas de façon significative la réaction au feu du PA11. Utilisé seul ou en combinaison avec de l'halloysite, l'effet protecteur est inférieur à celui observé en présence de 20% de Hal-P. En effet, le pHRR de PA11/OP20 est de 760 kW/m<sup>2</sup> (soit 80% supérieur à celui de PA11/HP20). Néanmoins, un meilleur comportement additif avec l'halloysite (brute ou modifiée) est constaté en présence d'OP comparé à l'APP.

Pour mieux comprendre la différence entre Hal et Hal-P, nous avons effectué un essai de rhéologie sur les deux formulations PA11/H20 et PA11/HP20. La Figure V. 24 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour ces deux formulations.



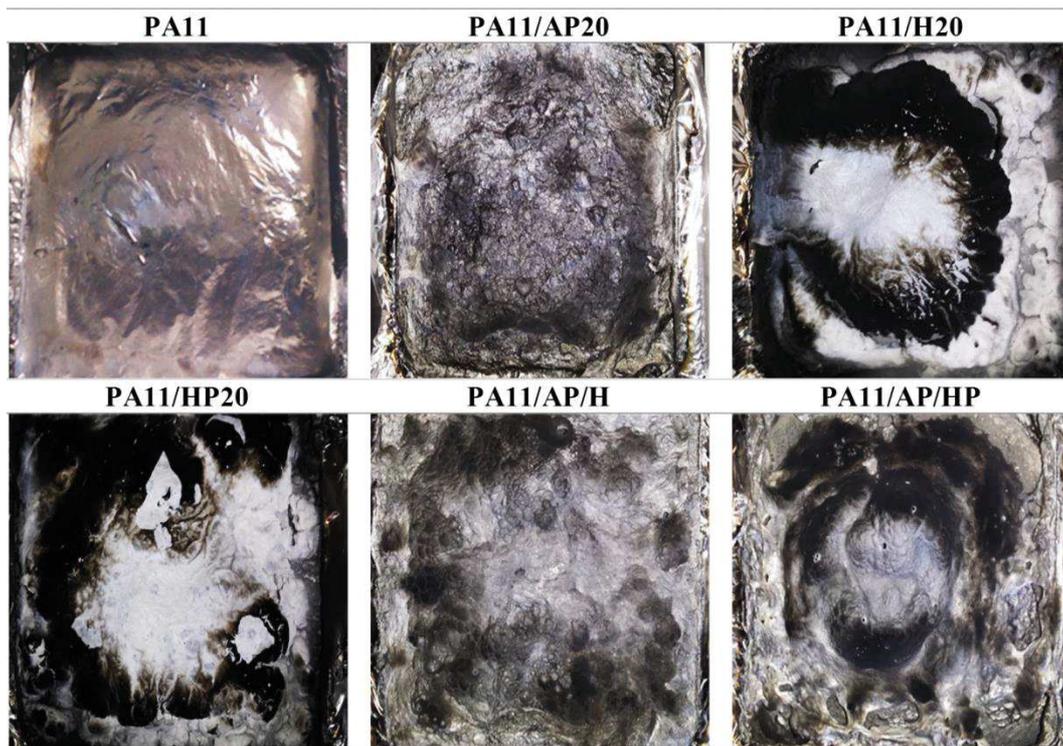
**Figure V. 24 :** Evolution en fonction de la fréquence de la viscosité complexe de PA11/H20 et PA11/HP20.

Nous observons bien une viscosité plus importante pour la formulation à base de Hal-P de l'ordre de 12%. L'augmentation de la viscosité du matériau est susceptible de se répercuter directement sur celle de la couche charbonnée formée qui va tendre à rester stable en surface du polymère et ne pas couler [25]. De plus l'augmentation de la viscosité va réduire le bullage qui fournit la flamme en gaz de combustion [26]. Nous pouvons attribuer cette viscosité plus importante, dans le cas de Hal-P, à sa meilleure dispersion dans la matrice PA11.

