

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1**  
FACULTE DE TECHNOLOGIE

**THESE**

Présentée au  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Par

**Hadja BENADDI**

Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

---

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES A BASE  
DE POLY(STYRENE) ET DES HYDROXYDES DOUBLES  
LAMELLAIRES (HDL)**

---

Soutenu le: 13 mai 2017 devant le jury composé de:

---

Président :	Pr. Nacerddine HADDAOUI	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Rapporteur :	Pr. Djafar BENACHOUR	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineur:	Pr. Mohamed Tahar BENANIBA	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineur:	Pr. Hocine DJIDJELLI	Professeur	Université A. Rahmane MIRA, Bejaia
Examineur:	Pr. M'hamed DJENNAD	Professeur	Université A. Hamid Ibn Badis, Mostaganem
Examineur:	Pr. Hamid SATHA	Professeur	Université 8 Mai 1945, Guelma

---

*A mes parents*  
*A toute ma famille*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé en partie, dans le cadre d'une bourse de formation à l'étranger attribuée par le ministère de l'enseignement supérieur de l'état algérien au Laboratoire des Matériaux Multi phasiques (LMMP) à l'Université Ferhat Abbas de Sétif1.*

*Je remercie le Pr. Yves Grohens de m'avoir accueillie dans son laboratoire Équipe Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites (E2PIC) de l'Université de Bretagne Sud située à Lorient (France). Je le remercie pour m'avoir encadrée, guidée et soutenue pendant mon séjour dans son laboratoire.*

*Un seul mot combien expressif, MERCI pour exprimer toute ma gratitude au Pr. Djafer Benachour, directeur du Laboratoire des Matériaux Multi phasiques (LMMP) à l'Université Ferhat Abbas de Sétif1, qui m'a donnée de son temps, m'a poussée par ses encouragements et son insistance à faire aboutir ce travail.*

*Je remercie le Pr. Abdelaziz Mehamha de m'avoir encadrée et d'avoir permis la mise en règle de tous les papiers administratifs de mon dossier de bourse.*

*Je remercie particulièrement le Pr. Nasser Eddine Haddaoui, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de l'Université Ferhat Abbas de Sétif1, qui me fait l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail entant qu'examineurs:*

*Pr. Mohammed Tahar Benaniba, professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif1,*

*Pr. Houssine Djidjli, professeur à l'Université Abdel Rahmane MIRA, Bejaia,*

*Pr. Mohammed Djennad, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem,*

*Pr. Abdel Hamid Satha, professeur à l'Université 8 Mai 1945, Guelma,*

*Pour leurs encouragements, je remercie le Prof. Saci Nacef qui m'a incitée à terminer ce travail, et tous les membres de l'administration et les enseignants du département de Génie des Procédés, faculté de Technologie de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 (ma famille de tous les jours).*

*Une pensée profonde et une reconnaissance vont, de tout cœur, au défunt Pr. Brahim Djellouli (professeur au département de Génie des Procédé, Université Ferhat Abbas, Setif1 jusqu'à décembre 2014). Le premier qui m'a introduite dans le monde de la Science des Nanomatériaux.*

*Sétif, décembre 2016*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	15
<b>Chapitre I- Synthèse bibliographique</b> .....	20
<b>I-1- Les nanocharges</b> .....	20
I-1-1- Les nanocomposites .....	20
I-1-2- la phase nanodimensionnelle dispersée dans les nanocomposites à matrice polymère .....	22
<b>I-2- Les hydroxydes doubles lamellaires, HDL</b> .....	25
I-2-1-Structure de base des HDL .....	25
I-2-1-1- Les feuillets.....	26
I-2-1-2- l'espace interfoliaire .....	35
i-Anions interfoliaires .....	35
ii- L'eau interfoliaire.....	35
<b>I-3- Préparation des HDL</b> .....	36
I-3-1- Méthode directe : synthèse monotope (synthèse one-pot).....	36
I-3-1-1- Co-précipitation .....	36
i- Co-précipitation à sursaturation modérée et à pH constant .....	37
ii- Précipitation à forte sursaturation et à pH variable .....	37
iii- Méthode impliquant des étapes distinctes de nucléation et de vieillissement.....	37
I-3-1-2- Hydrolyse de l'urée .....	37
I-3-1-3- L'hydrothermal.....	38
I-3-2- Méthodes indirectes .....	39
I-3-2-1- Echange d'ions .....	39
I-3-2-2- Calcination-réhydratation (effet mémoire).....	40
<b>I-4- Propriétés des HDL</b> .....	42
I-4-1- La capacité d'échange anionique, CEA.....	42
I-4-2- Intercalation des HDL.....	43
I-4-2-1- Intercalation par co-précipitation.....	44
I-4-2-2- Intercalation par échange d'ions .....	44
I-4-2-3- Intercalation par le procédé calcination-réhydratation .....	44
I-4-2-4- Intercalation par délamination-restockage (delamination–re-assembly).....	45
<b>I-5- Délamination, exfoliation des HDLO dans les liquides</b> .....	46

<b>I-6- Les nanocomposites HDL/Polystyrène</b> .....	49
I-6-1- HDL/polymères à structure intercalée (les nanophases).....	49
I-6-2- HDL/polymères avec dispersion des HDL dans la matrice.....	51
I-6-3- Préparations des nanocomposites à base de poly(styrène) et de HDL.....	52
I-6-3-1- Voie chimique : polymérisation In-situ.....	52
i- polymerisation in-situ en masse (sans solvants).....	52
ii- Polymerisation in-situ en présence de solvants.....	53
I-6-3-2- Méthodes physiques : les mélanges (blending) de polymère et de charge HDL.....	53
i- Dispersion des HDL dans des solutions polymères-solvants.....	53
ii- Le mélange à l'état fondu.....	54
<b>I-7- Les propriétés thermiques et d'ignifugation des nanocomposites HDL/polystyrène ...</b>	55
I-7-1- Stabilité thermique des nanocomposites HDL/PS.....	56
I-7-2- Les HDL comme retardateurs de flamme des polymères.....	57
I-7-2-1- Principes de base de la combustion des polymères.....	57
I-7-2-2- Les tests au feu.....	61
i- L'indice limite d'oxygène.....	61
ii- UL94.....	61
iii- Cône calorimètre.....	62
I-7-2-3- Propriétés de retardation de flamme au cône calorimètre des nanocomposites HDL/PS.....	64
I-7-2-4- Mécanismes de l'action des HDL comme retardateurs de flamme.....	75
<b>I-8- Conclusion du chapitre I</b> .....	78
<b>I-9- Bibliographie du chapitre I</b> .....	79
 <b>Chapitre II : Préparations, modifications et caractérisations des charges à base des hydroxydes double lamellaires</b> .....	87
 <b>II-1- Présentation du matériau hôte : l'hydroxyde double lamellaire commerciale MgAl-HDL, HYCITE®713</b> .....	87
II-1-1- Fiche technique.....	87
<b>II-2- Caractérisations de la phase HDL MgAl (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b> .....	88
II-2-1- Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, FT-IR.....	88
II-2-2- Diffraction de rayons X (DRX)de la phase HDL.....	91
II-2-2-1- DRX de la poudre HDL, HYCITE® 713.....	91

II-2-2-2- DRX de la poudre HDL régénérée dans l'eau distillée, HDLR.....	91
II-2-3- Microscopie électronique à balayage, MEB.....	93
II-2-4- Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) .....	94
II-2-4-1- Sous atmosphère inerte, l'azote .....	94
II-2-4-2- Sous atmosphère d'oxygène .....	96
<b>II-3- Traitements des surfaces HDL avec des surfactants anioniques .....</b>	<b>100</b>
II-3-1- Matériaux.....	100
II-3-2- Préparation des HDL organophiles, HDLO par intercalation .....	101
II-3-3- Caractérisations des HDL organophiles, HDLO .....	101
II-3-3-1- Identifications par analyse infrarouge .....	102
i- Vérification de la stabilité chimique et de la composition intrafeuillet .....	102
ii- Vérification de l'intercalation des anions organiques dans les espaces interfeuillet.....	103
II-3-3-2- Morphologie et calcul des distances interfoliaires .....	104
i- Morphologies des HDLO examinées au microscope électronique, MEB.....	104
ii- Calcul des distances interfoliaires et caractérisation de l'organisation des chaînes organiques intercalées entre les feuillet par DRX .....	105
iii- Caractérisation de l'arrangement des chaînes organiques intercalées entre les feuillet par calorimétrie différentielle à balayage, DSC .....	107
II-3-3-3- stabilité thermiques des charges HDLO : analyses thermiques ATG-ATD.....	110
i-1- Alkylsulfate-HDLO sous atmosphère d'azote .....	110
i-2- Alkylbenzène sulfonate-HDLO sous atmosphère d'azote .....	112
ii-1- Alkylsulfate-HDLO sous atmosphère oxygène.....	113
ii-2- Alkylbenzène sulfonate-HDLO sous atmosphère oxygène.....	116
II-3-3-4- Détermination des énergies de surface des charges .....	120
<b>II-4- Dispersion des HDLO dans les liquides organiques.....</b>	<b>122</b>
II-4-1- Les liquides organiques utilisés .....	122
II-4-2- Principe et méthodologie .....	122
II-4-3- Résultats et discussions de l'analyse DRX des dispersions .....	122
II-4-3-1- Les dispersions HDLO/ Solvants alcools.....	128
II-4-3-2- Les dispersions HDLO/ Solvants aromatiques.....	128
II-4-3-3- Les dispersions HDLO/ Solvants chlorés.....	129
<b>II-5- Conclusion du chapitre II .....</b>	<b>130</b>
<b>II-6- Bibliographie du chapitre II.....</b>	<b>132</b>

<b>Chapitre III- Préparation de nanocomposites- Caractérisations de la dispersion des nanocharges HDLO dans le polystyrène</b> .....	<b>137</b>
<b>III-1- Préparation des nanocomposites</b> .....	<b>137</b>
III-1-1- Matériel .....	137
III-1-2- Synthèse des nanocomposites .....	137
<b>III-2- Caractérisation des nanocomposites HDLO/PS</b> .....	<b>138</b>
III-2-1- Détermination des masses macromoléculaires (MM) du PS par SEC-MALLS .....	139
III-2-2- Morphologie des PNC HDLO/PS .....	143
III-2-2-1- Analyse structurale par DRX .....	143
III-2-2-2- Analyse au microscope à transmission, TEM.....	147
III-2-3- Stabilité thermique par ATG-ATD sous oxygène.....	152
III-2-4- Examen des interactions charge-matrice par DSC et DMA.....	160
III-2-4-1- Mesure des températures de transition vitreuse par DSC .....	160
III-2-4-2- Mesure des températures de transition vitreuse par DMA.....	162
<b>III-3- Propriétés d'ignifugation des nanocomposites déterminées au cône calorimètre</b> .....	<b>167</b>
III-3-1- Evolution du flux de chaleur HRR et du pic PHRR.....	168
III-3-2- Le flux total de chaleur THR.....	172
III-3-3- Le temps du début d'ignition, TTI.....	173
III-3-4- Quantification du dégagement des gaz et des fumées .....	173
III-3-5- Le résidu: y a t-il formation de Char .....	176
<b>III-4- Conclusion du chapitre III</b> .....	<b>178</b>
<b>III-5- Bibliographie Chapitre III</b> .....	<b>179</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>186</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>189</b>

## Abréviations

ATD : analyse thermique différentielle  
ATG : analyse thermogravimétrique  
CEC: capacité d'échange cationique  
CEA: capacité d'échange anionique  
d, d(001): distance interfeuillet  
OBS: octylbenzène sulfonate  
DBS : dodécylbenzène sulfonate  
OS: octylsulfate  
DS: décylsulfate  
DDS: dodécylsulfate  
DMA: analyse dynamique mécanique  
DRX: diffraction des rayons X  
DSC: calorimétrie différentielle à balayage  
DTG; dérivée de la perte de masse ATG  
HDL: hydroxyde double lamellaire  
HDLR: hydroxyde double lamellaire régénérée dans l'eau distillée sans anion interfoliaire  
HDLC: hydroxyde double lamellaire calcinée à 500 °C  
HDLO: hydroxyde double lamellaire organophile  
HRR: flux de chaleur dégagé lors de combustion dans un bati cône calorimètre  
PHRR : le pic de la courbe HRR en fonction du temps  
Ip: indice de polymolécularité  
MM: masse molaire, macromoléculaire  
Mn: masse macromoléculaire moyenne en nombre  
Mw : masse macromoléculaire moyenne en poids  
MEB: microscope électronique à balayage  
MMT: montmorillonite  
MMTO: montmorillonite organophile  
NC : nanocomposite  
PNC: polymère nanocomposite  
SEC/MALS: chromatographie d'exclusion stérique/ diffusion de lumière multi-angles  
PS : pol(styrène)  
TTI: temps d'ignition, temps du déclenchement du feu  
T<sub>0.1</sub>: température correspondant à 10 % de perte de masse sur la courbe ATG  
T<sub>0.5</sub>: température correspondant à 10 % de perte de masse sur la courbe ATG  
T<sub>g</sub>: température de transition vitreuse  
T<sub>α</sub>: température de relaxation (température de transition vitreuse mesurée en DMA)  
TEM : Microscope électronique à transmission  
θ: Angle de contact (angle de mouillage) que forme une goutte de liquide et la surface d'un solide sur lequel cette goutte est posée.  
2θ: angle de diffraction  
δ : paramètre de solubilité de Hansen, Hildebrand  
tanδ: facteur d'amortissement mesuré par DMA  
ΔPHRR: réduction du PHRR



## Liste des figures

### Chapitre I- Synthèse bibliographique

<b>Figure I-1:</b> Comparaison schématique d'un microcomposite contenant 1 $\mu\text{m}$ x 25 $\mu\text{m}$ x L des fibres dans une matrice amorphe à celle d'un nanocomposite à la même fraction volumique de la charge, mais contenant des fibres 1 nm x 25 nm. La matrice (blanc), le renforcement (fibres, rouge) et la région interfaciale (vert) [Wagner H.D. et Vaia R. A. (2004)].....	21
<b>Figure I-2:</b> Les différentes formes de nanoparticules [Schadler L.S. (2004)] .....	22
<b>Figure I-3:</b> Schéma de la formation de tortuosité dans un nanocomposite [Ray S.S. et Okamoto M. (2003)] .....	23
<b>Figure I-4:</b> Schéma de la structure lamellaire d'une phase HDL [Ma R.H et al.(2006)] .....	25
<b>Figure I-5:</b> Représentation schématique de la brucite. (A) vue latérale et (B) vue de dessus d'un feuillet [Arizaga G.G. et al. (2007)]. (C) Schéma d'un Octaèdre $\text{Mg}(\text{OH})_6$ dans la brucite [Hashim N. et al. 2016] .....	26
<b>Figure I-6:</b> Représentation schématique de feuillets de HDL constitué d'une suite d'octaèdres centrés par les cations métalliques [Benício L.P.F. et al. (2015)].....	27
<b>Figure I-7:</b> Les métaux occupant les centres des octaèdres des HDL. Rapportés dans la littérature (losange); Rapportés dans les brevets (triangle); Différence de rayon ionique supérieur à 50% par rapport à $\text{Mg}^{2+}$ (carré); Différence de rayon ionique inférieure à 50% (cercle) [Cavani, F. et al. (1991)] .....	29
<b>Figure I-8:</b> Répartition des cations métalliques dans un feuillet HDL [Duan X. et Evans D. G. (2006); Fan G. et al. (2014)] .....	30
<b>Figure I-9:</b> (a) Projection du cation de position désignée comme b et la position de l'anion comme A et C; (b) la projection parallèle à l'extension du feuillet HDL [Krivovichev S. V. et al. (2012)].....	31
<b>Figure I-10:</b> (a) L'espace interfeuillet dans la Structure HDL consiste en (b) prismes trigonaux (P-type interlayer) ou en (c) octaèdres (O-type interlayer) [Krivovichev S.V. et al. (2012)].....	31
<b>Figure I-11:</b> Variation des paramètres d'une maille hexagonale des HDL en fonction de la quantité des cations $\text{M}^{3+}$ ( $x = \frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}}$ ) [Newman S.P. et Jones W. (2001)].....	32
<b>Figure I-12:</b> Spectre DRX d'une hydrotalcite $\text{MgAl}(\text{CO}_3)_2$ [Kang M. R. et al.(2004)].....	33
<b>Figure I-13:</b> Spectres DRX des HDL $\text{MgAl}(\text{CO}_3)_2$ avec différents rapports molaires (a) $\text{Mg}/\text{Al}=2$ , (b) $\text{Mg}/\text{Al}=2.5$ et (c) $\text{Mg}/\text{Al}=3$ [Kang M. R. et al.(2004)] .....	34
<b>Figure I-14:</b> Synthèse des HDL par co-précipitation [Theiss F.L. (2016)].....	36
<b>Figure I-15:</b> Décomposition de HDL $\text{MgAl}(\text{CO}_3)_2$ par calcination et sa régénération dans une solution aqueuse [Forano C. et al. (2006)] .....	40
<b>Figure I-16:</b> Variation de la CEA (meq/100g) en fonction de la fraction des cations trivalents x ou en fonction du rapport molaire $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ [Forano C. et al. (2013)] .....	43
<b>Figure I-17:</b> Schéma de la méthode calcination-reconstruction [Sajid M. et Basheer C. (2016)].....	45
<b>Figure I-18:</b> Les stratégies de délamination des HDL “top-down” et “bottom-up” [Wang Q. et al. (2012)] .....	46

<b>Figure I-19:</b> Illustration du mécanisme de délamination des HDL dans le formamide [Omwoma S. et al. (2014)].....	47
<b>Figure I-20:</b> Stratégies d'incorporation des polymères dans les HDL : (a) polymérisation in-situ, (b) incorporation directe de polymère, (c) re-stockage ou reconstruction, et (d) intercalation-organophilisation préalable [Taviot-Guého C. et al. (2006)].....	50
<b>Figure I-21:</b> Structures agrégées (a), intercalées (b) et exfoliées (c) pour les nano matériaux composites à base de charges lamellaires dispersées dans des matrices de polymères [Leroux F. et al. (2012)].....	51
<b>Figure I-22:</b> Les trois étapes de développement d'un feu [Khandual A. (2016)].....	58
<b>Figure I-23:</b> Processus de Thermo dégradation d'un polymère [Khandual A. (2016)].....	59
<b>Figure I-24:</b> Test de combustion verticale UL94 [ <a href="http://www.fibox.fr/">http://www.fibox.fr/</a> ].....	62
<b>Figure I-25:</b> Schéma d'un banc de test au cône calorimètre [Guillaume E. et al. (2012)].....	63
<b>Figure I-26:</b> Courbes HRR des nanocomposites (a, b) HDL/PMMA, (c) HDL/PS et (d) HDL/PE [Wang L. et al.(2010)].....	65
<b>Figure I-27:</b> Les radicaux de dégradation thermique du poly(styrène) à 700°C [Hu Y. et al. (2007)].....	69
<b>Figure I-28:</b> Courbes HRR du PS et ses nanocomposites en présence de MMT (nanofil 20A), HDL et CNT [Costache M.C. et al. (2007)].....	71
<b>Figure I-29:</b> Représentation schématique de l'effet de la mauvaise dispersion (a) et de bonne dispersion (b) des nanocharge dans les PNC sur l'amélioration de l'ignifugation [Ma H.Y. et al. (2006)].....	76

## **Chapitre II- Préparations, modification et caractérisations des charges hydroxydes double lamellaires**

<b>Figure II-1:</b> Spectres FT-IR : HYCITE®713 (HDL), HDL calcinée (HDLC) et HDL régénérée dans l'eau distillée (HDLR) .....	90
<b>Figure II-2:</b> Spectres FT-IR d'une HT, (a) [Mg]/[Al] = 2:1 et (b) [Mg]/[Al] = 3:1 [Wiyantoko B. et al. (2015)] .....	90
<b>Figure II-3:</b> DRX des poudres de HDL HYCITE®713(HDL), HDL calcinée (HDLC) et de la HDL régénérée dans l'eau distillée (HDLR) .....	92
<b>Figure II-4:</b> Spectres DRX d'une HT avec (a) [Mg]/[Al] = 2:1 et (b) 3:1 [Wiyantoko B. et al. (2015)].....	92
<b>Figure II-5:</b> Images MEB des phases HDL (a) HYCITE®713, (b) HDLC calcinée 500°C (grossissements 0.5µm) et (c,d) HDLR après régénération dans l'eau distillée (grossissements 0.5µm et 0.2µm).....	93
<b>Figure II-6:</b> DTG et ATD de (a) l'HYCITE®713 et de (b) la HDLR sous azote .....	95
<b>Figure II-7:</b> DTG et ATD sous oxygène des HDL commerciale(a), et HDLR(b).....	97
<b>Figure II-8:</b> Comparaison des thermogrammes DTG (a) et ATD (b) de la HDL commerciale sous oxygène et sous azote.....	98
<b>Figure II-9:</b> Spectres FT-IR des HDLO intercalés avec les alkyles sulfates .....	102
<b>Figure II-10:</b> Spectres FT-IR des HDLO intercalés avec les alkyles benzènes sulfonates.....	103
<b>Figure II-11:</b> MEB des HDLO (a) DDS-HDL et (b) DBS-HDL.....	104
<b>Figure II-12:</b> Spectres DRX des HDLO traités avec les surfactants anioniques .....	105

<b>Figure II-13:</b> DSC des HDL modifiées avec des ions alkylsulfates, DDS. Chemin 1: montée en température, 2: refroidissement et 3: remontée .....	109
<b>Figure II-14:</b> DSC des HDL modifiées avec des ions alkylbenzènesulfonates, DBS. Chemin 1: montée en température, 2: refroidissement et 3: remontée .....	109
<b>Figure II-15:</b> DTG sous azote des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.....	110
<b>Figure II-16:</b> ATD sous azote des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.....	111
<b>Figure II-17:</b> DTG sous azote des HDLO modifiées avec les alkylbenzène sulfonates.....	112
<b>Figure II-18:</b> ATD sous azote des HDLO modifiées avec les alkylbenzène sulfonates.....	113
<b>Figure II-19:</b> DTG sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.....	114
<b>Figure II-20:</b> ATD sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.....	115
<b>Figure II-21:</b> DTG sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylbenzène sulfonates.....	116
<b>Figure II-22:</b> ATD sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylbenzène sulfonates.....	117
<b>Figure II-23:</b> DTG-ATD sous oxygène de la MMTO Nanofil® SE3010 .....	119
<b>Figure II-24:</b> Comparaison des courbes ATG sous oxygène de la MMTO Nanofil® SE3010 et des HDLO.....	119
<b>Figure II-25:</b> DRX des systèmes OS-HDL/liquides organiques.....	124
<b>Figure II-26:</b> DRX des systèmes DS-HDL/liquides organiques. (a) solvants polaires, (b) solvants non polaires .....	125
<b>Figure II-27:</b> DRX des systèmes DDS-HDL/liquides organiques. (a) solvants alcools, (b) solvants non polaires .....	126
<b>Figure II-28:</b> DRX des systèmes DBS-HDL/liquides organiques. (a) solvants alcools et chlorés, (b) solvants aromatiques .....	127

### **Chapitre III- Préparation des nanocomposites et caractérisations de la dispersion des nanocharges HDLO dans le poly(styrène)**

<b>Figure III-1:</b> SEC Distribution des masses macromoléculaire en fonction des volumes d'élution, PS5: 2.5% DDS-HDL/PS, PS8: 1% DBS-HDL/PS, PS9 : 2.5% DBS-HDL/PS, PS3: 5% SE 3010/PS, PS2: 2.5% SE 3010/PS, PS1 REF : PS pur, PS4 : 1% DDS-HDL/PS.....	140
<b>Figure III-2:</b> Evolution de la masse macromoléculaire (a) et de l'indice de polymolécularité (b) en fonction des taux des nanocharges à base de MMT et de HDL.....	141
<b>Figure III-3:</b> Evolution de Mn et de l'indice de polymolécularité en fonction de la longueur de chaîne des surfactants alkylsulfates intercalés dans les galeries HDL .....	142
<b>Figure III-4:</b> Spectres DRX de (1) DDS-HDL poudre; (2) suspension DDS-HDL/Styrène; (3,4, 5,6) : DDS-HDL/PS à 1, 2.5, 5 et 7% de charge DDS-HDL ; (7) PS sans charge .....	144
<b>Figure III-5:</b> DRX des HDLO/PS contenant 2.5% en poids de OS-HDL (a) et DS-HDL (b) ...	144
<b>Figure III-6:</b> Spectres DRX de (1) DBS-HDL poudre; (2) dispersion DBS-HDL/Styrène; (3,4, 5,6) : DBS-HDL/PS à 1, 2.5, 5 et 7% de nanocharge DBS-HDL ; (7) PS non chargé.....	146
<b>Figure III-7:</b> Spectres DRX de la poudre SE3010, du PS non chargé et des nanocomposites SE3010/PS contenant 1, 2.5, 5 et 7% en poids de MMT .....	146
<b>Figure III-8:</b> TEM: clichés des nanocomposites contenant 2.5 % en poids de OS-HDL/PS. (a) faible grossissement (1µm) et (b) fort grossissement (100nm) .....	147
<b>Figure III-9:</b> TEM: clichés des nanocomposites contenant 2.5% en poids de DS-HDL/PS. (a) faible grossissement (1µm) et (b) fort grossissement (100nm).....	148

<b>Figure III-10:</b> TEM: clichés des nanocomposites contenant 2.5% en poids de DDS-HDL/PS. (a) faible grossissement (1µm) et (b) fort grossissement (100nm) .....	148
<b>Figure III-11:</b> TEM: clichés des nanocomposites contenant 2.5% en poids de DBS-HDL/PS. (a) faible grossissement (1µm) et (b) fort grossissement (100nm) .....	149
<b>Figure III-12:</b> TEM: Clichés des nanocomposites SE3010/PS contenant 2.5% en poids MMT, (a) faible grossissement (1 µm), (b) fort grossissement (100nm).....	151
<b>Figure III-13:</b> (a) ATG: détermination de $T_{0.1}$ et $T_{0.5}$ ; (b) détermination du résidu et (c)DTG: évolution de $T_{max}$ du PS et des nanocomposites en fonction du taux de DDS-HDL ....	153
<b>Figure III-14:</b> (a) ATG: détermination de $T_{0.1}$ et $T_{0.5}$ et (b) détermination du résidu. (c) DTG du PS et des nanocomposites en fonction du taux de DBS-HDL .....	155
<b>Figure III-15:</b> (a) ATG: détermination de $T_{0.1}$ et $T_{0.5}$ et (b) détermination du résidu. (c) DTG du PS et des nanocomposites en fonction du taux de MMT .....	156
<b>Figure III- 16:</b> ATD: Combustion du PS et des nanocomposites à base de DDS-HDL (a) et DBS-HDL (b) à différentes concentrations de charge .....	158
<b>Figure III- 17:</b> ATD: Combustion du PS et des nanocomposites à base de MMT à différentes concentrations.....	159
<b>Figure III- 18:</b> Courbes DSC: Evolution des températures de transition vitreuses du PS et des HDLO/PS en fonction du taux de charge DDS-HDL (a) et DBS-HDL (b).....	161
<b>Figure III-19:</b> DSC: Evolution du domaine de transition vitreuse en fonction du taux de charge MMT.....	162
<b>Figure III-20:</b> DMA: Evolution du facteur de perte( $\tan \delta$ )du DDS-HDL/PS en fonction du taux de charge (DDS-HDL) .....	163
<b>Figure III-21:</b> DMA: Evolution du facteur de perte ( $\tan \delta$ )du DBS-HDL/PS en fonction du taux de charge (DBS-HDL).....	163
<b>Figure III-22:</b> DMA: Evolution du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) de SE3010/PS en fonction du taux de charge (MMT) .....	164
<b>Figure III-23:</b> DMA: Evolution de la largeur des pics des facteurs de perte des nanocomposites en fonction du taux de charge.....	165
<b>Figure III-24:</b> DMA: Evolution du la hauteur maximale des pic des facteurs de perte des nanocomposites en fonction du taux de charge.....	166
<b>Figure III-25:</b> Courbes (a) HRR, (b) vitesse de perte de masse $MLR=-dm/dt$ du PS et des nanocomposites .....	170
<b>Figure III-26:</b> Variation des HRR en fonction de la vitesse de perte de masse du PS sans charge et des nanocomposites .....	171
<b>Figure III-27:</b> Courbes THR (a) et perte de masse ML (b) du PS et des nanocomposites .....	172
<b>Figure III-28:</b> Courbes des vitesses de production du CO et du CO <sub>2</sub> du PS et des nanocomposites .....	174
<b>Figure III-29:</b> Evolution de la fumée en terme de SEA=f(temps).....	175
<b>Figure III-30:</b> Réaction de recombinaison des radicaux issus de la décomposition thermique du poly(styrène) en présence des oxydes MgO [Hu Y. et al. (2007)].....	176
<b>Figure III-31:</b> Réactions de cyclisation et de condensation intramoléculaire la décomposition thermique du poly(styrène) en présence des oxydes MgO [Hu Y. et al. (2007)] .....	177

## Liste des Tableaux

### Chapitre I - Synthèse bibliographique

<b>Tableau I-1:</b> Valeurs optimales de x pour les HDL type hydrotalcite pure [Cavani F. et al. (1991)].....	28
---	----

### Chapitre II- Préparations, modification et caractérisations des charges hydroxydes double lamellaires

<b>Tableau II-1:</b> Caractéristiques physico-chimiques du précurseur HYCITE®713 (selon le fournisseur) [ <a href="http://www.clariant.com">http://www.clariant.com</a> ].....	88
<b>Tableau II-2:</b> Les raies DRX (Cu-K $\alpha$ 1, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) de la HDLHYCITE®713.....	92
<b>Tableau II-3:</b> Formules chimiques et structurales des surfactants anioniques insérés dans les HDL et celles du surfactant cationique insérés dans la MMT (Nanofil® SE3010).....	100
<b>Tableau II-4:</b> Affectation des bandes spectroscopiques FT-IR (en nombres d'ondes, $\text{cm}^{-1}$ ) aux groupements des surfactants intercalés dans les HDLO .....	104
<b>Tableau II-5:</b> Les raies DRX (003) et leurs harmoniques des HDLO.....	106
<b>Tableau II-6:</b> Les distances interfoliaires d(003) des HDL, HDLR et des HDLO. Valeurs expérimentales $d_{\text{exp}}$ et calculées $d_{\text{cal}} = \text{Taille de l'anion} + 0.48$ et $d_{\text{L}}$ calculés avec les formules théoriques (Eq II-13) et (Eq II-14) .....	107
<b>Tableau II-7:</b> Estimation de la teneur en surfactants anioniques intercalés dans les espaces interfoliaires des HDLO par ATG-DTG sous oxygène .....	115
<b>Tableau II- 8:</b> les énergies de surfaces des HDL, HDLO et de la MMTO.....	121
<b>Tableau II-9:</b> Tensions superficielles des liquides organiques ( $\gamma_{\text{lv}}$ ) et leur paramètres de solubilité de Hansen, $\delta$ [Johnstone A.H. (1991)] .....	122
<b>Tableau II-10:</b> Resultats DRX, distances interfoliaires d(003) et les expansions (ou rétrécissements) des galeries des HDLO en suspension dans les liquides organiques .....	124

### Chapitre III- Préparation des nanocomposites et caractérisations de la dispersion des nanocharges HDLO dans le poly(styrène)

<b>Tableau III-1:</b> Les masses macromoléculaires en nombre $M_n$ et les indices de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$ du PS pur et du PS des nanocomposites ôtés des particules HDLO et MMTO .....	140
<b>Tableau III-2:</b> Résultats de l'ATG -DTG du PS, des nanocomposites HDLO/PS et SE3010/PS sous débit d'air et une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	150
<b>Tableau III-3:</b> DSC: Températures de transition vitreuse $T_{g\text{DSC}}$ ; DMA: Facteurs de perte $\text{Tan}\delta$ et température de transition vitreuse $T_\alpha$ du PS et des nanocomposites en fonction des taux de charge.....	160
<b>Tableau III-4:</b> Résultats du test cône calorimètre des échantillons PS, des HDLO/PS et des MMTO/PS.....	168

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Les nanocomposites sont des systèmes composés de phase dispersée, dont l'une des dimensions au moins est nanométrique dans une phase continue. Le domaine des nanocomposites à base de matériaux organiques et non organiques s'est révélé prometteur et a vu un essor considérable dans la chimie des matériaux du fait des propriétés uniques présentées par ces nanocomposites grâce aux synergies des composants. En général, les matériaux nanocomposites sont classés en trois catégories différentes en fonction de leurs matériaux constituant la matrice :

- Les nanocomposites à matrice céramique : L'incorporation d'une faible fraction volumique (environ 10 %) conduit à une amélioration importante des propriétés mécaniques de la matrice céramique.

- Les nanocomposites à matrice métallique : se réfèrent à des matériaux constitués d'un métal ductile ou d'une matrice d'alliage dans laquelle un certain matériau de renforcement nanométrique est incorporé. Ces matériaux combinent les caractéristiques du métal et de la matrice céramique, à savoir, la ductilité et la ténacité avec résistance élevée. Ils sont appropriés pour la production de matériels à haute résistance dans les processus de cisaillement/compression et capacité de supporter des températures de service élevées. Ils montrent un potentiel extraordinaire pour l'application dans de nombreux domaines, tels que l'aérospatiale, l'automobile, et le développement de matériaux de construction.

- Les nanocomposites à matrice de polymère : se rapportent à des composites de nanoparticules inorganiques et de matrices de polymères organiques, qui ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques de la combinaison des composants organiques et non organiques. Ces propriétés dépendent de celles des constituants, de leur fraction volumique, de la morphologie des matériaux inorganiques, de la taille, de l'arrangement de ces derniers et des interactions à l'interface matrice-matériaux inorganiques. Ces matériaux contenant de petites quantités de nanomatériaux inorganiques, dont les dimensions ne dépassant pas 1-10 nm, présentent des caractéristiques d'applications dans le magnétisme, l'électronique, et l'optique.

Les nanocharges inorganiques peuvent être classées selon leur géométrie et leur nature :

Nanoparticules avec trois dimensions nanométriques :

- Les nanoparticules métalliques de tailles entre 1 to 100 nm comme Au, Pt, Ag, et les inorganiques comme nanoparticules de sélénium semi-conductrices.

- Nanoparticules avec deux dimensions nanométriques : les nanotubes et nanowhiskers, inorganiques tels que la sépiolite et le sulfide de cadmium ou organiques comme les nanotubes de carbone et les whiskers de cellulose.

- Nanoparticules avec une seule dimension nanométrique : les nanoplaquettes organiques tel que le graphite exfolié ou inorganique comme les silicates et les hydroxydes lamellaires.

Dans le présent manuscrit, l'étude est portée sur les nanocomposites à base de nanoplaquettes d'hydroxyde double lamellaire (HDL) dispersées dans une matrice polymère.

Ces nanocharges sont caractérisées par leur grande surface spécifique, leur facteur de forme (le rapport longueur sur l'épaisseur ou sur le diamètre) et leur organisation multiéchelle.

L'intérêt majeur de l'incorporation des nanocharges dans une matrice polymère consiste à multiplier le nombre de surfaces de contact entre la nanocharge et les chaînes polymériques. Le développement de l'aire interfaciale est possible par une nanostructuration des particules de la charge favorisée par des interactions particules-particules, particules-matrice et par l'effet du paramètre facteur de forme des particules.

La délamination ou l'exfoliation des matériaux lamellaires est la seule voie pour faire augmenter l'aire interfaciale et permettre les interactions charge-matrice. Les feuillets délaminés/exfoliés ont un degré de liberté plus élevé et les ions, monomère ou polymères peuvent s'adsorber plus facilement sur la surface de ces feuillets. Les propriétés sont modifiées au voisinage des nanoparticules, par exemple la mobilité des chaînes macromoléculaire est fortement réduite ce qui explique le renfort et la meilleure stabilité thermique des nanocomposites. Autrement dit la délamination ou l'exfoliation totale des feuillets empilés est la cible ultime pour une maîtrise du contrôle des propriétés du matériau.

Les smectites, et en particulier la montmorillonite (MMT), délaminent spontanément dans l'eau en revanche, la délamination des matériaux lamellaires de forte densité de charge des feuillets ne pourrait être obtenue que par modification des espaces interfoliaires et le choix judicieux du procédé de préparation de nanocomposites. C'est l'exemple des hydroxydes double lamellaires (les HDL) ou argiles anioniques présentant de fortes attractions électrostatiques entre les feuillets et, par conséquent, leur exfoliation n'est atteinte que dans des conditions spécifiques.

La structure générale des minéraux HDL consiste en un empilement de feuillets dont la cohésion de l'ensemble est assurée par des interactions de type Van der Waals. Chaque feuillet est un ensemble de plans octaèdres centrés par des cations divalents et liés par des arrêtes. Un cation divalent est substitué par endroit par des cations trivalents induisant une charge structurale positive sur le feuillet. La densité de charge est de l'ordre de 0.33, 0.32 et 0.25 par mètre carré. Cette densité est bien supérieure à celle des smectites (0.2-0.6 par demi-maille pour la MMT).

La structure lamellaire fait des HDL une nouvelle classe de nanocharge dans la préparation des nanocomposites. Ces minéraux ont un rapport de forme similaire ou même plus élevé que celui des aluminosilicates. Les feuillets sont, épais de 0.48-0.49 nm, plus fins que ceux de la MMT ( $\approx 1$ nm) et leur dimensions latérales peuvent être contrôlées entre 60nm-20mm en choisissant les conditions de synthèse convenables. De plus, ils ont une capacité d'échange anionique (CEA) plus élevée (200 méq/100-470 méq/100g contre 80-145 méq/100 g pour la MMT sodique).

Le côté intéressant des HDL est la possibilité de maîtriser le contrôle de la composition des feuillets en choisissant les cations formant les réseaux métalliques et la composition interfeuillet en choisissant les ions compensateurs nécessaires. Ceci permet d'adapter les



propriétés des HDL à des applications en catalyse, en adsorption, en réactions électrochimiques, en stabilisants, etc.

La délamination a été observée avec des HDL modifiés avec des surfactants anioniques (le dodécylsulfate de sodium) dans des solvants organiques tels que les alcools (butanol, pentanols, hexanol, octanol), le formamide, et le tétrachlorure de carbone et dans des monomères acrylates. L'influence de la nature des cations divalents et trivalents intrafeuillet, du rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}$ , des anions interfoliaires, et le solvant organique a été examinée. La délamination dans l'eau est possible pour les HDL contenant MgAl et Zn-Al avec des ions lactates. La délamination dans l'eau est très utile dans l'intercalation des biomolécules polaires.

Les nanofeuillets des HDL résultants de la délamination servent à préparer des films minces avec des polymères anioniques, des films minces à forte orientation, des nanoobjets pour les semiconducteurs, etc.

En dépit de toutes les applications dans la nanotechnologie, l'exfoliation complète des paquettes des HDL méritent encore plus d'attention. La délamination nécessite des traitements thermiques, l'utilisation des ultrasons, etc. pour former des dispersions colloïdales stables. Les méthodes pratiques d'exfoliation sont principalement liées aux interactions ou miscibilité des solvants avec les ions interfoliaires impliquant des forces de London ou des liaisons hydrogène. De plus, l'exfoliation directe des HDL type hydrotalcite est difficile à cause de la grande affinité des anions carbonates pour les feuillet qui rend difficile les échanges ioniques interfoliaires et l'exfoliation complète des feuillet.

C'est la raison qui a fait que le nombre des nanocomposites à base de HDL rapporté dans la littérature est relativement faible. Habituellement, seules des structures intercalées avec de faibles distances interfoliaires sont obtenues avec les nanocomposites tel que le poly(sulfonate de styrène), le poly(oxyde d'éthylène) même si une exfoliation totale a été obtenue pour le poly(imide) avec une HDL modifiée avec des aminobenzoates par polymérisation in-situ. Par ailleurs, de meilleures propriétés de stabilité thermiques ont été obtenues.

L'objectif du présent travail consiste à étudier la possibilité de délamination des HDL dans les solvants organiques, les monomères et les polymères. Une HDL contenant des cations Mg, Al avec un rapport  $Mg^{2+}/Al^{3+} \approx 2$  est utilisée. La surface minérale est traitée avec des surfactants anioniques différents par le nombre de carbones des chaînes alkyles organophiles et par la tête portant la fonction hydrophile. Ces HDL organophiles ont été dispersées dans des solvants organiques et dans un monomère. Les dispersions dans le monomère sont suivies de polymérisation en masse in-situ pour examiner l'exfoliation-délamination des HDL dans le polymère.

Ce document est structuré en trois chapitres :

**Chapitre I :** consacré à une revue bibliographique sur les nanomatériaux lamellaires et leur importance dans la préparation de nanocomposites et leur application en nanotechnologie. Une étude particulière a été effectuée sur les hydroxydes doubles lamellaires appliqués dans la synthèse de nanocomposites à base de polymères organiques. La présentation d'un état de l'art sur la dispersion des HDL organophiles dans les liquides organiques et dans les

polymères montre l'influence du degré de dispersion sur les propriétés des nanocomposites et notamment celles de stabilité thermique et de retardation de flammes.

**Chapitre II :** présente la préparation des HDL organophiles et leurs caractérisations.

Une étude expérimentale des dispersions de ces HDL dans les liquides organiques a été effectuée. La caractérisation de ces suspensions à l'échelle nanométrique par diffraction des rayons X constitue l'outil utilisé pour expliquer les interactions régissant l'exfoliation ou l'agglomération des nanoparticules.

**Chapitre III :** porte sur la synthèse de nanocomposites par polymérisation en masse in-situ à base de HDLO/polymère. La dispersion des différents HDLO dans le monomère est suivie de polymérisation. Des moyens de caractérisation ont été utilisés pour étudier l'aspect de dispersion des plaquettes HDLO dans la matrice polymérique, entre autres l'utilisation du cône calorimètre pour lier la dispersion de nanocharge dans le polymère aux paramètres de retardations de flammes.

# **Chapitre I- Synthèse bibliographique**

## Chapitre I-Synthèse bibliographique

### I-1- Les nanocharges.

#### I-1-1- Les nanocomposites

L'IUPAC définit un matériau composite comme un multi composant de plusieurs phases différentes (non gazeuses) dont au moins un est une phase continue.

Dans une combinaison de deux ou plusieurs matériaux de différentes propriétés physico-chimiques, la phase renfort ou charge est dispersée dans la phase continue dite matrice.

Généralement, les matériaux composites sont classés en trois familles en fonction de la nature de la matrice: composites à matrice métallique (La matrice peut être un métal tel que l'aluminium, le magnésium ou le titane), composites à matrice céramique (les plus utilisées sont composées de carbone, de carbure de silicium, d'alumine ou de verre), et les composites à matrice organique (par exemple les composites à matrice polymère) [Salavati-Nasari (2011)].

Les composites à matrice métallique et céramique sont des matériaux hautement technologiques avec des applications très spécifiques. Malgré leur coût et leur complexité de mise en forme, ils sont modérément utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique. Les plus populaires sont les composites à matrices polymères pour leur rapport poids-résistance et leurs procédés bien maîtrisés.

Le présent travail est consacré aux composites à matrices polymères.

La charge, une des phases dispersées, est une substance inerte (poudres ou liquide) organique, minérale, métallique ou synthétique qui, ajoutée à un polymère (phase continue), permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques et thermiques, contribue à l'amélioration de l'aspect de surface ou tout simplement, permet de réduire le prix de revient du matériau composite.

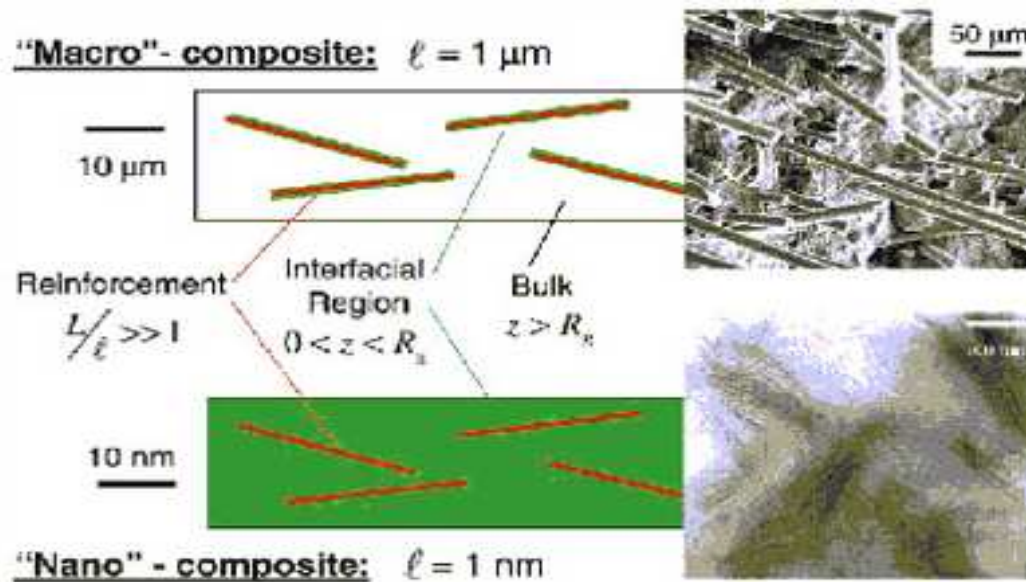
Les charges minérales, en particulier les argiles et les alumino-silicates, sont en grande partie constituées de silice (42 à 70 %) et d'alumine (14 à 45 %) comme le kaolin, la vermiculite et le mica. Elles sont incorporées à des taux atteignant 60 % en poids.

A la fin des années 80 du siècle passé, Toyota a publié les résultats d'un travail sur la préparation et la caractérisation d'un nouveau matériau composé d'argile dispersée dans un polymère, le polyamide 6 [Fukushima et Inagaki (1987)]. Ce nouveau matériau à 4,2 % en poids d'argile présente une augmentation de 40% de la tension de rupture, 68% du module de Young, 126% du module de flexion, une augmentation de la température de déformation à la chaleur de 65°C à 152°C en comparaison avec le polymère pur [Usuki et al.(1993)]. Il a été rapporté que la dispersion de l'argile dans le nylon 6 améliore ses propriétés barrières et de retardation de flamme [Kojima et al. (1993) ; Gilman et al. (1997)]. Ces matériaux ont été appliqués dans l'industrie de l'automobile [Okada et Usuki (1995)].

L'argile utilisée par Toyota est de la montmorillonite (MMT), un minéral de structure lamellaire dont l'épaisseur d'un feuillet est de l'ordre de 1 nm. Depuis, les matériaux composites constitués de charges lamellaires dispersées dans les polymères sont désignés de nanocomposites à base de polymère (PNC).

Lorsque les dimensions de particules sont réduites à l'échelle nanométrique, leurs propriétés changent également de manière significative, c'est «l'effet nano».

La combinaison de la nano dimension et du facteur de forme élevé de la charge avec sa dispersion à l'échelle nanométrique dans la matrice polymère conduit à des améliorations significatives des propriétés du polymère à des fractions volumiques de charge très faibles. Les nanocharges présentent de grandes surfaces et développent un grand nombre d'interface entre phases qui se répercutent par exemple sur le mouillage, l'adhésion et le transfert de contrainte (stress transfer). De plus, l'utilisation de peu de charge permet de conserver l'homogénéité macroscopique et la faible densité du polymère primaire dans le système nanocomposite final.



**Figure I-1 :** Comparaison schématique d'un microcomposite contenant des fibres  $1 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m} \times L$  dans une matrice amorphe à celui d'un nanocomposite à la même fraction volumique de la charge, mais contenant des fibres  $1 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ . La matrice (blanc), le renforcement (fibres, rouge) et la région interfaciale (vert) [Wagner et Vaia(2004)].

Dans les microcomposites, les dimensions du renfort en micromètres font que l'aire interfaciale/volume de la masse polymérique est réduite (Figure I-1). Dans le cas des nanocomposites, les nanoparticules développent d'innombrables interfaces d'aire interfaciale ultralarge/volume et les distances entre les chaînes polymère-particules sont extrêmement courtes. Les pelotes polymères ont un diamètre d'environ 40 nm et les nanoparticules sont du même ordre de grandeur, par conséquent, l'interaction entre le polymère et les nanoparticules

donneront des nanocomposites polymères avec des propriétés inhabituelles que les polymères purs ne possèdent pas.

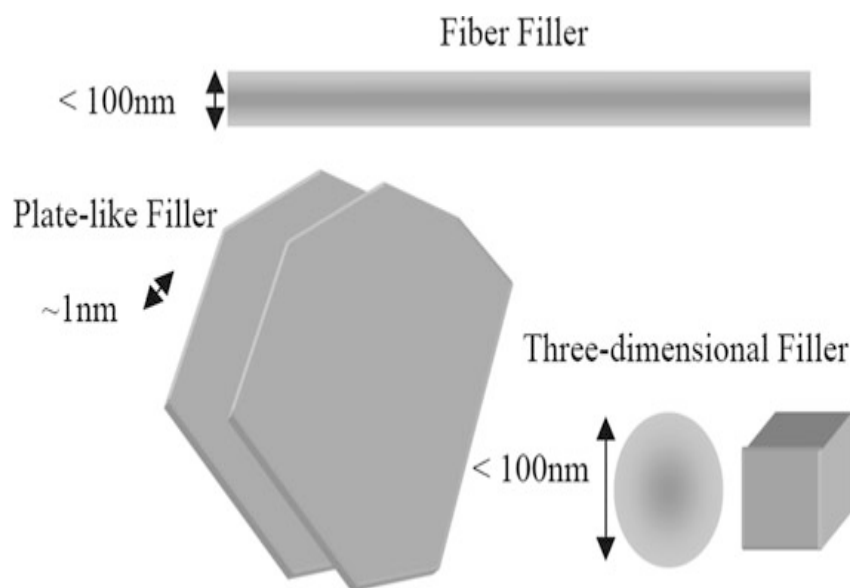
Tous les des matériaux nanostructurés partagent trois caractéristiques fondamentales : (i) les domaines atomiques (grains, couches ou phases) confinés spatialement à moins de 100 nm dans au moins une dimension, (ii) des fractions significatives d'atomes associées à des environnements interfaciaux, (iii) et les interactions entre leurs domaines constitutifs. Leurs propriétés résultent de l'interaction entre ces trois caractéristiques (taille du domaine, composition et interfaces).

### I-1-2- La phase nanodimensionnelle dispersée dans les nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites sont des matériaux solides multiphasiques dont l'une des phases possède au moins une dimension inférieure à 100 nm (nanocharge) [Ajayan et al. (2003)].

En général, les nanoparticules sont ajoutées à la matrice sous forme de poudre de 1-100  $\mu\text{m}$  de taille de particules contenant une association de nanoparticules. La classification des nanoparticules selon la norme [ISO/TS27687 (2008)] et présentée sur la Figure I-2:

- Nanoparticules à une dimension nanométrique: sous forme de plaquettes, de lamelles et/ou de coquilles;
- Nanoparticule à deux dimensions nanométriques: nanotubes et nanofibres dont le diamètre est inférieur à 100 nm;
- Nanoparticule à trois dimensions nanométriques: nanoparticules isodimensionnelles sous forme de perles de silice nanométriques par exemple.



**Figure I-2** : Les différentes formes de nanoparticules [Schadler (2004)]

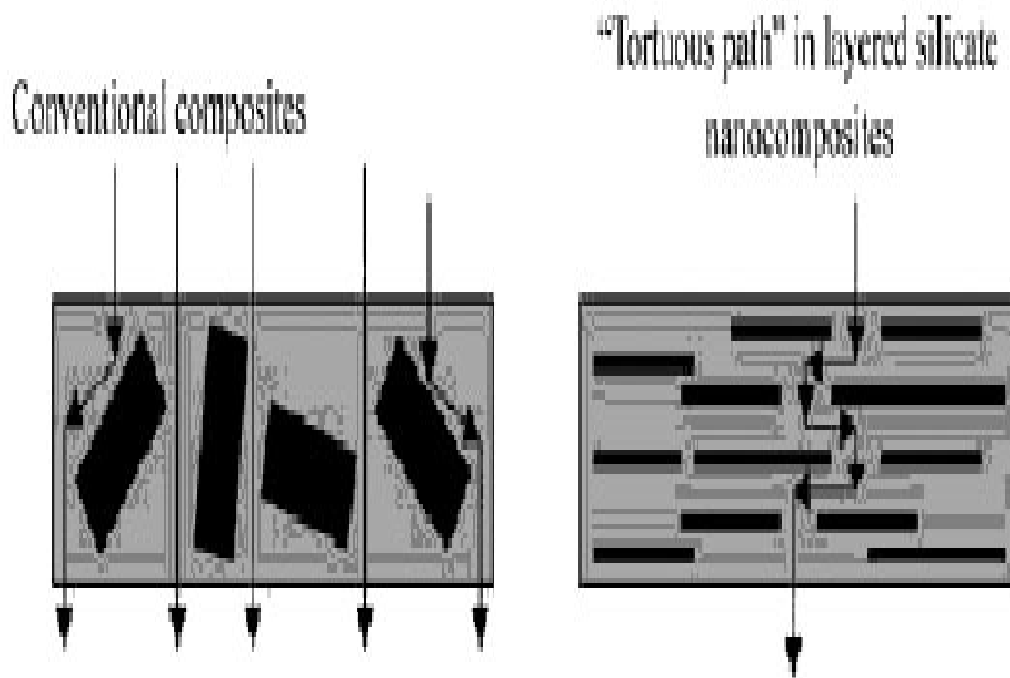
En règle générale, un vrai nanocomposite ne devrait pas contenir plus que 10% en masse de nanocharge.

Pourquoi incorporer des nanocharges dans les PNC ?

Les nanoparticules sont caractérisées par des facteurs de forme élevés (rapport entre longueur  $L$ /l'épaisseur  $h$  pour les plaquettes et longueur ou diamètres pour les fibres et les tubes) ( $L/h > 300$ ) [Denault et Labrecque (2004)], des surfaces spécifiques importantes et surtout une organisation multi-échelle.

Les argiles en feuillets sont des matériaux nanodimensionnels caractérisés par une possible nanostructuration. L'exemple de la montmorillonite (MMT) formée de particules primaires, dont un empilement a pour épaisseur comprise entre 2-50 nm. Leurs associations forment des agrégats de taille variant entre 0.1 nm-1  $\mu\text{m}$  et leur percolation constitue des agglomérats de plusieurs centaines de microns. Il est donc possible de structurer ces nanocharges dans les matrices en contrôlant la dispersion des particules à différentes échelles, nano, micro et macro.

La nanostructuration permet de maîtriser le processus de dispersion des nanocharges dans la matrice et, par conséquent permet de moduler la tortuosité  $\tau = \frac{d}{d'}$  ( $d$  distance de parcours en l'absence de charge et  $d'$  la longueur du chemin tortueux en présence de particules) créée par les particules inorganiques dans la matrice (Figure I-3). La diffusion et la perméabilité des gaz, des vapeurs, et des liquides dépendent de cette tortuosité qui, elle-même est proportionnelle au facteur de forme des particules [Yano et al. (1997)].