### V.2.4. Analyse des résidus

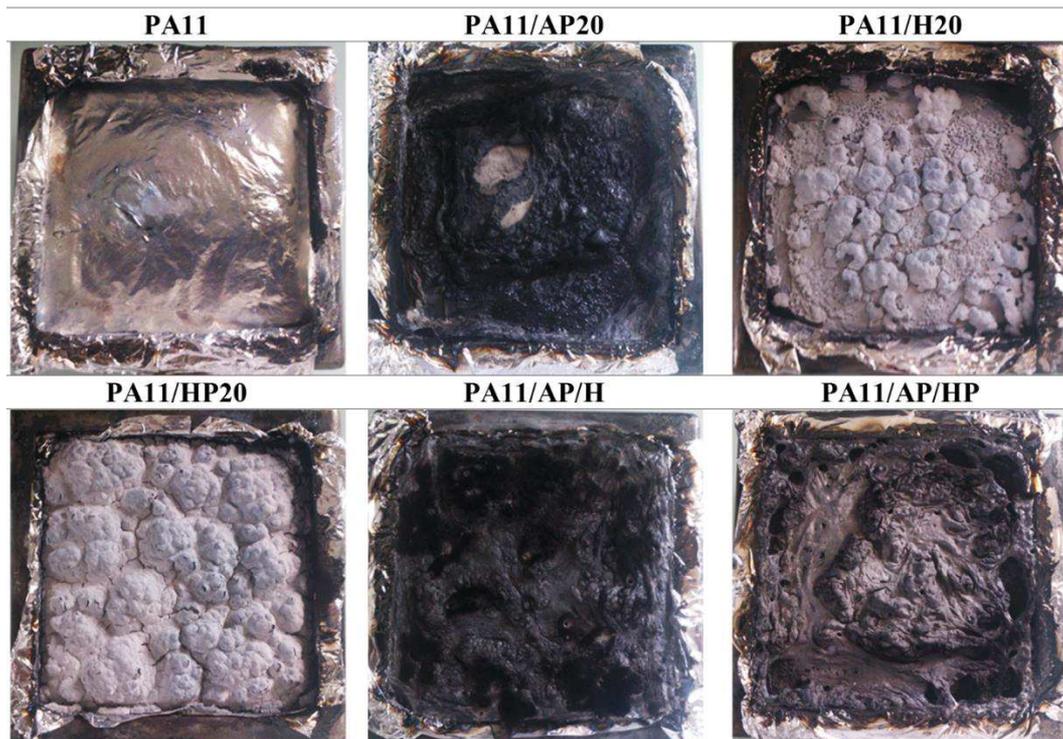
L'analyse des résidus obtenus au cône calorimètre va nous renseigner un peu plus sur les phénomènes mis en jeu au cours de la combustion.

Les Figures V. 25 et 26 montrent les résidus obtenus après essais au cône calorimètre à 50 et 75 kW/m<sup>2</sup>, respectivement.



**Figure V. 25 :** Images des résidus obtenus après essai au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>.

Après les essais au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>, aucun résidu n'est observé pour le PA11 qui n'a pas charbonné durant l'essai. Toutes les autres compositions ont charbonné. Cependant, il faut noter que les résidus les plus homogènes sont ceux des formulations contenant de l'APP.



**Figure V. 26 :** Images des résidus obtenus après essai au cône calorimètre à 75 kW/m<sup>2</sup>.

Après les essais au cône calorimètre à 75 kW/m<sup>2</sup>, là aussi, aucun résidu n'est observé pour le PA11. Par contre, seules les compositions contenant de l'APP ont fortement charbonné, comme montré par les résidus noirs et fragiles obtenus après essai. Cependant, il faut noter que la substitution de l'APP par Hal-P dans PA11/AP/HP a produit un résidu plus solide et compact. Dans le cas de PA11/H20 et PA11/HP20, aucun charbonnement n'est observé, où un résidu blanchâtre est obtenu. Néanmoins, ce résidu est beaucoup plus solide et homogène en présence de Hal-P. Cette absence de charbonnement visible en fin d'essai peut s'expliquer par la dégradation plus importante de cette couche charbonnée à 75 kW/m<sup>2</sup>, ne laissant au final qu'un résidu minéral.

## **Conclusion**

Dans la première partie du chapitre nous avons étudié l'influence de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique du PA11. D'un point de vue cinétique, l'incorporation d'halloysite augmente la sorption en eau grâce à son hydrophilie, notamment avec l'élévation de la température. Cependant, sa présence induit une tortuosité supplémentaire qui retarde la diffusion de l'eau dans le PA11. Ce qui se traduit par une baisse du coefficient de diffusion de l'eau et une augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion. Concernant l'évolution des propriétés, on observe d'abord visuellement une évolution de l'aspect extérieur du matériau, fonction du temps et de la température. Nous notons également une diminution des propriétés mécaniques du PA11, où le module de Young et l'allongement à la rupture baissent du fait de la plastification et de la dégradation hydrolytique, respectivement.

Dans la seconde partie, l'effet de l'halloysite brute et modifiée par AMP sur le comportement au feu de nanocomposites PA11/HNTs a été étudié. On constate que la présence d'APP, même en forte quantité n'améliore pas la réaction au feu du PA11 à cause de la dégradation qu'il induit. A l'inverse, l'halloysite modifiée améliore nettement cette réaction. En effet, les résultats, notamment au cône calorimètre, ont montré que la présence d'halloysite modifiée par acide méthylphosphonique influe positivement sur le pic de chaleur dégagée ou encore sur la stabilité de la couche carbonnée protectrice. Cet effet peut s'expliquer par la meilleure dispersion de l'halloysite modifiée ce qui augmente la viscosité du nanocomposite et par l'effet de l'AMP sur le charbonnement. La présence d'halloysite brute ou d'un mélange APP/halloysite conduit à des résultats intermédiaires entre ceux de l'APP seul et de l'halloysite modifiée.

### Références bibliographiques

- 1- Tham W.L, Mohd Ishak Z.A, Chow W.S. *Water Absorption and Hygrothermal Aging Behaviors of SEBS-g-MAH Toughened Poly(lactic acid)/Halloysite Nanocomposites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2014; 53:472–480.
- 2- Alhuthali A, Low I.M. *Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites*. Journal of Materials Science 2013; 48:4260–4873.
- 3- Alamri H, Low I.M. *Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites*. Materials & Design 2012; 42:214–222.
- 4- Srubar W V, Frank CW, Billington S.L. *Modeling the kinetics of water transport and hydroexpansion in a lignocellulose-reinforced bacterial copolyester*. Polymer 2012; 53:2152–61.
- 5- Jacques B, Werth M, Merdas I, ThomINETTE F, Verdu J. *Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water*. Polymer 2002; 43:6439–6447.
- 6- Yew G.H, Mohd Yusof A.M, Mohd Ishak Z.A, Ishiaku U.S. *Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites*. Polymer Degradation and Stability 2005; 90:488–500.
- 7- Khanjanzadeh H, Pirayesh H, Salari A. *Long term hygroscopic characteristics of polypropylene based hybrid composites with and without organo-modified clay*. European Journal of Wood and Wood Products 2013; 71:211–218.
- 8- Tham W.L, Poh B.T, Mohd Ishak Z.A, Chow WS. *Water Absorption Kinetics and Hygrothermal Aging of Poly(lactic acid) Containing Halloysite Nanoclay and Maleated Rubber*. Journal of Polymers and the Environment 2015; 23:242–250.
- 9- Serpe G, Chaupart N, Verdu J. *Ageing of polyamide 11 in acid solutions*. Polymer 1997; 38:1911–1917.
- 10- Pegoretti A, Penati A. *Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour*. Polymer 2004; 45:7995–8004.
- 11- Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, Arena M, Ferreri L. *Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone*. Polymer Degradation and Stability 2010; 95:2049–56.