**Figure I-3:** Schéma de la formation de tortuosité dans un nanocomposite [Ray et Okamoto (2003)].

Une forte tortuosité a des effets multiples sur les propriétés des PNC :

- Fortes propriétés barrières des PNC : grâce aux facteurs de forme élevés [Cui et al. (2015)].
- Amélioration des propriétés mécaniques: l'augmentation du chemin de propagation de la fissure permet d'accroître la résistance à la rupture par un retard à la fissuration et la création de surface aidant à la dissipation de l'énergie.
- Augmentation des propriétés thermomécaniques : en raison de la réduction de la mobilité des chaînes de la matrice entre les nanoparticules.
- Modulation des interactions particules-particules et particules-matrice. Le traitement de surface avec des agents organiques réduisent les interactions particule-particules et limitent leur agrégation.
- Préparation de NCP à l'état fondu en utilisant un cisaillement élevé fourni par une extrudeuse bi-vis, ou par préparation en solution de faible viscosité et enfin par synthèse de charge directement in situ.
- Augmentation des surfaces d'interaction: la dispersion de nanocharge dans une matrice de PNC entraîne l'augmentation de surface de contact et le développement des interactions de types physiques (liaisons hydrogène et van der Waals) ou bien par des liaisons covalentes dans le cas où les surfaces des nanocharges sont réactives. Les propriétés du PNC sont modifiées dans les régions des interfaces organiques-inorganiques, l'augmentation du rapport surface/volume permet le confinement et l'immobilité des chaînes macromoléculaires ce qui explique la tenue des PNC aux températures élevées.
- Maitrise des propriétés optiques et obtention de matériaux transparents grâce au contrôle des tailles de particules à l'échelle nanométrique.

Les matériaux lamellaires généralement utilisés comme nanocharges [[Aravind Dasari](#) et al. (2016); Rallini (2017)] :

- Les chalcogénures des métaux de transition  $\text{MX}_2$  tel que le Molybdenum di-selenide  $\text{MoS}_2$  [Feng et al. (2016)] ;
- Nanocharges à base de carbone (Graphite, nanotubes de Carbon, Graphene) [Banerjee et al. (2017)] ;
- Les phosphates de métaux ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ) [Liu et al. (2011)];
- Les silsesquioxanes (polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [Zhang et al. (2016)],
- Nanooxydes métalliques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [Soares (2017)];
- les argiles cationiques [Usmani et al. (2016)] et anioniques [Babu et al. (2017)] ;

Les argiles sont peu coûteuses, abondantes dans la nature comme la MMT, faciles à préparer comme les hydroxydes lamellaires anioniques, et en plus offrent un large domaine d'applications. Ce sont les raisons qui les font objet du présent travail comme charge dans la préparation des PNC de poly (styrène).



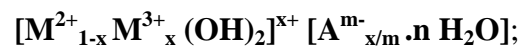
## I-2- Les hydroxydes doubles lamellaires, HDL.

La structure, la préparation et les applications des HDL sont largement détaillées dans les références de base sur les HDL en citant entre autres les livre de Rives et celui de Duan [Rives (2001); Wypych et Satyanarayana (2004); Duan et Evans (2006); Forano et al. (2013)].

### I-2-1-Structure de base des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux dont les feuillets portent une charge positive compensée par des anions placés entre feuillets.

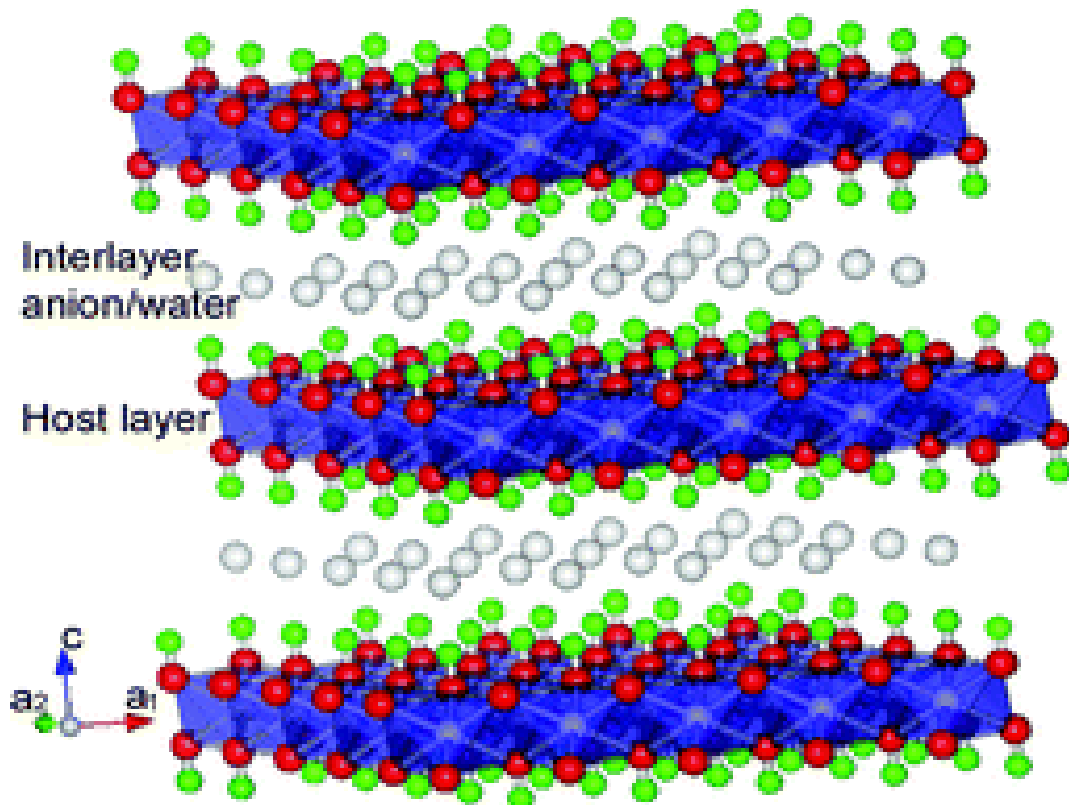
En général, dans la formule structurale d'une phase HDL sont indiquées la composition d'un feuillet et celle de l'espace interfoliaire :



où  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  : représente un feuillet formé des cations divalents et trivalents  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  intrafeuillet respectivement ;

et  $[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]$  : l'espace interfoliaire contenant l'anion interfoliaire compensateur  $A^{m-}$  de valence m et  $nH_2O$ , le nombre de molécules d'eau interfoliaires.

La Figure I-4 présente la structure d'une phase HDL type  $[M^{2+}M^{3+}(A^{m-})]$ .

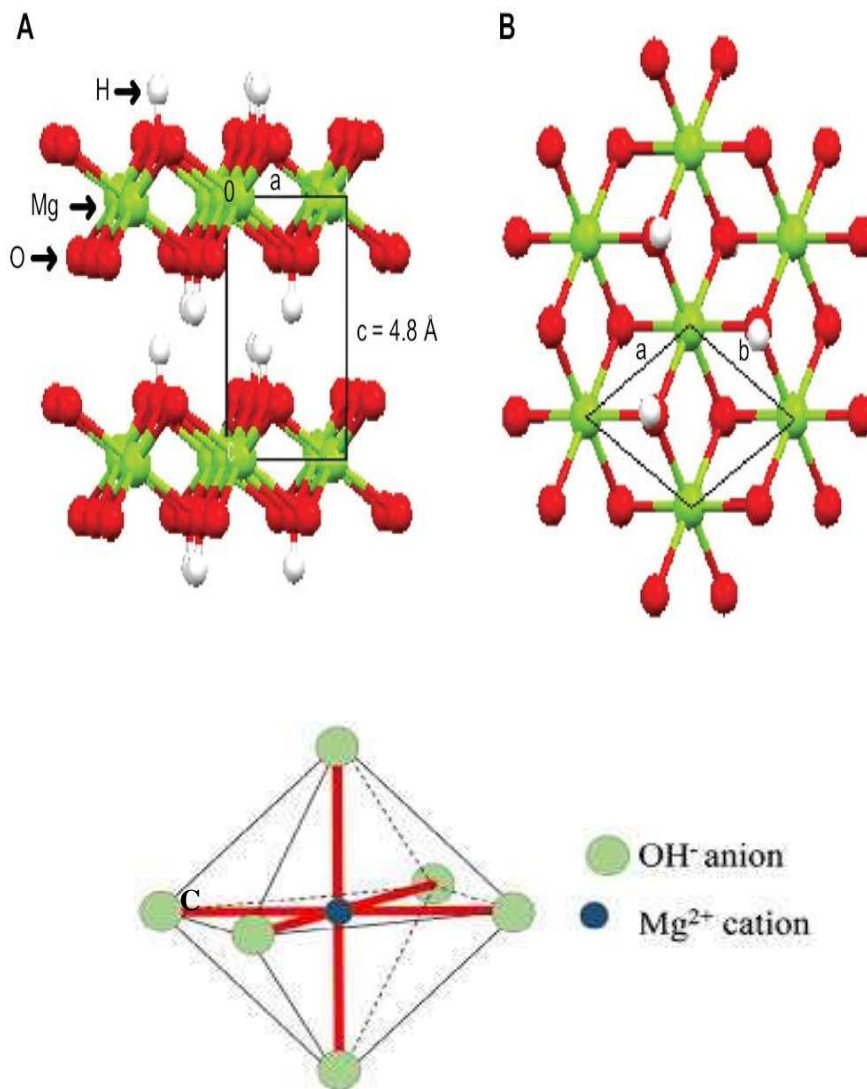


**Figure I-4** : Schéma de la structure lamellaire d'une phase HDL [Ma R.H et al.(2006)].

### I-2-1-1- Les feuillets

Les HDL sont également désignés comme des composés de type hydrotalcite par référence à l'hydrotalcite (HT), une HDL naturelle à base de cations magnésium–aluminium ayant pour formule chimique ( $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ) et une structure de base identique à celle de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

La brucite est un minéral lamellaire dont chacun des feuillets est une succession d'octaèdres plans liés l'un à l'autre par une arête. Chaque octaèdre est centré par un cation divalent  $\text{Mg}^{2+}$  entouré de 6 groupes hydroxydes OH occupant les sommets (Figure I-5). La cohésion de l'empilement des feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

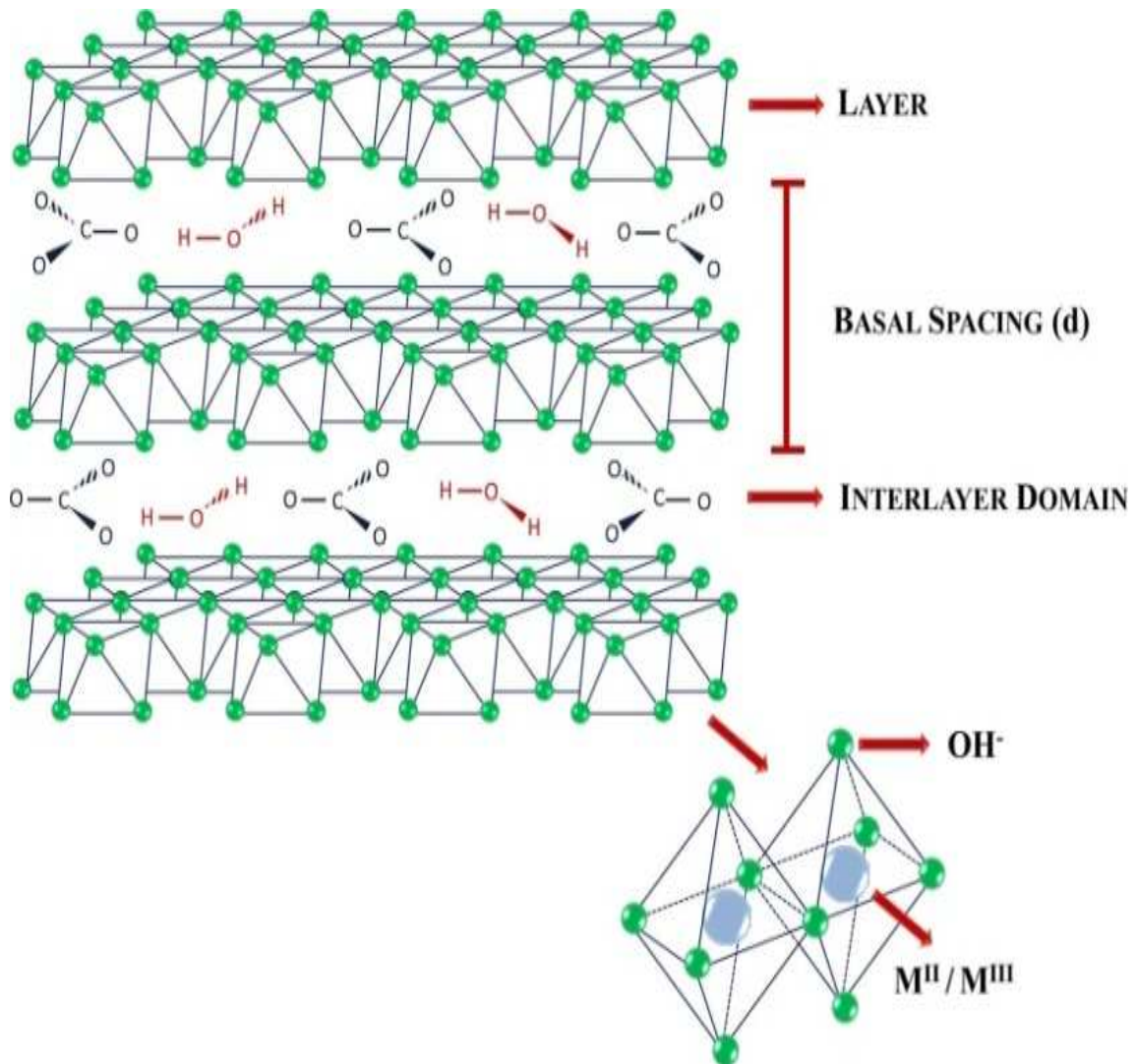


**Figure I-5** : Représentation schématique de la brucite.

(A) vue latérale et (B) vue de dessus d'un feuillet [Arizaga et al. (2007)].

(C) Schéma d'un Octaèdre  $\text{Mg}(\text{OH})_6$  dans la brucite [Hashim et al. 2016].

Dans une HT, la substitution partielle des cations  $Mg^{2+}$  par des cations trivalents  $Al^{3+}$  entraîne l'apparition de charges positives sur le feuillet  $[Mg_3Al(OH)_8]^+$  et la neutralité de l'ensemble est assurée par des anions situés entre les feuillets (Figure I-6). Une fraction molaire  $x = \frac{M^{3+}}{(M^{3+}+M^{2+})}$  de cations trivalents  $M^{3+}$  remplacent une fraction  $(1-x)$  de cations divalents  $M^{2+}$  régénérant une densité de charge positive proportionnelle à  $x$ .



**Figure I-6:** Représentation schématique de feuillets de HDL constitué d'une suite d'octaèdres centrés par les cations métalliques [Benício et al. (2015)].

Généralement, les valeurs de  $x$  souhaitables dans préparation de phase HDL pure varient entre  $0.2 < x < 0.33$  charge/m<sup>2</sup> de feuillet ( $2 < \frac{M^{2+}}{M^{3+}} = \frac{1-x}{x} < 4$ ).

Les valeurs de  $x$  des HDL types hydrotancites proposées dans la littérature sont reportées dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1:** Valeurs optimales de x pour les HDL type hydrotalcite pure [Cavani et al.(1991)].

X	Phase HDL	Références
0.25-0.44	MgAlOH-HT	[Pausch et al.(1986)]
0.23-0.33	MgAlOH-HT	[Mascolo et al.(1980)]
0.20-0.33	MgAlOH-HT	[Brindley et al.(1979)]
0.17-0.33	MgAlOH-HT	[Gastuche et al.(1967)]
0.20-0.337	MgAlOH-HT	[Miyata et al.(1980)]
0.10-0.34	MgAlOH-HT	[Miyata et al.(1971)]
0.15-0.33	MgAlOH-HT	[Sato et al.1980)]

MgAlOH-HT: MgAlOH- type hydrotalcite.

Les HDL peuvent contenir tous les types de cations métalliques présents dans le tableau périodique de la Figure I-7.

Les tailles des cations divalents (de rayons de 0,65 Å pour le Mg<sup>2+</sup> à 0,80 Å pour le Mn<sup>2+</sup>) doivent être proches de celles des cations trivalents des métaux de transition (de rayons 0,50 Å pour Al<sup>3+</sup> à 0,69 Å pour Cr<sup>3+</sup>).

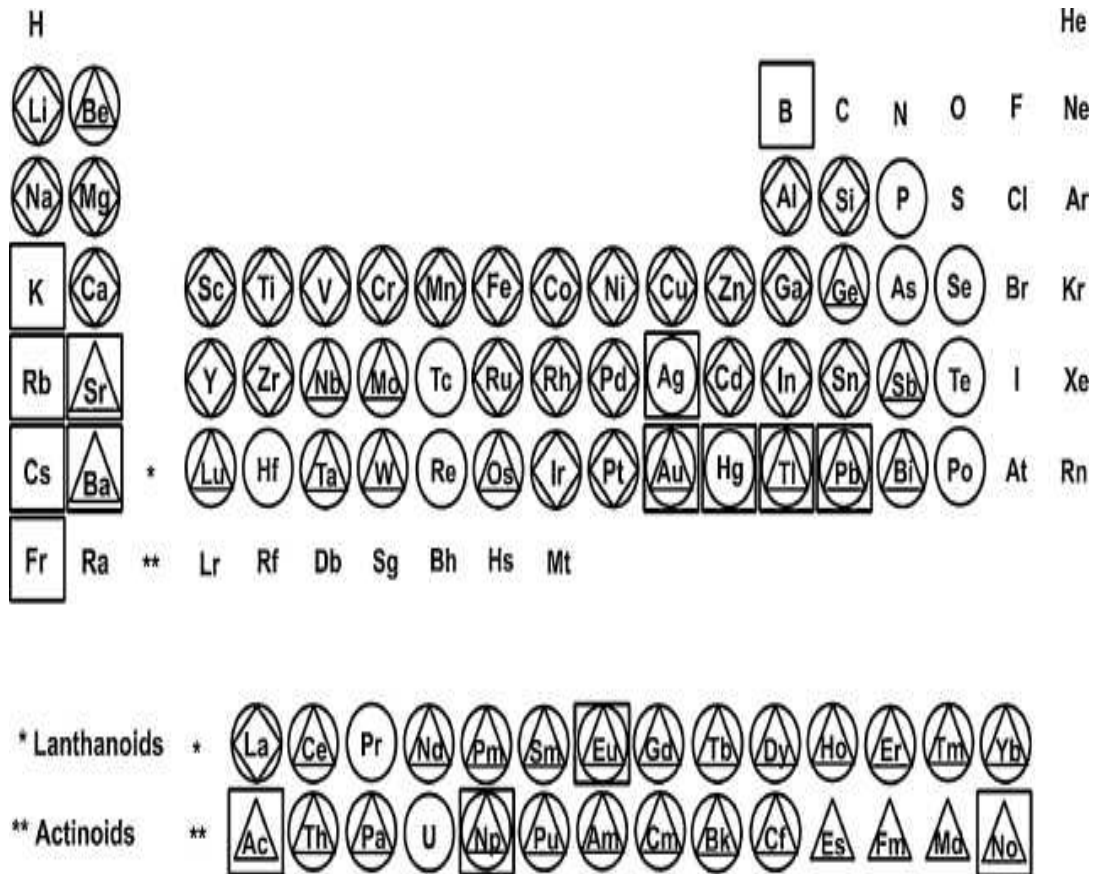
Des ions tels que Cu<sup>2+</sup> (de rayon convenable = 0.69 Å) ne forment des HDL que lorsqu'ils sont utilisés avec d'autres cations divalent tel que Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, mais, plus récemment, des HDL Cu<sup>2+</sup>Cr<sup>3+</sup> ont été bien préparés.

Les éléments de rayons ioniques plus élevés (Ca, Cs et Sc, La) ne peuvent être utilisés dans la formation d'une véritable brucite lamellaire.

En fait, la gamme de matériaux est encore plus grande, des matériaux contenant des ions monovalents du type lithium Li<sup>+</sup>-Al<sup>3+</sup> sont également connus.

Des cations tétravalents tels que Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, et Sn<sup>4+</sup>, sont également incorporés dans les feuillets bien que, dans beaucoup des cas, les cations M<sup>4+</sup> forment des particules amorphes d'oxydes au lieu de s'intégrer dans le réseau du feuillet [Cavani et al.(1991); Rives et al. (1999)].

Les cations trop petits, comme Be<sup>2+</sup>, ou trop volumineux comme les cations Cd<sup>2+</sup>, donnent lieu à d'autres types de HDL avec une composition dont la plus fiable correspond approximativement à  $0.2 \leq x \leq 0.4$ .



**Figure I-7 :** Les métaux occupant les centres des octaèdres des HDL.

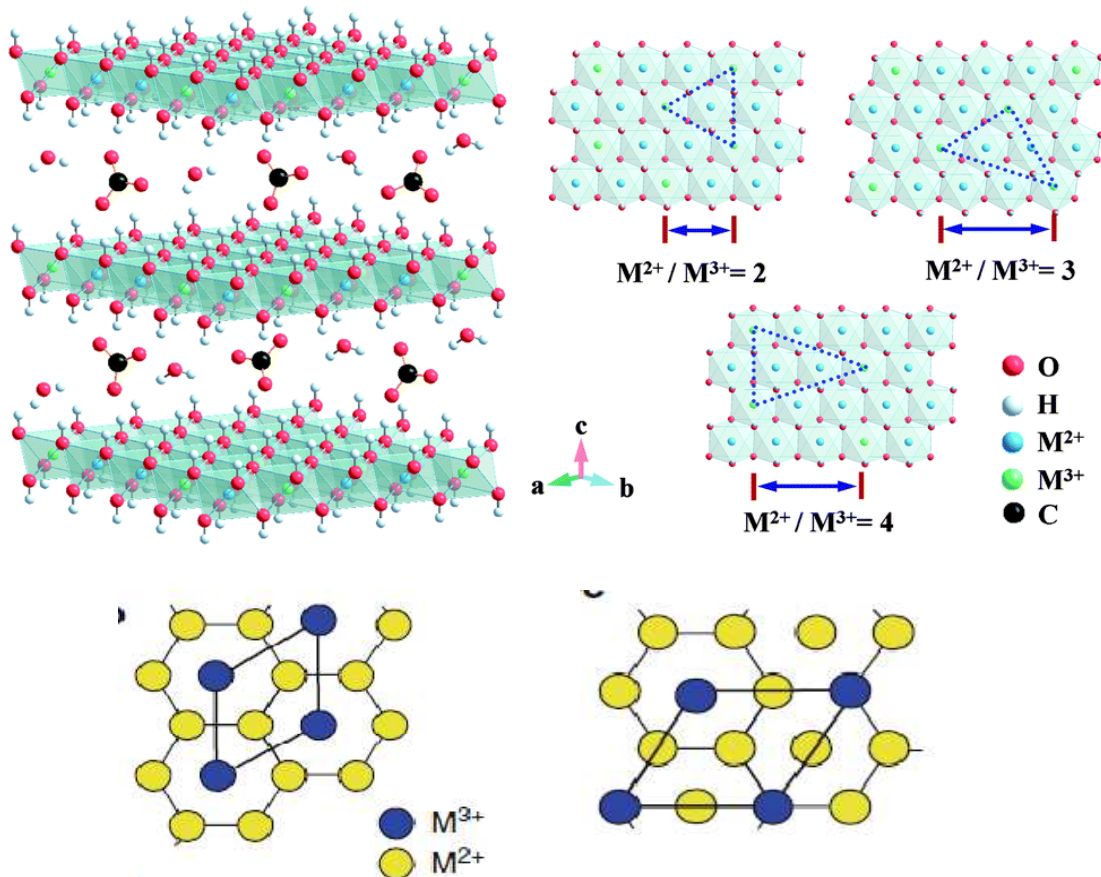
Rapportés dans la littérature (losange); Rapportés dans les brevets (triangle); Différence de rayon ionique supérieur à 50% par rapport à Mg<sup>2+</sup> (carré); Différence de rayon ionique inférieure à 50% (cercle) [Cavani et al. (1991)].

Comment sont arrangés ces cations dans un feuillet  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  ?

D'une manière générale, il n'y a pas de résultats expérimentaux sur l'ordre des cations divalents et trivalents dans les minéraux HDL naturels. Seuls des cas isolés présentant un arrangement particulier [Serna (1977)]. Pourtant, plusieurs auteurs pensaient que la répartition des cations métalliques n'est pas aléatoire mais présentaient un ordre régulier [Brindley et Kikkawa (1979)] et ont proposé des répartitions possibles en fonction du rapport  $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ .

Selon le principe de Pauling, les cations M<sup>3+</sup> ne doivent pas occuper des positions voisines. En conséquence de cette règle, le ratio minimum possible  $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$  pour la formation d'hydrocalcite doit être 2 [Leont'eva et al. (2014)]. Dans ce cas, chaque cation M<sup>3+</sup> est voisin de six cations M<sup>2+</sup>, tandis que chaque M<sup>2+</sup> est entouré de trois M<sup>2+</sup> et trois les M<sup>3+</sup>.

La Figure I-8 présente une schématisation de la répartition des cations pour les rapports  $\frac{M^{2+}}{M^{3+}} = 2$  et 4.



**Figure I-8:** Répartition des cations métalliques dans un feuillet HDL [Duan et Evans(2006); Fan et al. (2014)].

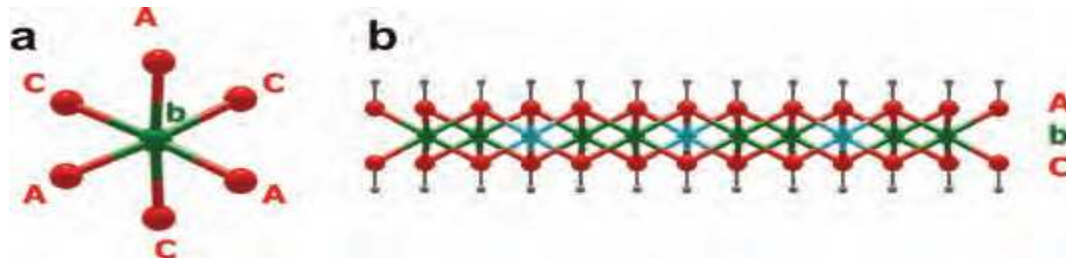
Comment déterminer les paramètres cristallographiques des polytypes HDL?

Dans les matériaux lamellaires, les polytypes sont des structures qui résultent de la séquence de l'empilement des atomes oxygène. Ces séquences déterminent également le nombre de couches par unité de maille. Comme le polytype est uniquement défini par la séquence d'empilement des couches octaédriques des cations métalliques, la composition chimique varie en fonction du rapport des cations divalent et trivalent  $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ , ainsi que de la composition en anion interfoliaire.

En raison de leur caractère lamellaire, les HDL présentent un polytypisme et un désordre d'empilement des couches. Une nomenclature structurale a été développée.

La Figure I-9 présente un octaèdre où la projection du cation de position est désignée comme b et la position de l'anion comme A et C. La superposition des deux couches entraîne la formation de deux types différents d'inter-feuillets (Figure I-10a). Dans le cas où les hydroxydes supérieurs de la couche inférieure et hydroxydes inférieures de la couche supérieure occupent les mêmes types de sites cristallographiques (par exemple A et A),

l'interfeuillet est représenté comme constitué de prismes trigonaux P, (Figure I-10b). Ce type d'interfeuillet est désigné par «type P » (et noté par le signe (=) (par exemple... A = A ...).



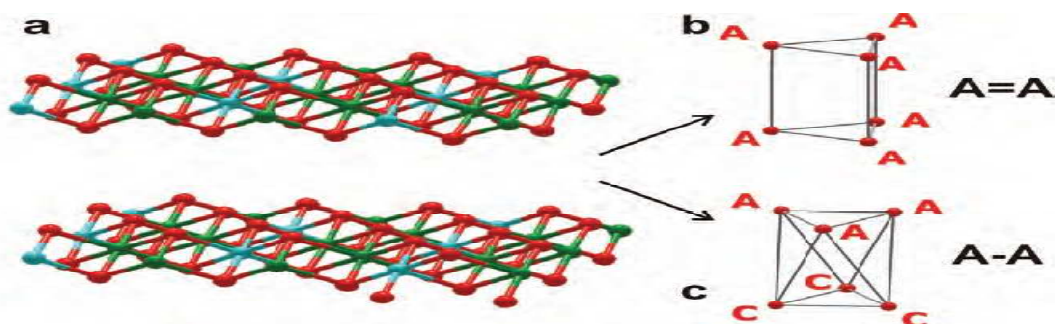
**Figure I-9 :** (a) Projection du cation de position désignée comme b et la position de l'anion comme A et C; (b) la projection parallèle à l'extension du feuillet HDL [Krivovichev et al. (2012)].

Lorsque les hydroxydes supérieurs de la couche inférieure et hydroxydes inférieures de la couche supérieure occupent des sites cristallographiques différents (par exemple A et B), l'interfeuillet est représenté comme composé d'octaèdres, O de forme allongée (Figure I-10c) désigné de «type O » et notée avec un tiret (-) (par exemple ... A-B ...).

En utilisant cette notation simple, la structure cristallographique des HDL a été classée en polytypes à deux ou trois couches [Bookin (1993a) ; Bookin (1993b)]. Il y a trois polytypes à deux couches...AC=CA=AC..., ...AC-AB-AC..., et...AC-BA=AC... notés 2H1, 2H2 et 2H3, respectivement. Le polytype 2H1 semble être le plus répandu dans la nature (par exemple, dans la HDL manasseite) où tous les cations occupent les sites b et toutes les interfeuillets sont de type P.

Parmi les polytypes à trois couches, le plus commun est le polytype 3R1 de structure ... AC = CB = BA = AC ..., et des interfeuillets de type P.

Les polytypes 2H1 et 3R1 présentent les HDLs naturels portant les anions  $\text{CO}_3^{2-}$ . La plupart des HDL naturelles et synthétiques sont décrites par des mailles élémentaires hexagonales, en particulier l'hydrotalcite  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$ , avec pour dimension les paramètres  $a=b$  (périodicité dans le plan du feuillet) et  $c$  (périodicité d'empilement de ces feuillets) qui dépendent de la nature des cations, de leur distribution et de leur concentration intra-feuillets.



**Figure I-10:** (a) L'espace interfeuillet dans la Structure HDL consiste en (b) prismes trigonaux (P-type interlayer) ou en (c) octaèdres (O-type interlayer) [Krivovichev et al. (2012)].

Sur la Figure I-8, est indiqué le repère (a,b,c) où les vecteurs unitaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  définissent les unités et les directions latérales d'un feuillet et  $\vec{c}$ , perpendiculaire au plan ab d'un feuillet représentant la direction verticale et l'unité de l'épaisseur de l'empilement des feuillets.

Une maille cristallographique de la brucite est caractérisée par les distances latérales a et b dans le plan ab du feuillet et l'épaisseur c verticale au plan ab.

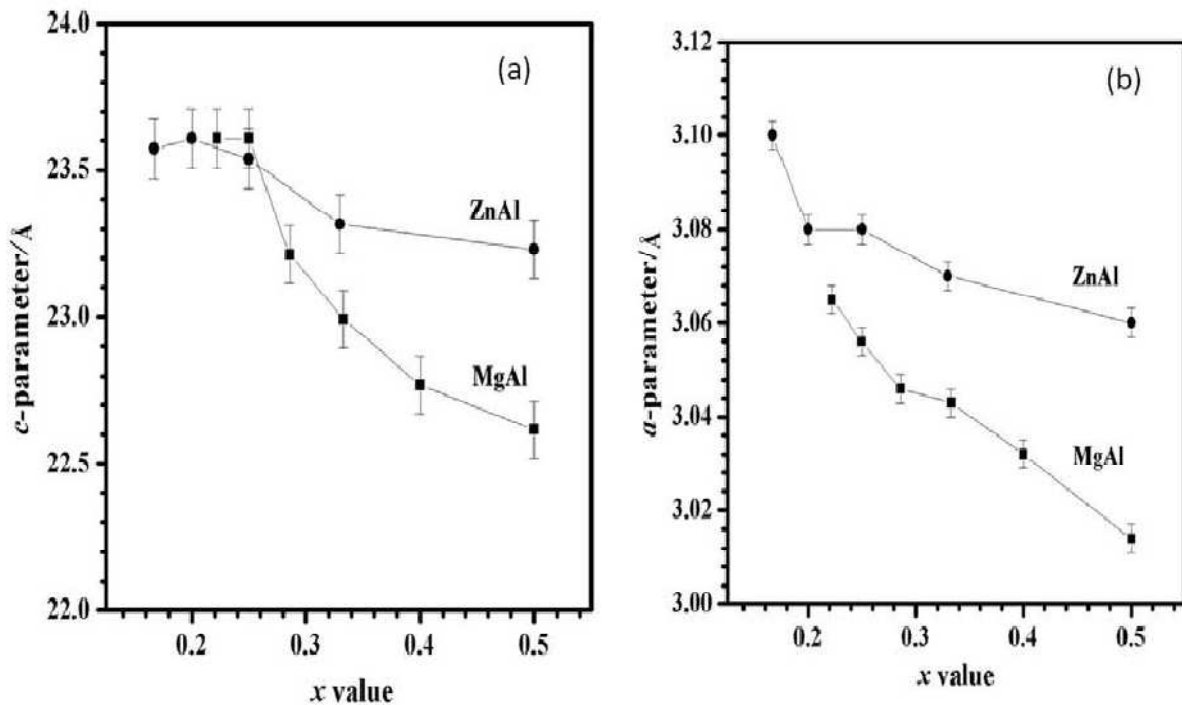
Le paramètre a dans la brucite ( $a = 0.3142\text{nm}$ ) est équivalent à la distance moyenne entre les centres de cation adjacents de proximité dans le plan du feuillet.

Pour l'hydrotalcite à octaèdre régulier, la valeur de a est estimée à partir de la relation

$a = \sqrt{2}d(M-O)$ , où la longueur de la liaison métal-oxygène  $d(M-O)$  est liée au rayon moyen  $r(M)$  de cation par la relation approximative:  $d(M-O) = (1-x)r(M^{2+}) + xr(M^{3+})$ .

Cette relation reliant le paramètre a, la composition des phases HDL et la charge d'un feuillet x, est profondément développée et réactualisée [Richardson (2013a) ; (2013b)].

Les paramètres a et c sont des fonctions linéaires décroissantes de x ( $2 < \frac{M^{2+}}{M^{3+}} < 4$ ) pour les phases HDL pures (Figure I-11) en raison des cations trivalents qui sont plus petits que les cations divalents. De manière générale, le paramètre de maille c décroît linéairement avec la charge du feuillet x, c'est à dire avec l'augmentation des forces électrostatiques entre le feuillet et l'anion. La valeur de c est liée à l'empilement des feuillets (distance interfeuillet) et donc à la nature des anions intercalés.



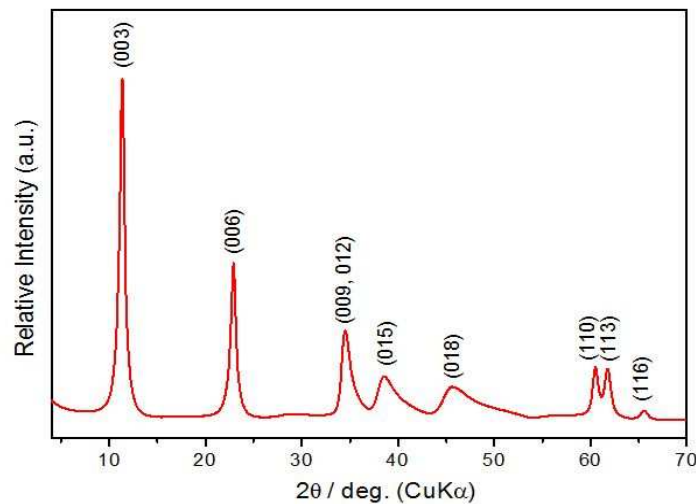
**Figure I-11:** Variation des paramètres d'une maille hexagonale des HDL en fonction de la quantité des cations  $M^{3+}$  ( $x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$ ) [Newman S.P. et Jones W. (2001)].



L'un des outils pour l'étude structurale et cristallographique des HDL est la diffraction des rayons X (DRX) qui permet de déterminer les paramètres de maille et l'arrangement atomique au sein de cette maille et étudier la nature des divers défauts de structure, leur contenu et leur distribution. Les paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$  sont déterminés à partir des positions des pics de DRX.

- Détermination du paramètre de maille  $a$  : Sur la Figure I-12, la raie (110) (située à  $2\theta = 60$  degré avec  $\text{CuK}\alpha$ ) correspondant à la distance  $d(110)$  est caractéristique des cations métalliques intrafeuillelet via le paramètre cristallographique  $a = 2 d(110)$ . Les valeurs pour les HDL type hydrotalcites  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$  sont de l'ordre de  $\approx 0.302\text{--}0.307\text{nm}$  [Drits et al. (2001)].

- Détermination du paramètre de maille  $c$  : sur la même Figure I-12, une série de fortes réflexions basales (001) situées aux faibles angles permettent la détermination directe de la distance basale  $c_0$  au plan (001), ( $c_0$  est la somme de l'épaisseur d'un feuillelet type brucite (0.48nm) et de la distance du domaine interfeuillelet, Figure I-6), qui représente la distance répétitive minimale le long de l'axe  $c$  perpendiculaire à la surface d'un feuillelet. Pour un polytype à  $n$  feuillelets, le paramètre de cellule unitaire  $c = n c_0$  et la réflexion à l'angle le plus faible est indexée (00n). Pour les polytypes rhomboédriques R3, la première raie DRX (003) du côté des faibles angles correspond à la distance basale,  $c_0 = d(003)$  et le paramètre cristallographique  $c = 3d(003)$ . Les HDL  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$  sont caractérisés par des distances interfoliaires  $c_0 = d(003)$  variant entre 0.75 et 0.78nm (espace interfeuillelet =  $d(003) - 0.48\text{nm}$ ).



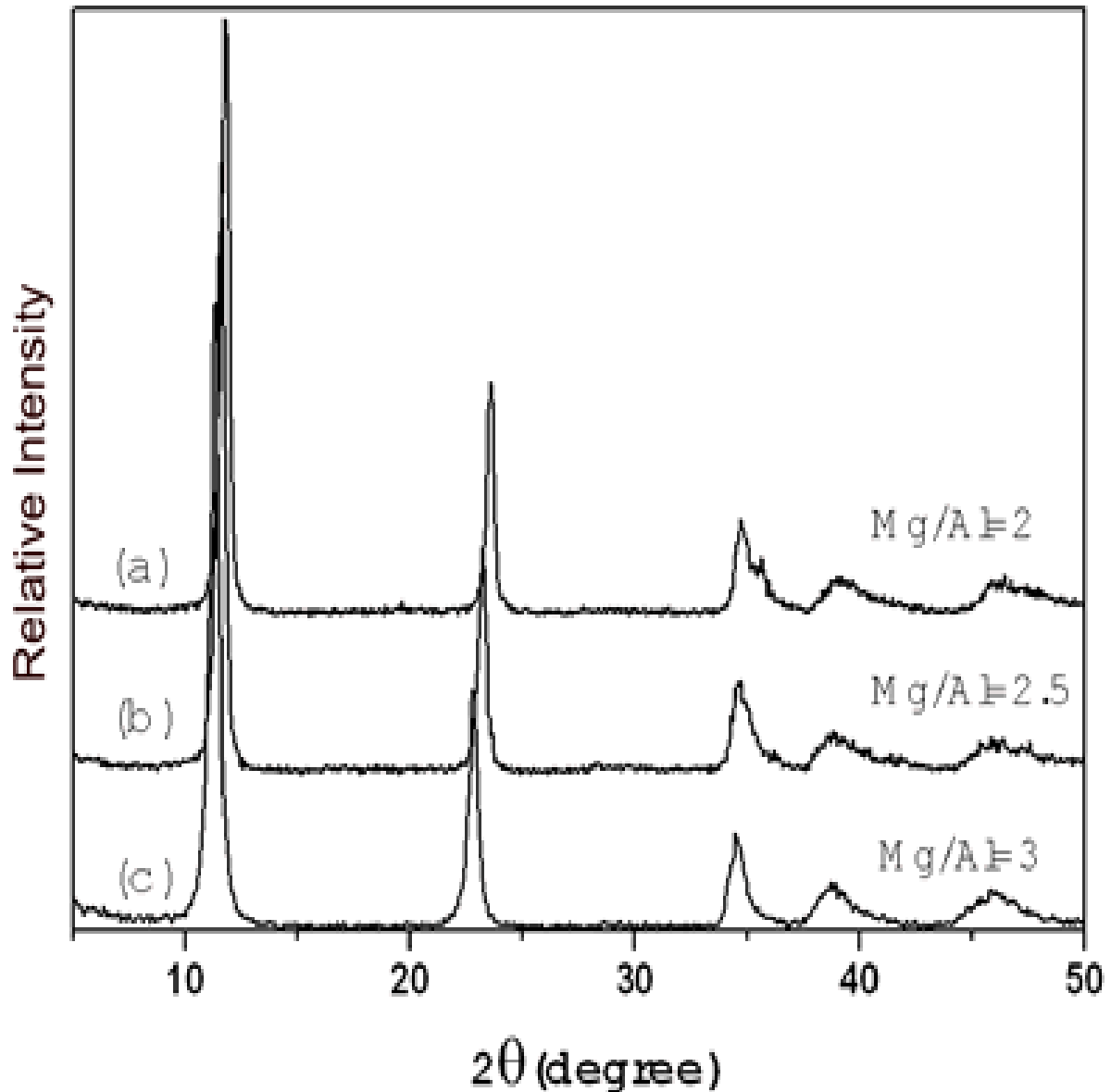
**Figure I-12** : Spectre DRX d'une hydrotalcite  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$  [Kang et al.(2004)].

Etant donné que le paramètre  $c$  dépend du rapport molaire  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  (donc de  $x$ ), la distance interfoliaire  $d(003)$  augmente avec l'augmentation de ce rapport.

Pour  $2 \leq \frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Al}^{3+}} = \frac{1-x}{x} \leq 4$ , correspondent les valeurs de la distance basale DRX :

$0.76\text{nm} \leq d(003) \leq 0.8\text{nm}$  respectivement) [Drits et al.(2001)].

La Figure I-13 montre comment détecter par DRX la variation de la composition des feuillets en cations. Décalages de pics principaux (003) et (006) vers les  $2\theta$  les plus faibles lorsque le rapport molaire de  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  augmente, expansion de la distance interfoliaire et des paramètres de la maille  $a$  et  $c$ , conséquences de la diminution des forces électrostatiques entre les feuillets positifs et interfeuillets négatifs et surtout réduction des interactions entre  $Al^{3+}$  et  $CO_3^{2-}$  suite à la diminution de la charge  $x$ . Il faut également remarquer le dédoublement du pic à environ  $2\theta = 35$  degré pour un rapport molaire  $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$ . La variation du rapport molaire  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  entraîne la variation de la structure d'une HDL [Kang et al. (2004)].



**Figure I-13 :** Spectres DRX des HDL  $MgAl(CO_3)_2$  avec différents rapports molaires (a)  $Mg/Al=2$ , (b)  $Mg/Al=2.5$  et (c)  $Mg/Al=3$  [Kang et al. (2004)].

### I-2-1-2- L'espace interfoliaire

L'espace entre deux feuillets (une galerie) inclue les anions compensateurs et les molécules d'eau (Figures I-3, I-6 et I-8). Le degré d'expansion de cet espacement dépend de plusieurs paramètres par exemple la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge et la quantité d'eau.

#### *i-Anions interfoliaires*

Dans l'espace interfeuille, chaque anion est situé entre deux groupes hydroxyles OH<sup>-</sup> constitutifs d'un feuillet. L'anion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est le plus présent du fait de sa grande affinité pour les cations Al<sup>3+</sup> intrafeuille (MgAlOH). Il n'y a pratiquement pas de limite de choix des anions compensateurs de la charge positive d'un feuillet à condition d'obtenir des HDL purs et cristallisés. La liste des anions compensateurs pouvant être incorporés dans l'espace interfoliaire des HDL est très longue variant entre anions non organiques F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, anions polyoxometalate (complexes porphyrin, phtalocyanine, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>), et anions organiques (carboxylates, alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylbenzene sulfonate, etc.). Pour chaque domaine d'application des HDL, il est possible de choisir les anions convenables.

Les anions interfoliaires sont sensiblement désordonnés et sont liés aux groupes hydroxyles des feuillets et les molécules d'eau par un réseau complexe de liaisons hydrogène. Ils sont liés aux couches octaédriques par combinaison de forces électrostatiques et des liaisons hydrogène et interagissent avec les groupes hydroxyle, notamment ceux fortement polarisés liés aux cations trivalents. Chaque anion doit compenser un excès de charges positives sur les deux couches octaédriques entre lesquelles il est pris en sandwich. La teneur en anions compensateur est déterminée par analyse chimique.

#### *ii- L'eau interfoliaire.*

Dans la formule chimique d'une HDL  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot n H_2O]$ , le nombre n de moles d'eau, est généralement déterminée expérimentalement par thermogravimétrie (ATG).

Théoriquement, ce nombre est estimé à l'aide de la relation  $n = (1 - Nx/m)$  où N est le nombre de sites occupés par un anion de charge m [Cavani et al. (1991)].

Les trois atomes d'oxygène d'un groupe carbonate occupent trois sites et le reste peut être occupé par l'eau ou laissés vacants. Il y a un site vacant par unité  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$  selon la formule  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot (H_2O)_{1-3x/2-\Delta}$ , où  $\Delta$  représente le nombre de sites vacants.

Dans les HDL synthétiques, le nombre de moles d'eau n déterminé expérimentalement peut dépasser (1-Nx/m), auquel cas il est supposé la présence à la fois l'eau intercalaire ou l'eau intrinsèque et de l'eau adsorbée sur les surfaces externes autres que celle des galeries.

Il a été rapporté que lorsque la fraction de cation trivalent (x de, par exemple, Al<sup>3+</sup> dans MgAl HDL) diminue, la perte de masse de l'eau est décalée vers les faibles températures [Miyata (1980)].

### I-3- Préparation des HDL

Une caractéristique essentielle des matériaux HDL est leur capacité d'échange anionique, CEA, en raison des liaisons relativement faibles entre les feuillets et les interfoliaires (ions ou molécules). Une grande variété d'espèces anioniques peut être introduites dans les espaces interfoliaires grâce à une synthèse monotope (synthèse one-pot où les réactifs sont ajoutés au fur et à mesure, un à la fois) telle que la co-précipitation, ou à l'aide des modifications post-synthèse sur des phases HDL déjà préparées par les procédés d'échange d'ions et/ou calcination-reconstruction.

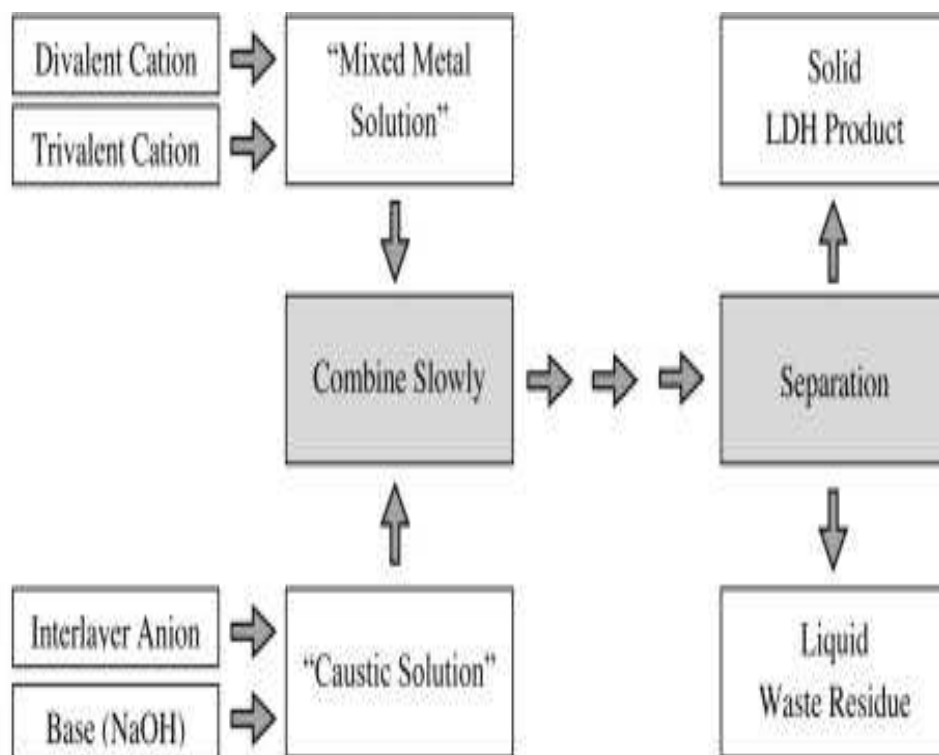
#### I-3-1- Méthode directe: Synthèse monotope (synthèse one-pot)

##### I-3-1-1- Co-précipitation

Cette méthode est efficace pour moduler la composition chimique en contrôlant le rapport molaire  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ .

La méthode consiste à préparer des cristaux HDL en préparant des solutions sursaturées par co-précipitation. Des solutions aqueuses de  $M^{2+}$  (ou mélanges de cations  $M^{2+}$ ) et  $M^{3+}$  (ou des mélanges) utilisés comme précurseurs et une solution alcaline contenant les anions interfoliaires (carbonate de sodium, nitrate de sodium, etc.) sont mélangés pour aboutir à une solution sursaturée par co-précipitation en réglant le pH de la solution (Figure I-14).

Les HDL organophiles sont également préparés via cette méthode en présence des anions organiques comme les surfactants anioniques, le DDS entre autres [Suresh et al. (2016)].



**Figure I-14** : Synthèse des HDL par co-précipitation [Theiss (2016)].

La précipitation se fait à un pH constant ou variable sauf qu'il doit être supérieur ou égal au pH correspondant à la précipitation de l'hydroxyde le plus soluble:

*i- Co-précipitation à sursaturation modérée et à pH constant.*

D'une manière générale, la précipitation à faible sursaturation est effectuée en ajoutant lentement le mélange de solutions des sels de métaux bivalents et trivalents dans un réacteur contenant la solution aqueuse de l'anion compensateur souhaité (par exemple  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Une solution d'un composé alcalin est ajoutée simultanément dans le réacteur à une vitesse telle, qui permettra de maintenir le pH à la valeur préalablement fixée conduisant à la co-précipitation des deux sels métalliques. L'anion interfoliaire doit avoir une grande affinité pour les feuillettes HDL et la concentration doit être en excès, sinon les contre-anions des sels de métaux vont s'y incorporer par des réactions concurrentes. En conséquence, les sels nitrates et chlorures de métaux sont couramment utilisés en raison de la faible sélectivité de HDL envers ces anions.

L'avantage de cette méthode est le contrôle minutieux de la densité de charge (en contrôlant le ratio  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) des feuillettes HDL grâce à un contrôle précis du pH de la solution sursaturée. Le deuxième avantage est la cristallinité plus élevée des précipités du fait que la vitesse de croissance des cristaux est supérieure à celle de nucléation.

*ii- Précipitation à forte sursaturation et à pH variable.*

Un mélange de solutions des sels de cations  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  est ajouté à une solution alcaline contenant l'anion interfoliaire voulu. Les précipités sont généralement moins cristallins à cause du nombre élevé de germes de cristallisation. Le changement continu du pH de la solution sursaturée entraîne la formation des phases  $\text{M}(\text{OH})_2$  et/ou  $\text{M}(\text{OH})_3$  donnant lieu à des HDL avec des rapports  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  non souhaitables (impuretés).

*iii- Méthode impliquant des étapes distinctes de nucléation et de vieillissement.*

Les principales caractéristiques de ce procédé sont un mixage des sels de cations avec une vitesse élevée de 3000tr/mn pendant 2 mn dans un moulin colloïdal empêchant l'agrégation des germes au cours de la nucléation. La suspension résultante est récupérée du moulin colloïdal et transvasé dans un autoclave pour un vieillissement (maturation et croissance des cristaux) à environ 100 °C pendant 13 h. Cette méthode est très bien expliquée dans la référence [Zhao et al. (2002)]. Le procédé impliquant les étapes de nucléation et de vieillissement séparées, aboutit à une cristallinité légèrement plus élevée que le procédé classique et donne des petits cristallites HDL avec un facteur de forme plus élevé et une distribution des tailles des cristallites plus étroite.

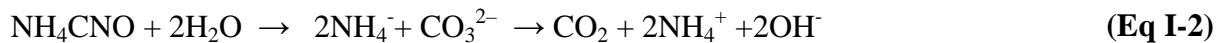
### **I-3-1-2- Hydrolyse de l'urée**

Cette méthode consiste à effectuer une précipitation homogène où le réactif précipitant, une base, est généré in-situ dans la solution par réaction chimique lente. L'agent précipitant  $(\text{OH})_n$  apparaît que progressivement, de manière homogène et réagit immédiatement avec l'analyte. Il en résulte que la sursaturation reste relativement faible pendant toute la précipitation. En général, les précipités ainsi obtenus sont de qualité supérieure comparés aux solides formés par addition directe d'un réactif précipitant. Les tailles de particules

augmentent notablement et la pureté est améliorée [Liu et al. (2014)]. La production homogène d'ions hydroxydes s'effectue souvent par hydrolyse de l'urée sous chauffage relativement modéré à 80°C.

L'urée est une très faible base de Bronsted très soluble dans l'eau, et sa vitesse d'hydrolyse peut être facilement contrôlée en contrôlant la température du mélange.

L'hydrolyse de l'urée se déroule en deux étapes caractérisées par la formation de cyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{CNO}$ ) avec une subséquente hydrolyse rapide du cyanate de carbonate d'ammonium à pH= 9:



Pour les HDL  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$ , une meilleure cristallinité a été observée pour un temps de vieillissement plus long et pour une concentration totale en métal réduite. La méthode par hydrolyse de l'urée permet la préparation des particules HDL de tailles homogènes, de forme hexagonale bien définie et offrant des espaces nanométriques à deux dimensions pour la création de matériaux fonctionnels en nanotechnologie.

### I-3-1-3- L'hydrothermal

Le traitement hydrothermal est utilisé pour des phases HDL parfaitement cristallisées et des plaquettes plus larges de forme bien définie [Liao et al. (2012); Cai et al.(2016)]. L'utilisation de la pression lors de la synthèse hydrothermale permet de moduler les interactions Solide/Solvant, en particulier la solubilité, et de maîtriser à moyenne et basse température les mécanismes de nucléation/croissance. Une co-précipitation suivie d'un traitement thermique sert à faire augmenter la cristallinité des matériaux amorphes ou mal cristallisés.

Le traitement hydrothermal est utilisé comme méthode de synthèse directe ou bien comme un moyen de modification en post synthèse:

1) Synthèse hydrothermale d'une hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa.

2) Re-cristallisation hydrothermale qui consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes (co-précipitation) ou indirectes (échange anionique, construction) afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans un autoclave sous pression.

Il existe de nombreux procédés de préparations directes des HDL. Dans la littérature sont exposés en détail les procédés assistés au four micro-onde [Benito et al. (2009) ; Benito et al. (2010)], les procédés sol-gel [Chubar et al. (2013)] et la méthode reformation-broyage mécanique (mechanochemical method) [Ferencz et al. (2014) ; Szabados et al. (2016)].

### I-3-2- Méthodes indirectes

#### I-3-2-1- Echange d'ions

Cette méthode consiste à remplacer les anions interfoliaires des HDL préparés par exemple via co-précipitation par d'autres anions.

La première condition pour obtenir des HDL purs est de choisir le bon rapport molaire entre cations  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  et anions  $A^{m-}$ , soit :

$$0.2 \leq x = \frac{M^{3+}}{(M^{3+}+M^{2+})} \leq 0.4 \quad \text{et } 1/m \leq \frac{A^{m-}}{M^{3+}} \leq 1.$$

La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux. Le procédé d'échange d'ions est particulièrement utile lorsque le procédé de co-précipitation est inapplicable dans le cas où les cations métalliques et les anions sont instables en solution alcaline ou lorsqu'il y a possibilité de réaction entre les ions métalliques et les anions interfoliaires. Cette méthode est également utilisée dans l'échange des ions carbonates et les remplacer par des ions qui ont une faible affinité pour les feuillets HDL comme les ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  pour faciliter les échanges anioniques ultérieurs.

Un grand nombre d'anions organiques et inorganiques ont été incorporés dans les HDL en utilisant le procédé d'échange d'ions. Une liste de travaux sur les espèces intercalées est citée dans la référence [Duan (2006)]. carboxylates, ions des surfactant, phosphonates,  $\beta$ -cyclodextrin dérivés, poly(oxyde d'éthylène) et ses dérivés, sulfonate de polystyrène, molécules pharmaceutiques actives, biomolécules, amino acides, anions glyphosate, anions de colorants. Les anions inorganiques incluent des espèces polyoxometalates, ions phosphates et des complexes d'ions métalliques.

L'application de la méthode d'échange d'ions dépend des facteurs suivants:

##### 1) Affinité des anions

En général, l'échange d'anions est favori dans les cas de charge élevée et de rayon ionique faible. Pour les anions divalents, la difficulté d'échange est dans l'ordre  $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-}$  et pour anions monovalents  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ .

Étant donné que les nitrates  $NO_3^-$  sont plus faciles à échanger, les HDL intercalés avec les anions  $NO_3^-$  sont généralement utilisés comme précurseurs pour l'échange d'ions.

##### 2) Milieu de réaction d'échange d'anions

Un solvant approprié aide l'expansion des galeries des HDL hôtes et facilite l'échange des ions interfoliaires. Un milieu aqueux, par exemple, favorise l'échange d'anions inorganiques, tandis qu'un solvant organique favorise celui des anions organiques.

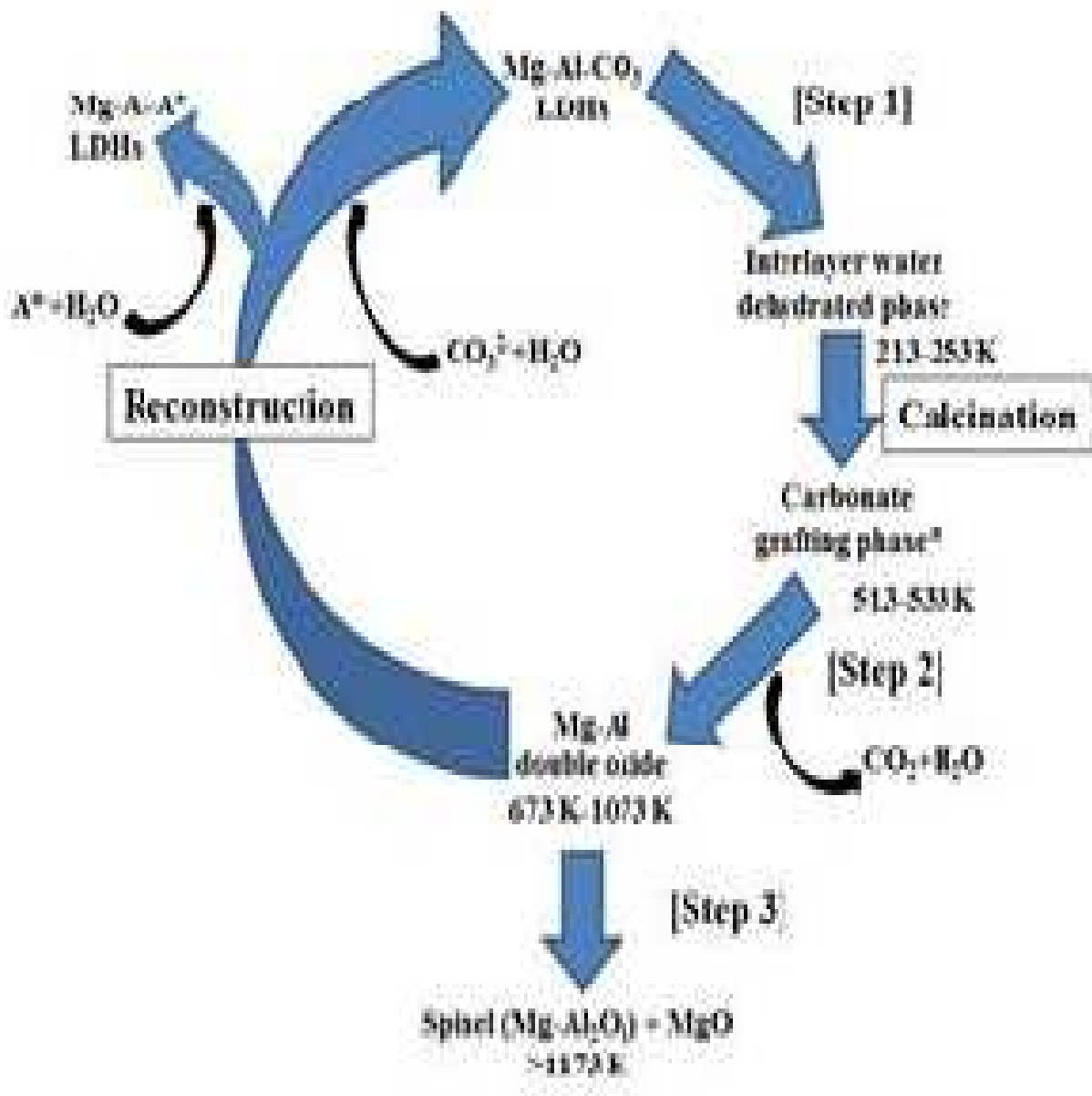
##### 3) pH de solution

Le pH ne doit pas être trop faible ( $pH > 4$ ) pour éviter que les feuillets naturellement basiques ne commencent à se dissoudre. Pour les MgAl ( $CO_3^{2-}$ ), le pH est compris entre 5 et 12.

4) *Autres facteurs*: la composition chimique des feuilles HDL influence la densité de charge des feuilles et de l'état d'hydratation et la température.

### I-3-2-2- Calcination-réhydratation (effet mémoire).

La méthode de reconstruction basée sur « l'effet mémoire » [Mascolo et al. (2015)] consiste à faire calciner les HDL contenant des anions volatils tels que les  $\text{CO}_3^{2-}$  à une température modérée (400-500°C). Les oxydes obtenus sont ensuite introduits dans une solution aqueuse contenant les anions interfoliaires (Figure I-15). La phase HDL est ainsi régénérée et le séchage permet la reconstruction/restockage des piles de feuillets.



**Figure I-15:** Décomposition de HDL  $\text{MgAl}(\text{CO}_3)_2$  par calcination et sa régénération dans une solution aqueuse [Forano et al. (2006)].



Cette méthode est généralement utilisée lorsque de gros anions sont à intercaler ou bien pour éviter l'intercalation compétitive d'anions inorganiques provenant des sels métalliques.

Le côté négatif de cette méthode est la production de petits cristaux de distribution de taille non uniforme et la présence de phases amorphes à côté de phase cristalline.

Il convient de noter que la température de calcination et la composition chimique des feuilles HDL ont une influence significative sur le processus de reconstruction. L'effet mémoire est réduit en augmentant la température de calcination de la HDL mère provoquant la diffusion de cations divalents dans des positions tétraédriques et la formation progressive de spinelles stables qui ne régénèrent pas de phase HDL d'origine.

Une atmosphère inerte est nécessaire pendant le processus de régénération quand un anion non-carbonate est à intercaler par réhydratation car la carbonate-HDL se forme préférentiellement en présence du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère.

Certains anions ne peuvent être utilisés tel que le tartrate, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, (OOC-(CHOH)<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) qui a une forte tendance à former des cations métalliques complexes.

La morphologie et les dimensions des matériaux lamellaires dépendent de leur mode de préparation. De façon fondamentale, les poudres HDL de dimensions micro/nanométriques sont préparées par co-précipitation classique suivie directement par un traitement hydrothermal. Une croissance préférentielle des faces ab, perpendiculairement à la direction d'empilement des feuillets sur l'axe c, engendrent des plaquettes hexagonales avec des dimensions à l'échelle de micromètre. En revanche, à cause de l'hyper activité des atomes de surface, les poudres HDL ont une tendance spontanée à former des agrégats au cours de leur stockage ou lors de la fabrication de composites. Pour y remédier, des méthodes alternatives ont été développées pour préparer des plaquettes micrométriques sur les faces ab et avec des épaisseurs nanométriques sur la direction c (particules micro/nano), comme c'est le cas de la co-précipitation rapide suivie par un traitement hydrothermal contrôlé, la micro-émulsion (reverse micro-emulsion) permettant d'avoir des plaquettes de 1,4 nm de dimension latérale.

L'introduction de nouveaux concepts dans la préparation des HDL nanostructurés a permis de préparer des HDL avec diverses formes et différentes dimensions : (0-D) pour les poudres/sphères, (1-D) dans le cas des nanorubans, des nanofibres et des nanotube, (2-D) pour les films et (3-D) [Kuang et al. (2010)].

#### I-4- Propriétés des HDL

Les HDL présentent des propriétés physiques et chimiques offrant des d'applications diversifiées dans différents domaines par exemple :

- Ils sont caractérisés par un facteur de forme élevé, compris entre 200:1 et 400:1, nécessaire dans l'amélioration des propriétés barrières.
- Sous flux de chaleur, les feuillets d'hydroxydes métalliques subissent une décomposition endothermique (puits de chaleur) en libérant l'eau et le gaz CO<sub>2</sub> utiles dans l'amélioration des propriétés d'ignifugation des polymères.
- Les surfaces des HDL sont riches avec des groupes OH<sup>-</sup>, les aidant à interagir avec d'autres nanomatériaux.
- Une composition modulable : en faisant varier la nature des cations constitutifs des feuillets, le rapport molaire des cations M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> et la nature des anions interfoliaires, il est possible de contrôler leur structure, leur texture, la surface acide-base ou redox, l'adsorption et des propriétés catalytiques.
- La polyvalence de leur composition chimique et de leur capacité d'échange d'anions font des HDL des matériaux de choix pour les supercondensateurs, batteries, piles à combustible, et les photocatalyseurs [Martin et al. (2016)].

##### I-4-1- La capacité d'échange anionique, CEA

La propriété essentielle des HDL est la possibilité du choix d'une large gamme de cations constitutifs des feuillets, la composition en termes de proportions de ces cations qui fixent la valeur de la charge des feuillets et la quantité d'anions à faire intercaler dans les espaces interfeuillets. En conséquence, possibilité de synthétiser une diversité de matériaux à base de HDL. Ces paramètres sont représentés dans la capacité d'échange anionique, CEA, exprimée en termes de millimoles de charge positive dans les couches d'hydroxyde par 100 grammes de HDL. Autrement dit la CEA égale le nombre de charges négatives (anions) par unité de masse sèche que la phase HDL peut contenir dans les espaces interfeuillets. Elle est exprimée en milliéquivalent d'hydrogène par 100 g de HDL sec (méq H<sup>+</sup>/100g), ou en centimole par kg (cmol H<sup>+</sup>/kg).

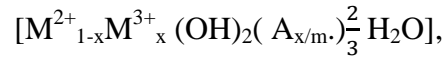
La CEA est relative à la formule chimique [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub> M<sup>3+</sup><sub>x</sub> (OH)<sub>2</sub>] (A<sup>-m</sup><sub>x/m</sub>).nH<sub>2</sub>O et dépend de la quantité de cations trivalents (valeur de x dans la formule générale) du feuillet.

Elle est liée à la densité de charge (d.c.) du feuillet (nombre de charge élémentaire par cm<sup>2</sup> ou nm<sup>2</sup>), soit d.c. =  $(\frac{a^2}{e \cdot x} \sqrt{3})^{-1}$  avec a le paramètre cristallographique de la maille élémentaire HDL.

Elle se calcule en utilisant la relation pour une HDL contenant des anions monovalents [Forano et al. (2013)] :

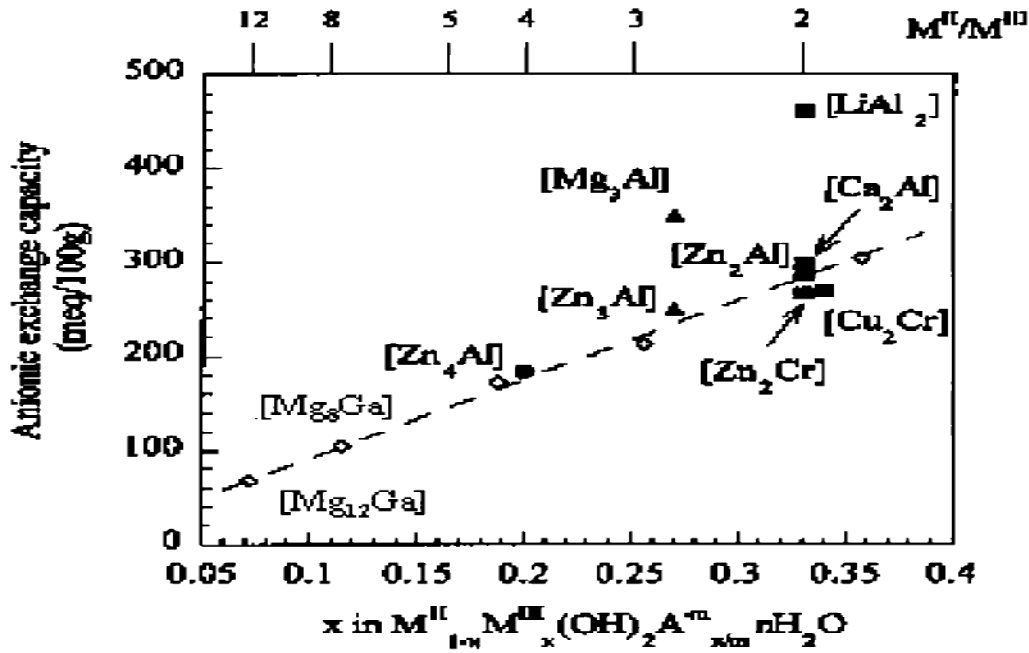
$$CEA = \frac{x \cdot 10^5}{M} (\text{méq}/100\text{g}) \quad (\text{Eq I-3})$$

M étant la masse molaire correspondant à la formule chimique d'une maille :



$$M = (M(M^{2+}) + 46) + x (M(M^{3+}) - M(M^{2+}) + (\frac{M(A)}{m})).$$

La CEA étant directement liée au rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  (Figure I-16). Sa valeur est constante pour les HDL de  $M^{2+}/M^{3+}$  constant tels que  $LiAl_2$ ,  $Zn_2Cr$ , et  $Cu_2Cr$ , et est très modulable pour les HDL caractérisées par des ratios  $M^{2+}/M^{3+}$  variables comme  $MgAl$  et  $ZnAl$ .



**Figure I-16 :** Variation de la CEA (méq/100g) en fonction de la fraction des cations trivalents x ou en fonction du rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}$  [Forano et al. (2013)].

Les valeurs courantes des CEA des HDL vont de 4 méq/g à 2 méq/g. Des valeurs trop basses ne sont pas possibles car le rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  doit être faible (ou x acceptable) pour maintenir la structure de la phase HDL.

Comme exemple les caractéristiques structurales de la phase HDL  $MgAl(CO_3^{2-})$  de paramètre de maille  $a = 3.042$ , de teneur en  $Al^{3+} x = 0.33$  (correspondant à une densité de charge d.c. =  $4.24 e/nm^2$  ou  $S = 0.236 nm^2/e$ ), et pour masse molaire d'une maille  $MM = 81.08$  g/mol donnent une valeur CEA = 407 méq/100g.

#### I-4-2- Intercalation des HDL

La CEA permet de donner aux HDL d'autres propriétés, sans changer leur propriétés structurales d'origine, par remplacement des anions présents dans l'espace interfoliaire par d'autres anions et des molécules organiques, inorganiques ou des composés de coordination [Chibwe (1989) ; Constantino (1995)].

L'intercalation (l'insertion) se fait directement par co-précipitation ou par modification post synthèse de la phase HDL [Wang et al. (2015)]. Ces méthodes d'intercalation sont généralement utilisées en même temps, préparation (par co-précipitation) suivie de modifications (échange d'anions et calcination-reconstruction). L'exemple typique est celui de préparation des HDL appliqués dans les matériaux nanotechnologiques médicaux et pharmacologiques [Rives et al. (2014)].

#### **I-4-2-1- Intercalation par co-précipitation.**

La méthode traditionnelle implique la co-précipitation suivie par traitement hydrothermal. En contrôlant la concentration des réactifs, la température et le temps de vieillissement, il est possible de synthétiser des HDL avec des tailles de particules, des morphologies et des taux de cristallinité voulus par exemple :

- Intercalation des ions inorganiques simples  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  en solutions alcalines, intercalation des ions dodécylsulfate, dodécylbenzène sulfonates, laurates en solutions de surfactants ou intercalation de molécules ou des anions fonctionnels;
- Intercalation des biomolécules des antibiotiques et anti inflammatoires [San Román et al. (2012)], des agents anti-cancer [Dai et al. (2015)] dans la préparation des nanohybrides Bio-HDL;
- Intercalation in-situ de monomères, de polymères, et de polyanions tels que le poly(sulfonate de styrène), le poly(sulfonate de vinyl), le poly(aspartate), le poly(oxydes d'éthylène), et le poly(acide acrylique);
- Contrôle de la croissance des particules HDL dans la préparation de particules avec un facteur de forme élevé pour les nanocomposites et de petites dimensions dans les applications de délivrance de médicament (drug delivery).

#### **I-4-2-2- Intercalation par échange d'ions**

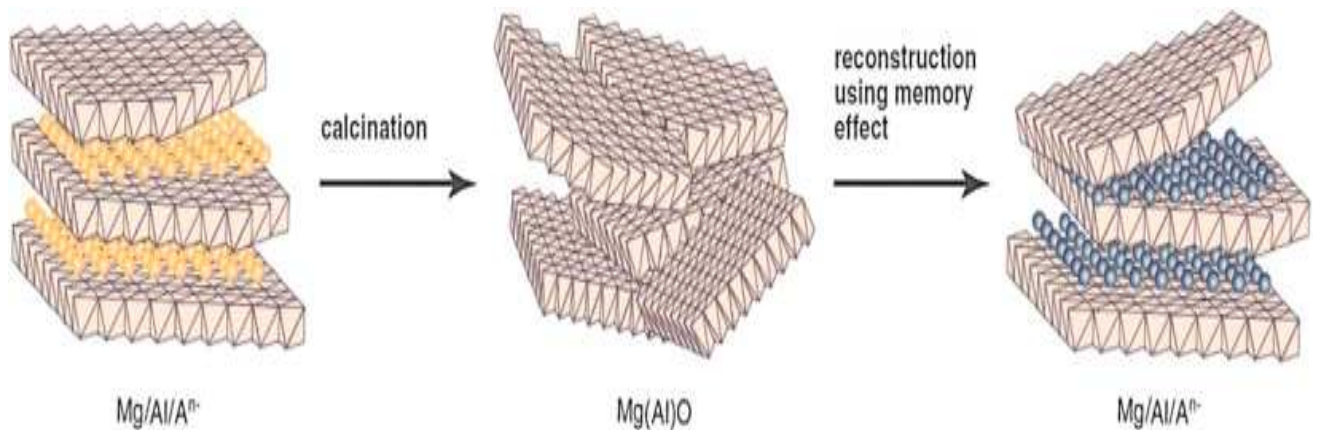
Les propriétés d'échange anionique de la HDL permettent l'intercalation d'une large variété d'anions organiques dans l'espace interfeuillet pour donner les HDLO appliqués dans différents domaines [Celis et al. (2014) ; Omwomaa et al. (2014) ; Huang et al. (2014) ; Mallakpour,et Dinari (2015); Nuchanart Siri-nguan et al. (2016)], notamment dans la préparation des antibiotiques [Tamaro et al. (2007); Ryu et al. (2010); Zhang et Wang, (2012)] et des vitamines [Hwang et al. (2001); Choy et al. (2004)].

#### **I-4-2-3- Intercalation par le procédé calcination-réhydratation**

Une autre propriété importante des HDL est la régénération après calcination à 400-500°C avec intercalation des anions en solution de réhydratation (Figure I-17).

C'est une méthode utilisée surtout pour l'intercalation de gros anions organiques ou inorganiques comme des matériaux pharmaceutiques [Wang et al. (2009); Pan et al. (2010)]. Les oxydes des HDL sont directement utilisés comme adsorbants [Seftel et al. (2013) ; Iglesias et al. (2016)] ou tout simplement comme moyen de modification de la surface hydrophobe en organophile (intercalation des surfactants).

La production de produits amorphe parasites est le côté négatif de la méthode.



**Figure I-17** : Schéma de la méthode calcination-reconstruction [Sajid et Basheer (2016)].

#### I-4-2-4- Intercalation par délamination-restockage (delamination–re-assembly)

La délamination de HDL est la méthode de préparation de monofeuillet (nanofeuillet) par séparation des feuillets les uns des autres dans une suspension colloïdale stable de telle sorte qu'il n'y ait pratiquement aucune interaction entre eux.

C'est un processus qui permet d'augmenter le facteur de forme et d'ouvrir toute la surface interne d'un feuillet à l'insertion des molécules et des anions très volumineux comme les macromolécules et les biomolécules difficiles à intercaler par les méthodes classiques.

C'est une voie intéressante pour produire des plaquettes minces avec une épaisseur de quelques couches atomiques, utilisables comme des matériaux lamellaires multifonctionnels dans les nanocomposites, dans les matériaux catalytiques, ou dans la fabrication de films multicouches ultra-minces, par exemple, via l'assemblage couche par couche avec des propriétés électroniques et optiques spéciales [Wang et al. (2014) ; Liu et al. (2015); Kang et al. (2015)].

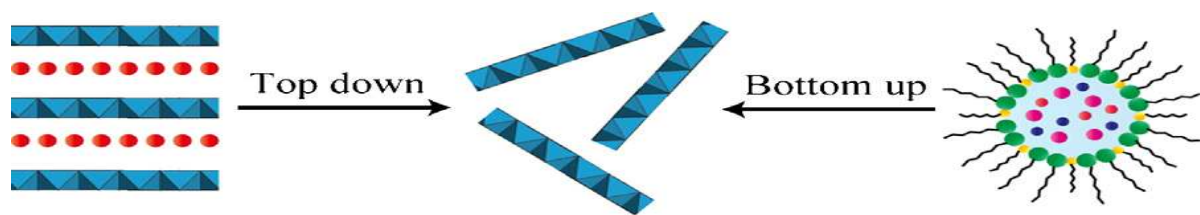
Le paragraphe suivant traite de façon exhaustive la délamination des HDL dans les liquides et son importance dans la fabrication des nanomatériaux.

### I-5- Délamination, exfoliation des HDLO dans les liquides.

La découverte de la délamination des HDL a ouvert un grand nombre d'applications dans la préparation des films [Liu et al. (2006)], dans la synthèse de revêtements ignifugeants [Wang et al. (2010)] et dans le domaine de catalyse [Song et al. (2014)].

Malheureusement, la densité de charge élevée des feuillets HDL et leurs liaisons hydrogène avec les anions/molécules d'eau interfoliaires constituent un obstacle quant à la délamination dans l'eau et dans les milieux organiques.

Deux approches sont utilisées dans la délamination des HDL, les méthodes “bottom-up” et “top-down” (Figure. I-18) :



**Figure I-18 :** Les stratégies de délamination des HDL “top-down” et “bottom-up” [Wang et al. (2012)].

-Pour la synthèse de bas en haut “bottom-up”, la méthode microémulsion inverse est utilisée. La co-précipitation de solutions aqueuses de  $Mg(NO_3)_2$  et  $Al(NO_3)_3$  à  $pH \geq 10$  dans une phase huileuse contenant du dodécylsulfate comme tensioactif et du n-butanol comme co-tensioactif. Les micelles agissent comme des nano-réacteurs, dans lesquels des monofeuillets HDL se forment en raison de l'espace limité dans ces micelles.

C'est une méthode pour contrôler la taille des lamelles, et pour préparer des nanofeuillets d'environ 40 nm de diamètre et d'environ 1,5 nm d'épaisseur avec les ions dodécylsulfate adsorbés sur leur surface.

Pour résoudre le problème d'élimination des surfactants qui agissent comme des contre-anions, une microémulsion inverse de toluène, d'isopropanol et d'eau utilisée sans surfactant pour synthétiser des phases HDL  $Mg_2Al(OH)_6Cl$  avec une dispersion dans l'eau de monofeuillets ultrafins sans aucune espèce organiques sur leur surface [Xu et al. (2013)].

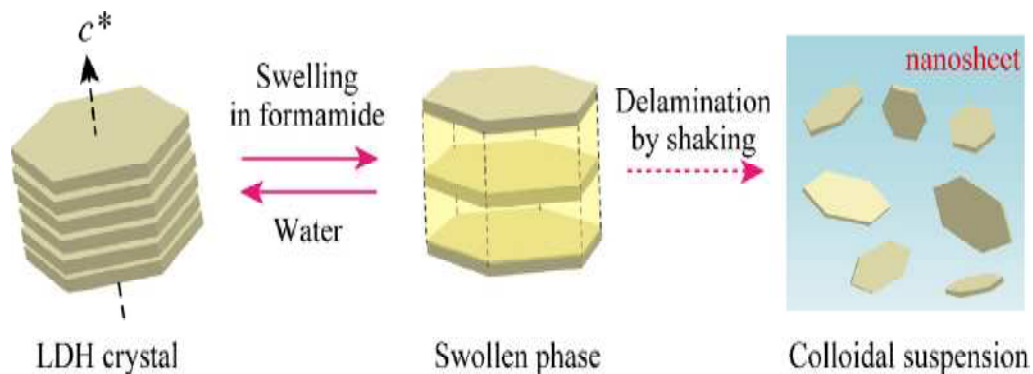
- Pour la synthèse de haut en bas “top-down”, la méthode la plus courante consiste à utiliser des HDL post-préparés, à faire gonfler les interfeuillets par intercalation des surfactants, les disperser dans un solvant, un monomère ou dans un polymère, pour les faire délaminer [Wang et al. (2012)].

La première opération de délamination réussie a été réalisée par Adachi-Pagano et ses coéquipiers [Adachi-Pagano et al. (2000); Leroux et al. (2001)], en faisant intercaler des anions dodécylsulfate (DDS). Le produit DDS- $ZnAl(OH)_2$  HDL est dispersé dans un solvant organique polaire, le 1-butanol, sous reflux et à 120 °C pour 16h. Une solution colloïdale translucide

(indicative de l'exfoliation) est obtenue. L'évaporation du solvant a permis le restockage des feuillets. L'exfoliation est réalisée lorsque le solvant organique remplace les molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire.

La seconde approche [Hibino et Jones (2001)], consiste à faire exfolier les HDL dans un solvant très polaire, le formamide (Figure I-19). Les HDL intercalés avec des acides aminés pourraient être exfoliés instantanément et spontanément dans le formamide à la température ambiante. L'exfoliation a été effectuée sur des phases HDL MgAl de rapport  $M^{+2}/M^{3+} = 2, 3$  et 4 modifiés avec des acides aminés (glycine, serine et L-acide aspartique) dans des solvants polaires, (eau, éthanol, acétone, formamide, éthylène glycol, di-éthyle éther) à température ambiante.

Les anions organiques et des solvants polaires développent des interactions surfactant-solvant et solvant-solvant entraînant une introduction de grand volume de solvant et, par conséquent la délamination. Le système MgAl, glycine/formamide est le plus favorable avec  $M^{+2}/M^{3+} = 3$ , en raison de l'optimisation des liaisons hydrogène, (en quelques minutes, l'agitation de 0.03 g/10 ml formamide a donné une dispersion colloïdale claire. Les solutions colloïdales translucides sont stables à la centrifugation (3500tr/mn) et au stockage à long terme (3 mois) et une concentration de 3.5 g HDL délaminé/l de formamide comparé à 1.5 g/l pour le système DDS-ZnAl réalisé par M Adachi-Pagano [Adachi-Pagano et al. (2000)].



**Figure I-19 :** Illustration du mécanisme de délamination des HDL dans le formamide [Omwoma et al. (2014)].

L'exfoliation directe des  $MgAl(CO_3^{2-})$  dans un mélange de solvants N,N-diméthylformamide-éthanol a été effectuée où la décarbonatation est assurée par l'intercalation  $HCOO^-$  produit par l'hydrolyse du N,N-diméthylformamide [Gordijo et al. (2007)].

Les HDL modifiés avec des anions monovalents tels que les nitrates, perchlorates, et dodécylsulfates peuvent être délaminés dans le formamide. C'est le cas de la délamination dans le formamide des phases HDL MgAl et CoAl intercalés avec des ions nitrates [Ma et al. (2006)] et les phases CoFe HDL intercalés avec les anions  $Cl^-$  et  $ClO_4^-$  [Wang et al. (2016)].

L'exfoliation des HDL LiAl intercalés avec des ions anioniques (octyle sulfate, dodécyle sulfate, sodium 4-octylbenzènesulfonate, et le dodécylbenzènesulfonate) a été effectuée [Singh et al. (2004)] en suivant le mode opératoire d'Adachi [Adachi-Pagano et al. (2000)]. Le rapport montre que l'exfoliation a réussi avec le DBS-LiAl et non pas avec les HDL DDS-LiAl. L'exfoliation dépend de la structure du surfactant du point de vue longueur de la chaîne alkyle, de la fonction portée par cette chaîne et la nature de la tête de l'anion. De plus, la densité de charge électrique portée par les feuillets de la phase LiAl élevée par rapport à d'autres matériaux, présente un effet négatif quant à leur habilité à l'exfoliation.

La troisième méthode concerne la délamination dans l'eau. Des HDL MgAl modifiés avec des carboxylate d'alkyle à chaîne courte exfolient bien dans l'eau [Iyi et al. (2008)].

Parmi ces trois procédés, la délamination dans le formamide est plus simple, se produisant sans chauffage et sans besoin de reflux.

L'exfoliation est examinée seulement en considérant l'aspect des dispersions colloïdales et la texture des feuillets après évaporation du solvant. Pour comprendre le phénomène d'exfoliation, la technique DRX in-situ aux bas angles des DDS-Mg-Al HDL dispersés dans les solvants non polaires ( $\text{CCl}_4$  et le toluène) par ultrason a été utilisée [Jobbágy et Regazzoni (2004)]. Il a été rapporté que l'exfoliation est un problème thermodynamique mettant en jeu la miscibilité du solvant et les chaînes aliphatiques des anions amphiphiliques intercalés. L'ensemble DDS-feuillet qui doit être considéré comme une entité macromoléculaire en interaction avec le solvant. Dans le  $\text{CCl}_4$ , l'exfoliation est totale alors que dans le toluène, il n'y a que intercalation et expansion des espaces interfoliaires.

La délamination de HDL en monofeuillet d'épaisseur nanométrique et de dimension latérale de l'ordre de micron a été également étudiée dans un solvant non polaire, le toluène [Naik et al. (2011)] et dans le chloroforme,  $\text{CHCl}_3$  [Rajesh Chalasani et al. (2013)].

Les effets de différents facteurs sur l'exfoliation de HDL sous agitation/chauffage/ultrason ont été étudiés [Venugopal et al. (2006)]. La stabilité des dispersions colloïdales des MgAl est favorable dans les alcools (1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, et le 1-décanol), n'est pas possible dans les solvants non polaires (l'hexane) et n'est pas affectée par le type de cations constitutifs des feuillets. Les phases HDL de faibles rapports  $M^{2+}/M^{3+}$  délaminent facilement comparées à celles de rapports élevés.

En considérant le fait que les HDL sont parmi des agents ignifugeants, la dispersion des HDL dans les matrices polymériques pourrait être une alternative aux ignifugeants bromés anti-écologiques. Des HDL modifiés avec des aminoacides de bonne affinité pour les polymères, peuvent délaminer dans le formamide [Hibino(2004)].

Des feuillets de l'argile DDS-Mg<sub>2</sub>Al ont été exfoliés dans des monomères acrylates (le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, d'éthyle acrylate, méthyleacrylate) sous agitation avec un cisaillement élevé [O'Learly et al. (2002)]. Ils ont gardé leur état exfolié même après polymérisation in-situ à 70°C.

Une masse de particules DDS-Mg<sub>3</sub>/Al a été exfoliée dans une solution de xylène et de poly(éthylène) greffé avec de l'anhydride maléique [Chen et Qu (2003); Chen et al.(2004)].



## **I-6- Les nanocomposites HDL/Poly(styrène)**

Les nanocomposites HDL/polymères, selon les proportions des phases HDL par rapport à la phase polymère, font partie des deux groupes de nanomatériaux nanostructurés de polymère :

- Dans la première classe, les matériaux hybrides sont appelés des nanophases organocéramiques (grains ou agglomérats de matière condensée dont la taille est de l'ordre de nanomètre) du fait que la phase HDL constitue le matériau hôte où le polymère est inséré. Tous les polymères utilisés dans les organocéramiques sont en général solubles ou dérivent de monomères solubles dans l'eau. Ils ont une bonne affinité avec les couches inorganiques hydrophiles, ce qui est pratiquement intéressant pour le confinement de polymères dans l'espace inter lamellaire des HDL.

- La deuxième classe de matériaux nanostructurés, les polymères sont généralement hydrophobes et insolubles dans l'eau et la phase HDL (matière dispersée) est distribuée dans une résine thermodurcissable ou dans une matrice continue de polymère thermoplastique.

### **I-6-1- HDL/polymères à structure intercalée (les nanophases)**

Des organocéramiques ont été préparés par intercalation de différents polymères organiques par exemple le poly(oxyde d'éthylène) et le poly(aniline) entre autres, en raison de leurs propriétés conductrices intéressantes. Ils sont appliqués comme matériaux conducteurs dans les électrodes et les électrolytes pour piles à combustible, ou comme matériaux de propriétés barrières aux gaz corrosifs.

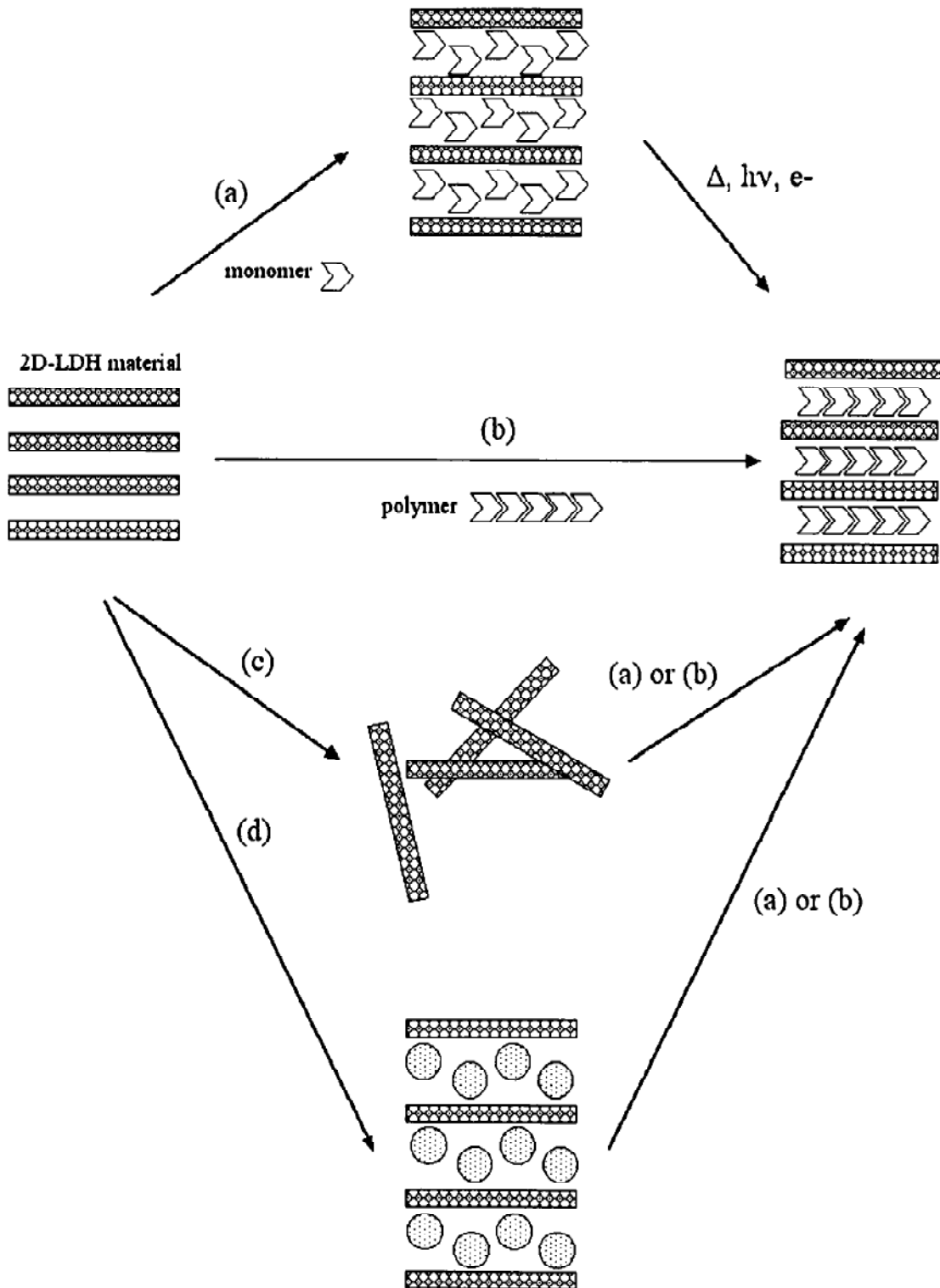
La Figure I-20 présente les stratégies possibles pour incorporer des polymères dans des matériaux HDL selon la classification de Schöllhorn [Schöllhorn (1996)] :

- Polymérisation in-situ de monomère (chemin a)

- Intercalation directe de polymère, (chemin b), par co-précipitation ou échange d'ions appliquée par exemple dans l'incorporation du poly (acide acrylique), du poly (sulfonate de vinyle), du poly(styrène sulfonate) dans les HDL [Oriakhi et al. (1996)].

- Une autre méthode consiste à faire délaminer entièrement les plaquettes HDL dans un solvant formant un système colloïdal avec des monofeuillets (chemin c) et procéder à un re-assemblage de ces monofeuillets par co-précipitation en présence de monomère (chemin a) ou un polymère (chemin b) [Bubniak et al.(2002)].

- Pour créer une compatibilité entre les feuillets HDL et le monomère ou le polymère, et pour faire augmenter la distance de l'espace interfoliaire, un surfactant ou toute molécule organique doivent être intercalés au préalable (chemin d) puis procéder, selon les chemins a ou b, pour préparer des nanocomposites. La présence des chaînes alkyles hydrophobes rend également possible l'insertion des polymères non fonctionnalisés tels que le poly(oxyde d'éthylène) dans une HDL modifiée avec un dodécylsulfate (DDS) comme précurseur d'intercalation.



**Figure I-20 :** Stratégies d'incorporation des polymères dans les HDL ;

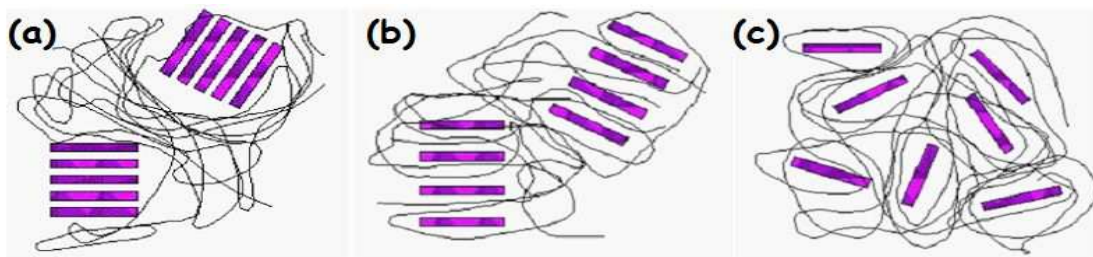
(a) polymérisation in-situ, (b) incorporation directe de polymère, (c) re-stockage ou reconstruction, et (d) intercalation-organophilisation préalable [Taviot-Guého et al. (2006)].

### I-6-2- HDL/polymères avec dispersion des HDL dans la matrice

Cette classe de nanocomposites représente essentiellement des matériaux nanostructurés constitués de polymères (thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères) et de nanocharges (l'argile, nanofibres de carbone, nanotubes de carbone, les oxydes de métaux et autres). Ils sont préparés par mélange à l'état fondu, en solution ou par polymérisation de monomère.

Le défi est de disperser les particules de quelques  $\mu\text{m}$  dans un million de plaquettes dans diverses phases continues de polymère en fonction de leur traitement de surface, de l'efficacité du matériel et de l'appareil de dispersion.

Ces PNC sont classés selon le degré de dispersion des HDL dans la matrice et la surface des interfaces développées entre les deux phases : immiscibles (les particules minérales ne sont pas mélangées aux pelotes polymériques), intercalés et/ou exfoliés (délaminés). L'état morphologique le plus souhaitable est l'exfoliation, vient ensuite l'intercalation (Figure I-21). Un PNC exfolié peut avoir une morphologie exfoliée ordonnée ou exfoliée désordonnée.



**Figure I-21** : Structures agrégées (a), intercalées (b) et exfoliées (c) pour les nano matériaux composites à base de charges lamellaires dispersées dans des matrices de polymères [Leroux et al. (2012)].

- Lorsque les nanoparticules se rassemblent en agrégats ou tactoïdes, il y a formation de composites ou matériaux hybrides non classés parmi les PNC (Figure I-21(a)).
- Lorsque les chaînes polymères pénètrent dans les espaces interfoliaires des argiles sans séparation complète des feuillets, une morphologie de multicouche bien ordonnée est construite avec une alternance entre couches polymériques et plaquettes inorganiques, c'est un PNC intercalé (Figure I-21(b)).
- Si les feuillets d'argile sont parfaitement détachés les uns des autres, l'empilement d'origine est perdu, les feuillets sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice continue de polymère, le PNC est dit exfolié (Figure I-21(c)).

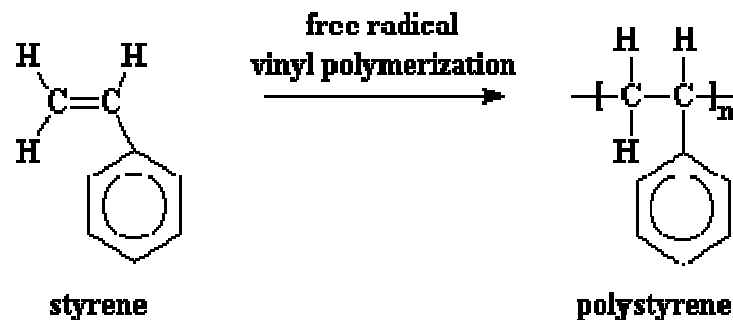
En général, les structures des PNC sont mixtes entre intercalée et exfoliée.

Il est bien connu que pour améliorer la stabilité thermique du PS, la morphologie intercalée des nanocomposites est recommandée et la texture exfoliée est meilleure pour les bonnes propriétés mécaniques.

### I-6-3- Préparations des nanocomposites à base de poly(styrène) et de HDL

Le polystyrène est un matériau dur, vitreux, transparent et léger (densité apparente comprise entre 0,94 et 1,05 g/cm<sup>3</sup>). Il est bon marché, à usage multiple pour ses propriétés mécaniques, pour la faiblesse de la constante diélectrique (isolation électrique) et de la conductivité thermique (isolation thermique). Il est utilisé principalement dans les emballages, les contenants d'aliments et de boissons et les applications dans la construction et l'isolation. Certaines caractéristiques telles que la facilité dans la procédure de synthèse, la clarté, et la solubilité dans des solvants ordinaires, ont contribué à l'introduction du PS comme matrice dans un composite. En revanche, il présente certains inconvénients entre autres, une faible résistance au choc, une résistance chimique médiocre à température ambiante (en particulier pour les cétones et les éthers). L'incorporation de certains additifs s'est donc avérée nécessaire dans la copolymérisation, les procédés de mélange (blending), et d'autres techniques de renforts ont été utilisés comme solutions. Depuis que l'utilisation des nanocharges a donné les propriétés requises, les scientifiques étaient plus intéressés au PS comme matrice dans les nanocomposites.

Le polymère PS peut être synthétisé par : polymérisation en émulsion, précipitation, en solution, en suspension, dispersion et par polymérisation ensemencée (seeded polymerization) avec une grande monodispersité.



La fabrication des systèmes PNC/HDL/PS se fait par voie chimique ou mécanique:

#### I-6-3-1- Voie chimique: polymérisation In-situ

##### *i- Polymerisation in-situ en masse (sans solvants)*

Cette technique traite habituellement les polymères qui sont insolubles et thermiquement instables et qui ne peuvent pas être préparés par les procédés en solution ou à l'état fondu.

Les nanocharges sont gonflées directement dans le monomère et le degré de gonflement est limité par la solubilité du surfactant dans le monomère. Le mélange est porté à une température adéquate de polymérisation. La réaction de polymérisation est initiée par un apport de chaleur, par radiation ou par un initiateur.

Les réactions sont effectuées sans solvants ou diluants. Des poids moléculaires élevés peuvent être obtenus avec souvent des taux élevés de conversion du styrène. Les produits obtenus sont très purs, car seuls les monomères et, le cas échéant, des initiateurs et des catalyseurs sont ajoutés.

Ce mode de réaction est économique et écologique car le recyclage et la purification de solvants ou de dispersants ainsi que l'élimination des déchets liquides (comme dans le cas de suspension ou d'émulsion polymérisations aqueuses) ne sont pas nécessaires.

En revanche, des difficultés apparaissent au cours du processus. L'élimination de la chaleur de polymérisation et le milieu très visqueux intensifient des réactions secondaires (telles que le transfert de chaînes) ayant des effets sur les propriétés du produit final.

D'après la littérature, cette méthode de synthèse in-situ est la plus appliquée dans la fabrication des PNC à matrice thermoplastique chargées de HDL. Par exemple, des nanocomposites HDL/PS ont été préparés par polymérisation en masse en insérant un émulsifiant réactif, l'acide 4(12- (méthacryloylamino) dodécanoylamino benzène sulfonate) dans les interfeuillettes des HDL. Des structures de HDL/PS "immiscibles" et intercalées ont été observées [Illaik et al. (2008)].

#### *ii- Polymerisation in-situ en présence de solvants*

Dans la polymérisation en émulsion classique, les agents tensioactifs sont largement utilisés en raison de leur remarquable capacité d'influencer les propriétés de surfaces et d'interfaces et de stabiliser les particules de latex polymère en empêchant la coalescence des gouttelettes.

Un inconvénient de la polymérisation en émulsion classique est la quantité relativement importante d'agents tensio-actifs nécessaire ce qui fait augmenter le coût des produits et les charges supplémentaires résultant des traitements des eaux polluantes.

Le gonflement de l'argile et sa polymérisation radicalaire du monomère styrène est effectuée en présence de solvant (le toluène par exemple). La polymérisation en émulsion constitue une méthode de préparation de nanocomposites avec une dispersion fine des particules inorganiques par encapsulation de surface. Des nanocomposites ZnAl/PS complètement exfoliés ont été préparés par polymérisation en émulsion en utilisant des concentrations élevées en HDL jusqu'à 10 % en poids [Ding et Qu (2005)].

Une autre méthode appelée hétérocoagulation permet la préparation de HDL/PS dans l'eau par assemblage électrostatique en utilisant un émulsifiant réactif (2-hydroxyl-3-(méthacryloxy)propane-1-sulfonate de sodium), capable de copolymériser avec le styrène [Yang et al. (2010)].

### **I-6-3-2- Méthodes physiques: Les mélanges (blending) de polymère et de charge HDL**

Les méthodes physiques consistent en la dispersion des nanocharges dans les polymères fondus (melt blending) ou bien dissouts dans un solvant (solution blending):

#### *i-Dispersion des HDL dans des solutions polymères-solvants.*

Cette méthode est pratique pour faire intercaler les polymères de faible ou sans polarité dans les structures lamellaires et permet la préparation de films de polymère où les feuillettes des minéraux sont orientés.

Il s'agit de choisir le solvant adéquat (par exemple l'eau, le chloroforme, le toluène) dans lequel le polymère est soluble et en même temps capable de délaminer ou du moins de gonfler les nanocharges. Lorsque le mélange est bien agité, par exemple agitation par ultrasons, les chaînes du polymère sont intercalées dans les espaces interfoliaires du matériau lamellaire. Le PNC est obtenu après évaporation du solvant. Cette méthode est utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles tels que le Poly(oxyde d'éthylène), le Poly(vinyl d'ether), le poly(vinylpyrrolidone), et le poly(acide acrylique). Les solvants organiques sont également utilisés surtout dans le cas des polymères non polaires.

Cependant, ce procédé implique l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, généralement nuisibles à l'environnement et économiquement coûteux.

Cette méthode est limitée au niveau industriel à certains polymères tel que le PS soluble à l'ambiante dans différents solvants. Un exemple de préparation du DDS-ZnAl HDL/PS sous reflux dans le xylène a donné une suspension colloïdale contenant des HDL gonflées/partiellement exfoliées.

La teneur plus faible en HDL, un temps de reflux plus court et une précipitation rapide sont trois facteurs à considérer pour obtenir une exfoliation complète [Manzi-Neshuti et al. (2009)].

#### *ii- Mélange à l'état fondu*

Le facteur limitant de la méthode de mélange en solution est la solubilité des polymères dans le solvant. L'alternatif est le procédé à l'état fondu, utilisé généralement pour les polymères thermoplastiques tels que le poly(propylène), le poly(styrène), le poly(carbonate), le poly (éthylène-2,6-naphtalate), etc.

Le procédé par voie fondue consiste à introduire dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, brabender...) ou une extrudeuse (monovis, bavis...) des nanocharges soit au début de la transformation lorsque le polymère est à l'état solide, soit au milieu de la transformation lorsque la matrice et tous les additifs sont fondus. Les mélanges sont chauffés au-dessus de la température de transition vitreuse ou de la température de fusion du polymère. L'importance de ce procédé est la possibilité de traiter de grandes quantités de matière à la fois.

Cette technique est considérée aussi moins efficace que le procédé en solution car la viscosité élevée de polymères thermoplastiques constitue un obstacle à la réalisation de PNC à dispersion uniforme.

Bien que les méthodes physiques soient largement utilisées dans la préparation de PNC, les procédés à l'état fondu présentent plusieurs inconvénients:

- ✓ De faibles interactions entre le polymère et les nanoparticules.
- ✓ Très forte tendance à l'agrégation des nanoparticules en raison de leur forte énergie de surface.
- ✓ Pour certains polymères, ce procédé peut être limité en raison de l'accroissement rapide de la viscosité même avec quelques fractions en volume de nanoparticules.
- ✓ Décomposition thermique précoce des HDLO.

### **I-7- Les propriétés thermiques et d'ignifugation des nanocomposites HDL/polystyrène**

Certains nanocomposites HDL/polymère présentent des propriétés de matériaux applicables dans la nanotechnologie pharmaceutique et médicale [Xu et al. (2016)], des matériaux de stockage et sources d'énergie chimique appliqués dans les capteurs électrochimiques, les batteries, les supercondensateurs (condensateurs électrochimiques), les piles à combustible [Martin et al. (2016)] et en électrocatalyse (grâce à la surface spécifique, à la conductivité électrique, et à la dispersion nanométrique des HDL) [Wang et al (2015)].

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, des essais de migration ont également été effectués sur des PNC. Un mélange d'acide acétique à 3% et d'éthanol à 10% a été utilisé pour simuler des aliments à caractère acide et hydrophile dans des conditions non gonflantes, des aliments alcooliques et des produits laitiers dans des conditions plus gonflantes, respectivement. Les propriétés barrières à l'oxygène ont été évaluées. Tous les composites ont montré une sorption plus élevée par rapport au polymère pur, attribuée à la capacité de la HDL modifiée avec des molécules organiques actives contre les microbes et possédant un pouvoir d'absorption de l'oxygène (oxygen scavenger properties). Le coefficient de diffusion et en conséquence, la perméabilité des composites sont inférieurs à celui du polymère pur en raison de la présence de plaquettes HDL dispersées dans la matrice [Gorrasi et Bugatti (2016)].

Cependant, l'effet négatif des HDL sur les propriétés mécaniques entravent la diversification des applications des HDL/PNC. Comme les propriétés améliorées sont habituellement "saturées" en raison de l'agrégation de la charge, en particulier à un taux de charge élevé, il est évidemment difficile d'améliorer les propriétés mécaniques de PNC en n'utilisant la phase HDL seule. Pour améliorer les propriétés mécaniques, il est recommandé de préparer des nanocomposites de morphologie exfoliée mieux que intercalées surtout pour les matrices PS.

Des études très limitées ont été faites sur les aspects de résistance mécanique du HDL/NCP. Elles sont limitées principalement à l'étude des propriétés mécaniques en fonctions des taux de charge et des processus utilisés.

Habituellement, au-delà de certaines concentrations, l'addition de nanocharges rend les PNC fragiles et limite ainsi leurs applications. Il est donc utile d'étudier les effets des taux de charge sur leur résistance à la fracture.

Les HDL sont des additifs conventionnels des polyoléfines, en particulier le polyéthylène. Des PNC ont été préparés avec de faibles taux en HDL [He et Zhang (2007) ; Purohit et al. (2012)] car l'addition des taux à plus de 10%-20% en poids en HDL avait des conséquences négatives sur les propriétés mécaniques du PNC.

Dans les HDL/PE [Costa et al. (2007)] préparés par le procédé à l'état fondu, les charges HDL se sont révélées de très bons retardateurs de flamme en revanche, elles ne fonctionnent pas comme renfort pour la matrice PE. En dessous de 10% en poids de HDLO, le comportement mécanique des PNC est similaire à celui du PE vierge et chute au-delà de 10%.

Dans des polymères polaires (miscibles avec les HDL), il a été rapporté une augmentation de la résistance à la traction avec l'augmentation du taux de charges de 1, 2, 3 et 4% en poids

d'aminobenzoate-MgAl HDL/polyimides exfoliés [Hsueh et Chen (2003)] et dans le 10-undecenoate-MgAl/PMMA exfolié obtenu par polymérisation en masse [Wang et al (2006)]. Pour des taux de charges plus élevés que 5%, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont diminué de manière significative bien que restant supérieurs à ceux de leur polymère vierge correspondant, PMMA et PI.

Des charges MgAl HDL intercalées avec des alkyles carboxylates ont été utilisées dans la préparation des PNC/PS par polymérisation en masse. La résistance à la traction a été réduite de manière significative par l'addition de 10% en masse de MgAl HDL organophile, tandis que l'allongement à la rupture est resté inchangé. Cela peut être dû à certains agrégats MgAl HDL qui agissent comme des défauts de concentration des contraintes dans les composites PS.