- 12- Taktak R, Guermazi N, Derbeli J, Haddar N. *Effect of hygrothermal aging on the mechanical properties and ductile fracture of polyamide 6: Experimental and numerical approaches*. Engineering Fracture Mechanics 2015; 148:122–133.
- 13- Amar H, Braisaz T, Villemin D, Moreau B. *Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater*. Materials Chemistry and Physics 2008; 110:1–6.
- 14- Yah W.O, Takahara A, Lvov Y.M. *Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle*. Journal of the American Chemical Society 2012; 134:1853–1859.
- 15- Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. Microporous and Mesoporous Materials 2012; 158:47–54.
- 16- Mailhos-Lefievre V, Sallet D, Martel B. *Thermal degradation of pure and flame-retarded polyamides 11 and 12*. Polymer Degradation and Stability 1989; 23:327–336.
- 17- Levchik S.V, Weil E.D, Lewin M. *Thermal decomposition of aliphatic nylons*. Polymer International 1999; 48:532–557.
- 18- Levchik S.V, Costa L, Camino G. *Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12*. Polymer Degradation and Stability 1992; 36:31–41.
- 19- Schartel B, Hull T.R. *Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data*. Fire and materials 2007; 31:327–354.
- 20- Dahiya J.B, Rathi S, Bockhorn H, Hausmann M, Kandola B.K. *The combined effect of organic phosphinate/ammonium polyphosphate and pentaerythritol on thermal and fire properties of polyamide 6-clay nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2012; 97:1458–1465.
- 21- Levchik S.V, Levchik G.F, Camino G, Costa L, Lesnikovich A.I. *Mechanism of action of Phosphorous-based Flame Retardants in Nylon 6. III. Ammonium Polyphosphate/Manganese Dioxide*. Fire and Materials 1996; 20:183–190.
- 22- Lecouvet B, Sclavons M, Bailly C, Bourbigot S. *A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene*. Polymer Degradation and Stability 2013; 98:2268–2281.
- 23- Marney D.C.O, Russell L.J, Wu D.Y, Nguyen T, Cramm D, Rigopoulos N, Wright N, Greaves M. *The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6*. Polymer Degradation and Stability 2008; 93:1971–1980.

- 24- Jia Z, Luo Y, Guo B, Yang B, Du M, Jia D. *Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE*. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2009; 48:607–613.
- 25- Lim K.S, Bee S.T, Sin L.T, Tee T.T, Ratnam C.T, Hui D, Rahmat A.R. *A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites*. Composites Part B: Engineering 2016; 84:155–174.
- 26- Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle A-S, Petter C, Lopez-Cuesta J-M. *Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites*. Polymer Degradation and Stability 2014; 100:54–62.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été la valorisation de l'halloysite algérienne en tant que charge fonctionnelle dans du polyamide-11. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du potentiel de l'halloysite algérienne en comparaison avec une halloysite commerciale. Des nanocomposites PA11/halloysite à différents taux de charge, de 1 à 5% en masse, ont été préparés par voie fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Leur caractérisation a montré une dispersion des nanotubes d'halloysite à l'échelle nanométrique, avec cependant la présence de particules microniques. L'incorporation d'halloysite améliore la stabilité thermique de l'ensemble des nanocomposites en comparaison avec la matrice PA11, mais exerce un effet limité sur la cristallisation. De plus, une amélioration du module de Young et du module de conservation est enregistrée avec l'augmentation du taux d'argile dans la matrice, au détriment de l'allongement à la rupture et de la résilience. De meilleurs résultats ont été obtenus avec l'halloysite algérienne, ce qui démontre son plein potentiel comme nanocharge pour des matrices polymères. De plus, le taux de charge optimal semble se situer entre 3 et 5% en masse d'halloysite. Nous avons procédé au greffage de l'halloysite par 1% en masse de deux organosilanes différents, l'APTES et l'ODTMS, afin d'augmenter son affinité avec la matrice PA11. Les résultats de la caractérisation ont montré que la dispersion et la cohésion interfaciale dans une matrice faiblement polaire de type PA11 n'étaient pas améliorées. De plus, aucune influence significative sur les propriétés n'a été observée.

Dans un deuxième temps, nous avons testé et avec succès, deux greffages originaux sur l'halloysite, en nous basant sur le caractère hétérogène de la composition chimique des feuillets qui la composent. Le greffage de la surface interne de l'halloysite par des chaînes d'un copolymère P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) a été mise en évidence par IRTF, ATG et Py-GC/MS, avec changement du caractère chimique de l'halloysite devenant amphiphile. L'incorporation d'halloysite modifiée dans des mélanges PS/PA11 (80/20) et (60/40) a permis d'observer de nombreux changements. Tout d'abord la localisation préférentielle de l'halloysite modifiée à l'interface PS/PA11 avec une meilleure cohésion à l'interface, comme révélée par les images MEB, ce qui s'est traduit par un effet inhibiteur sur la coalescence des nodules de PA11. La présence d'halloysite modifiée à l'interface a aussi permis une amélioration de la stabilité thermique. L'impact de la modification sur le comportement rhéologique a également été passé en revue et a confirmé l'effet de la modification sur la morphologie des mélanges. La deuxième fonctionnalisation, via le greffage de chaînes de SEBS, a également été caractérisée avec succès

par IRTF, ATG et Py-GC/MS. L'halloysite ainsi fonctionnalisée a été introduite dans un système PA11/SEBS-g-MA (85/15) et les différentes observations par MEB ont mis en évidence la bonne dispersion des nodules de SEBS-g-MA et des nanotubes d'halloysite dans le PA11. Une très forte interaction entre l'halloysite fonctionnalisée et la phase SEBS-g-MA du système a été observée. Cette forte interaction a engendré la formation d'agglomérats formés de nanotubes d'halloysite et de nodules de SEBS-g-MA, comme mis en évidence par les images MET. Le transfert de la déformation de la matrice PA11 vers les nodules de SEBS-g-MA via l'halloysite modifiée a induit une amélioration de la ténacité des matériaux. De plus, la présence d'halloysite modifiée améliore la stabilité thermique des nanocomposites ternaires, mais possède un effet limité sur la cristallisation.

Dans la dernière partie qui a été consacrée à la durabilité des nanocomposites PA11/halloysite. Le vieillissement hygrothermique du PA11 en présence d'halloysite a été d'abord étudié. L'incorporation d'halloysite a augmenté l'absorption d'eau grâce à son hydrophilie, notamment avec élévation de la température. Cependant, sa présence a induit une tortuosité supplémentaire qui retarde la diffusion de l'eau dans le PA11. La présence d'halloysite s'est traduite par une baisse du coefficient de diffusion de l'eau et une augmentation de son énergie d'activation. Concernant l'évolution des propriétés, on a d'abord observé une évolution de l'aspect extérieur du matériau, fonction du temps et de la température. Nous avons également noté une diminution des propriétés mécaniques du PA11, où le module de Young et l'allongement à la rupture baissent du fait de la plastification et de la dégradation hydrolytique, respectivement. En second lieu, l'effet de l'halloysite brute ou modifiée par l'acide méthylphosphonique sur le comportement au feu de nanocomposites PA11/halloysite a été étudié, et ce avec ou sans présence d'APP comme retardateur de flamme. Il s'est avéré que l'APP seul n'améliore pas la réaction au feu du PA11 à cause de l'effet de dégradation induit par sa présence, à l'inverse de l'halloysite modifiée qui améliore nettement cette réaction par ses effets positifs sur le pic de chaleur dégagée ou encore sur la stabilité de la couche carbonnée protectrice. Cet effet est attribué au meilleur charbonnement en présence d'halloysite modifiée, comme révélé par le « thick charring » observé au cône calorimètre. Des effets d'additivité ont également été observés en présence de mélanges APP/halloysite et OP/halloysite mais avec des effets moindres comparé à l'halloysite modifiée.

## Perspectives

En raison des différents thèmes abordés dans ce travail, il ne nous a pas été permis d'être exhaustifs sur certains points. De ce fait, des approfondissements seraient nécessaires.

La compatibilisation de mélanges PS/PA11 à morphologie de type matrice/nodule ou co-continue par de l'halloysite modifiée par P(S-*co*-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) conduit à caractériser mécaniquement les nanocomposites ternaires obtenus. Pour les systèmes PA11/SEBS-g-MA/halloysite, une amélioration de la compréhension du mécanisme de compatibilisation de l'halloysite greffée par chaînes de SEBS est nécessaire. Il s'agira également d'étudier les effets de la séquence de mélange ainsi que ceux des taux de charge et d'élastomère incorporés.

Etudier plus en profondeur l'effet de l'halloysite sur le vieillissement hygrothermique s'impose également. Car il reste à déterminer son impact sur certaines propriétés telle l'évolution des masses molaires. De plus, l'effet du taux de charge incorporé ou bien d'éventuelles modifications de surface sont également des aspects qui méritent d'être regardés de plus près, ainsi que l'effet de l'halloysite sur d'autres types de vieillissement comme la photooxydation ou encore le vieillissement par irradiation gamma.