Aucune différence significative dans la diminution de la résistance à la traction et à l'allongement maximal n'a été observée lors de la comparaison entre les différents anions carboxylate d'alkyle dans le MgAl HDL.

Les mauvaises propriétés mécaniques ont été justifiées par le faible facteur de forme des particules dû à leur mauvaise exfoliation. Il est bien connu que la présence de nanofeuillets individuels de MMT dispersés dans la matrice d'un polymère améliore automatiquement les propriétés mécaniques même à forte concentration en MMT.

L'ajout de seulement 1% en poids de CoAl-LDH organo-modifiées dans le PA6, bien que sa propriété mécanique soit sensiblement améliorée, mais le module de traction semble difficile à être améliorée avec l'augmentation de la teneur en CoAl LDH [Peng et al. (2009)].

Une approche synergique des nanocharges améliore les propriétés mécaniques de la matrice PA6 en utilisant simultanément à la fois les CNT et les CoAl-LDH [Liu et al. (2014)].

Le potentiel d'utilisation des HDL est bien documenté. Il existe un large éventail d'applications pour ces matériaux, bien que l'application majeure soit dans la stabilité thermique et la retardation de flamme des PNC.

### **I-7-1- Stabilité thermique des nanocomposites HDL/PS**

Il y a eu de nombreux rapports affirmant que l'amélioration de la stabilité thermique est une caractéristique commune des PNC préparés avec divers HDL et matrices polymériques. L'effet de barrière observé dans le polymère/silicate lamellaire est généralement utilisé pour expliquer cette amélioration. Cependant, dans une expérience comparative, il a été observé que les HDL/PNC présentent une température de dégradation plus élevée que celle des MMT/PNC lorsqu'ils contiennent la même teneur en charge.

Les mécanismes de stabilité thermique lors de la dégradation thermooxidative du polymère pur et de son nanocomposite sont différents:

- La MMT catalyse la deshydrogénation du polymère produisant des couches carbonisées protectrices (charred layers) qui assure la stabilité thermique.
- Dans le cas des PNC/HDL, la phase HDL non seulement protège la chaîne principale C-C du polymère de la dégradation thermique mais elle entrave et freine également la



déshydrogénation des molécules du polymère par l'effet barrière des feuillets HDL avec une énergie d'activation élevée. Ceci empêche la diffusion de l'oxygène de la phase gazeuse vers l'intérieur du PNC [Qiu et al. (2011)].

Les HDL non modifiés par des surfactants organiques présentent la meilleure performance de stabilité thermique même si la morphologie du composite est seulement intercalée (polymère inséré uniquement dans les espaces interfoliaires). Des PNC/PS obtenus par polymérisation in-situ en émulsion sans l'aide de surfactant et caractérisés par une distribution uniforme de la charge, présentent une amélioration des propriétés thermiques et surtout une augmentation de la température de début de décomposition (onset pris à 3% de perte de masse sur la courbe ATG) de +53.3 °C par rapport au PS vierge [Qui et al. (2006)].

Les exemples suivants illustrent l'effet des modifiants organiques sur la performance et la stabilité thermique des HDLO :

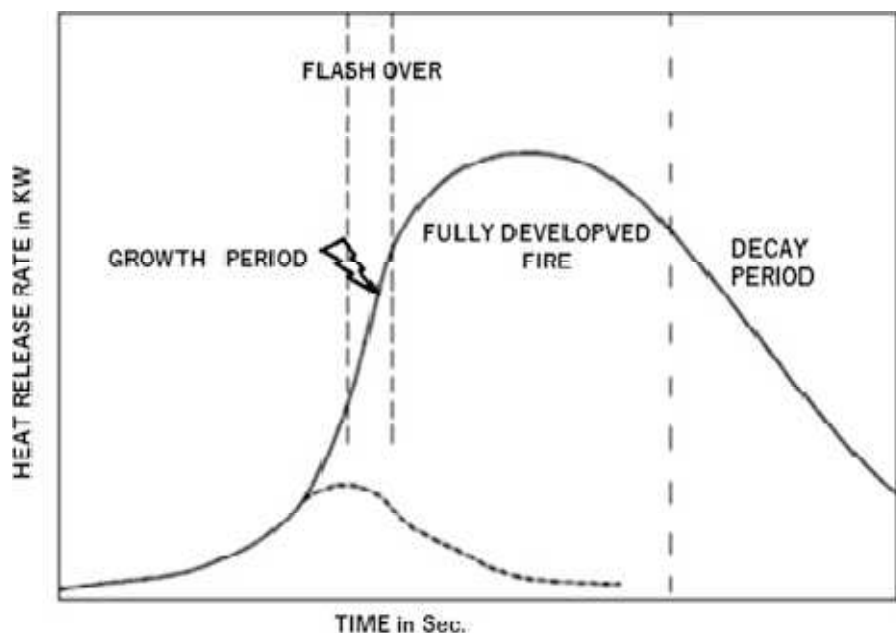
- Des échantillons DDS-ZnAl HDL/PS préparés par intercalation directe du PS en présence de solvant organique comparés au PS sans charge, présentent une amélioration significative de la stabilité thermique et des températures de décomposition [Manzi-Nshuti et al. (2009)].
- Des PNC préparés avec ZnAl/PS modifiée avec un composé réactif (3-sulfopropyl méthacrylate) par polymérisation en masse donnant des PNC/PS de morphologie intercalée/exfoliée. La présence de la charge HDLO a fait diminuer La température transition vitreuse, n'a eu aucun effet sur les propriétés thermiques (ATG) et sur le mécanisme de décomposition du PS lors de la photo-oxydation [Leroux et al. (2005)].
- Dans une autre recherche, un nanocomposite HDL/PS a également été préparé par polymérisation radicalaire en présence des HDL contenant un initiateur, ACPA [azobis (4-cyanopentanoate)]. Il s'agit du ZnAl-ACPA [azobis (4-cyanopentanoate)] et du MgAl-ACPA [Manzi-Nshuti et al. (2009)]. Des analyses morphologiques ont confirmé la structure intercalée-exfoliée pour les composites de ZnAl-ACPA au moment où le MgAl-ACPA conduit à un microcomposite. Une diminution de la température de décomposition thermique initiale de HDL/PS par rapport au PS pur a été observée, probablement provoquée par la décomposition précoce de la phase HDL.
- En revanche, des PNC de structure exfoliée avec quelques agrégats intercalés, préparés par polymérisation en émulsion avec des ZnAl/PS modifiés avec des surfactants N-lauroyl-glutamate ( $C_{17}H_{30}NNaO_5$ ) possédant une longue-chaine n-hexadecane, présentent un accroissement de température de décomposition  $T_{0.5}$  (ATG) de + 28 °C pour un taux de charge égal 5% [Ding et al. (2005)].

## **I-7-2- Les HDL comme retardateurs de flamme des polymères**

### **I-7-2-1-Principes de base de la combustion des polymères**

Les polymères sont des matériaux inflammables. La Figure I-22 représentant le flux de chaleur dégagé par le matériau en fonction du temps de combustion, montre les trois étapes du développement d'un feu lors d'un incendie :

- Le déclenchement du feu (l'ignition) a lieu en général en raison d'une cause externe (une flamme, une étincelle) ou bien par impulsion lorsque la température adéquate à l'auto ignition est atteinte. Cette période de déclenchement de feu concerne une petite zone d'un objet (quelques centimètres). La température au moment de l'ignition est de l'ordre de 350-450°C.
- La deuxième étape correspond à la propagation du feu sur 1 m. La température atteint de l'ordre de 450-650°C.
- Le stade 3 de l'incendie correspond à l'embrasement généralisé (flashover). Le feu est complètement développé, la zone de propagation est de plusieurs mètres. Le flux externe de chaleur dépasse les 50 kW/m<sup>2</sup>. Les températures atteintes sont au-delà de 650°C.



**Figure I-22** : Les trois étapes de développement d'un feu [Khandual (2016)].

La Figure I-23 indique les éléments mis en jeu dans le processus de combustion et la maintenance du feu.

Le polymère, chauffé par une source de chaleur externe, subit une pyrolyse avec la génération de combustible. Seulement une partie de ce carburant est combustible dans la flamme en se combinant avec l'oxygène atmosphérique. L'autre partie reste et peut être brûlée par des moyens drastiques, par exemple, en présence d'un catalyseur et par un excès d'oxygène. Une partie du carburant combustible dans la flamme est réinjectée dans le substrat et provoque sa pyrolyse continue, perpétuant ainsi le cycle de combustion.

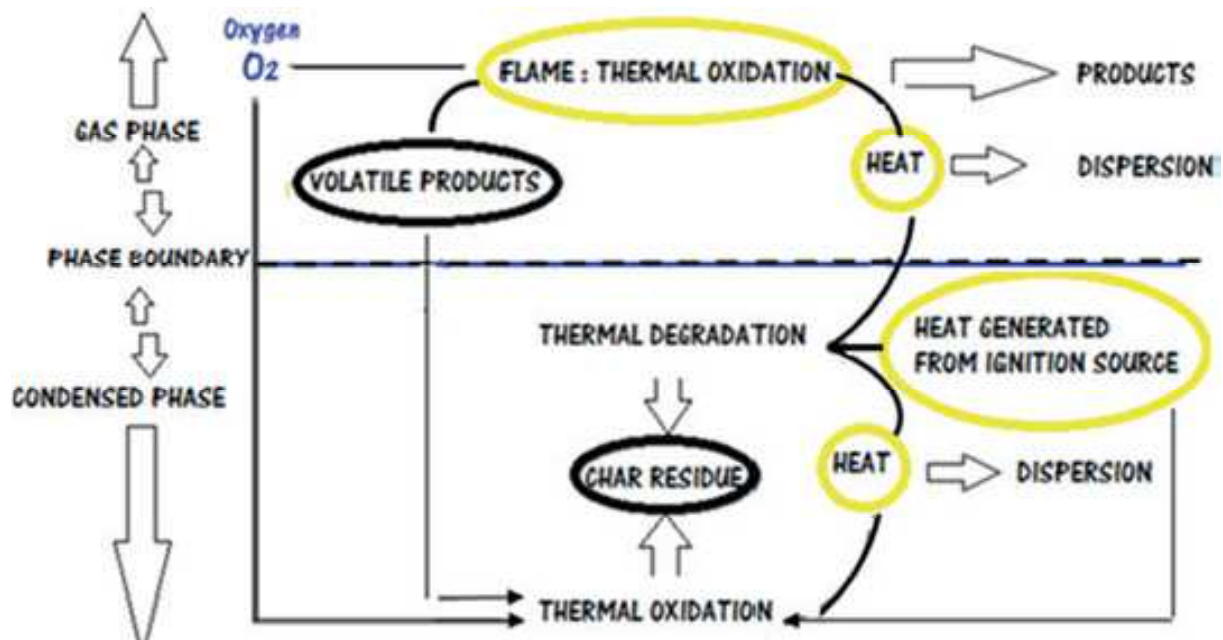
Les polymères thermoplastiques ont tendance à couler et à goutter entraînant la propagation de flamme alors que les polymères thermodurcissables ne coulent pas et

n'égouttent pas mais produisent des gaz de pyrolyse à partir de la surface de l'échantillon directement dans la phase condensée.

Le feu est un processus chimique d'oxydation: l'oxygène se combine avec l'hydrogène et le carbone pour former l'eau et le dioxyde de carbone. Cette énergie provoque la génération de chaleur, c'est-à-dire une réaction exothermique dans laquelle le carbone brûle en  $\text{CO}_2$ . Cependant, si cette réaction est partiellement complète et se ramène à  $\text{CO}$ , la réaction est endothermique. La combustion d'un matériau donne deux phases :

Une phase gazeuse : contenant des produits oxydés (des oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, des suies, des gouttelettes de produits organiques.

Une phase condensée : le substrat subissant la dégradation thermique, fusion, réticulation, carbonisation, encapsulation de gaz, hydrolyse, diffusion d'oxygène, etc.



**Figure I-23:** Processus de Thermo dégradation d'un polymère [Khandual (2016)].

Pour prévenir ou contrôler cette inflammabilité, Il existe différentes manières de protéger les polymères des incendies:

- Utilisation des polymères possédant des propriétés intrinsèques de résistance thermique. C'est le cas de certaines résines thermodurcissables (résines phénol/formaldéhyde) et de certains thermoplastiques (poly(phénylènes), poly(amides), poly(bis-maléimides), poly(oxazoles)). Malheureusement, ces polymères sont très coûteux.
- Greffage de groupements retardateurs de flamme sur les chaînes polymériques, la copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés ou des monomères intrinsèquement ignifugeants. C'est l'exemple de copolymérisation de polymères styréniques avec des monomères acrylates renfermant du silicium, des monomères contenant du bore additionnés à

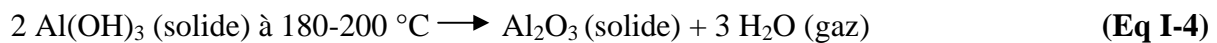
des polymères styréniques. La copolymérisation de monomères phosphatés avec des résines époxy. Le phosphore aide à la formation d'une croûte carbonnée expansée (char).

- Traitement de surface comme l'application d'un revêtement telle qu'une peinture intumescence qui gonfle sous l'effet de chaleur formant une croûte carbonnée protectrice.

- Incorporation d'additifs ignifugeants pendant la mise en œuvre du polymère à l'état fondu.

Parmi les additifs retardateurs de flamme conventionnels :

- Les additifs (fluorés, iodés et chlorés bromés sont les plus utilisés et qui ne sont efficaces que si leur concentration doit être au minimum de 20 % à 40 % en poids). Leur action se situe au niveau de la phase gazeuse. Ils permettent de piéger les radicaux énergétiques  $H\cdot$  et  $OH\cdot$  et réduisant ainsi l'avancement de la combustion.
- Les hydroxydes métalliques sont des composés non-halogénés. Leur dégradation thermique est accompagnée d'une déshydratation endothermique selon le schéma suivant pour le trihydroxide d'aluminium :



Ils agissent comme des puits de chaleur (dégradation endothermique) et de plus ils développent une couche protectrice (barrière thermique) sur la surface du matériau.

Pour les polymères dont la mise en œuvre entre 200-300 °C, le dihydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ), plus stable thermiquement, est utilisé.

- La mélanie et ses dérivés.

L'action ignifugeante de tous ces additifs cités est physique et/ou chimique :

*i- L'activité physique consiste à:*

- (a) faire diluer le polymère dans la phase condensée;
- (b) faire diminuer de la quantité de carburant disponible;
- (c) faire augmenter la quantité d'énergiethermique nécessaire pour élever la température de la composition au niveau de pyrolyse(en raison de la capacité calorifique élevée des charges);
- d) fournir l'enthalpie de décomposition d'émission de vapeur d'eau;
- e)faire diluer la phase gazeuse par la vapeur d'eau (diminution de la quantité de combustible et de l'oxygène dans la flamme);
- f) favoriser les interactions endothermiques possibles entre l'eau et les produits de décomposition dans la flamme;
- g) faire diminuer la rétroaction (feedback) d'énergie à la pyrolyse;
- h) avoir un effet isolant des oxydes restant dans le charbon.

*ii- L'activité chimique*

En général, la combustion d'un polymère se fait par voie radicalaire (R = polymère) :





La réaction exothermique principale qui fournit la majeure partie de l'énergie en maintenant la flamme a pour équation :



Pour ralentir ou arrêter la combustion, il est impératif d'empêcher les réactions de ramification de chaîne (Eq I-7) [Xu et al. (2015); SalmeiaK.et al. (2015)].

L'effet inhibiteur des dérivés d'halogène, habituellement le chlore et le brome, agissant par un mécanisme en phase gazeuse, se produit en libérant d'abord soit un atome d'halogène, dans le cas où la molécule ignifuge ne contient pas un atome d'hydrogène ou en libérant un halogénure d'hydrogène considéré comme l'inhibiteur de flamme en agissant sur la ramification à chaîne longue.



### I-7-2-2- Les tests au feu

#### *i- L'indice limite d'oxygène*

La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) est un essai normalisé qui permet de déterminer la teneur minimale d'oxygène dans un mélange oxygène/azote qui assure la combustion d'une éprouvette de taille normalisée placée en position vertical.

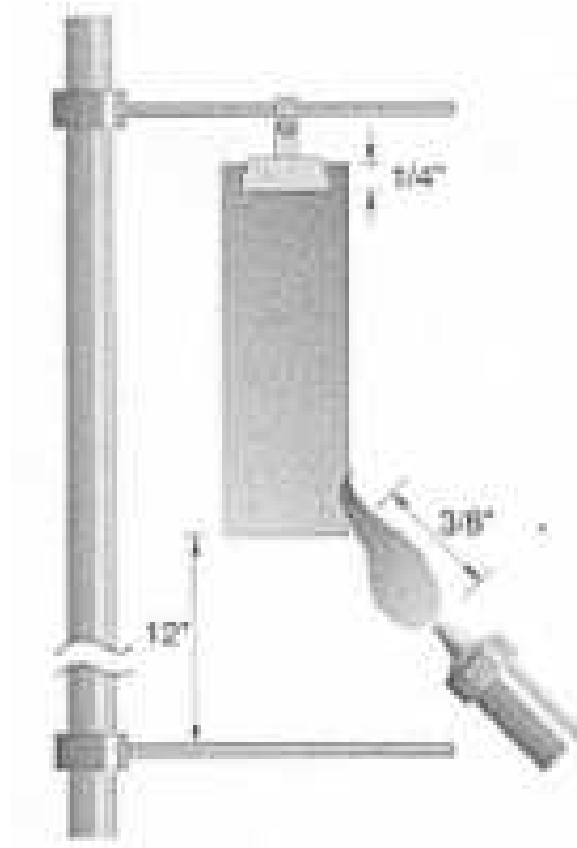
Pour un taux d'oxygène fixé, les paramètres mesurés sur des éprouvettes de 100mm x10 mm x 3mm sont le temps de combustion et la distance parcourue par la flamme.

#### *ii- UL94*

Contrairement au test LOI, ce test n'est pas quantitatif mais permet d'établir un classement des matériaux.

La longueur de l'échantillon est de 127 mm et sa largeur de 12.7 mm. Son épaisseur ne doit pas excéder 12.7mm. Il est fixé à 1/4 de son extrémité supérieure en position verticale par exemple (Figure I-24). Un filet métallique recouvert de coton chirurgical est placé à 305 mm sous l'échantillon. Le brûleur est réglé pour former une flamme bleue. Cette flamme est dirigée de dessous sur le bord inférieur de l'échantillon plastique à une distance de 9.5 mm. Elle est appliquée pendant 10 secondes, puis retirée. Le temps de combustion de l'échantillon est mesuré. Dès que la combustion s'arrête, on réapplique la flamme pendant 10 secondes. Aussitôt retirée, on mesure de nouveau le temps de combustion et d'incandescence. Le test complet est pratiqué sur cinq échantillons.

Les matériaux reçoivent des rangs allant de V0 pour un matériau possédant de bonnes propriétés feu à non-classé (NC) pour les matériaux n'ayant aucune tenue.



**Figure I-24 :** Test de combustion verticale UL94 [<http://www.fibox.fr/>].

### *iii- Cône calorimètre*

C'est un test au feu à une échelle intermédiaire (masse de l'échantillon de quelques grammes environ 21 g). La mesure du flux de chaleur dégagée (débit calorifique) est primordiale dans la classification des matériaux et les risques associés de propagation d'incendie.

Le cône calorimètre a été construit en se basant sur le fait que l'énergie dégagée par des produits en combustion est directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée pendant la combustion ( $13.1 \cdot 10^3$  kJ chaleur sont libérés en moyenne/kg d'oxygène consommé). Le banc d'essai est normalisé selon la norme ISO 5660-1 et ASTM1354 (Figure : I-25).

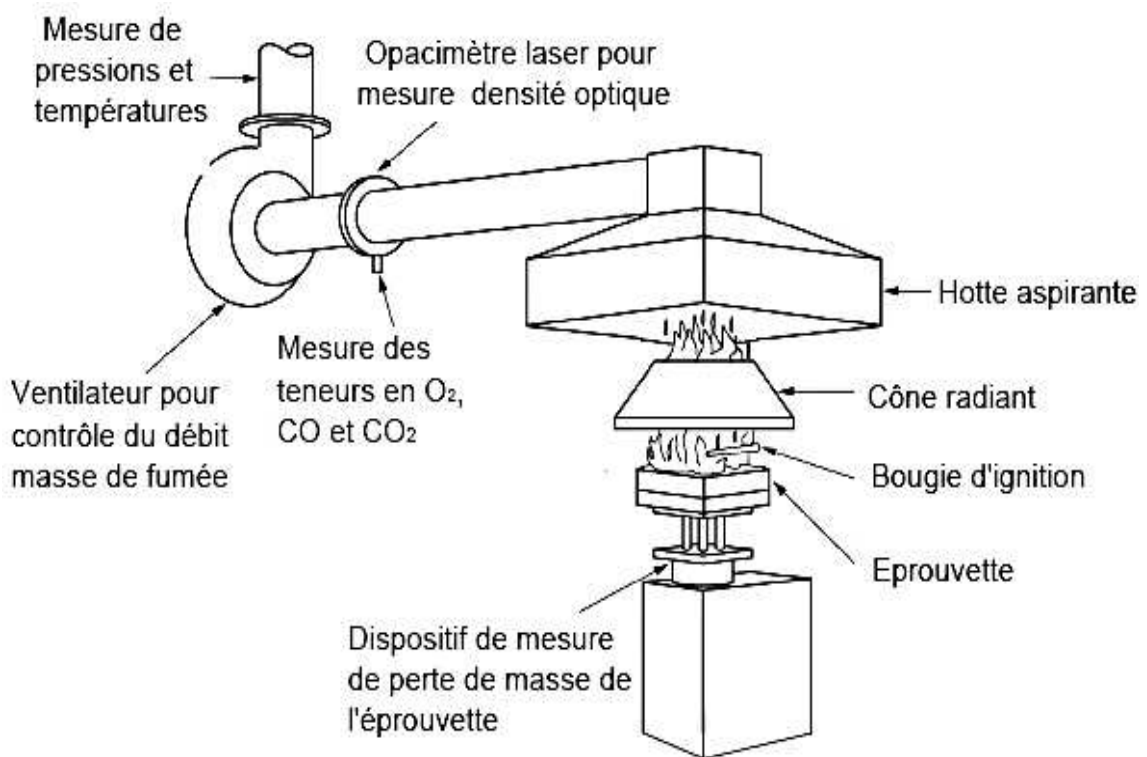
Le cône calorimètre est de fait l'instrument le plus complet dans le domaine des tests au feu.

Dans la norme ISO 5660-1, des échantillons de surface  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  et une épaisseur maximale de  $50 \text{ mm}$ , sont placés sous un four de forme conique rayonnant un flux incident prédéterminé.

Le flux de chaleur externe est réglé pour simuler différents scénarios de feu :  $35 \text{ kW/m}^2$  pour un incendie déclaré ou sous un flux de  $50 \text{ kW/m}^2$  pour un incendie largement développé et conditions de pré-flashover.

La distance entre l'échantillon et le bas de la source radiante est de  $2.5 \text{ cm}$ . Le dispositif est placé à l'horizontale (mais le cas échéant, il peut être à la verticale).

Entre la source radiante et l'échantillon, est placée une bougie d'allumage qui veille à l'inflammation des gaz combustibles qui seraient libérés.



**Figure : I-25** : Schéma d'un banc de test au cône calorimètre [Guillaume et al. (2012)].

Les paramètres mesurés lors d'un test au Cône calorimètre :

- Le flux instantané de chaleur dégagée par l'échantillon dans les conditions de test (le débit calorifique),  $\text{HRR} = f(\text{temps})$  et le flux maximal de dégagement de chaleur, le pic du HRR, PHRR.
- La quantité totale de chaleur dégagée par l'échantillon sur la durée du test, (l'intégrale de la courbe  $\text{HRR} = f(\text{temps})$ ), THR;
- La perte de masse pendant le test, ML et la vitesse de perte de masse, MLR;
- Le temps d'ignition (déclenchement du feu) TTI;

- La quantité de fumées dégagées;
- La production des gaz monoxyde et dioxyde de carbone.

### **I-7-2-3- Propriétés de retardation de flamme au cône calorimètre des nanocomposites HDL/PS**

En général, les HDL ont un double mode d'action pour inhiber la propagation des flammes dans les polymères :

- La libération endothermique de l'eau et du CO<sub>2</sub> permettant le refroidissement et la dilution des gaz combustibles,
- La formation de résidus d'oxyde de métaux qui font obstacle au transport d'oxygène au sein de la masse de polymère, par effet barrière, et stopper la propagation de la flamme [Chen et al. (2010)].

Le mécanisme retardateur de flamme de HDL est similaire à celui de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)<sub>2</sub> et de celui de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>. Cependant, l'action des hydroxydes de métaux n'est effective que s'ils sont utilisés à plus de 60 % en masse ce qui est difficile à faire disperser dans les matrices polymères, causant de forte dégradation des propriétés mécaniques et de plus, leur mode d'action principal d'ignifugation est principalement en phase gazeuse. La dispersion des charges lamellaires dans les matrices polymériques est essentielle dans l'amélioration simultanée des propriétés des nanocomposites et notamment mécaniques en même temps que la retardation de flamme.

Les HDL doivent être traités avec des surfactants anioniques comme les carboxylates de sodium, le dodecyl sulfate sodium, le dodecylbenzène sulfonate de sodium, le stéarate de sodium, l'oléate de sodium, les alkylphosphonates, etc.

Malgré la transformation des surfaces HDL hydrophiles en surfaces hydrophobes, les feuillets conservent leur nature polaire [Xu (2003)]. En conséquence, leur activité en tant que retardateurs de flamme est différente selon la polarité des polymères [Nyambo et al (2009)].

Plusieurs facteurs affectent l'ignifugation des nanocomposites HDL/polymères tels que la nature des cations métalliques intrafeuillets, (divalents et trivalents), la nature et la taille des groupes fonctionnels des anions interfoliaires, la taille des cristallites et la concentration de la charge. La Figure I-26 montre l'effet de la nature du polymère, de l'ion interfoliaire, et de la concentration en nanocharge sur la chaleur dégagée au cône calorimètre par un PNC.

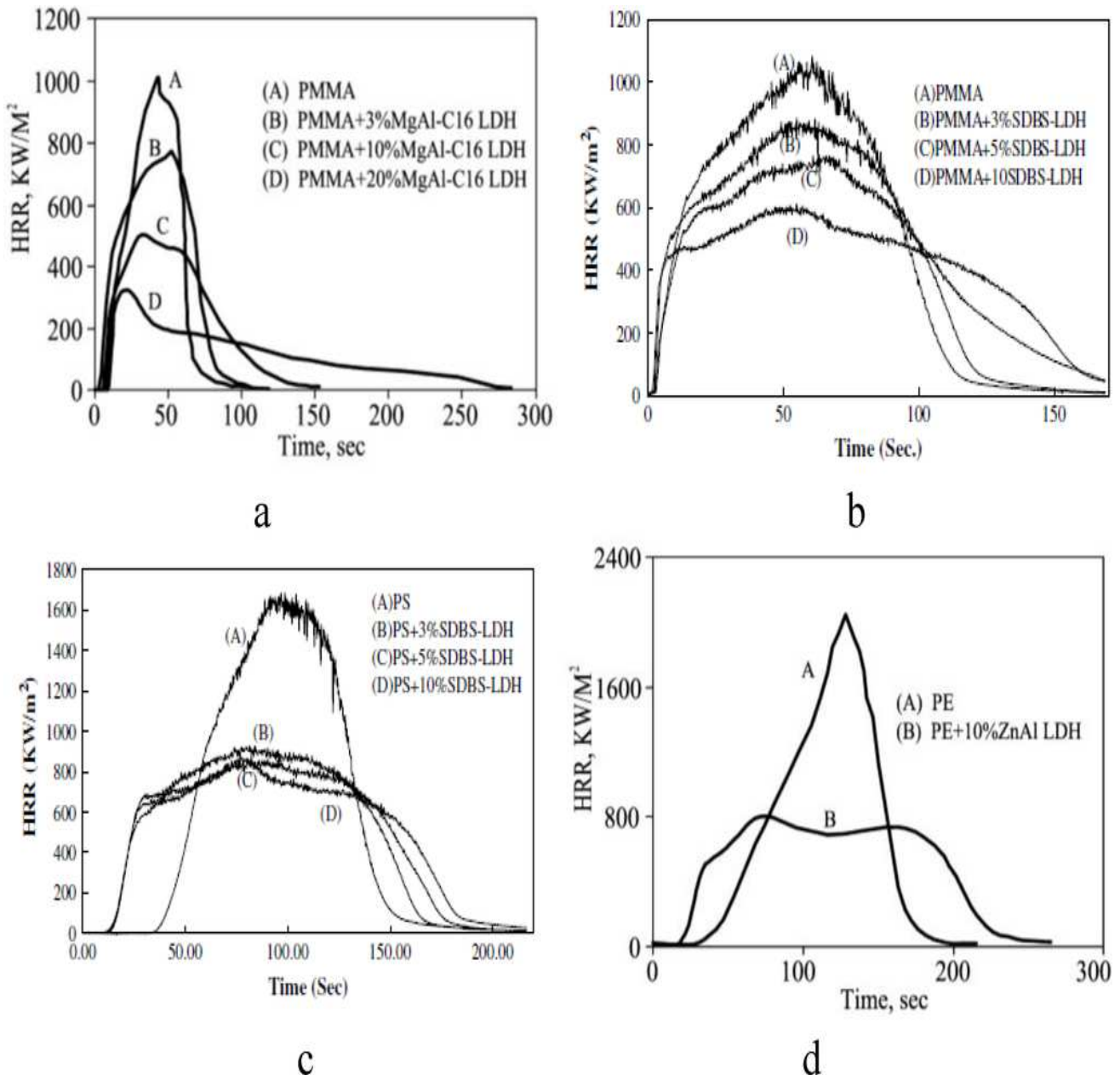
Une variété de PNC à base de MMT et HDL ont été évaluée au cône calorimètre. La réduction du PHRR dépend du polymère, il existe des similitudes entre les PNC/HDL et les PNC/MMT mais aussi des différences.

Dans tous les cas avec les HDL, le taux de charge nécessaire est beaucoup plus important qu'avec la MMT. Une charge d'environ 10% d'une HDL est nécessaire pour obtenir une réduction du PHRR qui est comparable à celle obtenue lorsqu'on utilise 3% de MMT [Wang et al. (2010)].



Dans certains cas, (Figure I-26 (a)), il existe une dépendance importante entre le PHRR et le taux de HDL, alors que dans d'autres, (Figure I-26 (c)), la variation de la concentration n'a pratiquement aucun effet sur la réduction du PHRR.

La dispersion uniforme des particules et l'exfoliation des feuillets des argiles dans une matrice polymère est un facteur essentiel dans l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites correspondants en revanche, elle n'est pas une condition utile et nécessaire dans la performance en retardation de flamme, notamment la réduction de la vitesse de masse et le PHRR mesurés au cône calorimètre.



**Figure I-26:** Courbes HRR des nanocomposites (a, b) HDL/PMMA, (c) HDL/PS, et (d) HDL/PE [Wang et al.(2010)].

Pour examiner les effets de ces facteurs, quelques exemples sont donnés en considérant séparément les polymères polaires et non polaires:

#### *i- Polymères polaires*

Des PNC ont été préparés via le procédé à l'état fondu avec des HDL organiquement modifiées et différents polymères, tels que le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP), le poly(styrène) (PS), et le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [Nyambo et al (2009)]. Seul le système PMMA donnait des nanocomposites avec une bonne dispersion des HDL. La dispersion des HDL même organiquement modifiés dans les polymères polaires est meilleure que celle dans les polaires non polaires.

Dans une étude comparative de la stabilité thermique et les propriétés de tenu au feu de MgAl-HDL/PMMA, MMT/PMMA et kaolinite/PMMA. Il a été constaté que la MMT et les HDL organo-modifiés pouvaient former une morphologie exfoliée/intercalée dans le PMMA [Wang (2010)]. Lorsque le taux de charge a été fixé à 10%, la réduction du HRR est de 55% pour le système MMT/PMMA, de 45% pour la HDL/PMMA et de 23% pour la kaolinite/PMMA. La MMT donne de meilleurs résultats ignifugations que les HDL. En parallèle, des expériences de calorimétrie de cône révèlent que le PHRR de composites avec 10% en poids de charge a diminué de 51% pour le MgAl HDL/PMMA. En d'autres termes, l'influence de plusieurs facteurs, entre autres celle des cations divalents, trivalents et des anions intercalaires des HDL sur l'ignifugation du PMMA est évidente.

#### *i-1- Effet du cation divalent*

Les HDL ZnAl et MgAl sont couramment utilisés pour préparer des PNC. D'autres cations divalents sont utilisés dans les HDL retardateurs de flamme. Quelques exemples montrant l'effet de ces cations  $M^{2+}$  sur les propriétés au cône calorimètre :

- Des HDL 3% Oléate-MgAl se dispersent mieux dans le PMMA que les nanocomposites 3% Oléate-ZnAl (les nanocomposites ont été préparés dans un Plasticorder Brabender à grande vitesse). Les oléate-MgAl améliorent les propriétés de résistance au feu du PMMA sans aucune variation des propriétés mécaniques alors que lorsque des hydroxydes de métaux sont mélangés avec le même polymère à l'état fondu, des propriétés mécaniques sont détériorées. Il a été conclu que les HDL oléate-MgAl constituent des additifs de meilleur choix pour les nanocomposites de PMMA [Manzi-Nshuti et al. (2009)].

- Parmi les nanocomposites de PMMA préparés en présence de HDL avec  $M^{3+} = Al^{3+}$  et différents cations divalents  $M^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ) intercalés avec des surfactants non saturés, tels que les anions undécanoates  $CH_2=CH(CH_2)_8COO^-$  considérés comme volumineux et contiennent un groupe polymérisable qui permet l'exfoliation comme c'était dans le cas de la MMT [Su et al. (2003); Zhang et al. (2006)].

Seul le nanocomposite 10% CoAl<sub>2</sub>/PMMA présente une morphologie intercalée, alors que les autres systèmes sont des composites immiscibles. Sa contribution à la réduction du PHRR est supérieure à celle du 10% ZnAl<sub>2</sub>/PMMA, et du 10% NiAl<sub>2</sub>/PMMA ( $\Delta PHRR = 41\%$ ,  $26\%$  et  $16\%$  respectivement), et même nettement plus élevée que celle du système de MMT/PMMA de morphologie exfoliée présentant  $\Delta PHRR = 30\%$  [Jash et al. (2005)].

L'analyse du char a montré la formation d'un mélange de spinel et des oxydes de  $M^{2+}$  pour les systèmes  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et uniquement le spinel a été identifié dans le cas de  $CoAl_2$ /PMMA. Les propriétés mécaniques ne sont pas significativement affectées par la formation de ces nanocomposites [Manzi-Nshuti et al. (2008)].

- En utilisant des HDL intercalés avec le benzoate de sodium, l'influence de trois métaux divalents différents  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  sur les propriétés de dispersion et l'ignifugation du PMMA a été étudiée en préparant les nanocomposites par polymérisation en masse in-situ.

Le benzoate- $CaAl$  a présenté une excellente dispersion des plaquettes exfoliées tandis que le benzoate- $ZnAl$  et le benzoate- $MgAl$  a montré la présence de tactoïdes dans les matrices polymères.

Tous les nanocomposites de benzoate-HDL/PMMA présentaient une grande stabilité thermique par rapport au PMMA pur en revanche, la plus forte réduction en PHRR (52%) a été observée pour le nanocomposite benzoate- $MgAl$ /PMMA [Matusinovic et al. (2013)].

#### *i-2- Effet du cation trivalent*

Le cation trivalent intrafeuillelet joue un rôle important dans les interactions feuillets-anions interfoliaires et, par conséquent sur la séparation des feuillets. Le cation trivalent dans l'hydrotalcite est le cation  $Al^{3+}$  et dans les HDL synthétiques, d'autres cations ont été introduits. Des exemples de HDL avec d'autres cations  $M^{3+}$  testés dans les propriétés des PNC/HDL.

- Un nanocomposite exfolié a été préparé par polymérisation in-situ en présence de  $MgFe$ -HDL intercalé avec du DDS par comparaison aux systèmes à base de MMT contenant du fer dans la composition chimique des feuillets silicates, contribuant à une importante réduction du PHRR. L'analyse thermique du nanocomposite DDS- $MgFe$  HDL/PMMA a montré que les cations trivalents  $Fe^{3+}$  intrafeuillelet participe dans le piégeage des radicaux libérés au cours du début de décomposition du PMMA, entraînant un décalage significatif de la température à 10% de la de perte de poids sur l'ATG de +40 °C [Ding et al. (2008)]. Cependant, dans un autre travail, la charge  $MgFe$ -HDL est mal dispersée dans la matrice PMMA et la réduction du PHRR n'a pas été aussi importante comparée aux composites  $MgAl$ -HDL [Tianxi et al. (2014)].

- Deux HDL ( $Ca_3Al$ ) et ( $Ca_3Fe$ ) constitués de  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$  comme cation divalent et trivalents respectivement, intercalés avec des anions undécanoates, sont utilisés dans la préparation par polymérisation en masse de nanocomposites undécanoate-HDL/PMMA. Le 5% undécanoate- $Ca_3Fe$ /PMMA présente une mauvaise dispersion de HDL dans la matrice PMMA alors que le 5% undécanoate- $Ca_3Al$ /PMMA a une morphologie mixte intercalée-exfoliée. Le cation trivalent change la morphologie des HDL/PNC.

Les deux additifs améliorent sensiblement la stabilité thermique du PMMA, en revanche, la réduction du PHRR mesurées au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup> obtenue pour 5 % undécanoate- $Ca_3Al$ /PMMA est de 36% alors que celle du 5 % undécanoate- $Ca_3Fe$ /PMMA est de 27%. La réduction du PHRR augmente avec l'augmentation de la concentration, le 10 % undécanoate- $Ca_3Al$ /PMMA est de 54% alors que celle du undécanoate- $Ca_3Fe$ /PMMA est de 34%. [Manzi-Nshuti et al. (2009)].

Le facteur dispersion semble être le paramètre positif dans l'amélioration des propriétés au feu et la présence des cations  $\text{Fe}^{3+}$  entrave la dispersion. La valeur 54 % de réduction du PHRR du 10 % undécanoate-Ca3Al/PMMA est meilleure que celle généralement obtenue avec la MMT qui est de l'ordre de 30% pour le MMT/PMMA.

### *i-3- L'effet des anions interfoliaires*

Les attractions feuillets-anions interfoliaires, la stabilité thermique de leurs parties organiques, leurs produits de décomposition et leur rôle de catalyseurs au cours de la combustion font des anions interfoliaires organiques un facteur important dans la retardation de flamme des HDLO. Les exemples suivants montrent l'effet des anions interfoliaires:

- Dans une étude comparative des PNC de PMMA, la formation de vrais nanocomposites a été obtenue avec les MgAl HDL organiquement modifiées (avec acide exadécénoïque), alors que les HDL non traitées ne donnaient que des microcomposites. Le PHRR du PNC contenant 10% MgAl HDL organophile a diminué de 51% et celui contenant la MgAl HDL sans modifiant organique est de 30%. Dans ce cas, le facteur nanodispersion de la charge organophile constitue le facteur essentiel de l'amélioration des propriétés au feu du PMMA, la formation de vrai nanocomposite est indispensable [Nyambo et al. (2009)].
- Lorsque 10 % en poids de HDLO intercalées avec des ions alkyle carboxylates linéaires  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-)$  avec le nombre de carbone  $n = 8, 10, 12, 14, 16, 20$  ont été incorporés dans le PMMA par melt blending, tous les HDLO ont été bien dispersés dans la matrice PMMA avec formation de nanocomposites exfoliés (C10), mixtes intercalés-exfoliés (C12, C14, C16) et intercalés (C18, C22).

L'amélioration de la stabilité thermique est presque similaire pour tous les échantillons. Les températures de décomposition  $T_{0.1}$  et  $T_{0.5}$  varient entre 13-17°C et 33-36 °C respectivement. De même, tous les nanocomposites ont présenté des PHRR identiques avec une légère différence entre la réduction de 58% pour le PNC exfolié (10% C10-MgAl HDL) et 49% pour le PNC intercalé (10% C22-MgAl HDL). Une morphologie intercalée du PNC/PMMA est suffisante pour obtenir une meilleure performance de retardation de flamme des carboxylates d'alkyles-MgAl HDL.

Il a été également constaté que pour un taux de charge supérieur à 10% en poids, la performance n'était pas plus efficace que celle des mélanges de dihydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) et du trihydrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Les propriétés mécaniques ont été significativement réduites par comparaison avec des mélanges MMT/PMMA.

La préparation des organo HDL par méthode calcination-réhydratation ou par échange d'anion n'a pas de différence significative sur les propriétés au feu des PNC/PMMA.

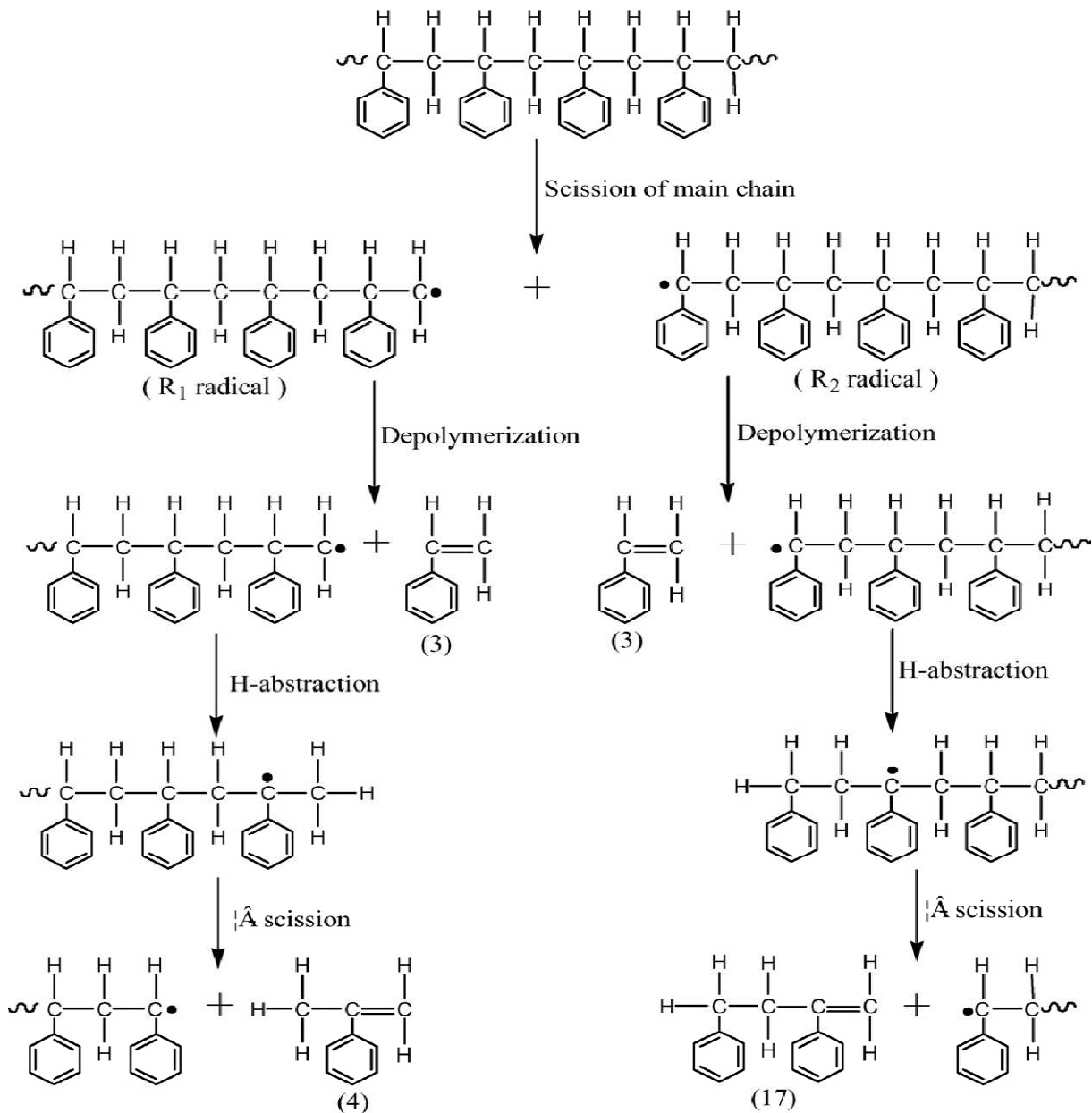
- Des anions de sulfate de 2-ethylhexyl (Sehs), le bis (2-ethylhexyl) phosphate (HDEHP) et dodécylbenzènesulfonate (DBS) ont été utilisés comme anions pour synthétiser organo-HDL. Les nanocomposites de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) préparés par polymérisation en masse et par le procédé de mélange à l'état fondu.

En général, il est plus facile de disperser ces organo-HDL dans le PMMA mais le de 2-ethylhexyl/HDL n'a pas été dispersé à un niveau nanométrique. La réduction du PHRR pour

les nanocomposites contenant du (Sehs)-HDL, du (HDEHP)-HDL et du DBS-HDL est de 27, 37 et 45% dans le PMMA. L'ajout de ces organo-HDL n'affecte pas les propriétés mécaniques. Les meilleures propriétés de tenu au feu sont obtenues avec le DBS-HDL [Wang et al. (2009)].

ii- *Polymères non polaires: les HDL comme retardateurs de flamme dans le PS.*

La dégradation du PS pur se fait par scission aléatoire suivie d'une scission  $\beta$ , conduisant à la formation de monomère, de dimère et de trimère principalement par réaction intrachaine (Figure I-27).



**Figure I-27 :** Les radicaux de dégradation thermique du poly(styrène) à 700°C [Hu et al. (2007)]

Les PNC MMT/PS présentent une forte réduction du PHRR. Cette performance est accompagnée d'une modification des quantités et/ou de la nature des produits de dégradation thermique par rapport au PS sans charge. Ce changement a été attribué à des réactions secondaires (extraction d'hydrogène, réaction de recombinaison radicalaire, scission aléatoire extensive, diverses réactions intermoléculaires, etc.) qui peuvent conduire à de nouveaux produits polymères qui doivent à nouveau subir une dégradation thermique. Les radicaux qui ont une énergie de stabilisation substantielle, par exemple le radical styryle à partir du polystyrène, existeront et seront retenus dans le nanocomposite assez longtemps pour participer à des réactions supplémentaires, tandis que les radicaux qui n'ont pas cette énergie de stabilisation, par exemple un radical méthacrylate à partir de poly Méthacrylate, ne durent pas longtemps et ne se recombinaient pas.

Sur la base des observations faites sur les systèmes de MMT polymères, la première hypothèse consiste à dire que la présence de la charge agissant comme barrière conduit à une plus longue durée de vie des radicaux de dégradation (le nano-confinement), qui peut à son tour conduire à des produits de recombinaison, à condition que les radicaux aient une énergie de stabilisation suffisamment élevée. L'identité chimique de la barrière était considérée peu importante, pourvu qu'elle ait fourni suffisamment de temps pour que les réactions de recombinaison se produisent.

Afin d'expliquer comment la MMT interagit avec les radicaux de dégradation, deux théories ont été formulées. Tout d'abord, le fer paramagnétique présent dans le MMT, soit comme impureté soit comme fer structuré, joue un rôle dans le piégeage des radicaux et tient compte de la réduction du PHRR à des charges d'argile faibles. Deuxièmement, l'action catalytique proposée de la montmorillonite sur les radicaux de dégradation peut être liée à la présence des groupes hydroxyle de bord sur les bords de l'argile. Une troisième hypothèse possible, est que les sites acides à la surface, et non au bord, sont impliqués dans la catalyse.

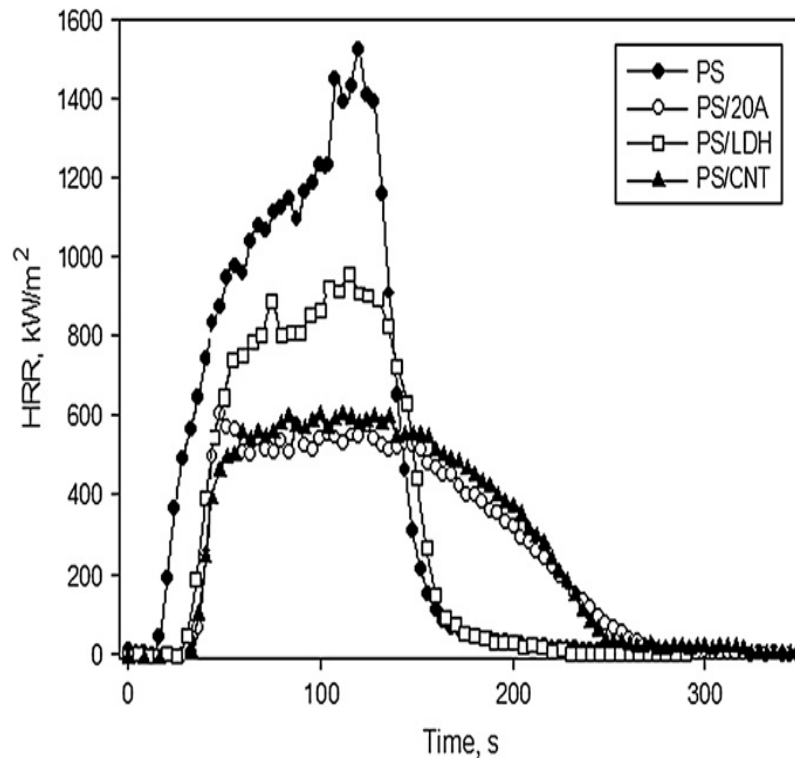
Des corrélations entre l'identité et les quantités des produits de dégradation et la réduction du PHRR ont été recherchées afin d'évaluer les effets des différentes charges nano-dimensionnelles sur la dégradation des nanocomposites [Costache et al. (2007)].

La Figure I-28 montre l'effet de la nature des charges nano-dimensionnelles dans le PS sur la réduction du PHRR au cône calorimètre avec un flux de chaleur incident égal  $35 \text{ kW/m}^2$ :

✓ Les deux MMT et CNT (multi- or single-wall carbon nanotubes) montrent une bonne dispersion et des réductions similaires dans PHRR, (MMT/PS 60%, CNT/PS 58%) tandis que la HDL n'est pas aussi bien dispersée dans les HDL/PS et montre une réduction plus faible (35%) mais acceptable puisqu'un effet de retardation est considéré positif à partir 15% et plus. A titre de comparaison, pour le MMT mal dispersée, il ne faut pas s'attendre à une réduction sensible du PHRR du microcomposite PS/MMT.

✓ Les propriétés au feu ont été évaluées par calorimétrie au cône et les produits de dégradation ont été identifiés en utilisant les techniques TGA/FTIR et GC-MS. Ces analyses ont montré que les charges CNT ajoutées n'ont eu aucun effet sur les produits de dégradation de PS. Ils n'ont pas le même effet de dégradation du PS que la MMT comme on pouvait s'y attendre, étant donné la morphologie semblable du CNT/PS et du PS/MMT et le

comportement au cône calorimètre presque identique. Quant à la HDL, sa présence ne modifie pas les produits de dégradation du PS.



**Figure I-28 :** Courbes HRR du PS et ses nanocomposites en présence de MMT (Nanofil 20A), HDL et CNT [Costache et al. (2007)].

Le processus, dans tous les cas de nanocharges, semble être une formation de barrière dont la différence dépend de sa résistance. Il est admis qu'un nanomatériau bien dispersé donnera une réduction importante du PHRR. Lorsque la HDL est dispersée au niveau nanométrique, la réduction du PHRR et la voie de dégradation du PNC sont similaires à celles causées par la MMT. Cependant, même avec une dispersion relativement faible, la HDL peut avoir une forte réduction du PHRR. Ceci est en contraste avec les silicates lamellaires MMT, pour lesquels habituellement un microcomposite, c'est-à-dire un système avec une faible dispersion de charge, donnera une réduction de PHRR très faible ou nulle tandis qu'un nanocomposite, intercalé ou exfolié, donnera une réduction substantielle.

Il existe une certaine similitude entre le mécanisme d'action de la MMT et celui de la HDL. La surface dotée d'un grand nombre de groupes hydroxyle sur les bords, peut se lier à l'hydrogène à des températures plus élevées pour former une barrière et empêcher la volatilisation du polymère. Un processus similaire peut se produire avec la HDL, en produisant une grande masse à la surface qui agit comme une barrière à la chaleur et au transport de masse. De plus, une HDL éliminera l'eau à 400-500 °C en diluant les gaz combustibles.

En revanche, les HDL présentent des effets propres à leur structure modulable. L'examen des facteurs et leurs effets sur la tenue au feu est importante pour comprendre le mécanisme d'action spécifique aux HDL comme retardateurs de flamme:

*ii-1- Effet de la dispersion sur les propriétés de la tenue au feu.*

La dispersion des HDL dans les Polymère non polaires est meilleure avec les HDL contenant le cation  $Zn^{2+}$ . L'amélioration des propriétés au feu est due à la dispersion (modérée) de la charge ZnAl, elle-même est due au cation Zn.

L'exemple du PE contenant 10% en masse ZnAl HDL dont les particules sont bien dispersées et intercalées avec du polymère, présente une réduction de PHRR de 58 %, alors que dans le 10% MgAl/PE, une mauvaise dispersion et aucune intercalation n'est observée, le PHRR a diminué de 29%.

La nature de la matrice non polaire influence la dispersion. L'incorporation des HDL MgAl intercalés avec les ions undécanoates avec les polymères PE, PP, et le PS via la voie fondue donne une morphologie de microcomposites et les valeurs de réduction du PHRR (obtenues sous un flux de  $35 \text{ kW/m}^2$ ) faibles, 20% pour le PS, 11% pour le PP et 7 % pour le PE pour une même charge de 10% en masse de l'undécanoates-MgAl.

Il convient de noter que la valeur de réduction du PHRR reste assez importante (20%) malgré la mauvaise dispersion des particules undécanoate-MgAl dans la matrice PS. Ceci est très différent des composites MMT, pour lesquels le PHRR ne change pas par rapport au polymère pur.

Il y a eu un défi de trouver une HDLO appropriée qui peut être bien dispersée dans une matrice PS. De nombreuses tentatives combinant non seulement des cations métalliques, principalement ZnAl, MgAl et rarement CaAl, et en modifiant les HDL avec différents anions organiques tels que les carboxylates, les sulfates et autres anions. Les résultats habituels étaient la formation de microcomposites contenant des HDLO mal dispersés dans le PS [Nyambo et al. (2008); Manzi-Nshuti et al. (2009); Wang et al. (2009)], bien que dans quelques cas des nanocomposites intercalés [Qui et al. (2005); Wang et al. (2009)] avec peu de feuillets HDL isolés/exfoliés ont été observées. En général, aucun vrai nanocomposite exfolié n'a été obtenu en utilisant les HDLO comme charge et le PS comme matrice polymère.

*ii-2- Effet du mode de préparation des PNC/PS.*

Pour tester l'effet du mode de préparation des nanocomposites et la dispersion des charges dans le PS sur les propriétés de retardation de flamme, des nanocomposites à base de CaAlHDL intercalé avec des anions benzoates et de PS ont été préparés via polymérisation en masse et melt blending avec différentes concentration en benzoate-CaAl HDL [Matusinovi et al. (2012)].

La dispersion à l'échelle nanométrique est meilleure dans des échantillons obtenus par polymérisation in-situ alors que la voie fondue a donné des microcomposites.



Les paramètres mesurés au cône calorimètre notamment la réduction du PHRR augmente linéairement avec la concentration de la charge et la valeur maximale (42%) est obtenue pour les composites (polymérisation in-situ) à 10% en masse de benzoate-CaAl HDL.

Pour les échantillons préparés par voie fondue, la réduction du PHRR est par contre plus ou moins constante et la valeur maximale (24%) est obtenue pour 10% en masse de charge. Le melt blending n'a pas d'effet sur les propriétés d'ignifugation mesurées avec le cône calorimètre.

A 10% de charge, le système issu du melt blending présente tout de même une réduction de PHRR de 24%, cela peut être dû à des facteurs autres que la dispersion. Cette réduction du PHRR peut être attribuée à l'évolution de l'eau, la décomposition endothermique et d'autres facteurs inconnus. Dans tous les cas le THR augmente ou reste constant.

### *ii-3- Effets des cations*

L'effet des cations  $M^{2+}$  sur les propriétés au feu a été examiné sur des nanocomposites préparés via polymérisation radicalaire du styrène en présence de MgAl HDL et ZnAl HDL intercalés avec des anions 4,4-azobis(4-cyanopentanoate). Le nanocomposite à base de ZnAl HDL a une morphologie mixte intercalée-exfoliée alors que le MgAl HDL donne un microcomposite. La réduction du PHRR est de 35% pour le nanocomposite à base de 10% en masse de ZnAl HDL alors qu'elle n'est que de 24% pour le composite à 10% MgAl HDL [Manzi-Nshuti et al. (2009)].

L'influence de trois métaux divalents différents, le calcium, le magnésium et le zinc, en utilisant benzoate-HDL sur les propriétés de dispersion et de retardation de flamme sur les nanocomposites de PS préparés via polymérisation en masse in-situ.

Les Benzoates-CaAl HDL sont exfoliés alors que les Benzoates-ZnAlHDL et Benzoate-MgAlHDL forment des tactoïdes dans la matrice PS à la même concentration.

Les meilleures réductions du PHRR (mesurés au cône calorimètre sous un flux de chaleur incident de  $35 \text{ kW/m}^2$ ) sont données par les vrais nanocomposites benzoates-CaAl HDL/PS (42%) et les composites benzoates-ZnAl-HDL/PS (41%) alors que seulement 15% de réduction a été observée pour le composite benzoate-MgAl HDL/PS à la même composition de 10% en masse de charge [Matusinovi et al. (2013)].

### *ii-4- Effet des ions interfoliaires.*

- Dans une étude [Nyambo et al. (2008)] traitant l'effet de la longueur de chaîne d'un anion interfoliaire sur les propriétés de retardation de flamme, des phases MgAl HDL intercalés avec des alkylcarboxylates linéaires de longue chaîne ( $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ ,  $n = 8, 10, 12, 14, 16, 20$ ) ont été préparés via l'échange anionique de  $\text{MgAl-NO}_3^-$ . Des nanocomposites ont été préparés par polymérisation en masse en présence de ces HDLO.

Les PNC obtenus sont tous des microcomposites. Plus la longueur de chaîne augmente, plus les valeurs de la réduction du PHRR diminuent (Cône calorimètre sous flux thermique  $35 \text{ kW m}^2$ ). En revanche, les valeurs sont maximales pour la concentration la plus élevée soit 10% en masse quel que soit la longueur de chaînes. Les valeurs des réductions des PHRR

sont 56% pour C10, 52% pour C12, 21% pour C22-MgAl à la même concentration 10% en masse de charge HDLO.

Lorsque la charge est de la MMT, les nanocomposites de morphologie exfoliées présentent des réductions de PHRR considérables et les composites ne présentent aucune variation.

En revanche, les microcomposites C10-MgAl et C12-MgAl HDL présentent des réductions de PHRR élevées comparables aux nanocomposites de MMTO-PS exfoliés. L'exfoliation dans le PS est une condition nécessaire pour une réduction du PHRR et ceci n'est évidemment pas le cas avec les HDL

- La présence du phosphore dans la composition chimique des anions interfoliaires améliore la stabilité thermique des HDL/PS. Qu'en est-il de son effet sur la réduction du PHRR (cône calorimètre) ?

L'effet des anions interfoliaires sur les propriétés de retardation de flamme de nanocomposites de PS préparés via melt blending en présence de MgAl HDL modifié avec des anions bis(2-ethylhexyl) phosphate (HDEHP) et des anions dodecylbenzenesulfonates (DBS) via polymérisation in situ du styrène.

Les échantillons DBS-HDL obtenus par melt blending présentent les meilleures valeurs de réduction de PHRR (cône calorimètre sous flux de chaleur de  $35 \text{ kW/m}^2$ ), 40% à 3% en masse et 49 % pour le système à 10% en masse.

Le DBS-HDL a fait réduire le PHRR du PS (49%) et celui du PMMA (50%) bien que le DBS-HDL/PS est composite de mauvaise dispersion de charge alors que le DBS-HDL/PMMA est un nanocomposite de morphologie exfoliée [Wang et al. (2009)].

- Des mesures de calorimétrie du cône et de thermogravimétrie ont révélé que l'addition de 5 et 10% en masse de MgAl HDL intercalé avec l'acide palmitique,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  [Majoni (2015)] au PS a entraîné une réduction substantielle du flux de chaleur dégagée maximal, PHRR (47 et 61%, respectivement) et des améliorations minimales de la stabilité thermique (5 °C et 2 °C respectivement, pour la température  $T_{0.5}$  à laquelle 50% de perte de masse se produit).

D'autre part, le PNC préparé avec une charge MgAl intercalée avec les anions du Bis(2,4-dicumylphenyl) pentaerythritol diphosphate (DPP) a présenté une réduction insignifiante du PHRR pour les composites contenant du DPP à des charges de 5% en masse, alors que des charges de 10% a produit une réduction relativement faible de 22%. Le contraste, la stabilité thermique du PS mélangé avec 10% en masse de la DPP était substantielle avec une augmentation de la température  $T_{50}$  de + 21°C.

#### I-7-2-4- Le mécanisme de l'action des HDL comme retardateurs de flamme

Les HDL MgAl sont des retardateurs de flamme qui ont une action physique et chimique dans la phase solide et la phase gazeuse.

L'action physique se manifeste comme suit :

- Par refroidissement : la dégradation endothermique absorbe la chaleur libérée par la combustion des polymères (puits de chaleur) et refroidit le substrat.
- Par formation d'un bouclier thermique (effet barrière) limitant le transfert de chaleur vers la phase condensée grâce à leur structure lamellaire et le facteur de forme élevé.
- Par dilution des gaz de combustion : la décomposition des charges minérales produit de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> permet de diluer les gaz de combustion.

L'action chimique des HDL dans la phase gazeuse et dans la phase condensée se manifeste selon les réactions suivantes:

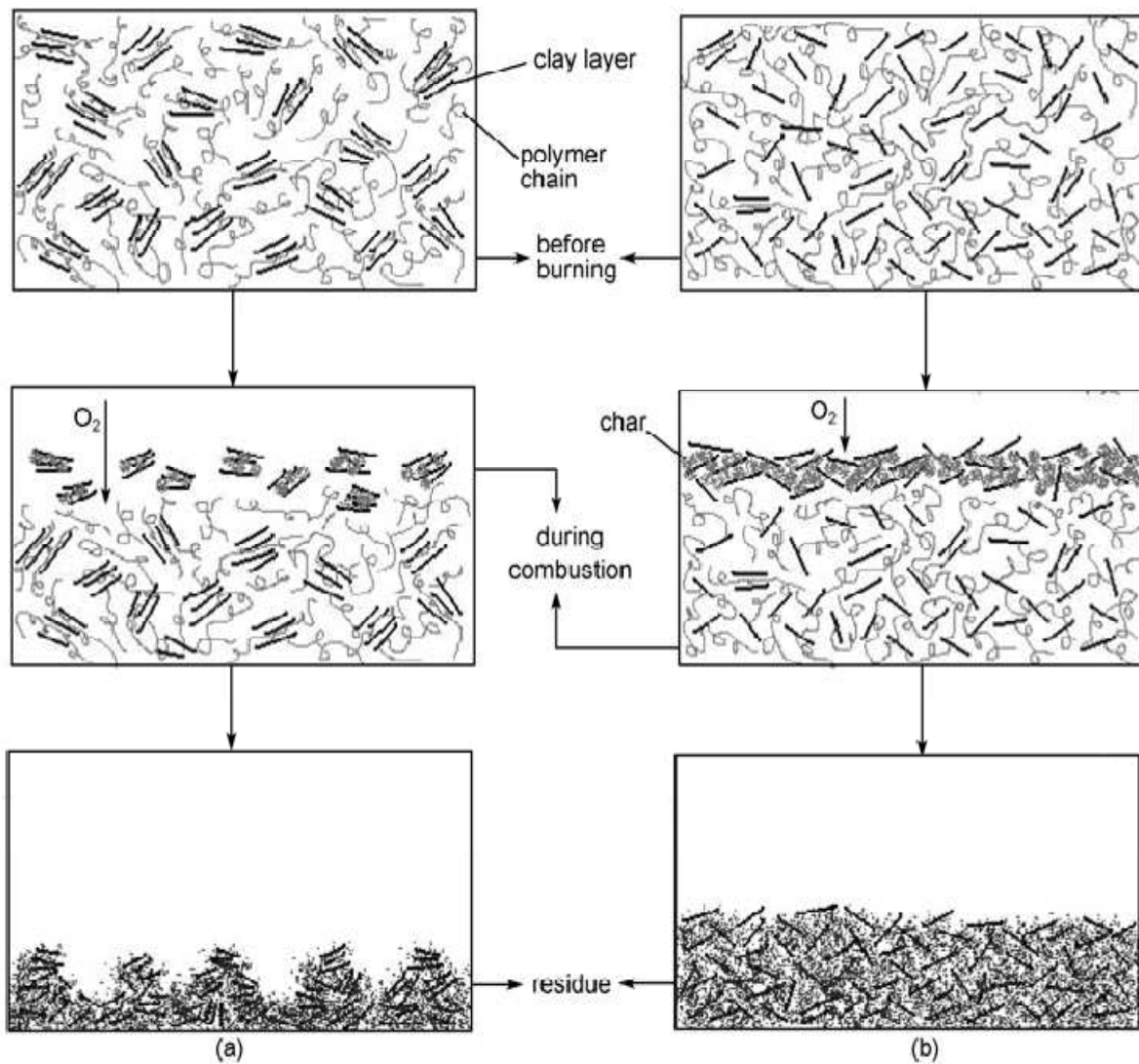
- En phase gazeuse : inhibition par transferts et recombinaison radicalaires. La réaction exothermique est stoppée, le système refroidi et l'apport en gaz combustible est réduit, voir supprimé.
- En phase solide : effet de carbonisation (formation de couche carbonée, le char). La dégradation endothermique des HDL produit des résidus d'oxydes métalliques considérés comme catalyseurs de formation de doubles liaisons par des réactions de déshydratation des polymères. Il en résulte la formation d'une barrière de croûte carbonnée (le char) par cyclisation et réticulation. De plus une couche minérale réfractaire agit comme barrière thermique sachant que les oxydes MgO sont connus comme isolants thermiques très efficaces. Les HDL MgAl sont des retardateurs de flamme du fait de leur composition chimique qui rassemble celle des hydroxydes des métaux Mg(OH)<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>3</sub> utilisés comme ignifugeants conventionnels.

L'action physique des HDL/PNC comme retardateurs de flamme à effet barrière est calquée sur celle des minéraux lamellaires notamment la MMT. L'ignifugation des nanocomposites polymères est fortement liée à la dispersion des nanoparticules dans la matrice bien que Il n'y a pas de différence évidente sur la réduction du flux de chaleur maximal dégagée (PHRR) pour la structure de PNC intercalée et/ou exfoliée. Cependant, le temps d'ignition des systèmes exfoliés est beaucoup plus long que celui des intercalés.

Dans le cas de mauvaise dispersion dans les MMT/PNC, la distance entre les nanoparticules est trop grande pour former une structure de réseau efficace. Les chaînes de polymère sans protection dans les régions entre les îles isolées brûleront rapidement (Figure I-29 (a)).

Sachant que le point d'ébullition des composés volatiles est beaucoup plus faible que la température de décomposition de la matrice polymère, les volatiles sont surchauffés lorsqu'ils sont générés. Ensuite, les bulles forment des nucléées et croissent sous la surface du polymère chauffé et sont libérées dans la phase gazeuse. Ces bulles fissurent la surface du polymère.

En revanche, les nanoparticules uniformément dispersées formant un réseau interconnecté (au seuil de percolation) qui fait bloquer efficacement le mouvement des chaînes de polymère et provoquer une augmentation évidente de la viscosité à l'état fondu. La présence de minéraux lamellaires dans la matrice visqueuse fait retarder le processus de bullage et, par conséquent, fait retarder l'échappement des produits volatils à la flamme et contribue à la formation d'une couche carbonée (char) continue, compacte (sans fissures) et protectrice sur la surface du PNC (Figure I-29 (b)). En raison de la réticulation physique entre les nanoparticules, leurs nano composites polymères tendent à conserver leur forme originale pendant la combustion.



**Figure I-29 :** Représentation schématique de l'effet de la mauvaise dispersion (a) et de bonne dispersion (b) des nanocharges dans les PNC sur l'amélioration de l'ignifugation [Ma et al. (2006)].

L'amélioration de la tenue au feu est liée à la condition de dispersion uniforme des nano charges et à la morphologie intercalation/exfoliation des MMT/PNC parce qu'elles dépendent des facteurs communs suivants :

- L'agent d'intercalation organique: joue également un rôle important dans la dispersion d'argile dans la matrice polymère et influence donc sur l'ignifugation. De tels agents d'intercalation peuvent d'une part améliorer la dispersion d'argile dans la matrice polymère, d'autre part, réduire le temps d'ignition lors de la combustion en raison de sa faible stabilité thermique inhérente et de sa grande inflammabilité
- Enfin, la polarité et la viscoélasticité du polymère lui-même ont également un grand effet sur l'ignifugation. La forte polarité des polymères est favorable à la dispersion de l'argile organique dans la matrice et la viscosité à l'état fondu élevée des polymères, due à une dispersion-percolation, favorise également l'ignifugation dans certaines conditions. Par exemple, dans les nanocomposites argile/PS, le PS avec un poids moléculaire plus élevé a donné un HRR faible, ce qui montre qu'une viscosité à l'état fondu élevée peut retarder l'échappement des composés volatiles à la flamme. Cependant, la viscosité élevée augmente également le niveau de difficulté de la dispersion des nanoparticules.

Dans le cas des HDL/PNC, des microcomposites donnent des réductions considérables voir supérieures à 15% du PHRR. D'autres facteurs, en plus de la dispersion, doivent être pris en considération lorsqu'il s'agit des HDL/polymères.

Les PCN sont performants en tant que retardateurs de flamme par rapport aux polymères purs correspondants, du fait que les composés lamellaires possèdent un effet barrière et un effet catalytique de formation de couches carbonées (le char). Cependant, il reste encore beaucoup de difficultés à résoudre dans ce domaine quant aux HDL/PNC :

- En raison d'une densité de charge plus élevée et des interactions fortes entre les feuillets HDL, un nanocomposite mieux dispersé est difficile à former. De plus, l'addition de composés lamellaires n'entraîne pas de diminution du flux de chaleur total (THR) des PNC; Ils peuvent être utiles comme composant ignifugeant, mais pas comme retardateurs de flamme efficaces lorsqu'ils sont utilisés seuls.
- L'intercalation des HDL avec des substances organiques qui se décomposent aux environs de 200°C ce qui réduit la stabilité thermique et la tenue au feu.
- Bien que les nano composites polymères présentent un retard de flamme significatif dans les essais calorimétriques à cônes, ils échouent souvent aux tests d'inflammabilité traditionnels tels que l'indice d'oxygène limité (LOI) et UL-94.
- Indépendamment des HRR réduits et de la combustion retardée, les nanocomposites polymères (en l'absence de R.F. conventionnels) ne peuvent pas répondre aux normes de sécurité d'incendie pour les applications commerciales. Cela est clair dans les résultats médiocres de l'UL-94 et la limitation des tests d'indice d'oxygène LIO.
- Le mécanisme de protection est la formation d'une couche minérale associée à la production de char. Cependant, la couche protectrice n'est pas suffisamment efficace pour fournir un niveau de protection élevé. Pour résoudre le problème de la barrière discontinue, les

nanoparticules HDL combinées avec des retardateurs de flamme classiques ou des charges nanodimensionnelles conduisent à des effets synergiques sur l'ignifugation [Edenharter et al. (2016)].

### **I-8- Conclusion du chapitre I**

La revue bibliographique permet de comprendre l'intérêt des nanomatériaux dans différentes applications. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) forment une autre génération de matériaux lamellaires, faciles à préparer et très utiles dans des domaines où les autres nanomatériaux sont moins performants.

Cette étude a permis de:

- i- connaître les points essentiels sur la structure des HDL et leurs implications directes dans la synthèse des HDL organophiles (HDLO). La méthode calcination-régénération convient au présent travail. Le choix des méthodes de caractérisation permettant le contrôle de la composition des feuillettes HDL en termes de rapport molaire Mg/Al.
- ii- choisir la méthode de dispersion des HDLO dans les liquides organiques et surtout dans les monomères avant la polymérisation: la méthode de gonflement des HDLO dans les liquides au repos (sans agitation) déjà appliquée à la dispersion de la montmorillonite.
- iii- choisir la méthode de préparation de nanocomposites: polymérisation in situ en masse pour éviter la décomposition des phases HDL sous l'effet de températures (méthode melt blending) et éviter l'utilisation de solvants protagonistes aux polymères (méthode intercalation de polymère en solution).
- iv- dégager les paramètres de synthèse et leurs effets sur la formation de composites et de vrais nanocomposites. La concentration en HDLO est un paramètre important limitant les propriétés des nanocomposites et l'application des HDL. Une concentration faible est bonne pour certaines propriétés mais négative sur d'autres tel que la tenue au feu.
- v- dégager les tests de caractérisation appropriés.
- vi- dégager le test adéquat pour la détermination des paramètres de retardation de flamme des nanocomposites contenant des HDLO en utilisant le cône calorimètre.
- vii- déduire que le mécanisme des HDL comme retardateurs de flamme est encore inconnu.

**I-9- Bibliographie du chapitre I.**

**Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.P., (2000).** Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications*, 1: 91-92.

**Babu H.V., Coluccini C., Wang D.Y. (2017).** Functional layered double hydroxides and their use in fire-retardant polymeric materials in: *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*. Ed: Wang D.Y. Elsevier, pp. 201-238.

**Banerjee S., Sharma R., Kar K. K., (2017).** Nanocomposites Based on Carbon Nanomaterials and Electronically Nonconducting Polymer in: *Composite Materials* Editors Kamal K. Kar, Springer Berlin Heidelberg, pp. 251-280.

**Bookin, A.S. and Drits, V.A. (1993a).** Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. I. Possible polytypes and their diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, 41: 551-557.

**Bookin, A.S. Cherkashin, V.I., Drits V.A. (1993b).** Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays and Clay Minerals*, 41: 558-564.

**Brindley, G. W., Kikkawa, S. (1979).** A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,N hydroxyl perchlorates and hydroxy{arbonates. *Am. Mineral.* 64: 836–843.

**Bubniak G.A., Schreiner W.H., Mattoso N., Wypych F. (2002).** Preparation of a New Nanocomposite of  $Al_{0.33}Mg_{0.67}(OH)_2(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.33}$  and Poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 18: 5967–5970.

**Celis R., Adelino M.Á., Gámiz B., Hermosín M.C., Koskinen W.C., Cornejo J. (2014).** Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide and long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: Structure and sorptive properties. *Applied Clay Science* 96: 81–90.

**Chen L., Wang Y.Z. (2010).** A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants *Polym Adv Technol* 21:1-26.

**Chibwe K., Jones W. (1989).** Intercalation of Organic and Inorganic Anions into Layered Double Hydroxides. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* : 926-927.

**Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J., (1995).** Basic properties of  $Mg_{2+} 1-xAl_{3+} x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorganic Chemistry*, 34: 883-892.

**Costa F.R., Satapathy B.K., Wagenknecht U., Weidisch R., Heinrich G., (2006).**

Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg–Al layered double hydroxide (LDH) Nanocomposites *European Polymer Journal* 42: 2140–2152.

**Costache M.C., Heidecker M.J., Manias E., Camino G., Frache A., Beyer G., Gupta R.K., Wilkie C.A., (2007).** 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*, 48: 6532-6545.

- Denault J., Labrecque B., (2004).** Technology Group on Polymer Nanocomposites – PNC-Tech. Industrial Materials Institute. National Research Council Canada, Boucherville, Québec.
- Ding P., Qu B. (2005).** Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291: 13-18.
- Ding Y.Y., Gui Z., Zhu J.X., Hu Y., Wang Z.Z. (2008).** Exfoliated poly(methyl methacrylate)/MgFe-layered double hydroxide nanocomposites with small inorganic loading and enhanced properties. *Mater Res Bull* 43:3212–3220.
- Drits, V.A., Bookin, A.S. (2001).** Layered Double Hydroxides: Present and Future. Ed. Rives V., Nova Science Publishers, Inc. New York, pp. 41–100.
- Drits, V.A., Bookin, A.S., (2001).** Crystal structure and X-ray identification of layered double hydroxides. In: Rives, V. (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers, Inc., Huntington, pp. 39–92.
- Edenharter A., Feicht P., Diar-Bakerly B., Beyer G., Breu J., (2016).** Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide. *Polymer*, 91: 41-49.
- Feng X., Wen P., Cheng Y., Liu L., Tai Q., Hu Y., Liew K.M. (2016).** Defect-free MoS<sub>2</sub> nanosheets: Advanced nanofillers for polymer nanocomposites. *Composites:PartA*, 81: 61–68.
- Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C. (2006).** Layered Double Hydroxides, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, 1021-1095.
- Fukushima Y., Shinji Inagaki S. (2007).** Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *Journal of inclusion phenomena*, 5: 473–482.
- Gorrasi G., Bugatti V. (2016).** Mechanical dispersion of layered double hydroxides hosting active molecules in polyethylene: Analysis of structure and physical properties *Applied Clay Science* 132–133: 2–6.
- Guillaume E., Marquis D., Saragoza L. et Yardin C., (2012).** Incertitude sur la mesure par un « cône calorimètre » du dégagement de chaleur produit lors de la combustion d'un matériau. *Revue Française de Métrologie* n° 31, volume 3.
- He F.A., Zhang L.M. (2007).** New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel a-diimine catalyst supported on organo-modified ZnAl layered doublehydroxide. *Composites Science and Technology*, 67: 3226-3232.
- Hsueh H. B., Chen C. Y. (2003).** Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites. *Polymer*, 44: 1151-1161.



- Iglesias L., Walther C., Medina F., Ho'izer A., Neumann A., Lozano-Rodriguez M.J., A' Illaik A., Taviot-Gue'ho C., Lavis J., Commereuc S., Verney V., Leroux F. (2008).** Unusual polystyrene nanocomposite structure using emulsifier-modified layered double hydroxide as nanofiller. *Chem. Mater.*, 20: 4854–4860.
- Ivarez M.G., (2016).** A comprehensive study on iodine uptake by selected LDH phases via coprecipitation, anionic exchange and reconstruction. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 307: 111–121.
- Iyi N., Ebina Y., Sasaki T., (2008).** Water-swallowable MgAl-LDH (layered double hydroxide) hybrids: synthesis, characterization, and film preparation. *Langmuir* 24: 5591–5598.
- Jash P., Wilkie C.A. (2005).** Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 88: 401-406.
- Jie Xu J., Zhang L., Li D., Zhao J., Hou W., (2013).** Synthesis of Mg<sub>2</sub>Al-Cl layered double hydroxide nanosheets in a surfactant-free reverse microemulsion. *Colloid. Polym. Sci.*, 291:2515–252.
- Kang H., Kim H.J., Yang J.H., Kim T.H., Choi G., Paek S.M., Choi A.J., Choy J.H., Oh J.M. (2015).** Intracrystalline structure and release pattern of ferulic acid intercalated into layered double hydroxide through various synthesis routes. *Applied Clay Science*, 112–113: 32-39.
- Khandual A. (2016).** Green Flame Retardants for Textiles in :Green Fashion, Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes. Eds. Muthu S.S., Gardetti M.A., © Springer, Singapore, pp-271-227.
- Kuang Y., Zhao L., Zhang S., Zhang F., Dong M., Xu S., (2010).** Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide. *Micro-/Nanostructures Materials*, 3: 5220-5235.
- Leroux F., Meddar L., Mailhot B., Morlat-Théris S., Gardette J.L. (2005).** Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant. *Polymer*, 46: 3571-3578.
- Leroux F., Stimpfling T., Hintze-Bruening H. (2012).** Relevance and performance of LDH platelets in coatings. *Recent Pat. Nanotechnol.*, 6: 238-48.
- Liu X.Q., Wang D.Y., Wang X.L., Chen L., Wang Y.Z. (2011).** Synthesis of organo-modified  $\alpha$ -zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of IFR poly (lactic acid) systems. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 96: 771-777.
- Liu S.Q., Li S.P., Li X.D. (2015).** Intercalation of methotrexatum into layered double hydroxides via exfoliation-reassembly process. *Applied Surface Science*, 330: 253-261.
- Liu Z., Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T., (2006).** Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide. Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 128: 4872-4880.

- Liu T., Peng H., Miao Y.E., Tjiu W.W., Shen L., Wei CH., (2014).** Synergistic Effect of Carbon Nanotubes and Layered Double Hydroxides on the Mechanical Reinforcement of Nylon-6 Nanocomposites\* Chinese Journal of Polymer Science, 32: 1276–1285.
- Ma H.Y., Xu Z.B., Tong L.F., Gu A.G., Fang Z.P. (2006).** Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties. Polym Degrad Stab, 91: 2951–2959.
- Majka T.M., Leszczyńska A., Pieliowski K., (2016).** Thermal Stability and Degradation of Polymer Nanocomposites in: Polymer Nanocomposites, Eds: Huang X., Zhi C., Springer, Switzerland, pp.167-190.
- Majoni S., (2015).** Thermal and flammability study of polystyrene composites containing magnesium aluminum layered double hydroxide (MgAl-C16 LDH), and an organophosphate, J. Therm. Anal. Calorim. 120:1435-1443.
- Mallakpour S., Dinari M. (2015).** Intercalation of amino acid containing chiral dicarboxylic acid between Mg–Al layered double hydroxide Preparation and characterization. J Therm Anal Calorim 119: 1123–1130.
- Manzi-Nshuti C., Wang D., Hossenlopp J.M., Wilkie C.A., (2008).** Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate). J. Mater. Chem., 18: 3091-3102.
- Manzi-Nshuti C., Chen D., Su S, Wilkie CA (2009).** Structure–property relationships of new polystyrene nanocomposites prepared from initiator-containing layered double hydroxides of zinc aluminum and magnesium aluminium. Polym Degrad Stab, 94:1290–1297.
- Manzi-Nshuti C., Songtipya P., Manias E., del Mar Jimenez-Gasco M., Hossenlopp J.M., and Wilkie C.A., (2009).** Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers. Polymer, 50: 3564-3574.
- Manzi-Nshuti C, Wang D.Y., Hossenlopp J.M., Wilkie C.A. (2009).** Polym Degrad Stabil 94:705.
- Martin J., Jack M., Hakimian A., Vaillancourt N., Villemure G. (2016).** Electrodeposition of Ni-Al layered double hydroxide thin films having an inversed opal structure: Application as electrochromic coatings. Journal of Electroanalytical Chemistry 780: 217–224.
- Mascolo G., Mascolo M.C., (2015).** On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect”. Microporous and Mesoporous Materials, 214: 246-248.
- Matusinovic Z, Lu H, Wilkie CA.(2012).** Polym. Degrad. Stab., 97:1563-8.
- Matusinovic Z., Feng, J., Wilkie C. A. (2013).** The role of dispersion of LDH in fire retardancy: The effect of different divalent metals in benzoic acid modified LDH on dispersion and fire retardant properties of polystyrene– and poly(methyl-methacrylate)–LDH–B nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 98: 1515-1525.

- Miyata S. (1980).** Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to compositions: *Clay Miner.*, 28: 50-56.
- Newman SP, Jones, W. (1998).** Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J Chem.*, 22: 105-15.
- Newman S.P., Jones W. (2001).** In: *Supramolecular Organization and Materials Design*. Eds Jones W., Rao C.N.R. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 295-331.
- Nuchanart Siri-nguan, Chawalit Ngamcharussrivichai (2016).** Alkoxide-intercalated Mg–Al layered double hydroxides as selective catalysts for the synthesis of monoglycerides. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 119: 273–289.
- Nyambo C., Kandare E., Wang D., Wilkie C.A. (2008).** *Polym. Degrad. Stab.*, 93:1656-63.
- Nyambo C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M.M., Wilkie C.A. (2008).** Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4827–4838.
- Nyambo C., Chen D., Su S., Wilkie C.A., (2009).** Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA? *Polym. Degrad. Stab.*, 94 : 1298–1306.
- Nyambo C., Wang D., Wilkie C.A., (2009).** Will layered double hydroxides give nanocomposites with polar or non-polar polymers? *Polym. Adv. Technol.*, 20:332–40.
- Omwomaa S., W. Chen, R. Tsunashima, Y.F. Song, (2014).** *Coord. Chem. Rev.* 258–259.
- Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M., (1996).** Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrène sulfonate) within layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.* 6: 103-107.
- Pan D., Zhang H., Zhang T., Duan X., (2010).** A novel organic–inorganic microhybrids containing anticancer agent doxifluridine and layered double hydroxides: Structure and controlled release properties. *Chemical Engineering Science*, 65: 3762–3771.
- Peng H.D., Tjiu W.C., Shen L., Huang S., He C.B., Liu T.X., (2009).** Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *Compos. Sci. Technol.*, 69: 991-996.
- Purohit P. J., Wang S.Y., Emmerling F., Thünemann A.F., Heinrich G., Schönhals A., (2012).** Arrangement of layered double hydroxide in a polyethylene matrix studied by a combination of complementary methods. *Polymer*, 53: 2245-2254.
- Qiu L., Chen W., Qu B. (2005).** Exfoliation of layered double hydroxide in polystyrene by in-situ atom transfer radical polymerization using initiator modified precursor. *Colloid and Polymer Science*, 283:1241-1245.
- Qiu L., Qu B. (2006).** Preparation and characterization of surfactant-free polystyrene/layered double hydroxide exfoliated nanocomposite via soap-free emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301: 347-351.

- Qiu L., Qu B. (2011).** Polymer/layered double hydroxide flame retardant nanocomposites in: Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites. Edi. Vikas Mittal, Cambridge University Press, pp. 332-360.
- Rallini M., Kenny J.M., (2017).** Nanofillers in Polymers in: Modification of Polymer Properties. Eds : Jasso-Gastinel C.F., Kenny J.M., Elsevier Inc., pp. 47-86.
- Richardson I.G.(2013a).** The importance of proper crystal-chemical and geometrical reasoning demonstrated using layered single and double hydroxides. *Acta Cryst., B* 69:150–162.
- Richardson I. G. (2013b).** Zn- and Co- based layered double hydroxides : prediction of the a parameter from the fraction of trivalent cations and vice versa. *Acta Cryst., B*69: 414–417.
- Salmeia K. A., Fage J., Liang S., Gaan S., (2015).** An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants, *Polymers*, 7: 504-526.
- Schöllhorn R. (1996).** Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials. *Chem. Mater.*, 8: 1747-1757.
- Seftel E.M., Cool P., Lutic D., (2013).** Mg–Al and Zn–Fe layered double hydroxides used for organic species storage and controlled release. *Materials Science and Engineering C*, 33: 5071-5078.
- Soares B.G. (2017).** Rubber nanocomposites with metal oxides as nanofillers in: Progress in Rubber Nanocomposites, Elsevier, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, pp. 285-318.
- Song, F.; Hu, X., (2014).** Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat Commun*, 5.
- Su S., Wilkie C.A., (2003).** Exfoliated poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41: 1124.
- Taviot-Guého C., Leroux F. (2006).** In Situ Polymerization and Intercalation of Polymers in Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*. Eds: Duan X., Evans D.G. *Struct Bond*, 119: 121–159, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Tianxi X. Liu, Hong Zhu (2014).** Flame Retardant Properties of Polymer/Layered Double Hydroxide N Nanocomposites in: *Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application*, Eds. Jitendra K. Pandey, Kummetha Raghunatha Reddy, Amar Kumar Mohanty, Manjusri Misra, Springer, Materials
- Usmani M.A., Khan I., Ahmad N., Bhat A.H., Sharma D.K., Rather J.A., Hassan S.I., (2016).** Modification of Nanoclay Systems: An Approach to Explore Various Applications in Nanoclay Reinforced Polymer Composites, Eds: Jawaid M., Qaiss A.K., Bouhfid R.. Part of the series *Engineering Materials*, Springer, Singapore, pp. 57-83.
- Wang L.J., Xie X.L., Su S.P., Feng J.X., Wilkie C.A., (2010).** *Polym Degrad Stabil* 95:572.
- Wang L., He X., Wilkie C.A. (2010).** The utility of nanocomposites in fire retardancy review, *Materials* 3: 4580-4606.
- Wang G. A., Wang C.C., Chen C.Y., (2006).** The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposites synthesized by in situ bulk polymerization: The effects of LDH-U on thermal and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 2443-2450.

- Wagner D., Vaia R. (2004).** Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today*, 7:38–42.
- Wang D.Y., Das A., Costa F. R., Leuteritz A., Wang Y.Z., Wagenknecht U.; Heinrich G., (2010).** Synthesis of Organo Cobalt–Aluminum Layered Double Hydroxide via a Novel Single-Step Self-Assembling Method and Its Use as Flame Retardant Nanofiller in PP. *Langmuir*, 26:14162-14169.
- Wang Y., Zhou Y., Zhan T., He M., Bu X., Yang X., (2014).** Acetate-intercalated Ni–In layered double hydroxides with low infrared emissivity: Synthesis, delamination and restacked to form the multilayer films. *Applied Surface Science*, 288 : 710–717.
- Wang J., Wang L., Chen X., Lu Y., Yang W., (2015).** Chemical power source based on layered double hydroxides. *J. Solid State Electrochem.*, 19:1933–1948.
- Wang L., Su S., Chen D., Wilkie C.A., (2009).** Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties, *Polymer Degradation and Stability*, 94: 770-781.
- Wang Q.; O’Hare D., (2012).** Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chemical Reviews*, 112: 4124-4155.
- Wenle Ma, Li Wang, Junying Xue J., Hongtao Cui., (2016).** Ultra-large scale synthesis of Co–Ni layered double hydroxides monolayer nanosheets by a solvent-free bottom-up strategy *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 662, 25 March, Pages 315-319.
- Xing W., Wang X., Song L., Hu Y., (2016).** Enhanced thermal stability and flame retardancy of polystyrene by incorporating titanium dioxide nanotubes via radical adsorption effect *Composites Science and Technology* 133 (2016) 15-22.
- Xu Z.P., Braterman P.S. (2003)** *J Mater Chem* 13:268.
- Xu J., Zhang L., Li D., Zhao J., Hou W., (2013).** Synthesis of Mg<sub>2</sub>Al–Cl layered double hydroxide nanosheets in a surfactant-free reverse microemulsion. *Colloid Polym Sci* 291:2515–2521.
- Xu T., (2015).** Recent Developments in Different Techniques Used for the Flame Retardancy in: *Flame Retardants*. Eds. Visakh P.M., Arao Y., Springer, Switzerland, pp 45-77.
- Xu T., Zhang J., Chi H., Cao F., (2016).** Multifunctional properties of organic-inorganic hybrid nanocomposites based on chitosan derivatives and layered double hydroxides for ocular drug delivery. *Acta Biomaterialia*, 36: 152-163.
- Yang J., Chen F., Ye Y., Fei Z., Zhong M. (2010).** Preparation and characterization of polystyrene (PS)/layered double hydroxides (LDHs) composite by a heterocoagulation method. *Colloid. Polym. Sci.*, 288: 761–767.
- Zhang J., Jiang D.J., Wang D., Wilkie C.A., (2006).** Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content. *Polym. Degrad. Stab.*, 91: 2665.
- Zhang W., Camino G., Yang R., (2016).** Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Progress in Polymer Science*, In Press, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011.

**Chapitre II- Préparations, modifications et  
caractérisations des charges hydroxydes  
doubles lamellaires**

## Chapitre II- Préparations, modification et caractérisations des charges hydroxydes doubles lamellaires

### II-1- Présentation du matériau hôte : l'hydroxyde double lamellaire commerciale MgAl HDL, HYCITE®713

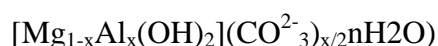
La charge utilisée dans le polystyrène est de l'hydroxyde double lamellaire commercial (HDL). Le traitement de surface de cette charge avec des surfactants anioniques est effectué en utilisant la méthode calcination-régénération (reconstruction grâce à l'effet mémoire des HDL). Dans le but d'examiner la recristallisation et l'intercalation par cette méthode, un échantillon de l'HYCITE®713 a été calciné à 500 °C (HDLC) puis remis dans l'eau distillée sans anions interfoliaires (essai à blanc, l'échantillon témoin HDLR). Les échantillons HYCITE®713 et HDLR font objets de référence aux HDLO dans le paragraphe traitant l'organophilisation.

#### II-1-1- Fiche technique

L'hydroxyde double lamellaire (HDL) utilisée est une hydrotalcite à base de magnésium/aluminium commercialisée sous le nom de HYCITE®713 par Süd-Chemie AG, Ciba (Allemagne). C'est un additif commercialisé pour les applications suivantes [<http://www.clariant.com>] :

- Neutralisation des résidus de catalyseurs acides à partir du procédé de polymérisation d'oléfines.
- Inhibition de la désactivation des additifs fonctionnels, par exemple des phosphates, des phosphites, des antioxydants phénoliques et des stabilisants UV (hindered amine light stabilizers (HALS)).
- L'immobilisation des composés acides et des anions en les piégeant par intercalation dans les espaces interfeuilletés des HDL ce qui permet d'éviter la migration des produits indésirables sur la surface de la matière plastique.
- Capacité d'absorption qui est environ 3 fois plus élevée (sur une base massique) que celle des fixateurs d'acides conventionnels (acid scavengers) tels que le stéarate de calcium.
- Dispersion homogène dans les polymères du fait qu'elle est prétraitée pour augmenter sa capacité de dispersion dans les polymères peu ou non polaires, spécialement préparé pour les polyoléfines [Ardanuy et al. (2011)].

La HDL HYCITE®713 (noté HDL dans la suite du manuscrit) est une poudre extrêmement fine, blanche, inodore et sa phase HDL est de type MgAl(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) de formule:



Avec ( $0.25 < x < 0.33$ ) et un rapport molaire  $[MgO]/[Al_2O_3]=4.0-5.0$  soit:  $[Mg]/[Al] = 2.2$  et la formule chimique  $[Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2](CO_3)_{0.15}.nH_2O$

Dans le tableau II-1 sont reportées les caractéristiques physico-chimiques et géométriques de la HYCITE®713 d'après sa fiche technique. Les particules présentent une faible granulométrie (99.9% de population présentent une distribution des tailles de particules  $< 2 \mu$ ) et sont non hygroscopiques. Ce sont les caractéristiques les plus importantes pour leur utilisation comme charge dans les polymères.

**Tableau II-1:** Caractéristiques physico-chimiques du précurseur HYCITE®713 (selon le fournisseur)[<http://www.clariant.com>].

Densité apparente :	360 kg/m <sup>3</sup>
Hygroscopie :	non hygroscopique
<b>Répartition granulométrique :</b>	<b>0,3-0,6µm</b> (50% du volume)
particules $\leq 1 \mu m$ :	85 %
particules $\leq 5 \mu m$	100 %
<b>Masse molaire :</b>	<b>531,92 g/mol</b>
pH (1g/50ml EtOH/H <sub>2</sub> O):	8.5 – 9.5
Densité :	0,27 - 0,33 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Solubilité dans l'eau et solvants apolaires :	insoluble
<b>Perte au séchage (105°C/2h) (%)</b>	<b>0.3</b>
<b>Décomposition thermique :</b>	<b>350 °C</b>
BET-surface (N <sub>2</sub> ):	5 - 15 m <sup>2</sup> /g
Métaux lourds :	$\leq 10$ ppm
Fer :	$\leq 100$ ppm
Dureté (Mohs) :	2

## II-2- Caractérisations de la phase HDL $MgAl(CO_3^{2-})$

### II-2-1- Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, FT-IR.

L'analyse infrarouge est utile pour identifier la phase HDL, les ions interfoliaires et pour contrôler la stabilité du rapport molaire  $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]$ .



La Figure II-1 présente le spectre FT-IR (transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ) dans le domaine infrarouge  $\nu = 400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  de la HDL HYCITE®713.

### II-2-1- 1- Les bandes FT-IR : HYCITE®713

Les bandes du réseau des feuillets hydroxydes métalliques: (M désigne un cation métallique  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ )

$449 \text{ cm}^{-1}$  :déformation M-O et M-OH;

$678 \text{ cm}^{-1}$ :M-O et M-OH;

Les épaulements vers  $946 \text{ cm}^{-1}$  et  $871 \text{ cm}^{-1}$  : M-O et M-OH;

Les interactions OH des feuillets, OH de l'eau interfoliaire:

$3730\text{-}3169 \text{ cm}^{-1}$ , et bande centrée à  $3462 \text{ cm}^{-1}$  : généralement attribuée aux OH liés. Dans ce cas c'est l'élongation des OH du réseau brucitique M-OH-M et des OH de l'eau interfoliaire en interactions;

$1627 \text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation des OH du réseau brucitique M-OH-M et des OH de l'eau interfoliaire;

Epaulement large autour de  $3045 \text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation des OH liés, résultante des liaisons hydrogène entre les OH des feuillets,  $\text{H}_2\text{O}$  et les anions carbonates interfoliaires.

Les bandes caractéristiques des ions carbonates interfoliaires  $\text{CO}_3^{2-}$ :

$1367 \text{ cm}^{-1}$  et l'épaulement à  $1518 \text{ cm}^{-1}$  : élongation  $\nu_3$  asymétrique de  $\text{CO}_3^{2-}$  ;

$554 \text{ cm}^{-1}$  et  $775 \text{ cm}^{-1}$  : bandes de déformation angulaire  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Les bandes observées, caractéristiques des hydrotalcites, sont comparables à celles des HDL avec un rapport  $[\text{Mg}]/[\text{Al}] = 2$  [Winyantoko et al. (2015)]. La comparaison des spectres FT-IR sur les Figure II-1 (présent travail) et Figure II-2 de la littérature [Winyantoko et al. (2015)], montre que la région spectrale représentative des Mg-O et Al-O constitutifs des feuillets, située entre  $455\text{-}946 \text{ cm}^{-1}$  des échantillons HDL et HDLR est similaire à celle sur le spectre de la Figure II-2 (a) relatif au rapport molaire  $[\text{Mg}]/[\text{Al}] = 2.2:1$ .

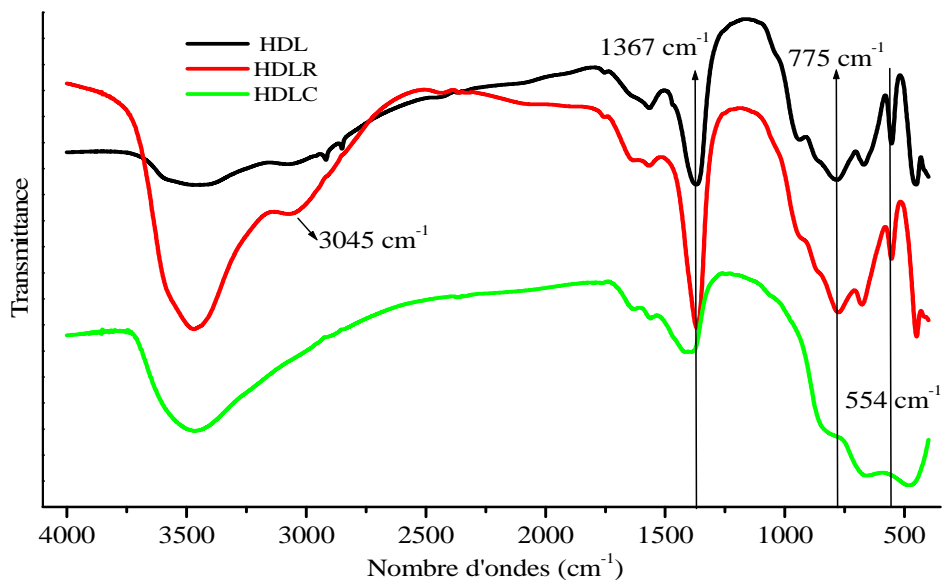
### II-2-1-2- Les bandes FT-IR de la HDL HYCITE®713 calcinée, HDLC

La calcination de la poudre HYCITE®713 à  $500^\circ\text{C}$  entraîne la volatilisation des carbonates indiquée par la diminution de l'intensité du pic FT-IR à  $1367 \text{ cm}^{-1}$  et à la disparition des bandes à  $554 \text{ cm}^{-1}$  et  $775 \text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon contient du  $\text{CO}_2$  (majoritairement de l'air) présenté par la bande située à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et de l'eau libre du fait de la disparition de l'épaulement à  $3045 \text{ cm}^{-1}$ .

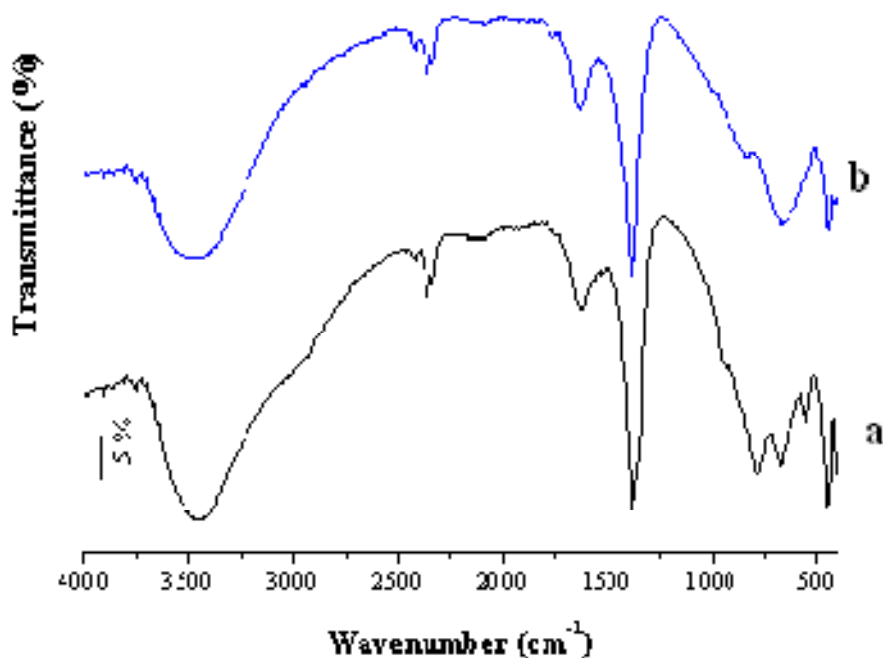
### II-2-1-3- Les bandes FTIR de la HDL régénérée dans l'eau distillée, HDLR

Le spectre FT-IR de l'échantillon de la phase HDL calcinée et remise dans l'eau distillée (sans aucun réactif) montre que le réseau hydroxyle métallique constitutif est parfaitement régénéré. La Figure II-1 montre les bandes typiques des MgAl avec  $[\text{Mg}]/[\text{Al}] = 2.2$  [Xu et al.

(2003)]. Les bandes caractéristiques d'une hydrotalcite réapparaissent aux mêmes endroits que celles de l'HYCITE®713. La HDLR contient plus de OH interfoliaires et des carbonates proviennent de l'air. Le rapport molaire  $[Mg]/[Al]$  ne change pas après calcination-régénération.



**Figure II-1:** Spectres FT-IR : HYCITE®713 (HDL), HDL calcinée (HDLC) et HDL régénérée dans l'eau distillée (HDLR).



**Figure II-2 :** Spectres FT-IR d'une HT, (a)  $[Mg]/[Al] = 2:1$  et (b)  $[Mg]/[Al] = 3:1$  [Wiyantoko et al. (2015)].

## **II-2-2- Diffraction des rayons X (DRX) de la phase HDL**

### **II-2-2-1- DRX de la poudre HDL, HYCITE® 713.**

L'analyse DRX des poudres permet d'identifier la phase HT par les positions angulaires des raies, d'examiner la cristallinité des feuillet et la taille des cristallites par la largeur des pics et de vérifier la stabilité de la composition intrafeuillet en cations  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  dans le rapport molaire  $[Mg]/[Al]$ . Une diminution de la fraction  $x$  des cations  $Al^{3+}$  entraîne un décalage des pics 00l vers les petits angles du fait que le diamètre d'un cation  $Mg^{2+}$  est supérieur à celui des cations  $Al^{3+}$ .

La Figure II-3 présente le diffractogramme de la HDLHYCITE®713 mesuré avec  $2\theta$  entre 0.88-45 degrés. La raie situées à  $2\theta=11.5$  degré correspond à une distance interfoliaire  $d(003) = 0.76nm$  caractéristique des HT rhomboédriques (polytype 3R) intercalés avec des anions carbonates  $CO_3^{2-}$  [Cavani F. et al. 1991] (et à un espace entre deux feuillet de  $0.76 - 0.48 = 0.28 nm$  si la valeur de l'épaisseur d'un feuillet égale  $0.48nm$ ).

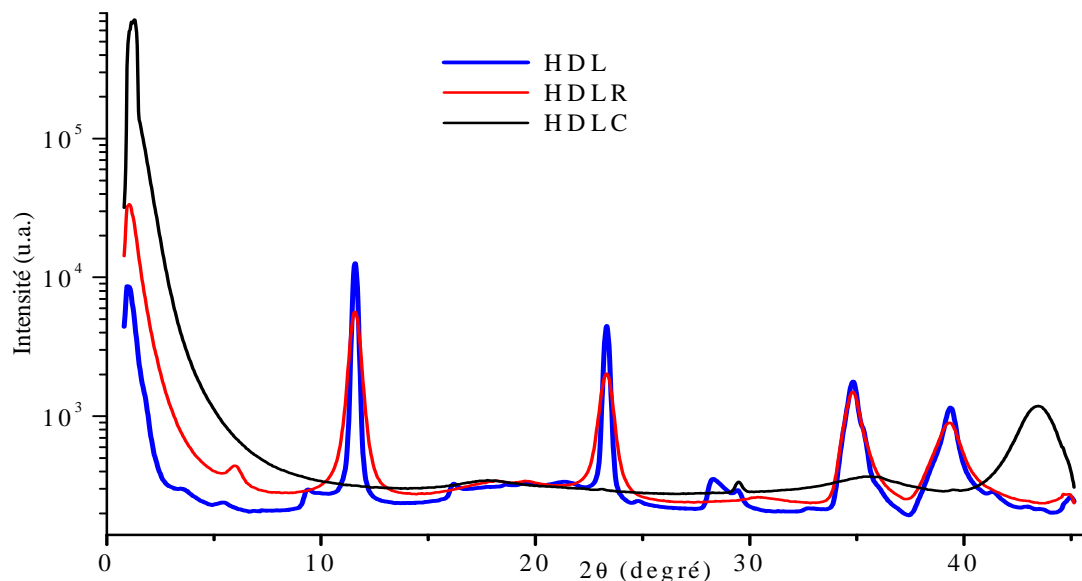
Le spectre est caractérisé par la présence de pics aigus et intenses aux faibles angles  $2\theta$ , et des pics moins intenses et généralement asymétriques à des valeurs angulaires plus élevées. Les picailons entre les pics principaux correspondent à des impuretés, autres que la phase HDL. Le Tableau II-2 regroupe les harmoniques caractéristiques des HDL.

### **II-2-2-2- DRX de la poudre HDL régénérée dans l'eau distillée, HDLR**

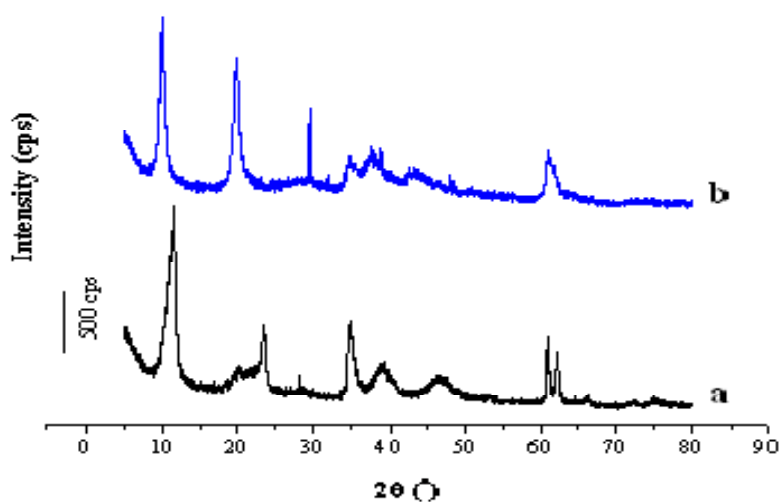
La calcination entraîne la perte de la cristallinité du matériau signalée par la disparition de tous les pics principaux de la phase HDL (Figure II-3, graphe HDLC). Des signatures moins intenses situées entre  $[13.9-24.4$  degré] avec un maximum à  $2\theta= 18.1$  degré,  $[31-39$  degré] avec un maximum à  $2\theta= 35.6$  et un pic plus intense à  $43.4$  degré caractéristique des oxydes  $MgO$ .

Le spectre de la poudre HDLR (régénérée dans l'eau distillée) présente des pics caractéristiques des HDL positionnés aux mêmes angles que ceux de la HYCITE®713. La disparition des pics à  $2\theta = 9, 28, 16$  degré (existant sur le spectre de la HYCITE®713) relatifs aux impuretés est dû à l'effet de la calcination et du lavage. Bien que la régénération est complète, les pics et les harmoniques sont moins aigus comparés à ceux de l'échantillon avant calcination. Généralement, le procédé calcination-reconstruction produit des petits cristaux avec de faible degré de cristallinité et contaminés avec des oxydes restés amorphes et considérés comme impuretés.

La comparaison des spectres des échantillons HDL et LDHR indique qu'il n' y a pas eu variation du rapport molaire  $[Mg]/[Al]$  lors de la précipitation dans l'eau. De plus, la superposition de ces spectres avec le spectre (a) de la Figure II-4 de la littérature [Wiyantoko et al. (2015)], du point de vue positions angulaires des raies 00l dans l'intervalle 0-45 degré, montre que ce rapport est toujours égal à 2.2:1 (la concentration en cations  $Al^{3+}$  est inchangée,  $x=0.33$ ).



**Figure II-3** : DRX des poudresHYCITE®713 (HDL), HDL calcinée (HDLC) et de la HDL régénérée dans l'eau distillée (HDLR).