Les résultats très prometteurs pour l'amélioration de la réaction au feu du PA11 par l'utilisation d'halloysite greffée avec l'acide méthylphosphonique obtenus au cours de ce travail, permettent d'envisager des développements relatifs à une meilleure compréhension du rôle joué par l'halloysite. De plus, une étude de la réaction au feu des nanocomposites PA11/SEBS-g-MA/halloysite et PA11/halloysite, après soumission à un vieillissement hygrothermique, serait très intéressante et originale, afin d'observer d'éventuels effets du SEBS-g-MA sur la réaction au feu et des phénomènes de migration du retardateur de flamme, respectivement. Enfin, l'utilisation de cette charge dans d'autres matrices peut également être proposée et ce avec ou sans ajout de systèmes retardateurs de flamme.

## Résumé

La thèse porte sur l'étude des propriétés et de la durabilité de différents systèmes nanocomposites à base de polyamide-11 (PA11) et d'halloysite algérienne. La première partie est consacrée à l'évaluation du potentiel comme nanocharge de l'halloysite algérienne, en la comparant à une autre commerciale, et ce à travers l'étude de nanocomposites PA11/halloysite préparés par voie fondue. Au vu des différentes techniques utilisées, les résultats révèlent le plein potentiel de l'halloysite algérienne avec des améliorations à la fois des propriétés thermiques et mécaniques après incorporation de la nanocharge. La seconde s'intéresse à l'utilisation de l'halloysite, après fonctionnalisation, comme agent compatibilisant dans des mélanges de polymères à base de PA11. Deux fonctionnalisations ont été testées avec succès, via greffage en surface de chaînes de P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) et de SEBS. L'incorporation de ces deux halloysites modifiées dans des mélanges PS/PA11 et PA11/SEBS-g-MA, respectivement, a permis d'obtenir des systèmes ternaires où l'halloysite modifiée joue le rôle de compatibilisant en se plaçant à l'interface. La troisième et dernière partie du travail se concentre sur la durabilité des nanocomposites PA11/halloysite. D'abord, l'impact de l'halloysite jusqu'à 6 semaines d'immersion, sur la cinétique du vieillissement hygrothermique a été étudié, ainsi que les effets de ce vieillissement sur la morphologie et les propriétés des échantillons. L'étude révèle que l'halloysite augmente la sorption en eau tout en retardant sa diffusion dans le PA11 du fait de la tortuosité induite par sa présence. Une évolution de l'aspect extérieur du matériau est observée avec une diminution des propriétés mécaniques du PA11. Enfin, l'étude de la réaction au feu de nanocomposites PA11/halloysite avec et sans présence de retardateurs de flamme phosphorés a mis en évidence l'effet inhibiteur de l'halloysite après sa fonctionnalisation avec de l'acide méthylphosphonique. Les résultats montrent qu'à taux d'incorporation comparable, l'halloysite modifiée possède un meilleur effet sur le comportement au feu que le polyphosphate d'ammonium ou l'halloysite brute.

The thesis deals with the study of the properties and the sustainability of different nanocomposites systems based on polyamide-11 (PA11) and Algerian halloysite. The first part is devoted to the assessment of the potential as nanofiller of the Algerian halloysite by comparing it to another commercial one, through the study of PA11/halloysite nanocomposites prepared by melt mixing. In view of the different techniques, the results show the full potential of the Algerian halloysite with improvements in both thermal and mechanical properties after incorporation of the nanocharge. The second focuses on the use of halloysite, after functionalization, as compatibilizing agent in PA11 based polymers blends. Two functionalizations have been tested successfully via grafting on the surface of P(S-co-MAPC<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) and SEBS chains. The incorporation of these two modified halloysites in PS/PA11 and PA11/SEBS-g-MA, blends, respectively, led to ternary systems where the modified halloysite plays the role of compatibilizing agent by its localization at the interface. The third and final part of the work focuses on the sustainability of the PA11/halloysite nanocomposites. First, the impact of halloysite up to 6 weeks of immersion on the kinetic of the hygrothermal aging has been studied, as well as the effects of aging on the morphology and properties of samples. The study reveals that halloysite increases water sorption while delaying its diffusion in the PA11 due to the tortuosity induced by its presence. An evolution of the outward appearance of the material is observed with a decrease of the mechanical properties of the PA11. Finally, the study of the fire reaction of the PA11/halloysite nanocomposites with and without presence of phosphorus flame retardants has highlighted the inhibitory effect of halloysite after its functionalization with methylphosphonic acid. The results show that at comparable incorporation rate, the modified halloysite has a better effect on the fire behavior than ammonium polyphosphate or raw halloysite.