**Figure II-4** : Spectres DRX d'une HT avec (a) [Mg]/[Al] = 2:1 et (b) 3:1 [Wiyantoko et al. (2015)].

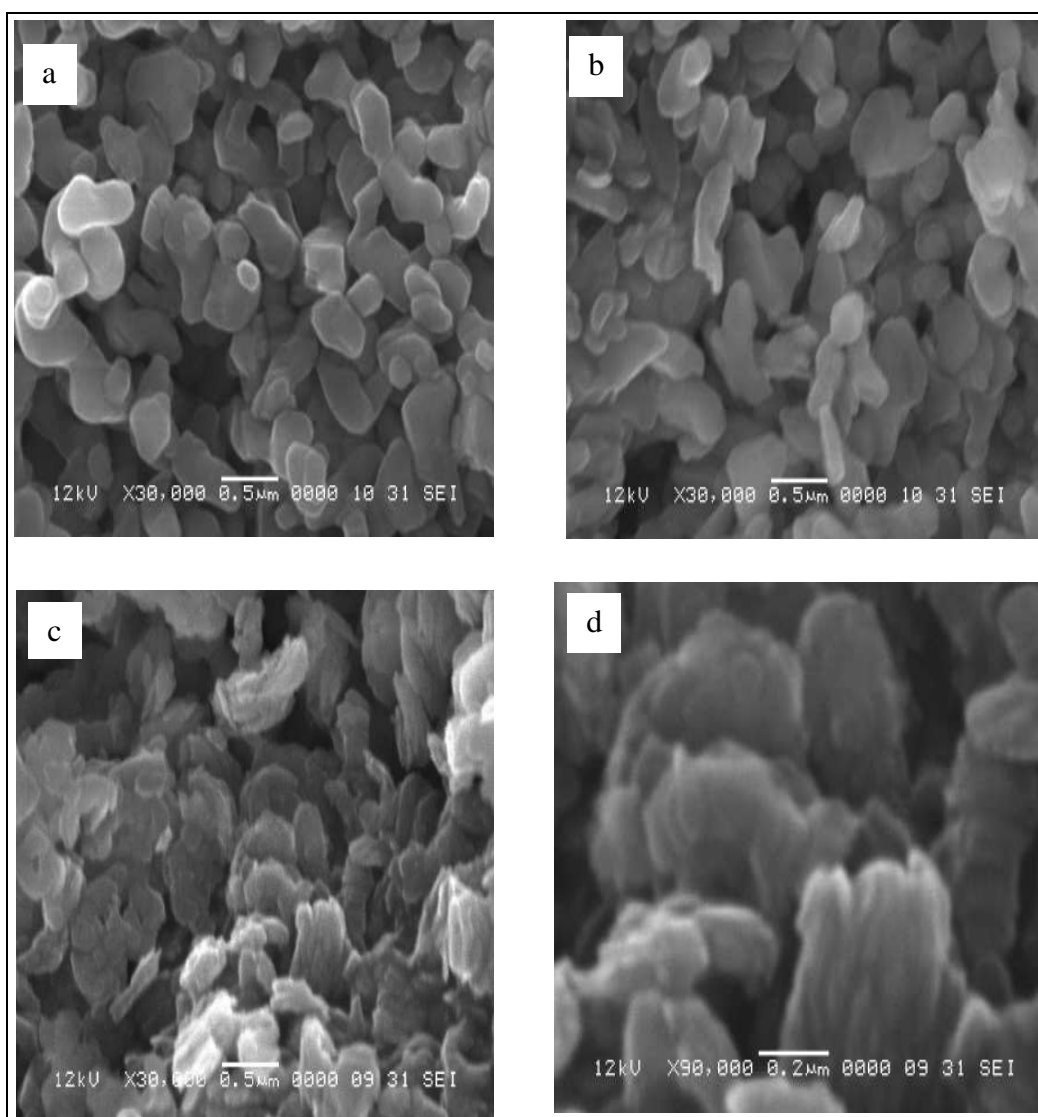
**Tableau II-2** : Les raies DRX (Cu-K $\alpha$ 1,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) de la HDLHYCITE®713.

Angles $2\theta$ (degré)	11.50	23.38	34.82	39.41	44.80
harmoniques 00l	003	006	009	impuretés	012

### II-2-3- Microscopie électronique à balayage, MEB

L'observation en microscope à balayage (MEB) permet d'examiner la forme des particules, le feuilletage et l'état de leur surface. Les clichés des particules HDLHYCITE®713 (Figure II-5(a)) montrent que les particules primaires sont des plaquettes hexagonales synthétisées par co-précipitation [<http://www.clariant.com>]. La calcination leur fait perdre leur forme et leur cristallinité et la surface est très perforée en raison de l'augmentation de la surface spécifique interne et externe (cliché HDLC sur la Figure II-5(b)).

L'image MEB de la phase HDLR (Figure II-5(c,d)) indique que la méthode réhydratation-reconstruction permet la régénération de la structure lamellaire mais la forme des particules est irrégulière, la cristallinité est moindre et les particules s'agrègent face-face.



**Figure II-5 :** Images MEB des phases HDL (a) HYCITE®713, (b) HDLC calcinée 500°C (grossissements 0.5µm) et (c,d) HDLR après régénération dans l'eau distillée (grossissements 0.5µm et 0.2µm respectivement).

#### **II-2-4- Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD)**

Les analyses thermiques ont pour but :

- L'identification de la phase HDL et la vérification de la constance du rapport molaire  $[Mg]/[Al]$ ;
- L'étude de la stabilité thermique des charges par la détermination des températures du début de dégradation et de celles correspondantes à la décomposition maximale en utilisant les courbes DTG;
- L'examen des évènements physiques et chimiques développés sous l'effet de flux de chaleur en ATD.

Les analyses sont réalisées sous atmosphère inerte (azote) et sous atmosphère oxydante (l'air).

##### **II-2-4-1- Sous atmosphère inerte, l'azote**

###### HDL commerciale HYCITE®713

La Figure II-6 (a) présente les courbes DTG-ATD de la HDL commerciale HYCITE®713 sous azote. Le thermogramme DTG est formé de deux pics :

- Endotherme dans l'intervalle  $[20-267^{\circ}C]$  centré à  $253^{\circ}C$  correspondante à la perte d'eau adsorbée suivie de celle faiblement liée dans les interfeuillettes et enfin de l'eau coordonnée aux carbonates interfoliaires.
- Endotherme située entre  $[267-500^{\circ}C]$  (avec un épaulement significatif entre  $289-364^{\circ}C$ ) centré à  $410^{\circ}C$ , présente le début de déshydroxylation partielle des feuillettes indiquée par l'épaulement, le pic intense correspond à la déshydroxylation complète et à la volatilisation des carbonates interfoliaires fortement liés aux feuillettes.

Ce thermogramme est caractéristique des HDL  $MgAl(CO_3^{2-})$  avec le rapport  $[Mg]/[Al] = 2:1$  [Dupin et al. (2004)].

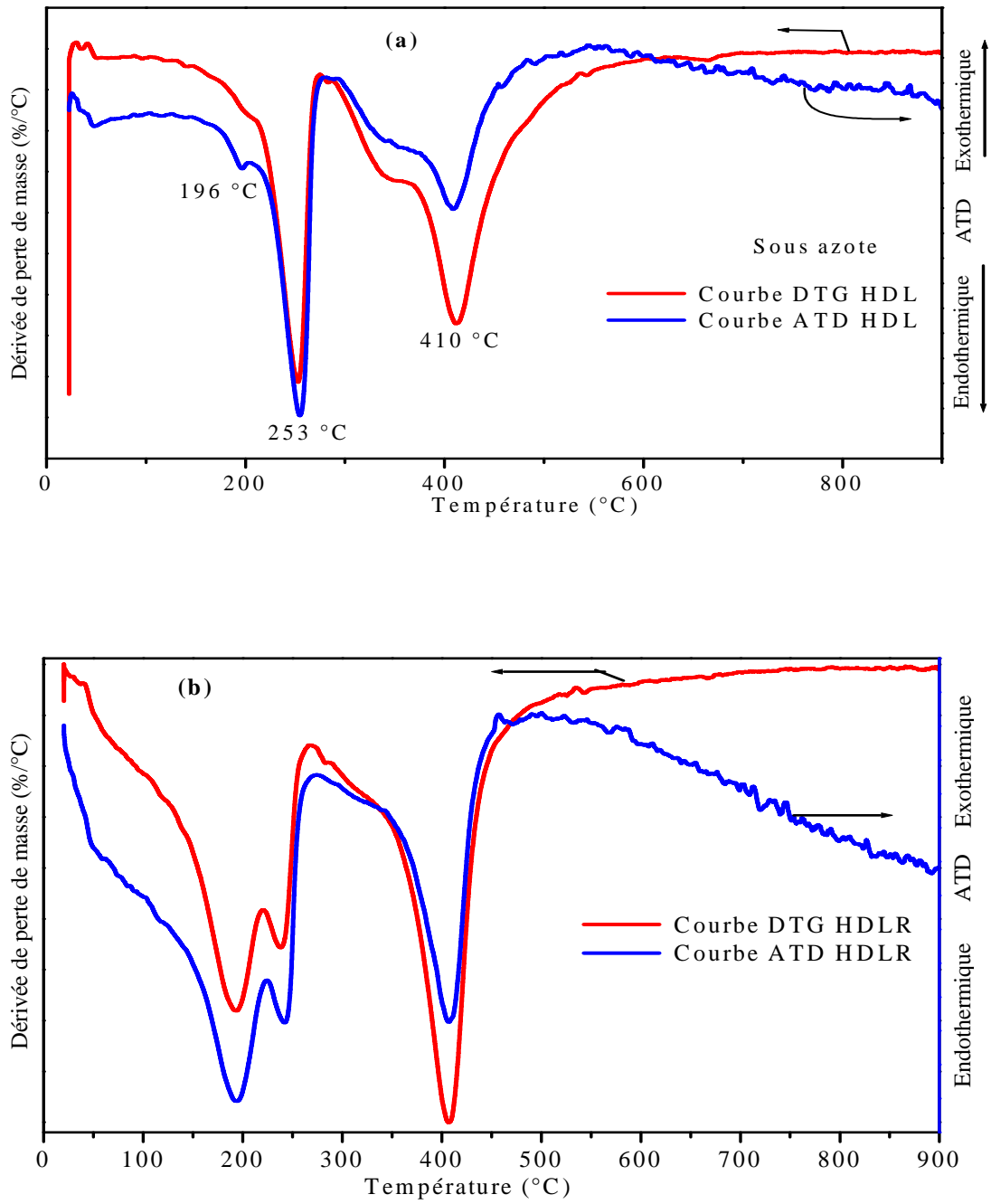
La courbe ATD présente les mêmes signatures endothermiques que celle de la DTG.

###### HDL régénérée dans l'eau distillée, HDLR

Les thermogrammes DTG-ATD de la HDLR (Figure II-6 (b)) présentent :

- Un dédoublement de l'endotherme entre  $19-223^{\circ}C$  centré à  $194^{\circ}C$  (le pic le plus intense, perte de l'eau interfoliaire) ;
- Une endotherme située entre  $223-267^{\circ}C$  et centrée à  $243^{\circ}C$  (perte de l'eau et des OH liés aux carbonates).

Ces pics sont décalés vers les faibles températures par rapport à ceux de l'HYCITE®713 qui contient moins d'eau. En revanche, L'endotherme entre  $223-457^{\circ}C$  centrée à  $406^{\circ}C$  apparait dans le même domaine de température que celle de l'HYCITE®713.



**Figure II-6** : DTG et ATD : (a) HYCITE®713 et (b) HDLR sous azote.

#### **II-2-4-2- Sous atmosphère oxydante (l'air).**

##### HDL commerciale HYCITE®713

La Figure II-7 (a) présente les courbes DTG-ATD sous atmosphère oxydante de la HDL commerciale.

*Sur la courbe DTG, deux pics endothermiques sont observés :*

- Une perte d'eau externe physisorbée (1.45% en poids) est enregistrée dans le domaine de température [25-173°C].
- Le premier pic endothermique situé dans l'intervalle [173-268°C] et centré à 258°C correspond à la perte d'eau interfoliaire liée évaluée à 11.1 % (la courbe ATG). Cette teneur en eau est caractéristique des phases HDL  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$  avec  $[\text{Mg}]/[\text{Al}] = 2$  [Xu et al. (2003)].
- Le deuxième pic est situé entre [268-500°C] centré à 418°C. L'épaule observé sur la courbe DTG sous azote 289-364°C est devenu plus important et plus résolu sous oxygène.

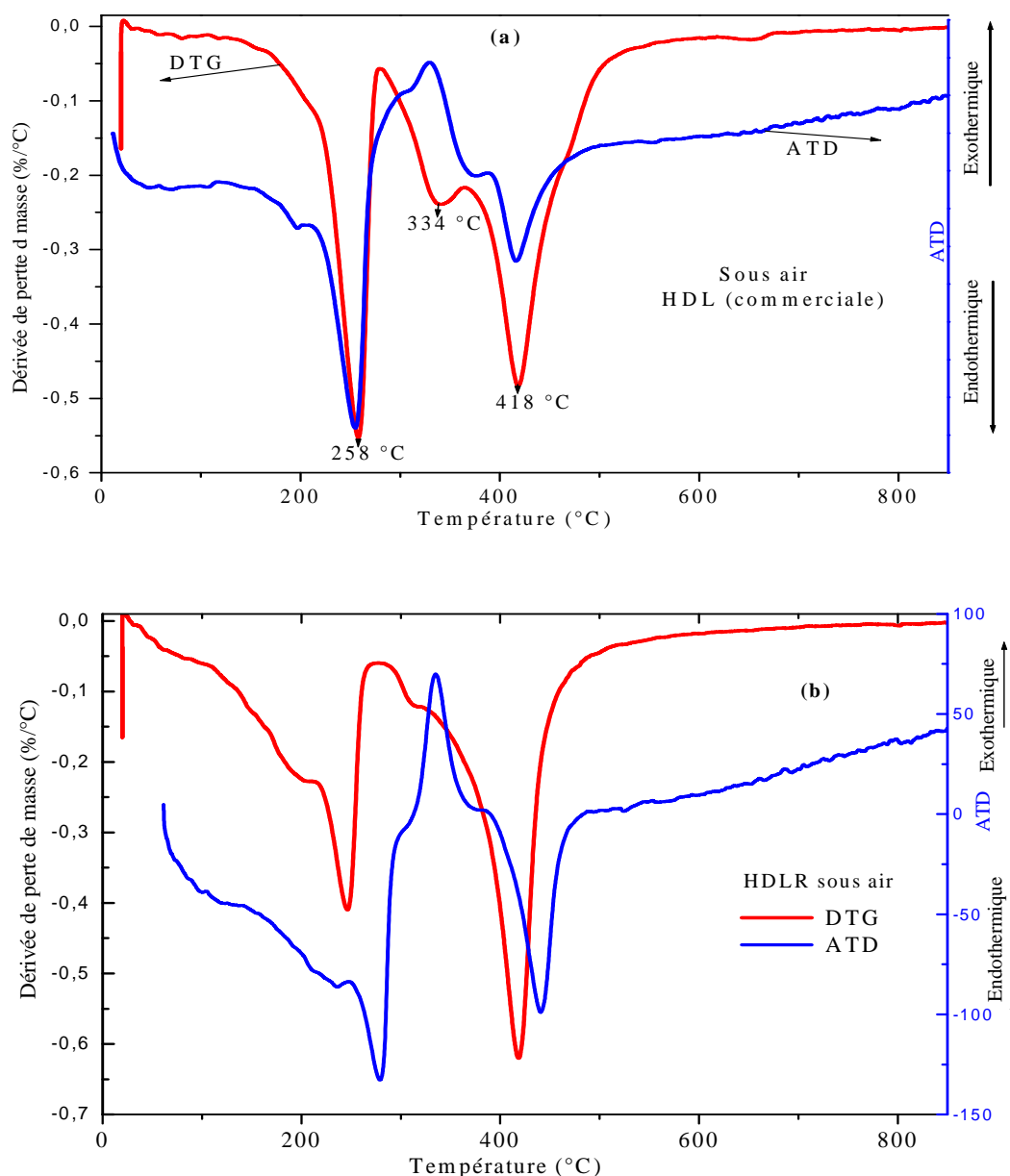
*Sur la courbe ATD, les effets thermiques observés dans l'ordre suivant :*

- Un pic endothermique (superposé avec celui de la DTG) centré à 258°C correspondant à la libération de molécules d'eau suivie de formation de métaphases.
- Une exotherme apparue entre [268-394°C] et non observée sous atmosphère inerte. Le processus exothermique n'est pas lié à une variation de masse (il n'est pas enregistré sur la courbe DTG), mais associé à une réorganisation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'espace interfoliaire et à la cristallisation des métaphases de la HDL déshydratée et partiellement deshydroxylée [Stanimirova et al. (2004)]. Il y a une transition de la phase HDL(I) à la phase HDL (II) dans l'intervalle 200°C - 380°C pour les  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$  avec  $\text{Mg}/\text{Al} = 2$  [Kanezaki (1998)].
- Une endotherme entre [394-500°C] attribuée à la deshydroxylation complète, à la perte des carbonates (prend fin à 500°C) et à la dégradation structurale de la phase HDL formant des oxydes mixtes, métastables et amorphes [Yang et al. (2002)].

##### HDL commerciale versus HDLR

- La régénération de la HDLR dans l'eau distillée à partir de la HDLC calcinée (oxydes mixtes de MgO) contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , des  $\text{OH}^-$  et peu de  $\text{CO}_3^{2-}$  (provenant surtout de la contamination avec le  $\text{CO}_2$  de l'air) dans l'espace interfoliaire ( $\text{MgAl}(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-})$ ) [Leontyeva (2013)].
- La perte de l'eau et des  $\text{OH}^-$  interfoliaires à faible température (Figure II-7 (b)) entraîne la deshydroxylation et la décarbonatation hâtive par comparaison à la HDL commerciale.
- La HDL  $\text{MgAl}(\text{CO}_3^{2-})$  est thermiquement plus stable que la HDLR  $\text{MgAl}(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-})$  en raison des fortes interactions entre les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et les feuillets hydroxydes métalliques [Roelofs et al. (2002)].



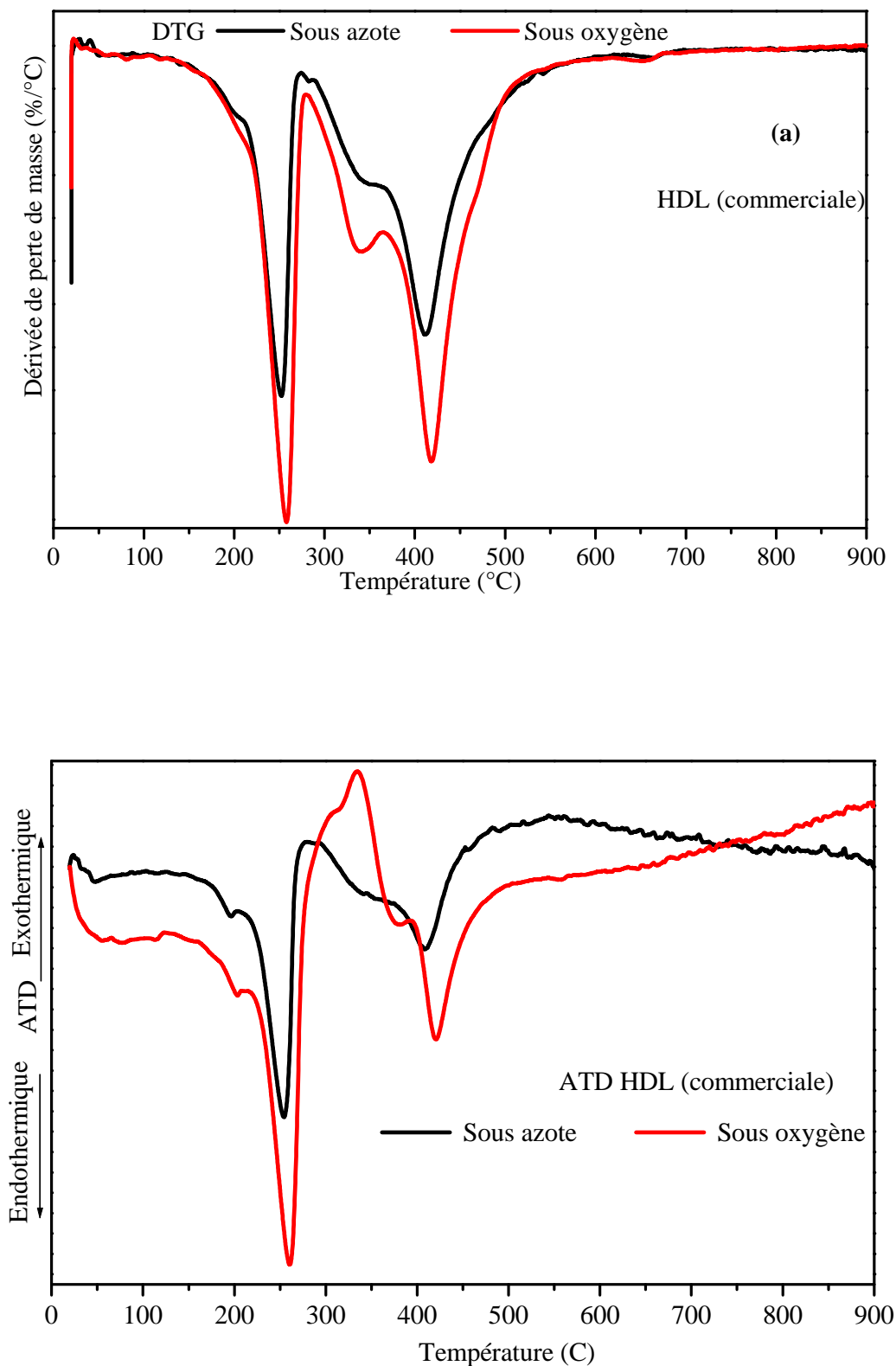


**Figure II-7** : DTG et ATD sous oxygène de l'air des HDL commerciale(a), et HDLR (b).

#### Comparaison des thermogrammes obtenus sous azote et sous oxygène de l'air :

Dans la première étape de décomposition, l'eau est éliminée de la structure. Un processus qui est terminé à 150-200 °C et suivie d'une déshydroxylation et décarbonatation, ainsi que de la réorganisation des carbonates dans l'espace intercalaire qui nécessitent des températures plus élevées sous atmosphère inerte que celles mises en jeu sous air.

La Figure II-8 montre que sous azote, la décomposition se fait avant celle sous oxygène. La HDL commerciale HYCITE®713 est post traitée pour faciliter sa dispersion dans la matrice polymérique et pour agir comme stabilisant thermique dans une atmosphère oxydante. Dans la suite, la référence sera la HDLR dont les additifs de traitements industriels sont éliminés au cours de la calcination-réhydratation.



**Figure II-8:** Comparaison des thermogrammes DTG (a) et ATD (b) de la HDL commerciale sous oxygène de l'air et sous azote.

## **Conclusion**

Les courbes DTG de la HDLHYCITE®713 sous azote et sous oxygène sont similaires. (Figure II-8 (a)). Ce sont des endothermes correspondantes à des variations de masse au cours des processus de désorptions, de déshydratation, de déshydroxylation, de décarbonatation et de formation d'oxydes.

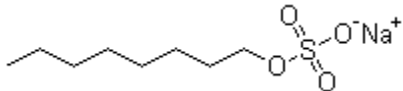
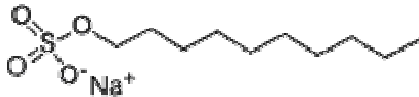
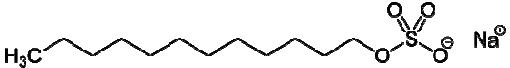
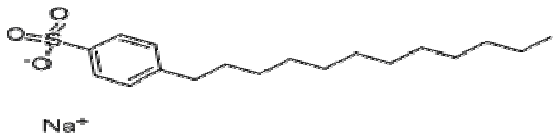
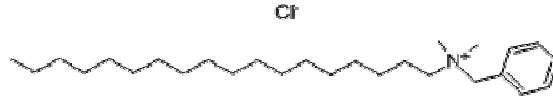
Sur les courbes ATD (Figure II-8 (b)), les premiers pics endothermiques sont identiques sous azote et sous oxygène (déshydratation) par contre la deuxième partie des thermogrammes sous oxygène et au-delà de 300°C est caractérisée par une exotherme suivie d'une endotherme qui traîne vers les hautes températures comparée à celle sous azote.

### II-3- Traitements des surfaces HDL avec des surfactants anioniques.

L'organophilisation des HDL se fait par intercalation de surfactants amphiphiliques dans les interfeuillettes en utilisant la méthode calcination-reconstruction.

#### II-3-1- Matériaux.

**Tableau II-3** : Formules chimiques et structurales des surfactants anioniques insérés dans les HDL et celles du surfactant cationique insérés dans la MMT (Nanofil® SE3010).

Surfactant*	Formule chimique	Structure chimique
OS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OSO}_3\text{Na}$	
DS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OSO}_3\text{Na}$	
DDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	
DBS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	
DMBSA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5.\text{Cl}$	

\* : surfactants anioniques: octyle sulfate de Sodium (OS), Decyl sulfate de sodium (DS), Dodecyl sulfate de sodium (DDS), Dodecyl benzènesulfonate de Sodium (DBS).  
Surfactant cationique : dimethyl-benzyl-stearyl de chlorure ammonium (DMBSA).

Les alkyles sulfates sont les plus utilisés dans la préparation de nanocharge HDL pour la préparation de NCP, en particulier le dodécylsulfate de sodium (DDS), beaucoup utilisé dans le traitement des HDL destinés à l'exfoliation et à la délamination dans les solvants, les monomères et les polymères.

Pour examiner l'effet de la longueur de chaîne hydrocarbonée, des surfactants anioniques octyl sulfate de sodium (OS), décylsulfate de sodium (DS) ont été choisis pour les comparer au dodécylsulfate de sodium.

Beaucoup de travaux ont été publiés sur les HDL modifiés avec le dodécylbenzène sulfonate (DBS) montrant la grande affinité entre la tête benzène sulfonate et les feuillets MgAl HDL. L'effet de la longueur de chaîne alkyle est également observé en utilisant l'octylbenzène sulfonique (OBS).

Un surfactant portant un noyau aromatique est choisi pour une meilleure compatibilité avec le styrène et le poly(styrène). Les surfactants anioniques sont fournis par Acros.

La pureté est de 98-99 % pour les alkyles sulfates et 88% pour les alkyles benzènesulfonates.

La MMT est l'argile la plus étudiée dans la préparation de PNC notamment avec le poly(styrène). De la MMT organophile est prise comme référence par rapport aux PNC à base de HDL.

Pour raison de compatibilité avec le styrène et le PS, une MMT organophile commerciale (Nanofil® SE3010) a été choisie. Il s'agit de MMT intercalée avec du diméthyl-benzyl-stéaryl chlorure d'ammonium (DMBSA) et fournie par SUD Chemie (Allemagne). L'identité de chacun des surfactants est donnée dans le Tableau II-3.

### **II-3-2-Préparation des HDL organophiles, HDLO par intercalation**

L'insertion des anions amphiphiliques dans les galeries de la Mg-Al HDL a été réalisée via la méthode calcination-reconstruction [You et al. (2002)]. Un échantillon de l'HYCITE®713 a été calciné à 500 °C pendant 5 heures dans un four pour obtenir des oxydes mixtes métalliques (HDLC). La calcination à 500°C pour volatiliser les anions carbonates intercalés et former des oxydes mixtes (une température ne dépassant pas les 500°C pour éviter la formation irréversible des oxydes stœchiométriques (MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)).

Une quantité de surfactant (basée sur le double de la capacité d'échange anionique maximale de cette HDL (2xCEA), 5 mmol/g, calculs en Annexe chapitre II)) est dissoute dans de l'eau distillée (0,1 M) et 2g de HDLC ont été dispersés dans la solution d'agent tensio-actif, sous azote, sous agitation constante pendant 5 h à 25 °C. Le pH (pH = 10) n'a pas changé au cours de la période d'intercalation. Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau distillée à plusieurs reprises et séché à l'étuve sous vide à 60 °C pendant une nuit.

### **II-3-3- Caractérisations des HDLO**

La caractérisation des HDLO a pour objectifs:

- Vérification de la régénération de la phase HDL MgAl lamellaire;
- Vérification de stabilité chimique et de la composition;
- Vérification de l'intercalation des anions amphiphiliques dans les nanogaleries;
- Vérification du changement de la surface des feuillets hydrophile en surface organophile et la vérification de la stabilité thermique.

Un échantillon témoin, HDLR a été préparé en faisant disperser la HDLC dans l'eau distillée sans surfactant uniquement pour tester la régénération de la phase HDL MgAl de départ.

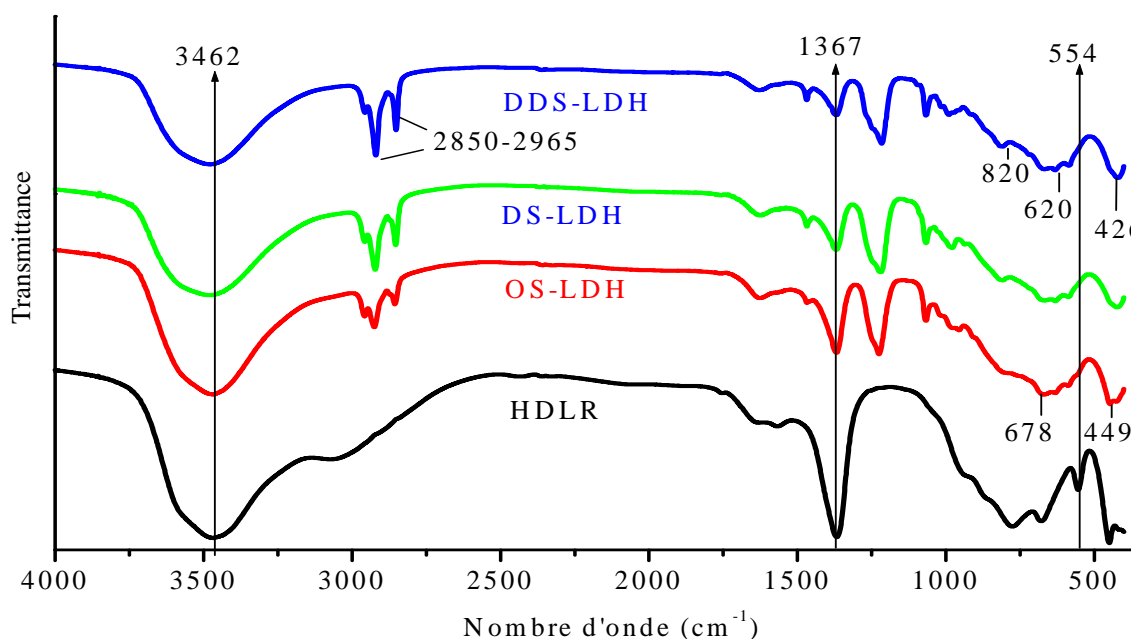
### II-3-3-1- Identifications par analyse infrarouge

Les spectres FTIR des HDLO intercalés avec les alkylsulfates OS, DS et DDS et les alkylbenzène sulfonates OBS et DBS sont présentés dans la Figure II-9 et II-10. Les valeurs des longueurs d'onde et leur attribution sont présentées dans le Tableau II-4.

**Tableau II-4:** Affectation des bandes spectroscopiques FT-IR (en nombres d'ondes,  $\text{cm}^{-1}$ ) aux groupements des surfactants intercalés dans les HDLO.

Les HDLO					Affectation
OS-HDL	DS-HDL	DDS-HDL	OBS-HDL	DBS-HDL	
2939-2856	2939-2856	2939-2856	2957-2853	2957-2853	$\text{CH}_3, \text{CH}_2$ élongation
			3040	3040	CH aromatique, élongation
			1490;1406	1490;1406	C=C aromatique, élongation
1465	1465	1465	1462	1462	$\text{CH}_2$ scissoring (torsion)
1367	1367	1367	1376	1376	$\text{CH}_3$ sym., déformation
1220	1220	1220	1194	119	S=O asym., élongation
1066	1066	1066	1040	1040	S=O sym., élongation
			1131;1012	1131;1012	CH aromatique déf. dans le plan
			830	830	CH aromatique déf. hors du plan
630				614	C-S élongation
422	422		420	420	M-O and O-M-O (vibration de la matrice)

#### i- Vérification de la stabilité chimique et de la composition intrafeuillelet.



**Figure II-9 :** Spectres FT-IR des HDLO intercalés avec les alkylsulfates.

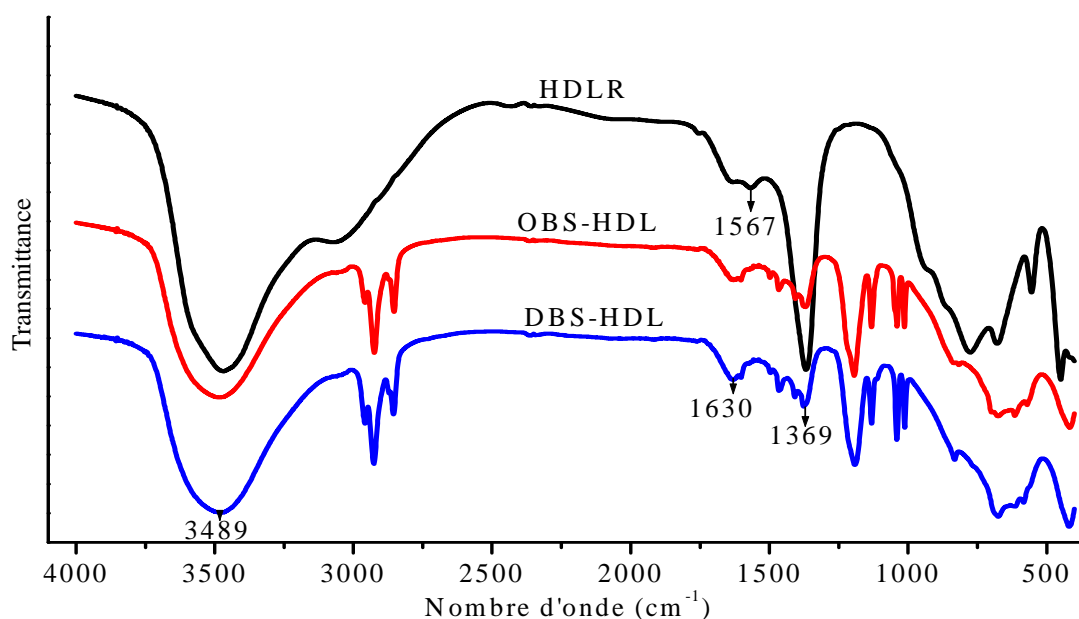
Les spectres FTIR des HDLO présentent les bandes caractéristiques de la matrice HDL MgAl avec  $[Mg]/[Al] = 2:1$ .

Elles occupent les mêmes positions que celles dans les spectres des HDL Hycite®713 et HDLR, notamment les bandes centrées à  $449\text{ cm}^{-1}$ ,  $678\text{ cm}^{-1}$  et  $3462\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations O–M–O, M–O–M (Mg–OH–Al) et M–OH de la matrice hydroxyde métalliques HDL et des OH liés.

Ces spectres sont compatibles avec ceux rapportés dans la littérature pour les mêmes matériaux (HDL,  $[Mg]/[Al] = 2:1$  modifiés avec les anions DDS et DBS) [Xu (2003); Anbarasan et al. (2005)].

L'analyse FTIR confirme que la phase HDL est régénérée avec la composition des feuillets ( $[Mg]/[Al] = 2:1$  après l'intercalation des surfactants).

## ii- Vérification de l'intercalation des anions organiques dans les espaces interfeuillets



**Figure II-10** : Spectres FT-IR des HDLO intercalés avec les alkylbenzènesulfonates

L'intercalation des anions amphiphiles est confirmée par la présence de bandes caractéristiques des alkyles sulfates et alkylbenzène sulfonates :

- Les spectres des échantillons OS, DS et DDS montrent les vibrations d'élongation des groupements  $-\text{SO}_4^{2-}$  et celle des  $-\text{S-O-C}$  typiques des alkyles sulfates.

Les bandes  $2850\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$  correspondantes aux élongations des groupements C–H aliphatiques (carbone saturé), des bandes des élongations asymétriques  $1220\text{ cm}^{-1}$  et symétriques  $1066\text{ cm}^{-1}$  des groupements  $-\text{SO}_4^{2-}$  [Wu et al. (2013); Zhao et al. (2015)].

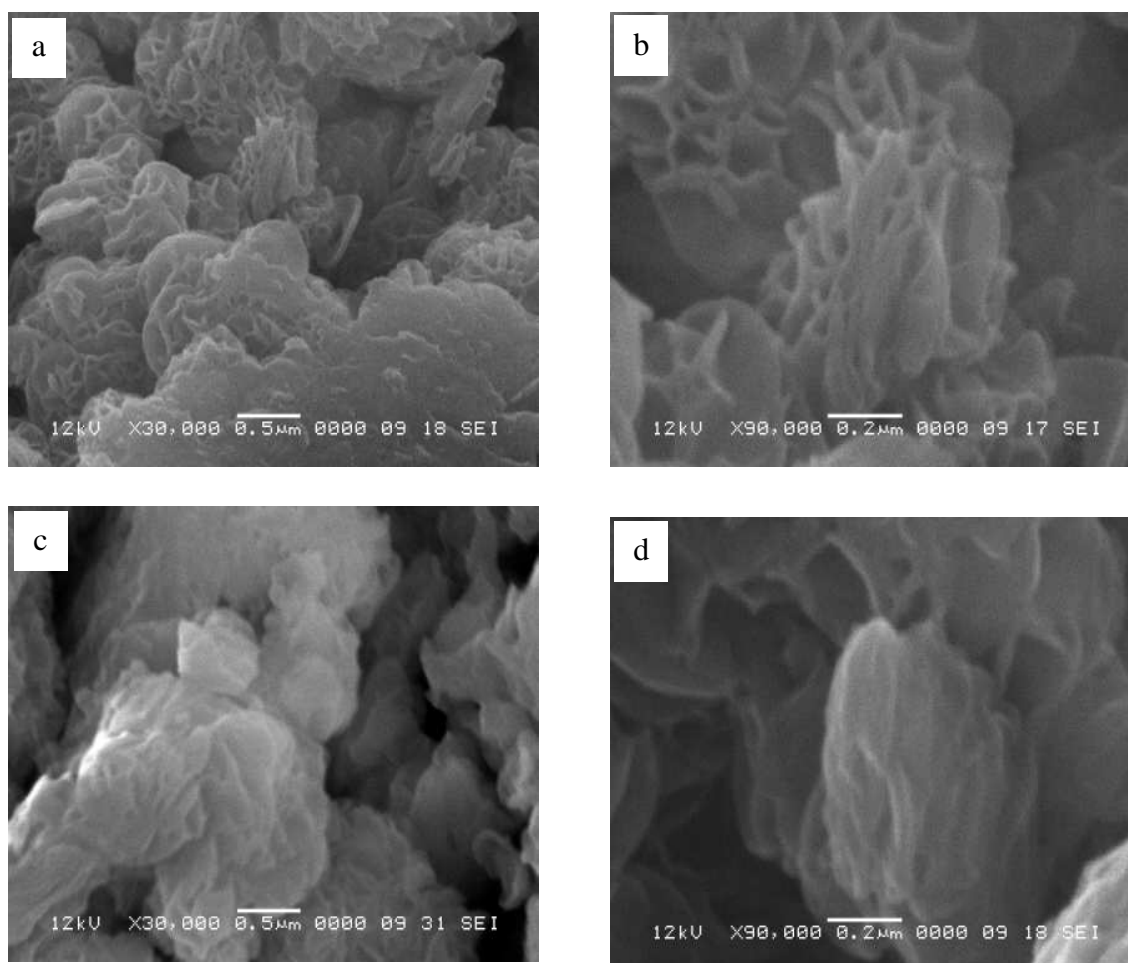
L'intensité de la bande située à  $1465\text{ cm}^{-1}$  de la vibration de déformation asymétrique des groupements méthylène  $\text{—CH}_2\text{—}$  augmente lorsque le nombre de ces groupements augmente de l'octylsulfate, décylsulfate au dodécylsulfate.

La bande  $1367\text{ cm}^{-1}$  est présente sur les spectres des HDLO bien que son intensité est faible comparée à celle des HDL et HDLR, indiquant la présence des traces des ions carbonates. En revanche la bande à  $554\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule autour de  $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  ont disparu indiquant la disparition des interactions entre OH des feuillettes,  $\text{H}_2\text{O}$  et les  $\text{CO}_3^{2-}$  interfoliaires.

- Les spectres des échantillons OBS-HDL et DBS-HDL présentent les bandes de vibration de déformation et d'élongation dans le plan ( $1131$  et  $1012\text{ cm}^{-1}$ ) et hors du plan ( $830\text{ cm}^{-1}$ ) des groupements C-H aromatiques respectivement, bandes de déformation des C-C aromatiques ( $1604$ ,  $1490$  et  $1406\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes des groupements sulfonates  $\text{—SO}_3^-$  à  $674$ ,  $831$ ,  $1194$ ,  $1040$  et  $1011\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont identiques à celles du produit dodécylbenzène sulfonate de sodium et à celles des DBS-HDL citées dans la littérature [Cross et al. (1977); Xu (2003); Shimamura et al. (2013)].

### II-3-3-2- Morphologie et calcul des distances interfoliaires

*i- Morphologies des HDLO examinées au microscope électronique, MEB*

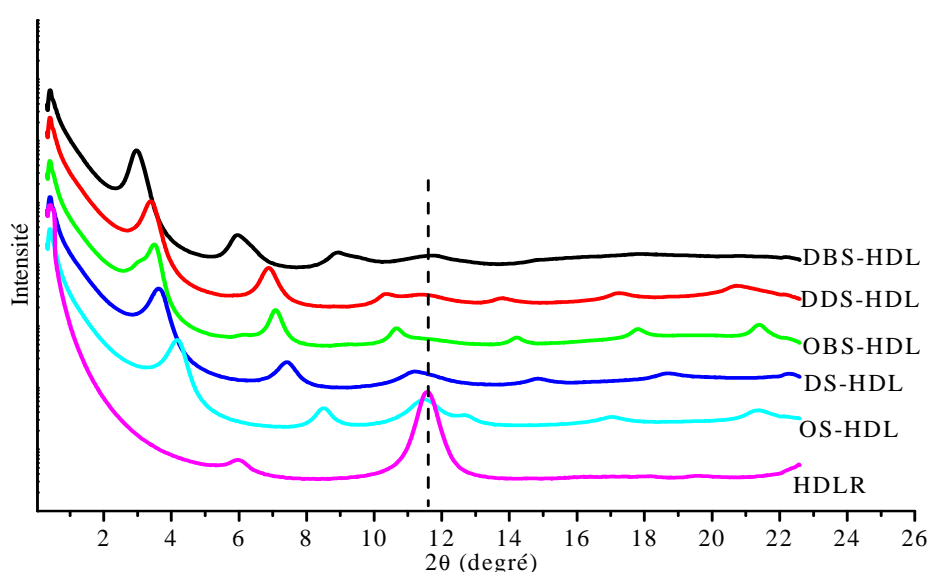


**Figure II-11 :** Images MEB des HDLO (a) DDS-HDL et (b) DBS-HDL



La Figure II-11 présente les images MEB des échantillons DDS-HDL et DBS-HDL. La modification des HDL par les surfactants est visible sur les clichés à fort grossissement montrant la régénération des feuilles et leur gonflement après traitement organique. Les images ressemblent à celles des particules Mg-Al-HDL modifiées avec les surfactants DDS et DBS [Youssef et al. (2013)]. Tous les échantillons montrent des plaquettes de formes irrégulières avec une perte de cristallinité indiquée déjà par l'élargissement des pics DRX. Les attractions électrostatiques entre plaquettes se fait plus entre face-extrémité (face to edge) donnant des formes de rose de sable dans le DDS-HDL, alors que le rassemblement de celles des DBS-HDL semble se faire par face à face (face to face).

*ii-Calcul des distances interfoliaires et caractérisation de l'organisation des chaînes organiques intercalées entre les feuillets par DRX.*



**Figure II-12** : Spectres DRX des HDLO.

L'analyse DRX permet de vérifier la régénération de la structure lamellaire, d'identifier la phase MgAl HDL, de contrôler la composition et l'intercalation des anions amphiphiliques. La Figure II-12 représente les diagrammes DRX des poudres des HDLO intercalés avec les alkyles sulfates et les alkylbenzènesulfonates et indiquent les informations suivantes :

- Régénération de la structure cristalline et lamellaire : tous les spectres comprennent des raies (001) indiquant la régénération de la phase HDL MgAl (Tableau II-5). Toutefois, les raies sont larges et moins intenses reflétant une perte de cristallinité, formation de petits cristaux et/ou une perte de cohérence dans les autres directions de réflexions i.e. il n'y a pas de répétition de même unité. Ceci est dû à la méthode de régénération par calcination-reconstruction qui ne permet pas une croissance des cristaux de façon homogène. Cependant, tous les échantillons présentent le pic situé à  $2\theta = 11,6$  degré caractéristique des HDL MgAl(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) intercalée avec

les carbonates en chevauchement avec l'harmonique (009) des HDLO. Une partie de HDL n'a pas été intercalée avec les anions amphiphiliques.

- Les surfactants sont insérés dans les galeries : Comparée à la HDLR régénérée dans l'eau distillée, les raies (001) des HDLO sont décalées vers les plus faibles angles du fait de l'expansion des espaces inter-lamellaires confirmant l'intercalation des anions amphiphiles.

Les valeurs expérimentales  $d(003)$  représentant des distances interfoliaires des HDLO sont calculées en appliquant la loi de Bragg  $d = \frac{\lambda}{2 \sin(2\theta)}$  avec l'angle de diffraction  $2\theta$  en degré et la longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  du rayonnement monochromatiques de cuivre. Les valeurs des distances  $d(003)$  expérimentales, regroupées dans le tableau II-6, sont similaires à celles données dans la littérature [Costa et al. (2008) ; Kovanda et al. (2010)].

**Tableau II-5** : Les raies DRX (003) et leurs harmoniques des HDLO.

OS-HDL		DS-HDL		DDS-HDL		OBS-HDL		DBS-HDL	
2θ (°)	001	2θ(°)	001	2θ (°)	001	2θ (°)	001	2θ(°)	001
4.21	003	3.65	003	3.43	003	3.53	003	2.91	003
8.52	006	7.42	006	6.89	006	7.09	006	5.94	006
11.50	003 HDL	11.23	003HDL +009DS	10.33	009	10.68→ ép* 11.6	009 003HDL	8.95	009
12.75	009	14.84	012	11.50	003HDL	14.26	012	11.70	003 HDL
17.07	012	18.74	015	13.78	012	17.79	015		
21.36	015	22.33	018	17.24	015	21.40	018		
				20.75	018				

ép\* : Epaulement à  $2\theta = 11.6$  degré sur le pic centré à  $2\theta = 10.68$  degré de la raie 009.

003HDL : la raie 003 de la HYCITE®713 et HDLR située à 11.6 degré sur la Figure II-3.

Pour prévoir l'arrangement des anions dans l'espace interfeuillet, il est possible de calculer la distance interfoliaire  $d_{cal}$  en utilisant la taille des anions amphiphiliques en considérant le fait que  $d_{cal} = \text{longuer d'un anion} + \text{l'épaisseur d'un feuillet}$  (0.48nm). Les longueurs des anions [Leroux et al. (2001) ; Crepaldi et al. (2002)] et les distances calculées sont rassemblées dans le Tableau II-6. Les valeurs expérimentales ( $d_{exp}$ ) sont identiques à celles calculées ( $d_{cal}$ ) en considérant les anions amphiphiliques en position perpendiculaire à la surface horizontale des feuillet. Les chaînes hydrophobes sont donc parallèles les unes par rapport aux autres et forment une monocouche.

Les distances  $d(003)$  varient linéairement avec le nombre de carbone de la chaîne alkyl, 0.115 nm/-CH<sub>2</sub>- pour les amphiphiles alkyl sulfates et 0.132 nm/-CH<sub>2</sub>- pour les alkylbenzenesulfonates.

**Tableau II-6** : Les distances interfoliaires  $d(003)$  des HDL, HDLR et des HDLO. Valeurs expérimentales  $d_{exp}$  et calculées  $d_{cal} = Taille\ de\ l'anion + 0.48$  et  $d_L$  calculés avec les formules théoriques (Eq II-13) et (Eq II-14).

Echantillons	$2\theta$ (°)	$D_{exp}$ (nm)	Taille anion (nm)	$d_{cal}$ (nm)	$d_L$ cal formules
HDL	11.6	0.76			
HDLR	11.6	0.76			
OS-HDL	4.21	2.10	1.71	2.19	1.976
DS- HDL	3.65	2.42	1.99	2.47	2.23
DDS- HDL	3.43	2.57	2.08	2.56	2.484
OBS- HDL	3.53	2.50	2.01	2.49	1.147
DBS- HDL	2.91	3.00	2.48* ou 2.51**	2.96 ou 2.99	2.687

2.48\* [Leroux F. et al. (2001)];

2.51\*\* [Xu K. et al. (2013)].

Il existe des théories pour estimer la distance interfoliaire et prévoir le mode de rangement des anions intarfoliaires [Meyn et al. (1990) ; Meyn et al. (1993) ; Kanezaki et al. (1994), Xu et al. (2007)]. Les chaînes hydrocarbonées sont supposées se tenir verticalement ou inclinées par rapport au feuillet pour former une monocouche, bi-couche ou un remplissage de chaînes, verticales ou inclinées, mais en positions antiparallèles.

Les formules théoriques proposées valables pour une monocouche interfeuillet :

$$d_L = 0.96 + 0.127 n_c \sin\alpha \quad \text{Monocouche des ions DDS;} \quad \text{(Eq II-13)}$$

$$d_L = 1.29 + 0.127 (n_c - 1) \sin\alpha \quad \text{Monocouche des ions DBS;} \quad \text{(Eq II-14)}$$

Avec  $d_L$  est la distance  $d(003)$ ,  $n_c$  le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes alkyle et  $\alpha$  est l'angle d'inclinaison entre l'axe d'anions (en position debout) et de feuillets HDL.

En considérant les chaînes perpendiculaires à la surface d'un feuillet HDL ( $\sin 2\theta = 1$ ), ces formules donnent des valeurs de distances inférieures à celles observées expérimentalement (Tableau II-6).

*iii- Caractérisation de l'arrangement des chaînes organiques intercalées entre les feuillets par calorimétrie différentielle à balayage, DSC.*

L'organisation des anions amphiphiliques dans l'espace interfoliaire dépend de la longueur de chaîne, de la densité des surfactants intercalés, des interactions hydrophobes et de la distance interfoliaire.

La structure des surfactants dans les phyllosilicates a été examinée à l'aide de l'infra rouge à transformée de Fourier en fonction de la température [Vaia et al. (1994)]. Il a été démontré que les cations amphiphiliques intercalés dans l'espace interfoliaire présentent une structure similaire à celle des liquides cristallins (liquid crystal like, LC) lorsque les chaînes des alkyls ammonium sont longues, et/ou la concentration dans les galeries est importante et/ou la température est basse. Dans le cas contraire, les chaînes sont isolées les unes des autres et présentent un état liquide.

Les arrangements structurels et conformationnels induits par une élévation de température se traduit par une absorption de chaleur. La DSC est la technique adéquate de mesure de cette chaleur. Il est possible d'observer les petites variations d'énergie qui se produisent au cours de la transition d'un solide à un cristal liquide et d'un cristal liquide à un liquide isotrope. La structure des surfactants dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates a été étudiée par DSC [Li et Ishida (2002)]. Une partie des cations amphiphiliques s'arrangent en structure ordonnée et présentent une température de fusion plus élevée comparées aux surfactants libres.

Par analogie, dans ce travail, la DSC est appliquée aux HDLO. Les échantillons sont soumis à un cycle de température dont le programme est le suivant:

Première montée en température : +20 °C à 200°C,

Refroidissement : +200 °C à -50 °C,

Deuxième remontée : -50 °C à 200 °C

Les thermogrammes DSC des différents échantillons de la HDL modifiée avec les alkylsulfates et alkylbenzènesulfonates sont présentés sur la Figure II-13 et la Figure II-14 respectivement.

#### DSC des DDS- HDL

L'endotherme de la première montée en température reflète l'état de la poudre HDL de départ, non traitée thermiquement au préalable. Elle caractérise l'organisation réelle des chaînes organiques. Une endotherme de fusion entre 25-67°C centré à 56°C. Température associée au changement d'état et à l'évaporation de l'eau. Ce pic réapparaît entre 35°C et 57°C au cours de la deuxième remontée en température de -50°C à 200°C. Il correspond à une déstructuration, désorganisation et réorientation des chaînes lors du passage d'un état LC à un état liquide.

Le cycle chauffage-refroidissement-chauffage montre que la densité des chaînes hydrocarbonnées du DDS est importante et leur arrangement est uniforme et forme une structure paraffinique.

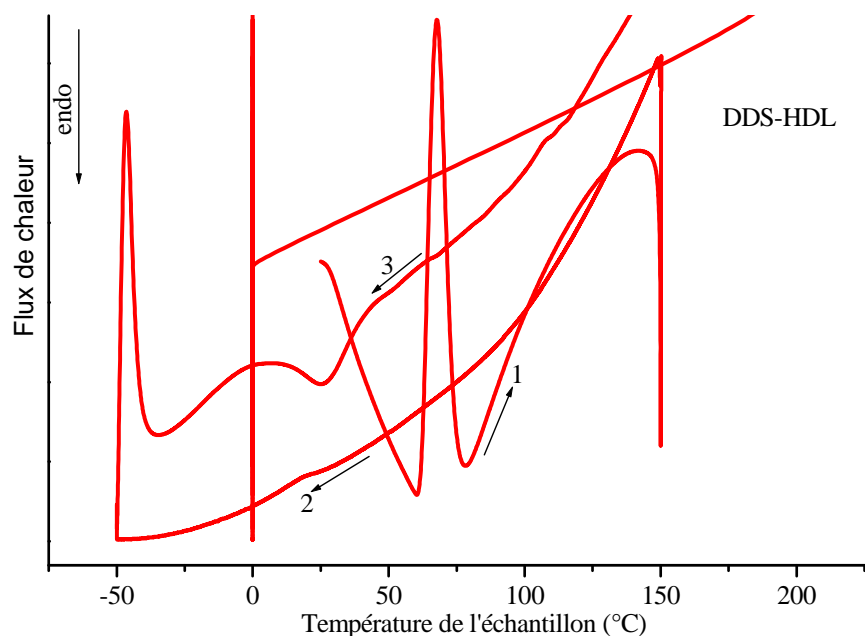
#### DSC des DBS-HDL

Le thermogramme de l'échantillon DBS-HDL montre une série d'endothermes entre 25-120°C indiquant que les anions confinés dans l'espace interfoliaire en plusieurs types d'arrangement des anions. Dans la deuxième remontée en température entre -50 °C et 200 °C, les endothermes réapparaissent entre 29-47°C et la plus importante est située entre 52-80°C centré à la température de fusion 71°C et la plus faible est située entre 114-125°C.

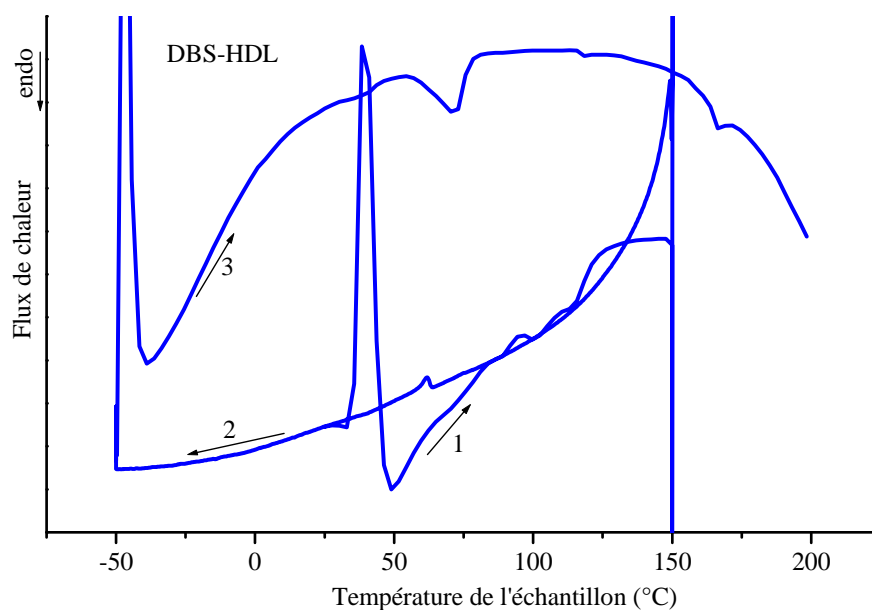
Ces endothermes sont liées à une transition ordre/désordre et passage de LC/liquide. Les groupements benzéniques permettent une structure LC rigide.

OS-HDL, DS-HDL et OBS-HDL.

Les thermogrammes correspondants aux échantillons OS-HDL, DS-HDL et OBS-HDL (non présentés) ne présentent aucun signal du fait que les chaînes hydrocarbonées sont courtes et l'énergie des transitions est indétectable.



**Figure II-13** : DSC des HDL modifiées avec des ions alkylsulfates, DDS.  
Chemin 1: montée en température, 2: refroidissement et 3: remontée.



**Figure II-14** : DSC des HDL modifiées avec des ions alkylbenzènesulfonates, DBS.  
Chemin 1: montée en température, 2: refroidissement et 3: remontée.

### II-3-3-3- Stabilité thermique des charges HDLO : analyses thermiques ATG-ATD

En général, la décomposition thermique des HDLO se déroule en trois étapes :

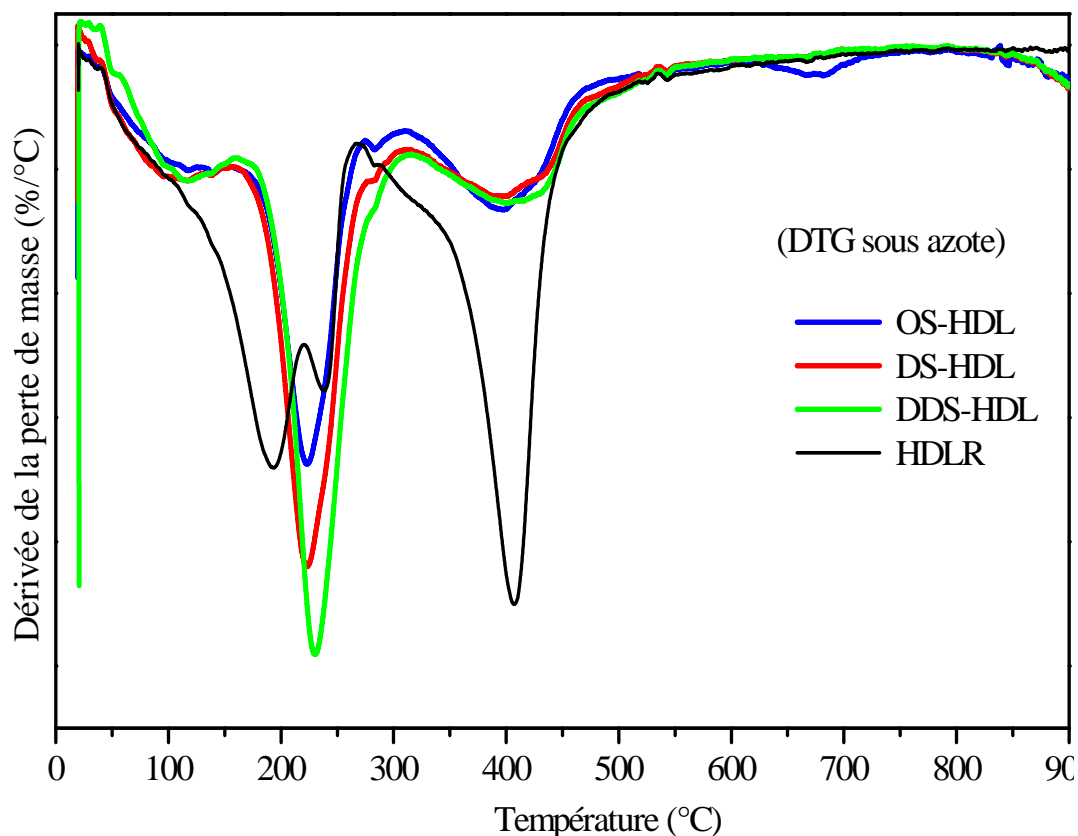
(1) élimination de l'eau physisorbée sur la surface externe et celle entre les feuillets d'hydroxyde métalliques dans l'intervalle température ambiante -300 °C;

(2) déshydroxylation des couches d'hydroxyde dans l'intervalle de **300-500 °C**;

(3) combustion et élimination des anions organiques. La température exacte à laquelle chaque étape commence et se termine dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ , le rapport molaire  $[M^{2+}]/[M^{3+}]$  et la nature de l'anion [Steven et al. (1998)].

*i-1- Alkylsulfate-HDLO sous atmosphère d'azote.*

La Figure II-15 présente les courbes de vitesse de perte de masse, DTG sous atmosphère inerte des HDLO modifiés avec les surfactants alkyles sulfates.



**Figure II-15** : DTG sous azote des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.

Trois pics distincts dans les domaines de températures respectifs :

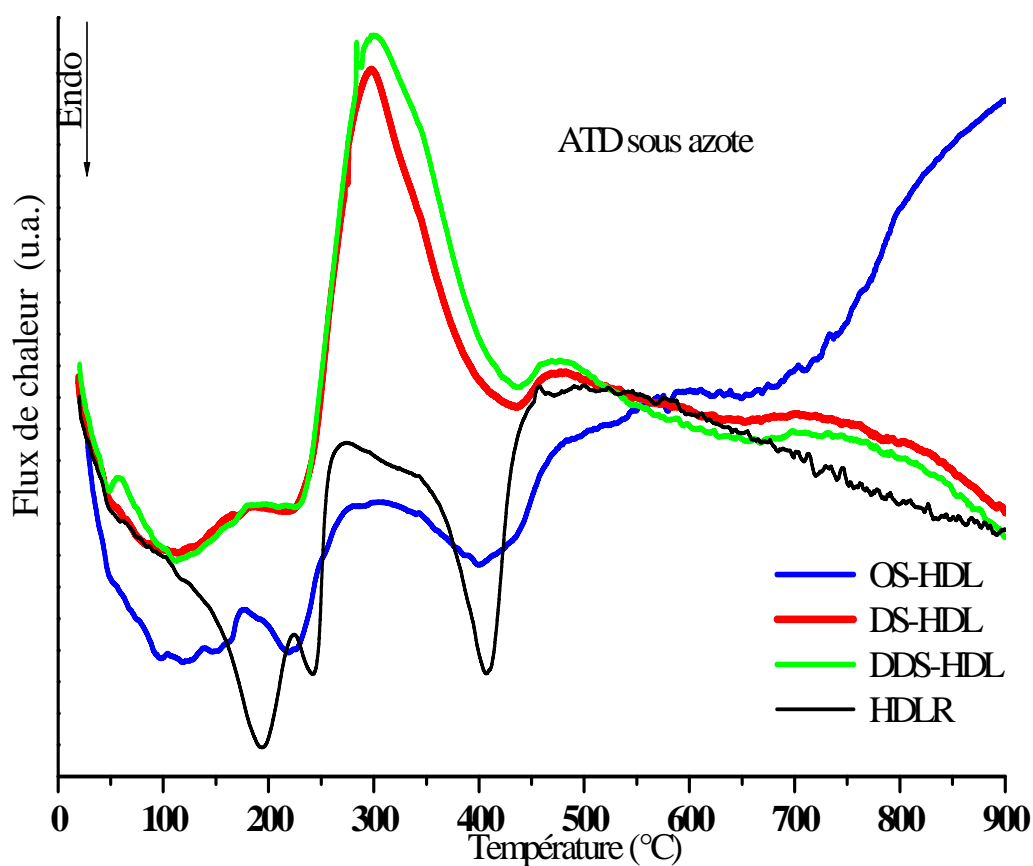
[20-160°C] : un signal large et moins intense, correspondant à la perte de masse des produits adsorbés en surface externe comme les traces d'eau et les surfactants.

[160-277°C] : centré à 230°C un pic intense, correspondant à la décomposition des anions organiques [Costa et al. (2007) ; Bai et al. (2013)]

[277-468°C] : avec  $T_{\max} = 420^{\circ}\text{C}$ , un pic large et moins intense correspondant à la déshydroxylation et à la décarbonatation.

En considérant que la majeure perte de masse des surfactants organiques est présentée par le pic [160-277°C], la température  $T_{\max}$  correspondant au maximum de perte de masse dépend du nombre de carbone sur les chaînes alkyles des anions.  $T_{\max} = 224^{\circ}\text{C}$  pour le OS-HDL et DS-HDL alors qu'il égale  $230^{\circ}\text{C}$  pour le DDS-HDL. La charge DDS-HDL est plus stable thermiquement jusqu'à  $230^{\circ}\text{C}$  puis la vitesse de décomposition devient rapide. Les résidus à  $600^{\circ}\text{C}$  sous azote sont reportés dans le Tableau II-7.

La Figure II-16 présente les courbes ATD sous atmosphère inerte des alkyles sulfates HDLO. Les effets ATD sont situés dans les domaines de températures suivants :



**Figure II-16:** ATD sous azote des HDLO modifiées avec les alkylsulfates

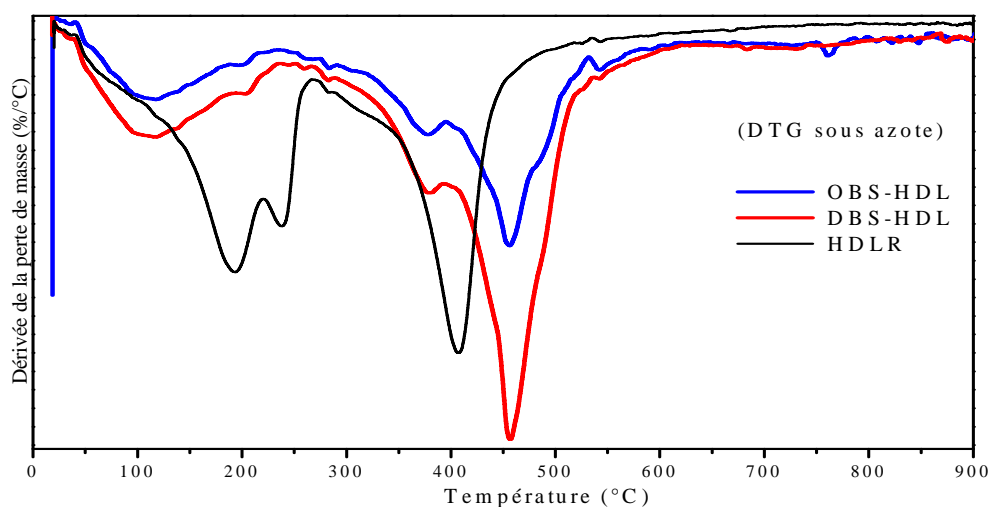
[20-225°C] : une endotherme large correspondant aux réactions de désorption surtout des anions organiques sur la surface externe.

[225-436°C] : une exotherme centrée à 300°C sur les diagrammes des échantillons DS-HDL et DDS-HDL, large et intense correspondante à la combustion des anions amphiphiliques interfoliaires et à la transition de phases de la MgAl HDL.

Le diagramme ATD des OS-HDL ressemble à celui des HDL non traités. un pic endothermique entre [386-436°C] correspondant à la déshydroxylation des feuillets et à la décarbonatation complète des interfeuillets.

#### *i-2- Alkylbenzène sulfonate -HDLO sous atmosphère d'azote*

La Figure II-17 représente les courbes DTG des HDL modifiés avec les anions alkyl benzène sulfonate OBS et DBS.



**Figure II-17** : DTG sous azote des HDLO modifiées avec les alkylbenzènes sulfonates

Les endothermes les plus importantes sont situées dans les intervalles de température suivants:

[20-243°C] à  $T_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$  : un pic large de faible intensité correspondant à la désorption des anions organiques superficiels et de l'eau libre (surface hydrophobe). Le pic est décalé vers les faibles températures comparé à celui des HDL non modifiés, les HDLO à base de OBS et DBS contiennent moins d'eau interfoliaire en interaction avec les carbonates comme c'est le cas des HDL et HDLR.

[243-520°C] : un pic dédoublé entre [243-396 °C] centré à  $T_{\max} = 373^{\circ}\text{C}$ . Il est situé dans le même domaine que celui de HDL non traité et donc correspond à la perte des ions carbonates résiduels. Le deuxième pic du doublet est plus intense, situé entre [396-520°C] centré à  $T_{\max} = 457^{\circ}\text{C}$ . Ce domaine [243-520°C] est décalé vers les hautes températures comparé à celui des HDL non traitées ([289-364°C] centré à 410°C). Il correspond à la décomposition des anions organiques nécessitant des hautes températures sous azote. Les anions alkylbenzène sulfonates ralentissent la déshydroxylation des feuillets et la décomposition de la phase HDL. Les résidus à 600°C et sous azote sont regroupés dans le Tableau II-7.

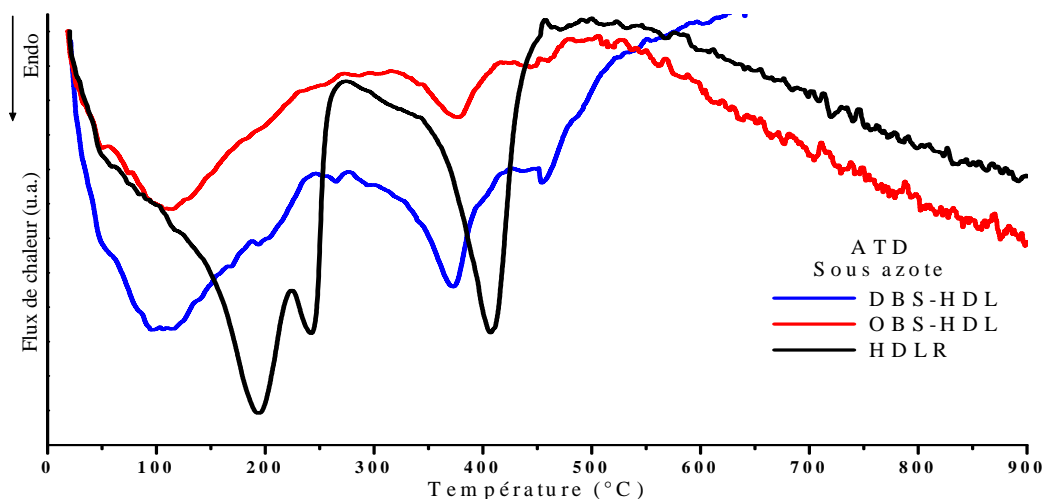


Sur les courbes ATD présentées dans la Figure II-18, il n'y a que des endothermes situés dans les zones suivantes:

[20-269 °C] centré à 100 °C : une endotherme large correspondant à la désorption de l'eau et des anions amphiphiliques fixés sur la surface externe.

[269-510°C] formé d'un pic intense centré à 370 °C correspondant à la décomposition des anions organiques. Dans l'intervalle [420-510°C], un pic large et de faible intensité qui devrait correspondre à la déshydroxylation des feuillets.

La déshydroxylation des feuillets est liée à la décomposition des anions du fait que ces derniers sont fortement incorporés dans la surface interne des galeries. La DTG montre que les alkylbenzène sulfonate font retarder la déshydroxylation et la décomposition des réseaux hydroxydes métalliques intrafeuillets.



**Figure II-18:** ATD sous azote des HDLO modifiées avec les ions alkylbenzènesulfonates

#### *ii-1- Alkylsulfate-HDLO sous atmosphère oxygène*

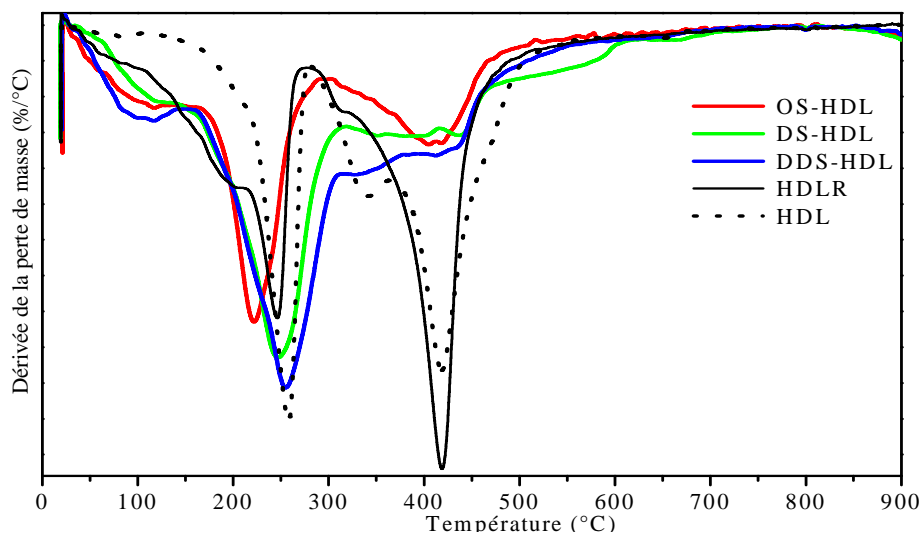
Les courbes DTG (Figure II-19) sous atmosphère oxydante des HDLO modifiés avec les surfactants alkylsulfates présentent trois endothermes comprises dans les intervalles de températures suivants:

[20-160°C] : signal présentant la désorption des surfactants organiques adsorbés en surface organophile et l'eau faiblement liée dont l'évaporation commence avant la déshydratation de la HDL non traitée.

[160-296°C] : pic centré à **255°C pour le DDS-HDL**, 247 °C pour le DS-HDL et 221°C pour les échantillons OS-HDL. Ils représentent la perte de masse des anions amphiphiliques interfoliaires.

[296-466°C] : pics bien résolus pour l'OS-HDL (contient plus de carbonates) et plus étalé pour le DS-HDL et DDS-HDL (contient plus de surfactants que de carbonates) attribués à la volatilisation des carbonates et à la déshydroxylation des feuillets.

La perte des produits est lente mais se fait dans le même domaine de température de la décomposition de la HDLR [20-500°C].



**Figure II-19** : DTG sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylsulfates

La dégradation des molécules du surfactant dodécylsulfate de sodium DDS libre se fait entre 210-250°C [Leroux et al. (2001)]. Intercalées dans les HDL, cette décomposition commence plutôt entre 150-300°C [Clearfield et al. (1991), Cursino et al. (2013)]. L'anion organique intercalé dans la HDL est plus facile à décomposer que l'anion sous sa forme de sel de sodium du fait que l'interaction entre l'anion dodécyl sulfate et le cation sodium est plus forte que celle avec la HDL [Kuwahara et al. (1994)].

A partir de 250°C, la combustion devient plus lente comparée aux DS-HDL et OS-HDL. Cette étape est associée à la combustion des chaînes aliphatiques des anions dodécylsulfates donnant l'eau et du CO<sub>2</sub>. La charge HDL-DDS est thermiquement plus stable que les DS-HDL et OS-HDL.

Généralement, la déshydratation, la décarbonatation dans les espaces interfoliaires et la déshydroxylation des feuillets HDL se font simultanément. Dans le cas de HDLO, la teneur en eau (surface hydrophobe) et celle des carbonates (contamination du CO<sub>2</sub> de l'air) sont réduites. L'analyse DRX (Tableau II-6) a montré que les valeurs d(003) calculées sans considération des couches de molécules d'eau interfoliaires incluses entre feuillets-queues des chaînes alkyles ou feuillets-têtes des anions amphiphiliques égalent les valeurs expérimentales. En tenant compte de ces hypothèses, il est possible d'estimer la teneur en surfactant interfoliaire (en utilisant les courbes ATG non présentées dans le manuscrit).

Les courbes DTG des alkylsulfates-HDL présentées sur la Figure II-19 sont identiques à celles des MgAl intercalées avec des alkylsulfates avec  $[Mg]/[Al] = 2:1$  [Crepaldi et al. (2002), Costa et al. (2008)].

Le Tableau II-7 présente les intervalles de températures (courbes DTG) et les pertes de masses correspondantes (courbes ATG) sous atmosphère d'oxygène des trois évènements importants et les taux de résidus à 600°C (courbes ATG).

**Tableau II-7** : Estimation de la teneur en surfactants anioniques intercalés dans les espaces interfoliaires des HDLO par ATG-DTG sous oxygène.

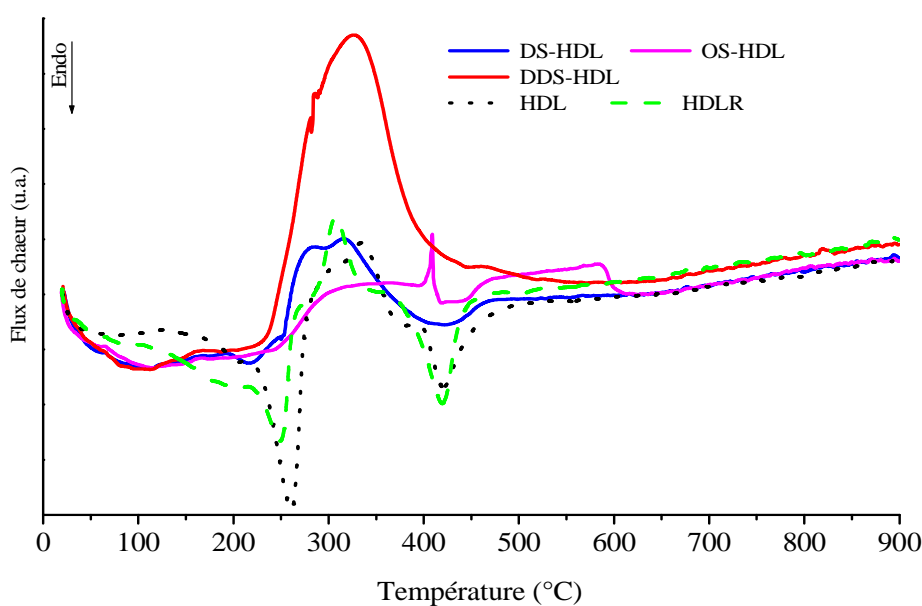
	OS-HDL		DS-HDL		DDS-HDL		OBS-HDL		DBS-HDL	
	DTG (°C)	ATG (%)	DTG (°C)	ATG (%)	DTG (°C)	ATG (%)	DTG (°C)	ATG (%)	DTG (°C)	ATG (%)
Pic 1*	23-143	6.3	23-144	3.5	23-143	<b>5.3</b>	23-232	11	23-232	<b>9</b>
Pic 2*	163-291	17.8	143-315	22.9	159-312	<b>23.2</b>	232-475	23.8	232-475	<b>30.4</b>
Pic 3*	302-550	14.4	319-600	15.8	312-550	<b>16.8</b>	475-600	12.4	475-600	<b>11.8</b>
R. <sup>+</sup> (%)	59		57,4		53		62.8		48.8	
R. <sup>^</sup> (%)	60		59		55.5		58		54	

pic1\* : volatilisation des Produits adsorbés (plus de surfactant et peu d'eau) en surface extra galeries;

pic2\* : combustion des surfactant intercalés dans les galeries; pic3\* : décomposition des carbonates résiduaire et deshydroxylation des feuilletts;

R.<sup>+</sup> et R.<sup>^</sup> : taux de résidus à 600 °C sous air et sous azote respectivement.

Les courbes ATD sous oxygène des HDL traités avec les anions OS, DS, et DDS sont présentés sur la Figure II-20.



**Figure II-20** : ATD sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylsulfates.

Deux intervalles de températures sont à prendre en considération :

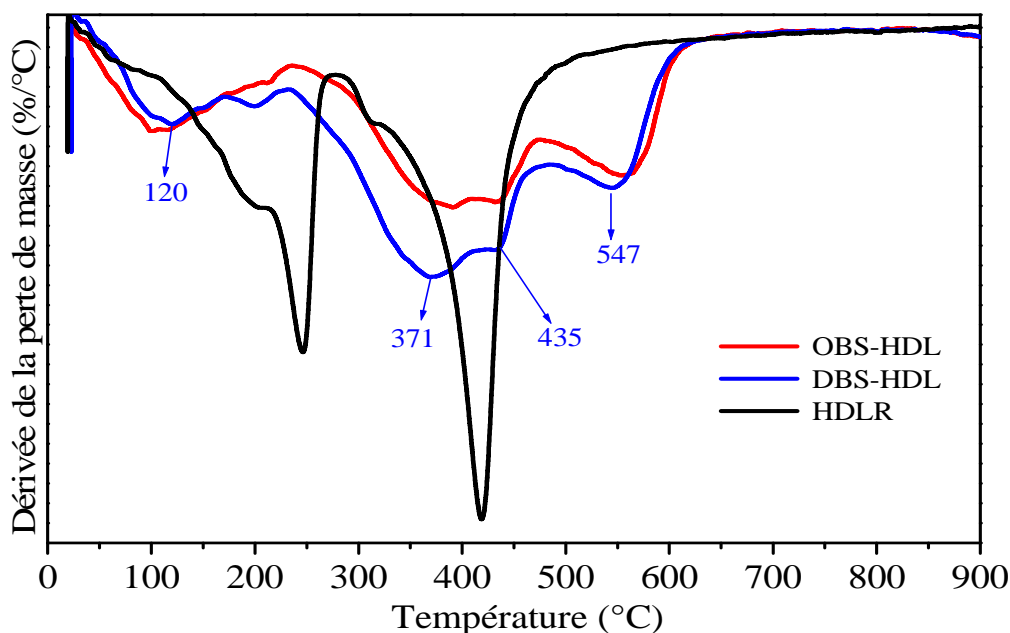
[20-160 °C] : une endotherme étalée et non intense correspondante surtout à la désorption des anions organique et l'humidité.

[200-466 °C] centré à 326 °C : une exotherme plus importante en intensité indiquant des réactions de combustion du surfactant, la transition de phases de la MgAl HDL, la structuration et la réorganisation des produits formés.

#### ii-2- Alkyl benzène sulfonate-HDLO sous atmosphère oxygène

Contrairement aux HDL non traités, l'interprétation des diagrammes thermiques ATG-ATD des HDLO est complexe. Pour certains auteurs, le sel dodécylbenzène sulfonate de sodium se décompose entre 240-600 °C, la combustion sous air du DBS-MgAl HDL se fait dans l'intervalle 320–450 °C avec une température de décomposition maximale  $T_{max} = 340$  °C et la décomposition des feuillets hydroxydes métalliques est shiftée vers les hautes températures [Costa et al. (2008)]. Pour d'autres, la première et la deuxième perte de masse sont observées à partir de la température ambiante jusqu'à environ 400 °C, correspondant à l'élimination de l'eau interfoliaire et à la déshydroxylation respectivement. La perte de masse attribuée à la combustion des anions organiques dans DBS-MgAl HDL se fait dans l'intervalle 400-700 °C [Shifeng Li (2014)].

Les trois signatures les plus marquées sur les courbes DTG sont les suivantes (Figure II-21) :



**Figure II-21** : DTG sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylbenzène sulfonates.

[20-233 °C] : pics larges, important à  $T_{\max} = 120^{\circ}\text{C}$  pour le DBS. Ils correspondent à la perte d'eau libre extra et intra galeries et à celle des surfactants physiquement adsorbés (faibles d'interactions avec les feuillettes et avec les carbonates provenant de la contamination par le  $\text{CO}_2$  de l'air).

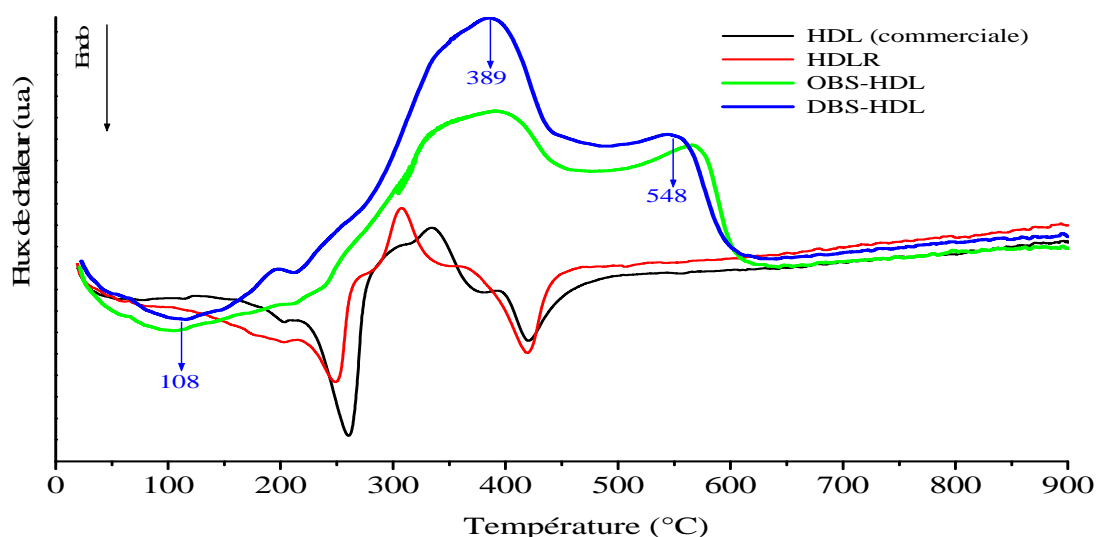
[237-485 °C] : pic très large dédoublé à  $T_{\max} = 371^{\circ}\text{C}$  (le plus important) et à  $435^{\circ}\text{C}$  attribué à la combustion des anions amphiphiliques interfoliaires.

[485-624 °C] : décomposition des feuillettes en vapeur d'eau et en oxydes, retardée vers les hautes températures sous l'effet des produits de décomposition des alkyls benzène sulfonates.

Les valeurs des différentes pertes de masses et celles des résidus (déduites des courbes ATG) sont récapitulées dans le Tableau II-7.

Sous atmosphère thermo-oxydante, les courbes ATD sont différentes de celles sous atmosphère inerte.

Trois processus sont présentés sur la courbe ATD des échantillons OBS-HDL et DBS-HDL (Figure II-22).



**Figure II-22** : ATD sous oxygène des HDLO modifiées avec les alkylbenzènes sulfonates.

- Le premier pic endothermique entre [25-235 °C] avec  $T_{\max} = 108^{\circ}\text{C}$  correspondant à une perte d'eau et des surfactants superficiels.
- Une exotherme dans l'intervalle [235-470 °C] centrée à  $389^{\circ}\text{C}$  correspondant à une combustion des anions des surfactants, la transition de phase (apparition de phases métastables);
- La décomposition des feuillettes présentée par l'épaule à  $548^{\circ}\text{C}$  et continue au delà de  $600^{\circ}\text{C}$  sous l'effet des produits de combustion des surfactants.

La montmorillonite est une argile cationique naturelle très utilisée comme matériau lamellaire dans les nanocomposites. Une MMT organophile industrielle, Nanofil® SE3010,

intercalée avec l'organo ammonium dimethyl-benzyl-stearyl ammonium chloride (DMBSA) est choisie pour comparer la stabilité thermique, leur énergie de surface avec les HDLO et leurs effets sur les propriétés des nanocomposites.

Les courbes DTG-ATD (Figure II-23) présentent

- Un premier pic endothermique entre 20°C-142°C centré à 78°C, correspondant à la volatilisation de l'eau et du surfactant adsorbé sur la surface externe dont la perte égale 1.6% (ATG).
- Un deuxième pic important entre 236 °C-475 °C centré à 335 °C; attribué à la décomposition du surfactant ammonium intercalé. Le taux de partie organique intercalé représente 27% sur la courbe ATG.

La comparaison des thermogrammes des échantillons MMTO Nanofil® SE3010 et des HDLO (Figure II-24) montrent que Les hydroxydes doubles lamellaires commencent à se décomposer à des températures plus basses que celle de la MMTO. Les courbes ATG montrent qu'à partir de 100°C, les courbes ATG sont en décroissance continue alors que sur le thermogramme de la MMTO, se forme un palier entre 100-228 °C avec une perte de 2% alors que les pertes du DBS-HDL est de 8.7% et celle du DDS-HDL égale 14.5%.

A la température maximale de décomposition de la MMTO, 335 °C, la perte massique est de 13% en masse correspondant à une perte de 18% en masse pour la charge DBS-HDL et 32 % en masse pour l'argile DDS-HDL.

Les charges sont classées selon l'ordre décroissant de la stabilité thermique : MMTO Nanofil® SE3010 > DBS-HDL > DDS-HDL. La présence du groupement benzénique stabilise thermiquement la MMTO et l'argile DBSHDL.

Sous air, la MMTO Nanofil® SE3010 contenant 27 % de surfactant présente un résidu de 77% à 600 °C. Il atteint 58% à 800 % contrairement à celui des HDLO dont la variation reste faible.

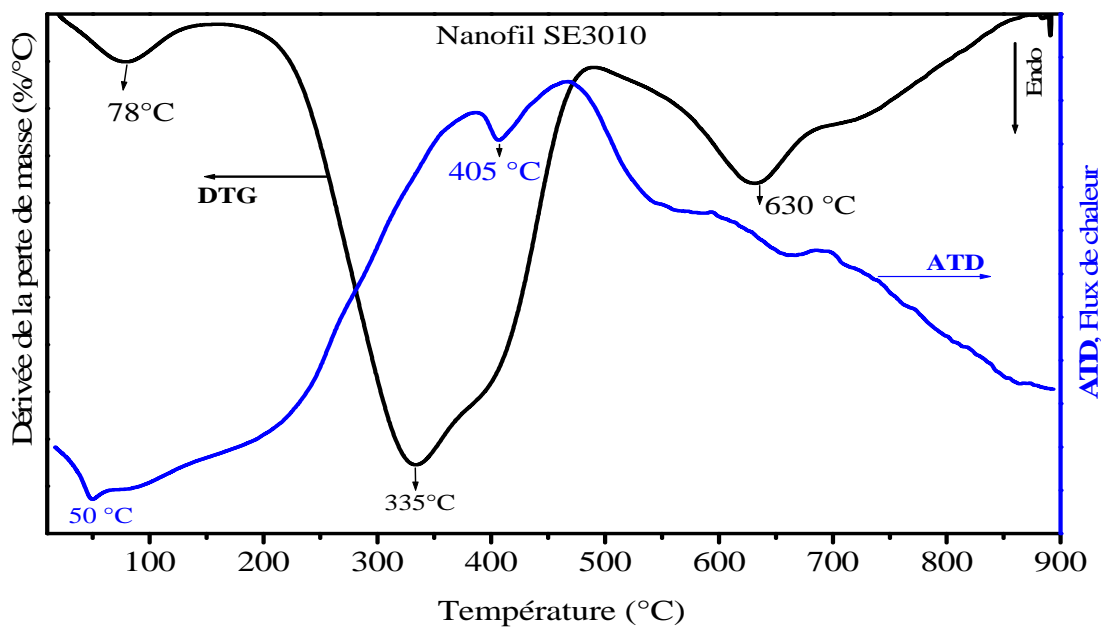


Figure II-23 : DTG-ATD sous oxygène de la MMTO Nanofil® SE3010.

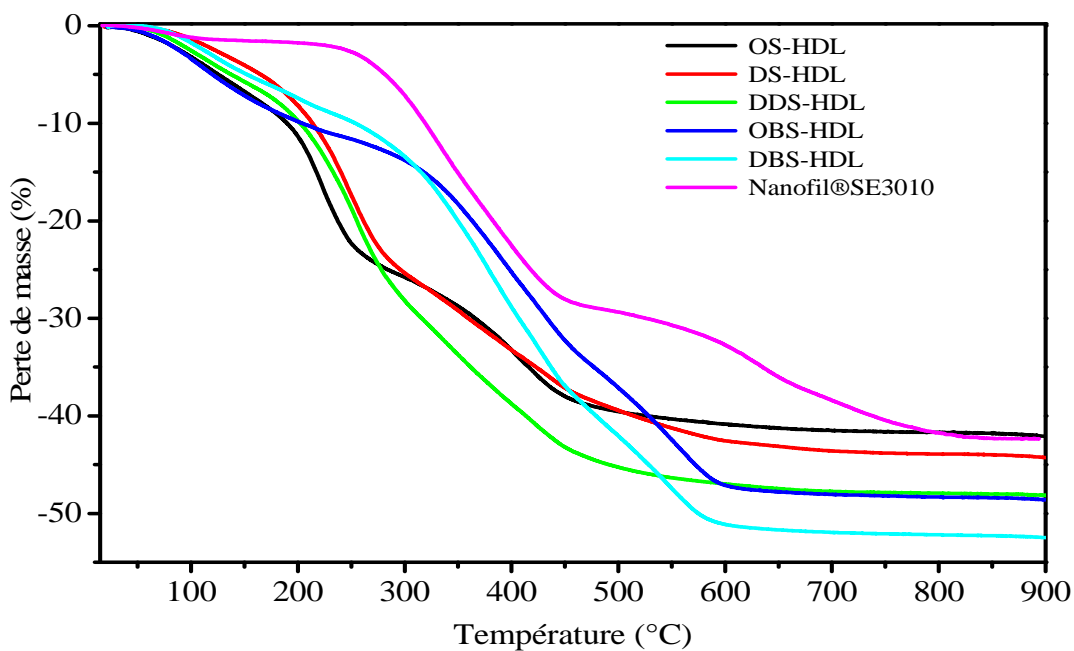


Figure II-24: Comparaison des courbes ATG sous oxygène de la MMTO Nanofil® SE3010 et des HDLO.

### II-3-3-4- Détermination des énergies de surface des charges

Les nanoparticules possèdent en général des énergies de surfaces élevées (L'énergie de surface d'une particule est inversement proportionnelle à sa taille). Pour se stabiliser thermodynamiquement naturellement, les cristaux vont croître ce qui fait augmenter leur diamètre et diminuer l'énergie du système.

Pour éviter l'agrégation des nanoparticules entre elles, exploiter leur surface spécifique et favoriser l'augmentation de l'interface charge-polymère dans les nanocomposites, la réduction de cette surface est nécessaire. L'intercalation des surfactants dans les espaces interfoliaires en est l'objectif.

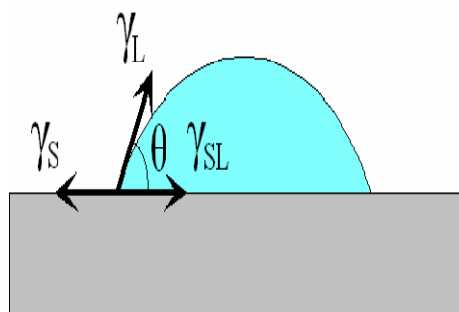
Les énergies de surface des poudres des nanocharges ont été mesurées avec un équipement Digidrop GBX contact angle meter Model MSE. Des gouttes de l'eau dé-ionisée et de di-iodométhane ont été utilisées et pour chaque échantillon, 5 mesures ont été effectuées.

Les angles de contact  $\theta$  (degré) entre la surface d'une goutte liquide et la surface d'un échantillon sur laquelle elle est déposée sont mesurés en utilisant l'eau et de di-iodométhane à la surface de la  $MgAl(CO_3^{2-})$  commerciale HYCITE®713, réhydratée HDLR et l'hydrotalcite intercalées avec les alkyl sulfates et les alkyl benzène sulfonates ayant différentes longueurs de chaînes alkyles, utilisés comme indicateurs de l'hydrophobie.

La même méthode est appliquée aux échantillons de Nanofil® SE3010 pour comparer les énergies de surface et leurs composantes dispersives et polaires. Il faut rappeler que cette MMTO est de la MMT intercalée avec un surfactant alkyl benzène d'ammonium.

L'équation de Young met en relation l'angle de contact  $\theta$  d'un point triple aux énergies de surface de trois interfaces (solide-gaz  $\gamma_S$ , solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , liquide-gaz  $\gamma_L$ ) :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos(\theta)$$



Le modèle appliqué est celui de Owens-Wendt permettant de mesurer l'énergie surface de surface totale qui est la somme de deux composantes: l'une dispersive et l'autre polaire en fonction des angles de contact.

Les valeurs mesurées des angles de contact  $\theta$ , des énergies totales de surface et des composites dispersives et polaires des HDL non modifiées, des HDLO et de la MMTO Nanofil® SE3010 sont regroupées dans (Tableau II-8).



Les résultats montrent que la surface de la *HYCITE*®713 est très hydrophobe. L'angle de contact avec l'eau est d'environ 90 degré associé à une énergie superficielle d'environ 19.4 mJ/m<sup>2</sup>. Il est évident que la HDL commerciale est pré-traitée avec des substances organiques.

La HDLR possède une surface hydrophile caractérisée par un angle de contact de 57.9 degré et une énergie de 50.6 mJ/m<sup>2</sup>. Après réhydratation, l'échantillon contient encore des oxydes MgO, connus pour être hygroscopiques.

Toutefois, l'incorporation de surfactants organiques rend les surfaces hydrophobes avec des angles de contact entre 86-90 degré et avec des valeurs des énergies de surface situées entre 26-32 mJ/m<sup>2</sup>, ce qui est cohérent avec la littérature rapportée pour les systèmes DBS-HDL [Costa et al. (2006)].

Les échantillons DBS-HDL ont les énergies les plus basses et la composante polaire plus élevée que celles des alkyls sulfate.

La MMTO Nanofil® SE3010 a une énergie totale de même ordre que celle des alkylsulfates HDLO mais avec une composante dispersive plus basse mais plus proche de la DBS-HDL. La composante polaire est plus élevée que toutes les nanocharges considérées.

**Tableau II- 8** : les énergies de surfaces des HDL, HDLO et de la MMTO mesurées avec un équipement Digidrop GBX.

Echantillons	Angle de contact, $\theta$ ( degré )		Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )
	solvant Polaire ↓ Eau	solvant apolaire ↓ di-iodométhane			
<i>HYCITE</i> ®713	90.6±5.9	80.7±4.3	19.4	13.0	6.4
HDLR	57.9±1.7	29.14±1.4	50.6	35.2	15.4
OS-HDL	86.5±0.6	54.1±1.5	32.4	28.7	3.6
DS-HDL	86.4±1.1	56.57±0.8	31.2	27.2	4.0
DDS-HDL	90.7±0.7	55.84±1.5	31.2	28.8	2.4
DBS-HDL	87.7±2.7	66.2±1.9	26.3	21.2	5.2
Nanofil® SE3010	79.8	54.8	31.6	24.5	7.1

## II-4- Dispersion des HDLO dans les liquides organiques

Les HDL utilisées, toutes à base de MgAl, sont intercalées avec des anions alkyl sulfates OS, DS et DDS et avec des ions alkyl benzène sulfonates DBS.

### II-4-1- Les liquides organiques utilisés

Les liquides organiques ont été choisis en fonction des valeurs de leurs tensions superficielles  $\gamma_{lv}$  comparées aux énergies de surface des HDLO (Tableau II-9).

**Tableau II-9:** Tensions superficielles des liquides organiques ( $\gamma_{lv}$ ) et leur paramètres de solubilité de Hansen,  $\delta$  [Johnstone (1991)].

Solvant	$\gamma_{lv}$ (mN/m)	HBPS, $\delta_L$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (MPa) <sup>1/2</sup>
Ethanol	22.3	26.2	15.8	8.8	19.4
Chloroforme	27.1	18.7	17.8	3.1	5.7
trichloroéthylène	29.3	18.7	18.0	3.0	5.33
Tétrachlorométhane	27	18.0	18.0	0	0
n-butanol	27.1	23.7	16.0	5.3	15.8
Toluène	28.5	18.3	18.0	1.4	2.0
Phénylméthanol	39	24.8	18.4	6.3	13.7
Styrène	32.1	19.0	18.6	1	1.4
ethylbenzène	29.2	18.0	17.8	0	1.4
p-xylène	30.1	18.0	17.7	1.0	3.1
Butoxyethylacetate	31.3	20.9	15.9	5.1	12.3

### II-4-2- Principe et méthodologie

L'idée est de prendre comme référence la délamination et le gonflement de la MMT et de la MMTO dans les solvants [Burgentzlé et al. (2004)]. Il s'agit d'appliquer les tests de gonflement libre utilisés dans le domaine de la géotechnique aux HDLO. Ce test consiste à déterminer la capacité de gonflement d'une MMT dans un milieu de dispersion donné après 48 h de mise en suspension au repos.

Protocole opératoire :

5g d'argile sont introduits progressivement dans un tube contenant 100ml de liquide organique sans aucune agitation pour avoir un gonflement libre, c'est-à-dire permettre aux molécules organiques de diffuser naturellement dans les particules, dans les inter-particules, les inter-agrégats, et les inter-agglomérats.

Les tubes sont ensuite fermés hermétiquement afin d'éviter l'évaporation des solvants. Les solutions sont ensuite laissées au repos pendant 48 h afin d'atteindre l'équilibre de gonflement à température ambiante.

### II-4-3- Résultats et discussions de l'analyse DRX des dispersions

Les interactions HDLO/liquides organiques à l'échelle nanométrique sont mises en évidence en mesurant les distances interfoliaires  $d(003)$  par DRX.

Les résultats DRX sont présentés sur les Figures II-25, II-26, II-27 et II-28. Elles correspondent aux suspensions OS-HDL/liquides organiques, DS-HDL/liquides organiques, DDS-HDL/liquides organiques et DBS-HDL/liquides organiques respectivement.

L'exploitation des spectres de DRX consiste à déterminer les distances basales correspondantes à la raie (003) des suspensions, de calculer les expansions/contraction par la différence entre la distance  $d(003)$  d'une HDLO en suspension et celle d'une poudre HDLO.

Le Tableau II-10 présente les valeurs des distances interfoliaires  $d(003)$  calculées par la loi de Bragg. Les valeurs positives sont des expansions (écartements des feuillets) et négatives correspondent à leurs affaissements. La lettre D est attribuée aux échantillons subissant une délamination (exfoliation complète). La discussion consiste à relier ces résultats avec les propriétés des liquides organiques et des HDLO.

Selon les spectres DRX, trois comportements de solvant organiques vis-à-vis des HDLO sont à prendre en compte :

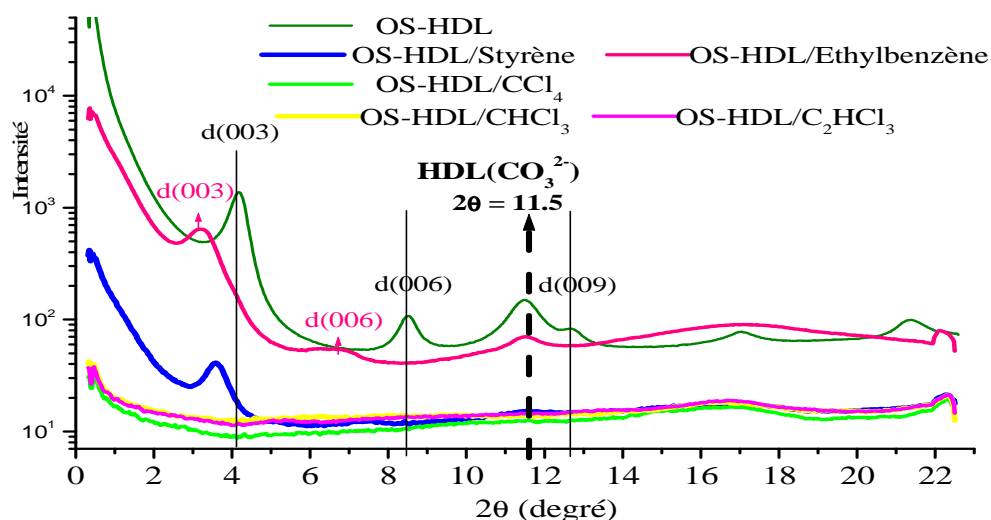
- Les alcools n'ayant aucun effet sur la distance interfoliaire comme l'éthanol ou bien impliquant une expansion modérée comme le butanol et l'alcool benzénique.
- Les solvants aromatiques entraînent une forte expansion des feuillets en gardant un certain ordre dans la disposition des plaquettes.
- Seuls les solvants chlorés non polaires délaminent et désorganisent totalement les feuillets les uns par rapport aux autres.

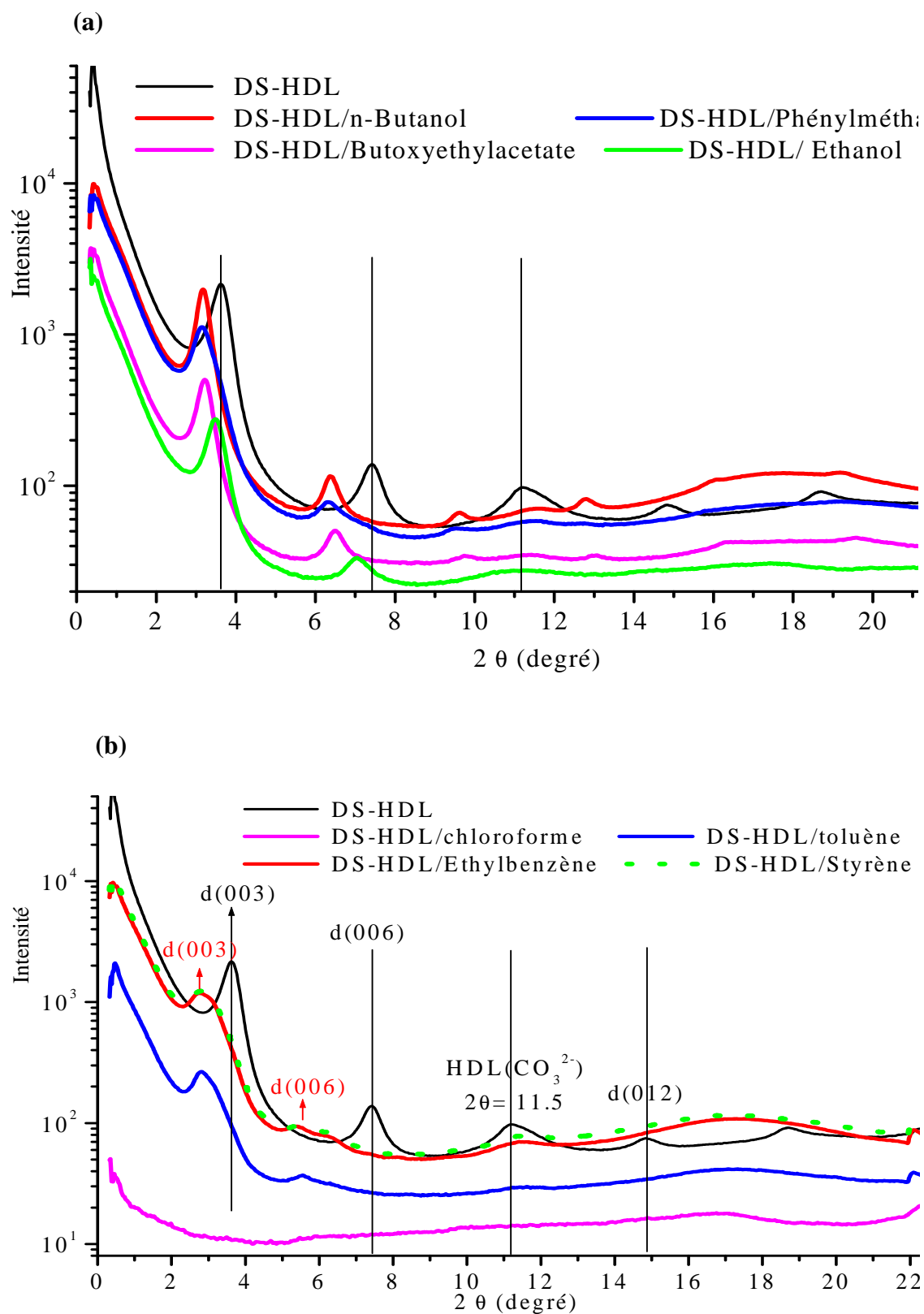
Le degré de gonflement des nanogaleries dépend également des surfactants anioniques intercalés et des espaces interfoliaires des poudres HDLO d'origine.

**Tableau II-10:** Résultats DRX, distances interfoliaires d(003) et les expansions (ou rétrécissements) des galeries des HDLO en suspension dans les liquides organiques.

Liquide organique	$\gamma$ (mN/m)	d(003), (nm)			
		OS; 2.10	DS; 2.42	DDS; 2.57	DBS; 3.00
Ethanol	22.3		2.49 <b>(0.07)*</b>		
Chloroforme	27.1	D	D	D	3,04 <b>(0.04)*</b>
Trichloroéthylène	29.3	D			D
Tétrachlorure de Carbone	27	D		D	D
1-butanol	27.1		2.70 <b>(0.28)*</b>	2.86 <b>(0.29)*</b>	
Toluène	28.5		2.97 <b>(0.55)*</b>		3.51 <b>(0.51)*</b>
Alcoolbenzylique	39		2.75 <b>(0.33)*</b>	2.95 <b>(0.38)*</b>	2.98 <b>(-0.02)*</b>
Styrène	32.14	2.38 <b>(0.28)*</b>	3.02 <b>(0.6)*</b>	3.36 <b>(0.79)*</b>	2.90 <b>(-0.1)*</b>
Ethylbenzène	29.2	2.72 <b>(0.62)*</b>	2.95 <b>(0.53)*</b>	3.46 <b>(0.89)*</b>	3.36 <b>(0.36)*</b>
p-xylène	30.1			3.52 <b>(0.95)*</b>	3.44 <b>(0.44)*</b>
Butoxyethylacétate	31.3		2.75 <b>(0.15)*</b>		3.09 <b>(0.09)*</b>

\* : Expansion ou réduction de l'espace interfeuillelet =  $(d(003)_{\text{suspension}} - d(003)_{\text{HDLOpoudre}})$  (valeurs en gras); D : délamination-exfoliation totale.


**Figure II-25 :** DRX des systèmes OS-HDL/liquides organiques.



**Figure II-26** : DRX des systèmes DS-HDL/liquides organiques. (a) solvants polaires, (b) solvants non polaires.

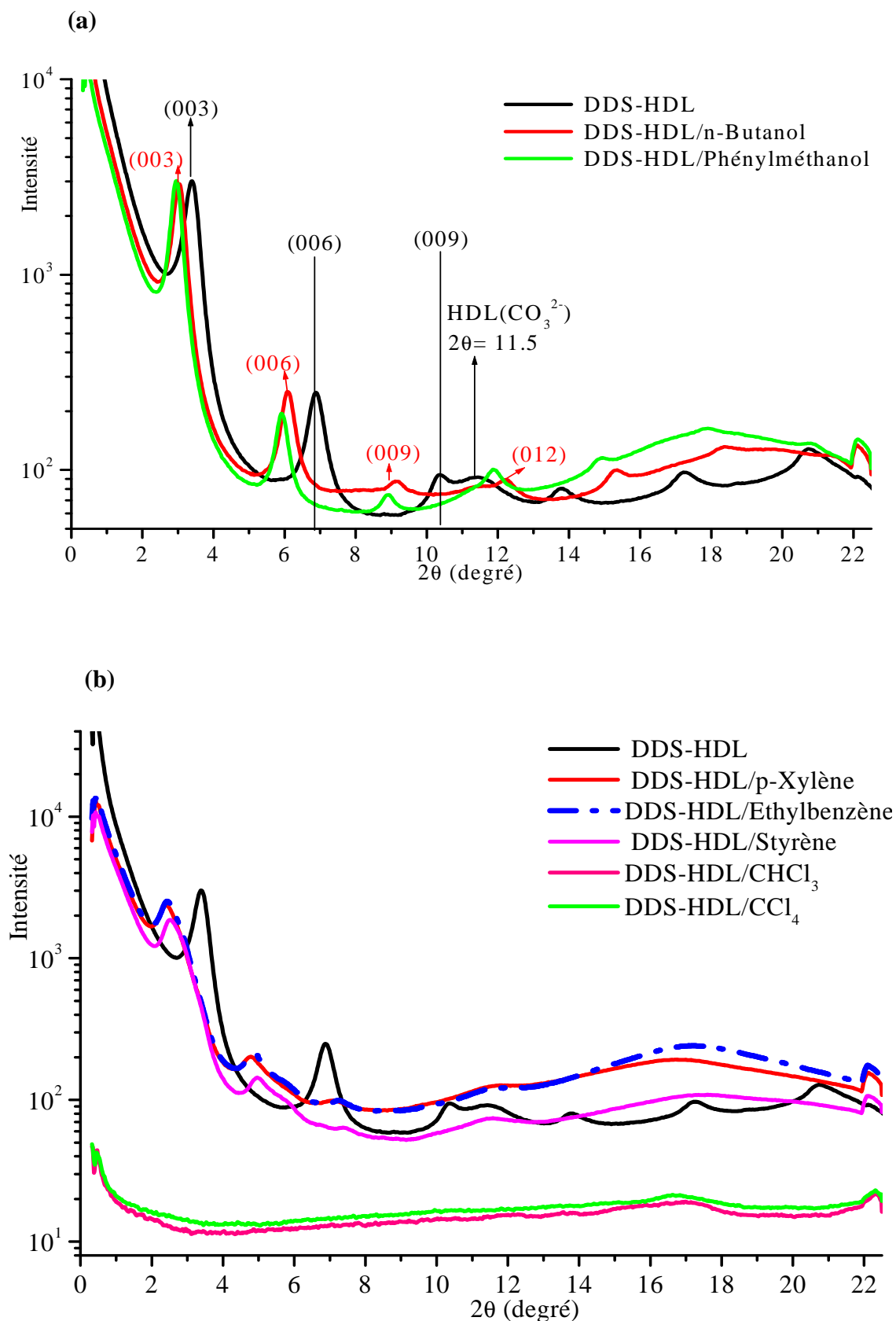
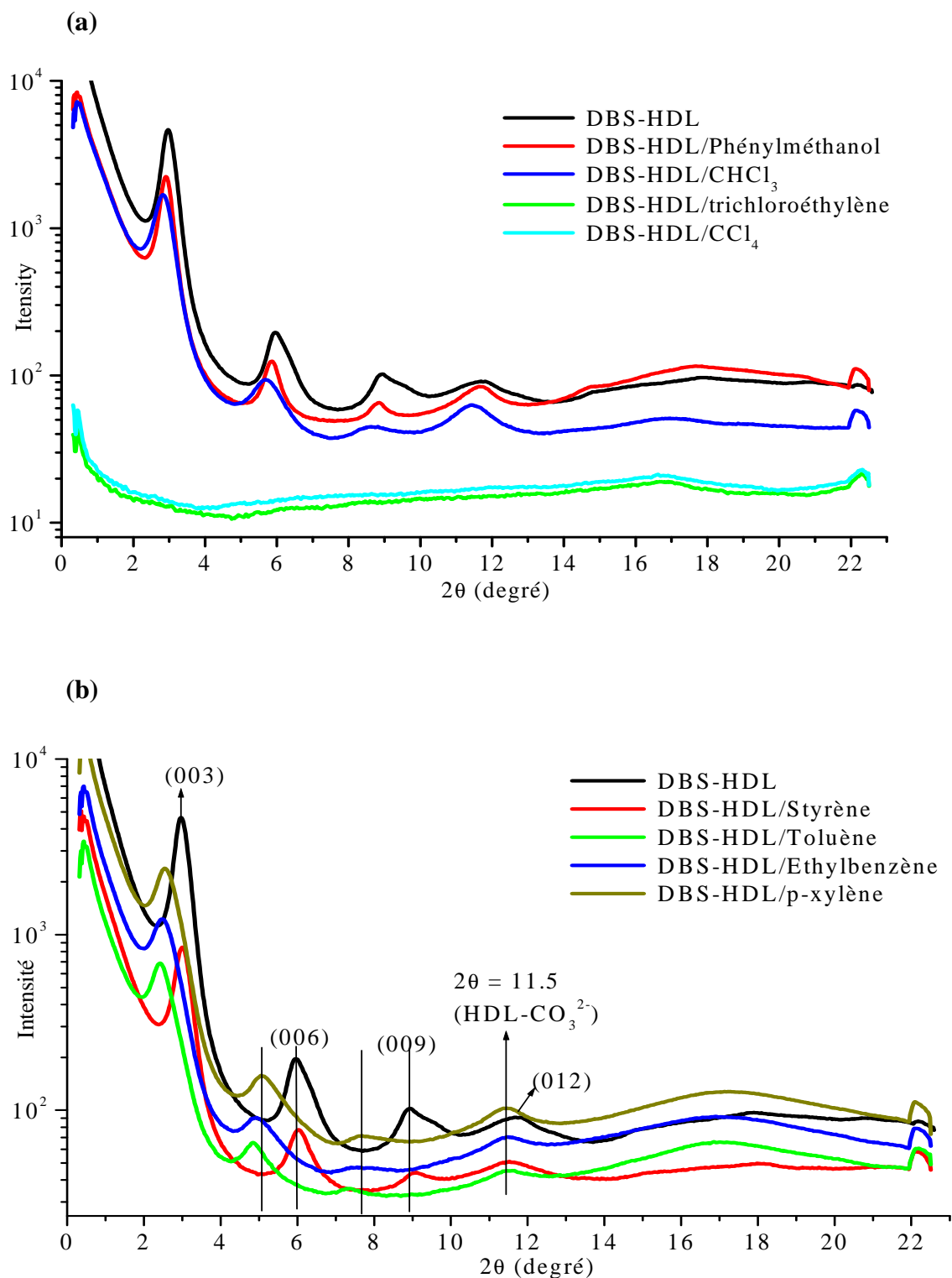


Figure II-27 : DRX des systèmes DDS-HDL/liquides organiques. (a) solvants alcools, (b) solvants non polaires.



**Figure II-28** : DRX des systèmes DBS-HDL/liquides organiques. (a) solvants alcools et chlorés, (b) solvants aromatiques.

### II-4-3-1- Les dispersions HDLO/alcools

La distance de l'espace interfoliaire des HDL en suspension dans l'éthanol ne change pas par rapport à celle de la DDS-HDL en poudre sèche. La tension superficielle d'éthanol étant inférieure à l'énergie de surface des HDLO en question, l'énergie de ce solvant n'est pas aussi suffisante pour permettre l'écartement des feuillettes. De plus, la valeur élevée de la composante des liaisons hydrogènes du paramètre de solubilité de Hansen,  $\delta_h = 19.4$  (MPa)<sup>1/2</sup>, empêche la diminution des attractions entre feuillettes.

Le butanol en revanche, permet une expansion de 0.28-0.29 nm dans le DS-HDL et DDS-HDL. Le groupe n-butyle favorise les interactions hydrophobes avec les chaînes alkyles des surfactants. La tension superficielle  $\gamma = 27.1$  mN/m du n-butanol est de l'ordre de la composante de dispersion de l'énergie de surface des HDLO  $\gamma_d$  (27.2 et 28.8, pour DS-HDL et DDS-HDL respectivement).

L'alcool benzylique est l'alcool qui donne une meilleure expansion (0.33 et 0.38 nm pour DS-HDL et DDS-HDL respectivement). Sa tension superficielle  $\gamma_{lv} = 30$  mN/m est importante que l'énergie de surface des alkyl sulfates-HDL. L'énergie de surface du solvant est suffisante pour mouiller la surface des feuillettes et faire écarter les feuillettes.

La distance interfoliaire de DBS-HDL/alcool benzylique correspondant à d(003) de DRX s'est rétrécie de 3 nm pour la poudre d'origine à 2.98 nm en solution. Il est possible de penser à un réarrangement des ions et changement de leur conformation dans les nanogaleries.

L'énergie de surface du solvant est de loin supérieure à celle de l'énergie de surface de la DBS-HDL. Les anions intercalés sont dissouts dans le solvant, et une partie diffuse vers l'extérieur des galeries.

### II-4-3-2- Les dispersions HDLO/solvants aromatiques

Les aromatiques utilisés ont des tensions superficielles  $\geq$  énergies de surface des HDLO et surtout  $\gamma_{lv} > \gamma_d$ . Ils ne sont pas polaires et ont des paramètres de solubilité de dispersion  $\delta_d$  élevés. L'expansion dépend des distances interfoliaires des alkylsulfates-HDL avant immersion dans les solvants.

Le DBS-HDL présente des expansions inférieures comparées à celles du DDS-HDL/aromatiques et même un rétrécissement des galeries dans le styrène. En plus des énergies de surface des solvants élevées par rapport à celle de DBS-HDL (26.3 mJ/m), la présence des groupes alkyl benzène dans les anions DBS favorise leur solubilité dans les liquides aromatiques, leur mobilité et leur diffusion extra galeries. En fait, la structure des particules DBS-HDL/molécules aromatiques est différente de celle des DDS-HDL/molécules aromatiques. Les anions DBS sont incorporés aux feuillettes (présentant une composante polaire  $\gamma_p$  (5.2 (mJ/m<sup>2</sup>)) supérieure à celle de DDS-HDL) restent liés entre eux tout en piégeant les molécules aromatiques avec lesquelles ils développent de fortes attractions (grâce à la polarisabilité de leurs noyaux aromatiques).



### **II-4-3-3- Les dispersions HDLO/Solvants chlorés.**

Les diagrammes de DRX des suspensions OS- HDL dans les solvants  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , et le  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , du DS-HDL dans le  $\text{CHCl}_3$ , et du DDS-HDL dans le  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  montrent que les raies (003) correspondantes disparaissent complètement indiquant l'exfoliation totale des plaquettes HDL. L'explication du pouvoir solvant de ces composés chlorés ne peut s'expliquer uniquement par les énergies de surface des liquides et des solides minéraux ou par les paramètres de solubilité de Hansen. Les composés aromatiques, le toluène par exemple, ont les mêmes paramètres de solubilité de Hildebrand et de Hansen que ceux des solvants chlorés et pourtant dans les suspensions HDLO/molécules aromatiques, il existe des plaquettes non exfoliées. De plus, les tensions superficielles de ces solvants chlorés sont inférieures à l'énergie de surface des HDLO et malgré cela la délamination est accomplie à 100%.

Les spectres DRX des DBS-HDL montrent que leurs feuillets délaminent également dans les solvants  $\text{CCl}_4$ , et  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ . L'exception du DBS-HDL/ $\text{CHCl}_3$  montre que la suspension est un mélange de feuillets exfoliés et d'autres rassemblés et ordonnés.

## II-5- Conclusion du chapitre II

- Les analyses DRX et thermiques ATG-ATD des HDL, HYCITE®713 ont montré que cette charge commerciale est préalablement traitée. Le choix de la méthode calcination-régénération-reconstruction est choisie dans la préparation des HDLO, du fait que la calcination et le lavage dans l'eau permettent l'élimination de ces additifs inconnus qui pourront influencer la structure des HDLO.
- Les analyses FT-IR, DRX, thermiques ATG-ATD, MEB et la mesure des énergies de surface ont montré que l'intercalation des anions amphiphiliques est réussie avec expansion des espaces interfoliaires, la régénération de la structure lamellaire est complète. Néanmoins, la cristallinité a diminué.

L'incorporation de surfactants organiques rend les surfaces hydrophobes avec des angles de contact entre 86-90 degré et avec des valeurs des énergies de surface situées entre 26-32 mJ/m<sup>2</sup>, ce qui est cohérent avec la littérature [Costa et al. (2006)].

Les échantillons DBS-HDL présentent une énergie de surface la plus basse et une composante polaire plus élevée que celles des alkyl sulfates-HDL. Les anions DBS sont plus compatibles avec la surface des HDL à caractère polaire, comparés aux anions DDS.

La comparaison avec des argiles cationiques, la MMT0 Nanofil® SE3010 a une énergie totale de même ordre que celle des alkyl sulfates HDLO mais avec une composante dispersive plus basse et plus proche de celle des DBS-HDL. La composante polaire est plus élevée que toutes les nanocharges HDLO considérées.

L'étude des comportements thermiques par ATG-ATD des MgAl HDL et des HDLO a permis de faire la comparaison entre les effets des surfactants alkylsulfates et alkybenzène sulfonates. Les points essentiels à souligner sont :

- Remplacement des carbonates par des anions amphiphiliques : la présence de surfactants dans les HDL a fait diminuer la présence d'eau et de carbonates interfoliaires, visibles par l'analyse ATG-ATD montrant un décalage du premier pic vers les basses températures due au manque d'interactions eau-feuillets-carbonates.
- Début de décomposition des surfactants interfoliaires à partir de 160 °C pour DDS-HDL et 230 °C pour DBS-HDL.
- Stabilités chimique et thermique: le pic généralement attribué à la destruction des phases HDL est décalé vers les hautes températures. Les alkyl benzène sulfonates font retarder la décomposition des HDL mieux que les alkyl sulfates.
- Les échantillons OBS-HDL sont plus stables thermiquement que les DBS-HDL : Un léger décalage vers les hautes températures de tous les pics DTG-ATD des OBS-HDL comparés à ceux des DBS-HDL.
- Les pics de tous les échantillons obtenus sous azotes sont décalés vers les hautes températures parce que la décomposition thermique est une scission de liaisons covalentes dans les anions amphiphiliques nécessitant des températures élevées, alors que La combustion sous oxygène se fait à plus basses températures aux mêmes valeurs de flux de chaleur incident.

- Sous air, La MMTO Nanofil® SE3010 présente une stabilité thermique plus importante que les HDLO DBS-HDL et DDS-HDL malgré la présence du groupement aromatique porté par les surfactants anioniques dodecyl benzène sulfonate de sodium (DBS) et le surfactant cationique diméthyl-benzyl-stéaryl de chlorure ammonium (DMBSA).

- Le comportement des HDLO dans les liquides organiques est différent de celui de la MMTO tel que c'est expliqué dans la littérature. Les HDLO se dispersent par séparation des feuillets plus ou moins épais mais isolés les uns des autres dans le liquide sans aucune agitation.

Dans le cas de la MMT, un minimum de chaîne de 12 carbones est nécessaire afin que l'écartement initial soit suffisant pour que les molécules du solvant puissent s'insérer et gonfler l'espace interfoliaire. L'augmentation de la distance interfoliaire (le gonflement) est favorisée lorsque le solvant présente un caractère polaire et organophile, c'est-à-dire, lorsque la tension de surface du solvant est supérieure à l'énergie de surface de la MMTO. La délamination est plus difficile à cause de la percolation, de la formation d'agglomérats et dans certains cas de la formation de gel. Sans agitation vigoureuse, la délamination (formation de nanofeuillet individuel) de la MMTO ne peut être atteinte même après son immersion dans l'eau pendant 1 mois. Après agitation vigoureuse pendant, par exemple 2 semaines, la fraction insoluble doit être laissée se déposer pour collecter la suspension contenant les quelques monofeuillets.

Dans le cas de la HDLO, la délamination totale a eu lieu même avec des surfactant à 8 carbones à température ambiante et sans agitation des suspensions.

L'exfoliation des feuillets dans les liquides organiques dépendent du rapport des énergies de surface argile-solvant, plus ils sont proches plus le gonflement des espaces interfoliaires est important.

La délamination nécessite des conditions de température et de concentration. Dans le cas présent, les solvants non polaires et de faible polarisabilité sont de bons solvants. Les aromatiques, de polarisabilité élevée, sont de bons gonflants.

Possible que la température ambiante ne convient pas à la délamination dans les solvants aromatiques puisque à 120 °C, il est possible de délaminer les HDL-DDS dans le butanol.

Les molécules aromatiques possèdent une polarisabilité élevée, dûe au noyau benzénique, qui maintient les attractions feuillets-surfactant-solvants, une structure intercalée et ordonnée. Ceci est en accord avec des travaux précédents [Jobbágy et al. (2004)], le CCl<sub>4</sub> est un bon solvant pour les DDS-HDL alors que le toluène ne fait que gonfler les espaces interfoliaires (une forte expansion).

Il faut rappeler que les HDL carbonatées sont efficaces dans la fixation du chlore produit par la décomposition du PVC par exemple. Les feuillets ont une affinité particulière aux éléments chlorés d'où leur délamination aisée dans les solvants CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, et le C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>.

L'essentiel à retenir : à froid, le styrène ne permet pas l'exfoliation totale des DDS-HDLO et du DBS-HDL. Une suspension HDLO/styrène est composée de particules intercalées, dont l'expansion des galeries est importante, et de feuillets exfoliés. Ce comportement HDLO-monomère styrène a des effets sur la structure des PNC/HDLO/PS préparés par polymérisation in-situ (chapitre III).

## II-6- Bibliographie du Chapitre II

**Anbarasan R., Lee W.D., Ims S., (2005).** Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides-XRD study. *Bull. Mater. Sci.*, 28: 145–149.

**Ardanuy M., Velasco J.I., (2011).** Mg–Al Layered double hydroxide nanoparticles. Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*, 51: 341–347.

**Alansi A.M., Alkayali W.Z., Al-qunaibit M.H., Qahtan T.F., Saleh T.A., (2015).** Synthesis of exfoliated polystyrene/anionic clay MgAl-layered double hydroxide: structural and thermal properties *RSC Adv.*, 5: 71441-71448.

**Bai Z.M., Wang Z.Y., Zhang T.G., Fu F., Yang N. (2013).** Characterization and friction performances of Co–Al-layered double-metal hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate. *Applied Clay Science*, 75: 7622–27.

**Basu D., Das A., Stöckelhuber K.W., Wagenknecht U., Heinrich G.,(2014).** Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Prog.Poly.Sci.*,39:594-626.

**Béres A., Pálinkó I., Kiricsi I., Nagy J.B., Kiyozumi Y., Mizukami F., (1999).** Layered double hydroxides and their pillared derivatives-materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. *Applied Catalysis A*, 182 :237-247.

**Burgentzlé D., Duchet J., Gérard J.F., Jupin A., Fillon B., (2004).** Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.*, 278 : 26-39.

**Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J.L., Wang R.C., (1991).** Intercalation of dodecyl sulfate into layered double hydroxides. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 11: 361–378.

**Corma A., Forneás V., Rey F., (1994).** Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *J. Catal.*, 148: 205-212.

**Costa F.R., Wagenknecht U., (2006).** Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide: characterisation of modified clay, morphological and rheological analysis of nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites* 35: 139-148.

**Costa F.R., Wagenknecht U., Gert Heinrich G., (2007).** LDPE/MgAl layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1813-1823.

**Costa F.R., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Häußler L., Heinrich G., (2008).** Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization. *Applied Clay Science*, 38:153–64.

**Crepaldi E. L., Pavan P.C., Tronto J., and Valim J. B., (2002).** chemical, structural, and thermal properties of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides intercalated with sulphated and sulfonated surfactants. *J Colloid Interface Sci.* 248: 429-442.

**Cross J., (1977)** Ed., Anionic Surfactants: Chemical Analysis, M. Dekker, New York, pp 251.

**Cursino A.C.T., da Silva Lisboa F., dos Santos Pyrrho A., Pereira de Sousa V., Fernando Wypych F.,(2013).**

Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. *J Colloid Interface Sci.*, 397: 88-95.

**Dupin J.C., Martinez H., Guimon C., Dumitriu E., Fechete I., (2004).** Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Applied Clay Science*, 27: 95-106.

**Iyi N., Ebina Y., Sasaki T., (2011).** Synthesis and characterization of water-swellaible LDH (layered double hydroxide) hybrids containing sulfonate-type intercalant. *J. Mater. Chem.*, 21: 8085–8095.

**Jobbágy M., Regazzoni A.E. (2004).** Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD. *J Colloid Interface Sci.*, 275: 345–348.

**Johnstone A. H. (1991).** CRC Handbook of Chemistry and Physics - 69th Edition. Editor in Chief R. C. Weast, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988, pp. 2400.

**Kanezaki E., Kinugawa K., Ishikawa Y., (1994).** Conformation of intercalated aromatic molecular anions between layers of Mg/Al- and Zn/Al-hydrotalcites. *Chemical Physics Letters*, 226: 325-330.

**Kanezaki E., (1998).** Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics*, 106 279–284.

**Kongli Xu K., Chen G., Shen J., (2013).** Exfoliation and dispersion of micrometer-sized LDH particles in poly(ethylene terephthalate) and their nanocomposite thermal stability. *Applied Clay Science*, 75–76: 114–119.

**Kovanda F., Jindová E., Lang K., Kubát P., Sedláková Z., (2010).** Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate) nanocomposites. *Applied Clay Science* 48: 260–270.

**Kuthati Y., Kankala R.K, Lee C.H.,(2015).** Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *App Clay Sci*, 112–113: 100-116.

**Kuwahara T., Onitsuka O., Tagaya H., Kadokawa J., Chiba K., (1994).** Thermal characterization of the intercalation compound of *p*-toluenesulfonate into a layered double hydroxide. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 18: 59–68.

**Leggat R.B., Taylor S.A., Taylor S.R., (2002).** Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: I. Correlation with wettability and electrokinetic measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 210: 69-81.

**Leontyeva N.N., Cherepanova S.V., Belskaya O.B., Drozdovv.A., Talzi V.P., (2013).** Studies on the Structure of Mg/Al and Ni/Al Oxide Carriers Obtained from Layered Double Hydroxides for Hydrocarbon-Processing Catalysts. *Chemistry for Sustainable Development* 21: 61-69.

**Leroux F., Adachhi-Pagno M., Intissar M., Chauvière S., Forano C., Besse J.P., (2001).** Delamination and restacking of layered double hydroxides. *J.Mater. Chem.*, 11: 105-112.

**Li S., Shen Y., Liu D., Fan L., Wu K., (2014).**

Encapsulation of 2,4 dihydroxybenzophenone into dodecylbenzenesulfonatemodified layered double hydroxide for UV absorption properties. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 35: 392-396.

**Li Y., Ishida H. (2002).**A Differential Scanning Calorimetry Study of the Assembly of Hexadecylamine Molecules in the Nanoscale Confined Space of Silicate Galleries. *Chem. Mater.* 14 : 1398–1404.

**Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1990).** Anion-exchange reaction of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.*, 29: 5201-5207.

**Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1993).** Anion-exchange reaction of hydroxy double salts. *Inorg. Chem.* 32: 1209-1215.

**Newman S. P., Jones W. (1998).** Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, 22: 105-115.

**Pérez-Barrado E., Salagre P., Marsal L.F., Aguiló M., Cesteros Y., Díaz F., Pallarès J., Cucinotta F., Marchese L., Pujol M.C.,(2015).**Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 118: 116–123.

**Roelofs J.C.A.A., van Bokhoven J.A., van Dillen A.J., Geus J.W., de Jong K. P., (2002).** The Thermal Decomposition of Mg-Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure. *Chem. Eur. J.*, 8: 5571-5579.

**Rosen, M. J., Goldsmith, H.A., (1960).**Systematic Analysis of Surface-Active Agents. Interscience Publishers, Inc., New York.

**Szabolcs Muráth, Zoltán Somosi, Ildikó Y. Tóth, Etelka Tombácz, Pál Sipos, István Pálinkó(2016).** Delaminating and restacking MgAl-layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods. *Journal of Molecular Structure* xxx 1-6.

**Stanimirova T.S., Piperov N., Petrova N., Kirov G., (2004).** Thermal Evolution of Mg–Al–CO<sub>3</sub> Hydrotalcites. *Clay Minerals*, 39: 177–191.

**Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., (1994).** Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, 6: 1017–1022.

**Wiyantoko B., Kurniawati P., Purbaningtias T. S., Fatimah I., (2015).**Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. *Procedia Chemistry*, 17: 21-26.

**Wu P., Wu T., He W., Sun L., Li Y., Sun D., (2013).** Adsorption properties of dodecylsulfate-intercalated layered double hydroxide for various dyes in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 436 (2013) 726– 731.

**Wu Q., Sjästad A.O., Vistad Ø.B., Knudsen K. D., Roots J., Pedersen J.S., Norby P., (2007).** Characterization of exfoliated layered double hydroxide (LDH, Mg/Al = 3) nanosheets at high concentrations in formamide. *J. Mater. Chem.*, 17: 965-971.

**Xu Z.P., Braterman P.S., (2003).** High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. *J. Mater. Chem.*, 13:268–273.

**Xu Z.P., Braterman P.C.,(2007).** Competitive intercalation of sulfonates into layered double hydroxides (LDHs): the key role of hydrophobic interactions. *J. Phys.Chem., C* 111: 4021-4026.

**Yang W., Kim Y., Liu P. K.T., Sahimi M.,Tsotsis T.T., (2002).**A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science* 57: 2945–2953.

**Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S., Gilman J.W., Meriani S., (2005).**Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nano-composites based on layered double hydroxides. *Polymer*, 46: 9314–9328.

**Zammarano M., Bellayer S., Gilman J. W., Franceschi M., Beyer F. L., Harris R. H., Meriani S., (2006).** Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing. *Polymer*, 47: 652–662.

**Zhao P., Liu X., Tian W., Yan D., Sun X., Lei X., (2015).** Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution by surfactant intercalated ZnAl layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 279: 597–604.

**Chapitre III- Préparation des  
nanocomposites et caractérisations de la  
dispersion des nanocharges HDLO dans le  
poly(styrène)**



## **Chapitre III- Préparation des nanocomposites et caractérisations de la dispersion des nanocharges HDLO dans le poly(styrène)**

### **III-1- Préparation des nanocomposites.**

Pour étudier l'évolution des systèmes HDL/styrène en HDL/PS, la dispersion des HDL dans le styrène suivie directement par sa polymérisation in-situ en masse constitue une alternative intéressante par rapport au procédé en solution ou par voie fondue. La température modérée de polymérisation peut éviter la décomposition précipitée des hydroxydes métalliques des feuillettes et des surfactants intercalés [Akbari et al. (2014) ; (2016)].

#### **III-1-1- Matériel**

Les nanocharges utilisées sont des HDL  $MgAl(CO_3^{2-})$  modifiées avec des alkylsulfates et les alkylbenzènesulfonates (Chapitre II).

La sélection des nanocharges est portée sur les DDS-HDL et DBS-HDL du fait que :

- Les nanogalleries des DDS-HDL sont plus gonflées dans le styrène comparées à celles des OS-HDL et le DS-HDL.
- Le DBS possédant un noyau aromatique, laisse prévoir des interactions particulières avec le polystyrène et d'autre part, portant une chaîne alkyle de 12 carbones, pourra faire objet de comparaison avec le DDS-HDL dans le PS.

Les PNC de PS à base de MMT ont été préparés et pris comme référence aux HDLO/PS. Une argile organophile commerciale, la MMT modifiée avec les cations diméthyl-benzyl-stearyl ammonium, Nanofil® SE3010 a servi de nanocharge.

Le même protocole opératoire a été appliqué dans la préparation des nanocomposites de polystyrène avec 1, 2.5, 5, et 7% en poids de montmorillonite (parties minérales seulement) par rapport à 100 g de styrène.

Egalement, le polystyrène sans charge a été préparé dans les mêmes conditions que les nanocomposites.

#### **III-1-2- Synthèse des nanocomposites**

La polymérisation en masse in-situ est réalisée selon un protocole classique [Wang et al. (2002)] :

- Les nanocharges ont été préalablement séchées sous vide à 60°C pendant toute une nuit pour éliminer au maximum l'eau adsorbée.
- La concentration adéquate en amorceur Azobisisobutyronitrile, AIBN  $((CH_3)_2C(CN)N=NC(CH_3)_2CN)$ , correspond au rapport 0.1g amorceur AIBN/100g de styrène.

Des tests de polymérisation ont été effectués avec des rapports de 1, 0.5 et 0.1% en amorceur AIBN.

Le choix est porté sur le rapport 0.1 % correspondant à un polymère de  $M_n = 2,833.10^5$  et d'indice de polymolécularité  $M_w/M_n = 2.442$ . Le PS avec 1% est cassant,  $M_n = 5,166.10^4$  et  $M_w/M_n = 2,309$  alors qu'avec 0.5 %  $M_n = 1,436.10^5$  est important mais l'indice de polymolécularité est plus large,  $M_w/M_n = 3.277$ .

De plus, la concentration 0.1% AIBN est meilleure évitant l'excès en amorceur dans les nanocomposites.

- Dans un but de travailler avec des concentrations inférieures à 10% en poids de HDLO, les compositions choisies sont 1, 2.5, 5, et 7 % en poids de OS-HDL, DS-HDL, DDS-HDL et de DBS-HDL (HDLO incluant la partie minérale de la phase HDL et de la partie organique du surfactant) calculées pour 100 g de monomère styrène.
- Le protocole : une masse de poudre de HDLO correspondant à une des concentrations choisies et 0,1 g d'initiateur AIBN/100 g de styrène ont été dispersés dans 20 ml de styrène à 25 °C sous agitation et flux d'azote pendant 15 h. Le ballon de verre est ensuite immergé dans un bain d'huile à 60 °C (la température appropriée pour la polymérisation avec l'AIBN est entre 50-70°C). La durée totale du processus est de 24 heures. Les nanocomposites sont ensuite séchés sous vide à 60 °C pour extraire le styrène résiduel.

### III-2- Caractérisations des nanocomposites HDLO/PS

L'examen de la dispersion à l'échelle micro et nanométrique des nanocharges dans la matrice du polymère constitue l'objectif essentiel de cette caractérisation.

Le choix s'est fait sur des méthodes qui peuvent se compléter pour mettre en évidence l'influence des différents paramètres (argiles, surfactants, compositions) sur les interactions nanocharges-matrice.

L'analyse de la morphologie, les analyses thermo mécaniques, calorimétriques et les réactions de combustion peuvent informer sur l'état d'agrégation des plaquettes dans la matrice et les interactions au niveau des interfaces feuillets-chaînes macromoléculaires.

Les caractérisations effectuées et les techniques utilisées dans ce travail sont les suivantes :

- Mesure de la masse macromoléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC);
- Mesure des espaces interfeuillets des cristallites dans la matrice polymérique par DRX;
- Visualisation directe de la dispersion des plaquettes dans la matrice par microscopie électronique en transmission (TEM);
- Analyses thermiques: avec des échantillons de quelques milligrammes, il est possible de fournir des informations sur la structure du nanocomposite, même à l'échelle nanométrique [Shanks (2010)]. Les techniques utilisées sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et l'analyse gravimétrique et thermique différentielle simultanée (ATG-ATD) pour les raisons suivantes :

#### *i- Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)*

La DSC est largement appliquée dans l'étude de nombreux phénomènes qui se produisent au cours d'un balayage thermique des PNC telle que la détection des variations de la température de transition vitreuse  $T_g$  provoquée par la présence de nanocharge dans les polymères.

La relation  $T_g$ -structure de nanocomposite en DSC est exploitée comme suit:

- L'amélioration notable de la  $T_g$  est généralement attribuée au confinement des polymères intercalés dans les galeries des matériaux lamellaires qui empêche les mouvements

segmentaires des chaînes macromoléculaires et forme une région autour de l'interface polymère-charge, où la relaxation segmentaire est plus lente que celle dans le reste de la masse polymérique.

L'immobilisation des chaînes et la réduction de leur mobilité segmentaire dépend en premier lieu du degré d'exfoliation et la force d'interaction entre les surfaces minérales et les macromolécules.

- La valeur de  $T_g$  peut ne pas varier par rapport au polymère non chargé. Pour un nanocomposite ne comportant que le polymère et la nanocharge organophile,  $T_g$  peut subir une diminution attribuée à un effet plastifiant du surfactant modifiant la nanocharge ou à la méthode de préparation des nanocomposites (en présence de solvant par exemple pour le nanocomposite de PS).

#### *ii- Analyse mécanique dynamique DMA*

L'analyse DMA est également utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse des matériaux polymères en considérant la température au niveau du maximum du pic du facteur de perte  $\tan\delta$  ou le maximum du module de perte.

Dans ce travail, le facteur de perte  $\tan\delta$  est exploité pour déterminer la transition vitreuse. Cependant, il faut souligner que la valeur de transition vitreuse calculée en utilisant la DMA est généralement beaucoup plus élevée (même de  $+20^\circ\text{C}$ ) que celle mesurée par DSC. Les résultats DMA sont fortement influencés par le degré de la dispersion des nanocharges [Corcione et Frigion (2012)].

#### *iii- Etude de la stabilité thermique par analyse gravimétrique et la détection des événements physico-chimiques par analyse thermique différentielle (ATG-ATD).*

La décomposition du polymère, soit en atmosphère oxydante ou inerte, dépend fortement de la présence de charges et de leur degré de dispersion.

#### *iv- Les propriétés au feu examinées à l'aide d'un cône calorimètre.*

Les méthodes de mesure sont présentées en Annexes.

### **III-2-1- Détermination des masses macromoléculaires (MM) du PS par SEC-MALLS**

Les mesures des masses macromoléculaires des échantillons de PS avec un chromatographe d'exclusion stérique, SEC. Les particules des nanocharges ont été séparées du polymère par dissolution dans le THF et centrifugation (Annexes). Les masses macromoléculaires en nombre  $M_n$  et les indices de polymolécularité  $M_w/M_n$  sont regroupés dans le tableau III-1.

Les courbes d'élution SEC (Figure III-1) du DBS-HDL/PS sont décalées vers les faibles volumes d'élution comparées à celles du PS pur et à celles des autres nanocomposites.

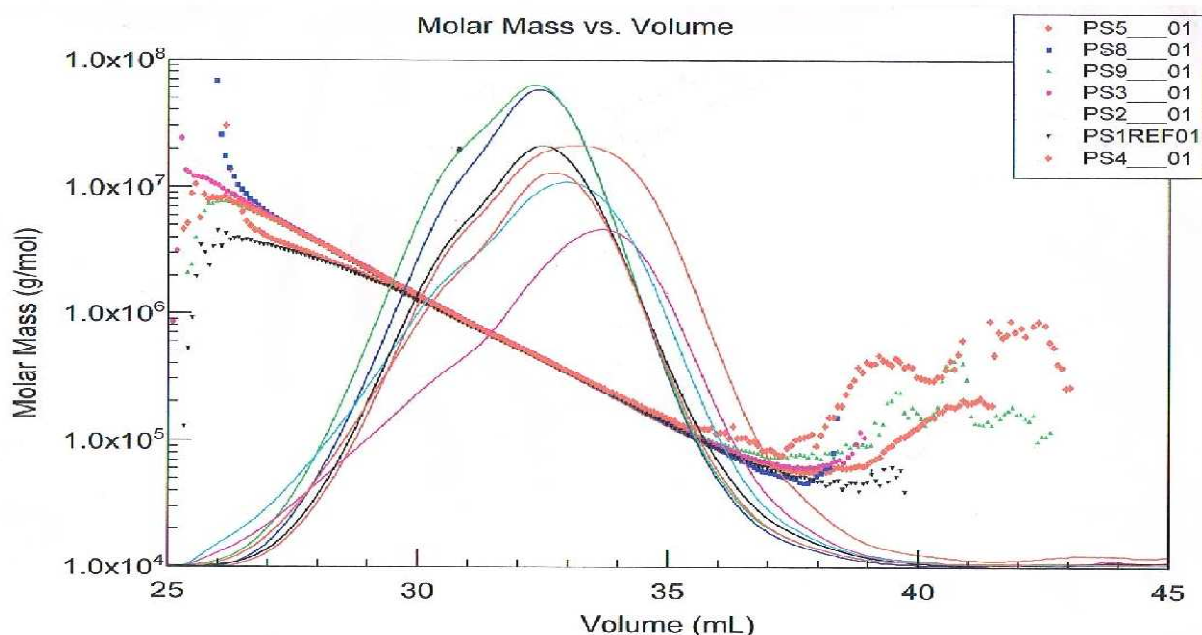
Le DBS-HDL/PS contient des macromolécules de rayons hydrodynamiques plus élevés, sont éluées en premier.

La polymérisation radicalaire du styrène sans charge est une réaction non contrôlée. La masse macromoléculaire est élevée ( $M_n = 2.8 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et l'indice de polymolécularité  $I_p = 2.4$ .

L'addition des nanocharges HDLO fait augmenter les MM. Non seulement la présence de plaquettes de HDL a une influence sur la polymérisation, également les surfactants alkylsulfates et alkylbenzène sulfonates présentent des effets différents sur la MM.

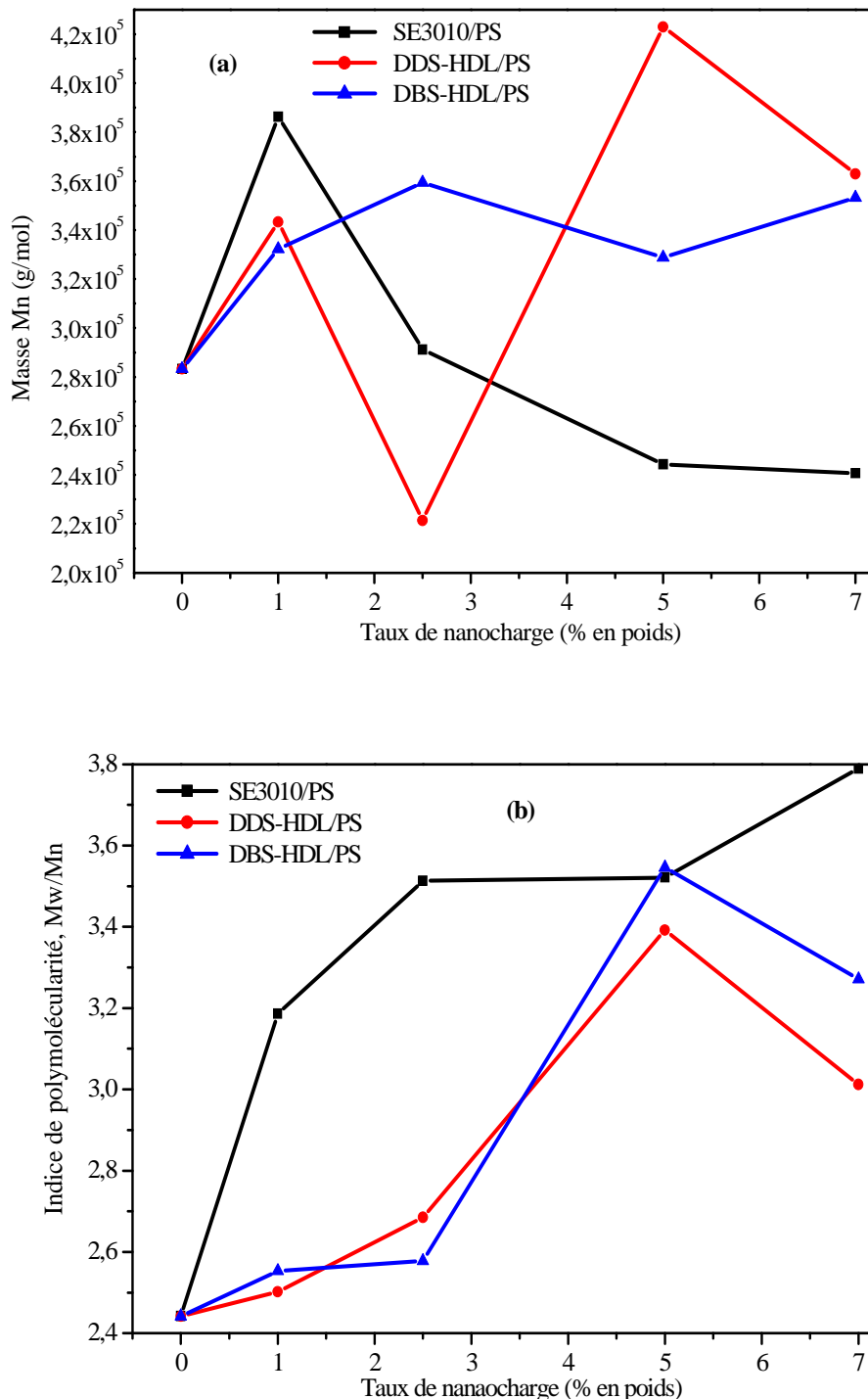
**Tableau III-1:** Les masses macromoléculaires en nombre  $M_n$  et les indices de polymolécularité  $I_p = M_w/M_n$  du PS pur et du PS des nanocomposites ôtés des particules HDLO et MMTO.

Echantillons	charge (% en poids)	$10^{-5} M_n$ (g/mol)	$I_p=M_w/M_n$
PS	0	2.83	2.4
DDS-LDH/PS	1	3.43	2.5
DDS-LDH/PS	2.5	2.21	2.6
DDS-LDH/PS	5	4.23	3.3
DDS-LDH/PS	7	3.63	3.0
DBS-LDH/PS	1	3.32	2.5
DBS-LDH/PS	2.5	3.59	2.5
DBS-LDH/PS	5	2.28	3.5
DBS-LDH/PS	7	3.53	3.2
Nanofil SE3010/PS	1	3.86	3.2
Nanofil SE3010/PS	2.5	2.91	3.5
Nanofil SE3010/PS	5	2.44	3.5
Nanofil SE3010/PS	7	2.41	3.7



**Figure III-1:** SEC Distribution des masses macromoléculaire en fonction des volumes d'élution, PS5: 2.5% DDS-HDL/PS, PS8: 1% DBS-HDL/PS, PS9 : 2.5% DBS-HDL/PS, PS3: 5% SE 3010/PS, PS2: 2.5% SE 3010/PS, PS1 REF : PS pur, PS4 : 1% DDS-HDL/PS.

Les courbes d'évolution des MM en fonction des concentrations en DBS-HDL (Figure III-2) montrent que les masses  $M_n$  des échantillons DB-HDL/PS sont constantes. Les indices de polymolécularité pour les concentrations 1% et 2.5 % en poids de DBS-HDL sont proches de celui du PS vierge ( $I_p \cong 2.5$ ) alors que les masses  $M_n$  sont élevées.



**Figure III-2 :** Evolution de la masse macromoléculaire (a) et de l'indice de polymolécularité (b) en fonction des taux des nanocharges à base de MMT et de HDL

A 5%, Mn diminue alors que l'indice de polymolécularité augmente reflétant une importante hétérogénéité des longueurs de chaînes. La concentration augmente, les plaquettes sont de plus en plus connectées entre elles et forment des obstacles contre la mobilité des chaînes mais la formation de courtes chaînes continue. A plus forte concentration de 7 %, Mn et Ip diminuent probablement en raison des réactions de terminaison par disparition irréversible des centres actifs de polymérisation.

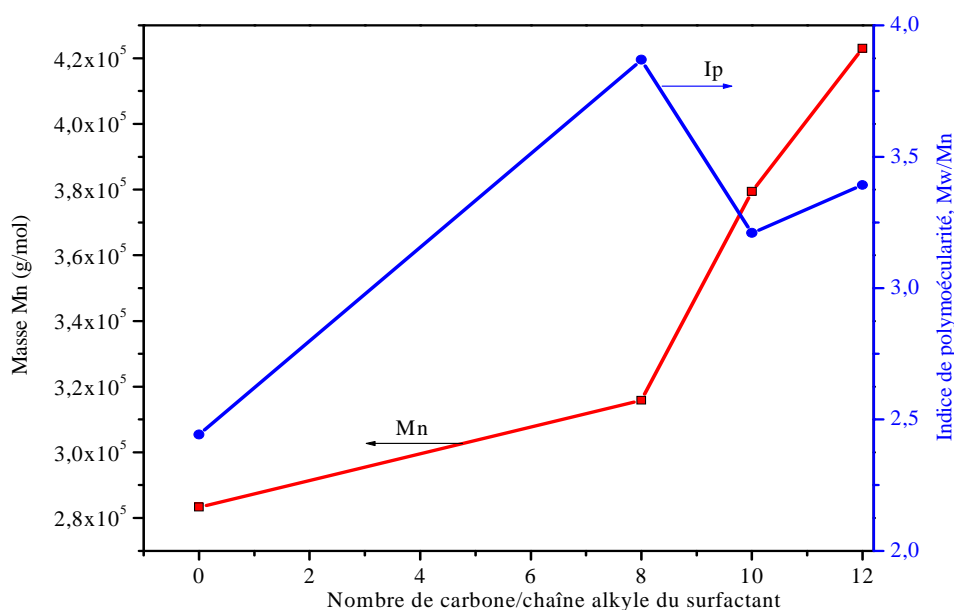
Cette analyse des masses macromoléculaires constitue un moyen d'examiner la structure des nanocomposites à l'échelle nanométrique. Les courbes d'éluion laissent conclure que pour toutes les concentrations de charge DBS-HDL, les chaînes du PS sont en interaction directe avec la surface des feuillets HDL mais ne sont pas confinées dans les nano-galeries. C'est une structure exfoliée avec organisation de l'ensemble feuillets-DBS-PS et styrène résiduel (détecté sur les courbes UV-volumes de rétention de la SEC).

L'effet du nombre de carbone dans la chaîne alkylsulfate sur la polymérisation des échantillons à 2.5 % en poids en nano-charge est présenté dans la Figure III-3.

La masse macromoléculaire Mn augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, cependant la condition Mn élevé avec Ip minimal est obtenue pour le décylsulfate DS (10 carbones) dans le DS-HDL/PS.

L'étape de réaction de propagation se fait normalement et du fait de la présence des feuillets exfoliés et uniformément dispersés, la fin de réaction de polymérisation se fait par terminaison. Lorsque les agrégats sont concentrés dans des endroits limités, comme c'est le cas du DDS-HDL (12 carbones) dans le DDS-HDL/PS, la phase propagation est ininterrompu, la MM augmente et la terminaison se fait par transfert des centres actifs et la polymérisation peut alors reprendre à partir des nouveaux centres actifs ainsi apparus.

Ce résultat laisse conclure que les chaînes polymères sont plus libres vis à vis des surfaces des minéraux DDS-HDL.



**Figure III-3:** Evolution de Mn et de l'indice de polymolécularité en fonction de la longueur de chaîne des surfactants alkylsulfates intercalés dans les galeries HDL.

Les échantillons SE310/PS obtenus en présence de la charge à base de MMTO, présentent une évolution complètement différente de celle avec les HDLO.

La MM du nanocomposite SE310/PS à 1% en poids de MMT augmente par rapport au PS vierge puis décroît à partir du taux 2.5% alors que les indices de polymolécularité,  $I_p$  continuent d'augmenter (large distribution de MM).

En revanche, les chaînes sont plus courtes par rapport à celles du PS vierge et à celle du HDLO/PS d'après les courbes d'éluion des échantillons SE310/PS (Figure III-1) qui sont décalées vers les volumes d'éluion élevés comparés à celles du PS vierge. L'étape de réaction de terminaison de polymérisation se fait par transfert de chaînes. Au moment où la croissance des chaînes initiales est mise à fin, la croissance de nouvelles chaînes commence par transfert des centres actifs à une autre molécule.

L'analyse de la MM du SE310/PS montre que les chaînes PS sont intercalées dans les espaces interfoliaires (structure intercalée) et d'autres sont en interaction avec les feuillets MMT individuels (structure exfoliée). La chute des valeurs  $M_n$  lorsque la concentration en MMT augmente, montre que la polymérisation se déroule aussi dans les nanogalleries et le confinement interfeuille entrave la croissance de chaînes.

### III-2-2- Morphologie des PNC HDLO/PS

La dispersion des nanocharges est effectuée à l'échelle nanométrique aux environs de 4 nm par DRX et à une échelle supérieure aux alentours de 100 nm et 1 $\mu$ m au microscope électronique en transmission (TEM).

#### III-2-2-1- Analyse structurale par DRX

L'analyse de DRX est utilisée pour examiner les structures à l'échelle nanométrique des nanocomposites en fonction des surfactants intercalés dans les nanogalleries et la concentration en nanocharge.

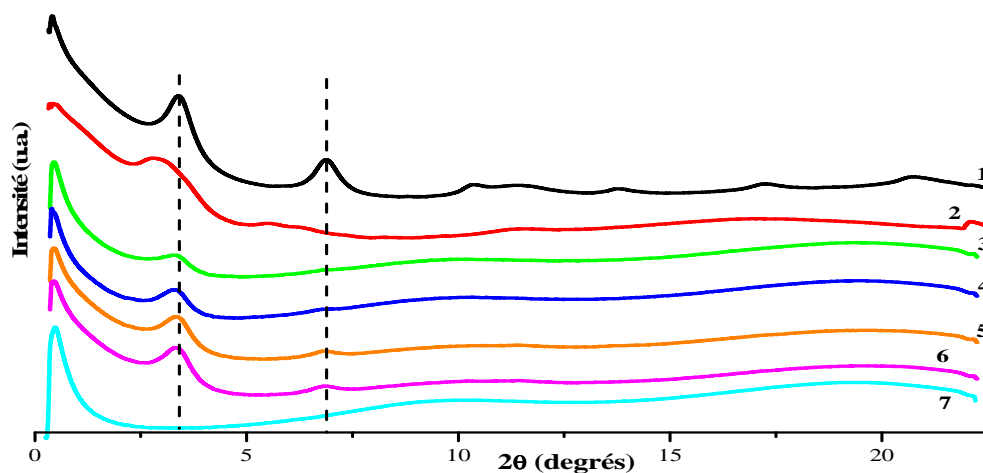
Les résultats sont comparés aux nanocomposites à base de MMTO (référence).

Les spectres DRX des nanocomposites DDS-HDL/PS à différents taux en DDS-HDL sont présentés sur la Figure III-4.

Pour toutes les concentrations, les raies (003), (006) apparaissent sur les spectres DRX et sont situées sur les mêmes positions que celles des poudres DDS-HDL ( $2\theta = 3.43^\circ$ ;  $d(003) = 2.57$  nm).

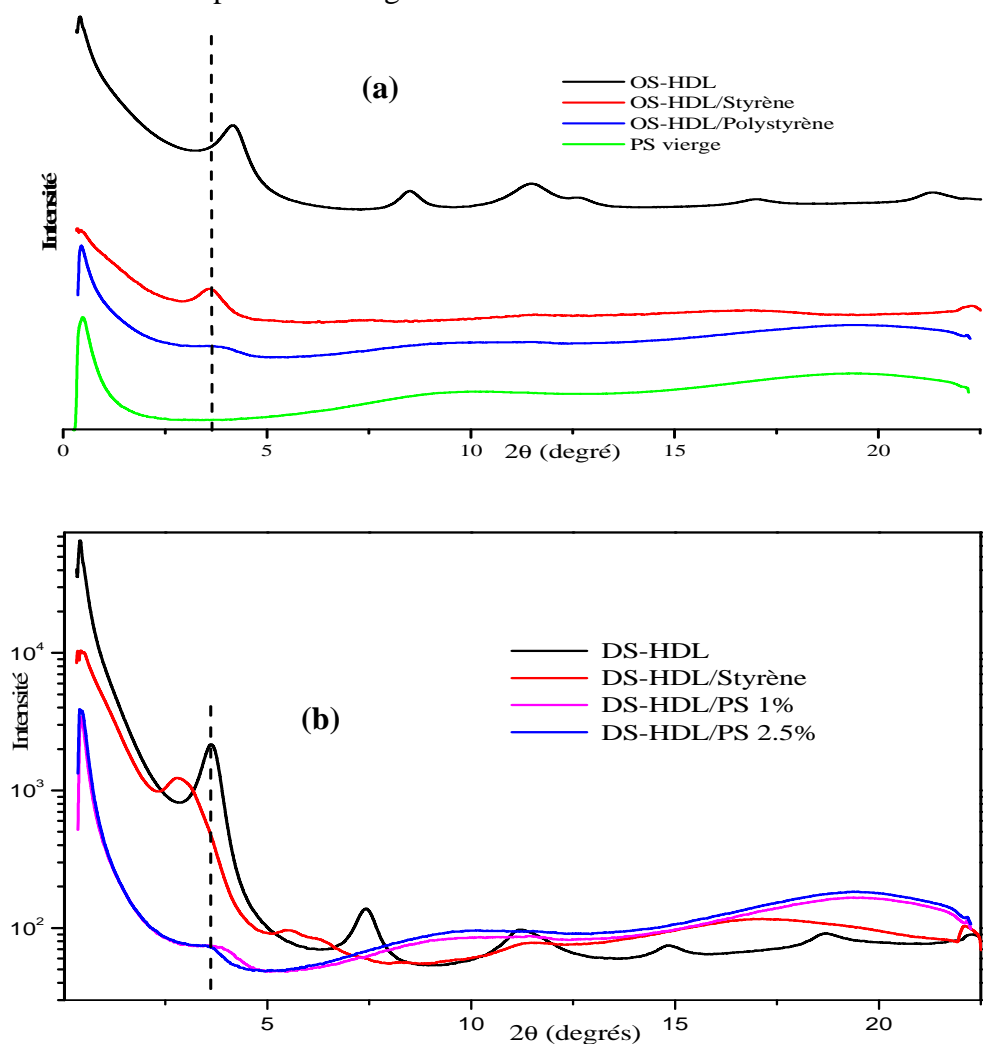
Comparés aux suspensions DDS-HDL/styrène (chapitre II) présentant un gain dans la distance interfoliaire de +0.79 nm en raison de la solvataion des chaînes hydrophobes du DDS par le monomère non polaire (formant 'une solution' de DDS dans le monomère).

Dans les conditions de polymérisation, les molécules styrène interfoliaires ont diffusé vers l'extérieur des galleries où elles se sont transformées en PS d'une part et les feuillets se sont rassemblés entre eux en agrégat d'autre part d'où la structure de composite. Les feuillets dans les systèmes DDS-HDL/PS passent de l'état délaminé en solution à une structure plus cristalline après polymérisation avec contraction des nanogalleries.



**Figure III-4** : Spectres DRX de (1) DDS-HDL poudre; (2) suspension DDS-HDL/Styrène; (3,4, 5,6) : DDS-HDL/PS à 1, 2.5, 5 et 7% de charge DDS-HDL ; (7) PS sans charge.

Pour examiner l'effet de longueur de chaîne DDS (12 carbones), la polymérisation avec des alkylsulfates OS et DS (portant 8 et 10 carbones respectivement) a été effectuée avec la concentration 2.5 % en poids de charge.



**Figure III-5** : DRX des HDLO/PS contenant 2.5% en poids d'OS-HDL (a) et DS-HDL (b).



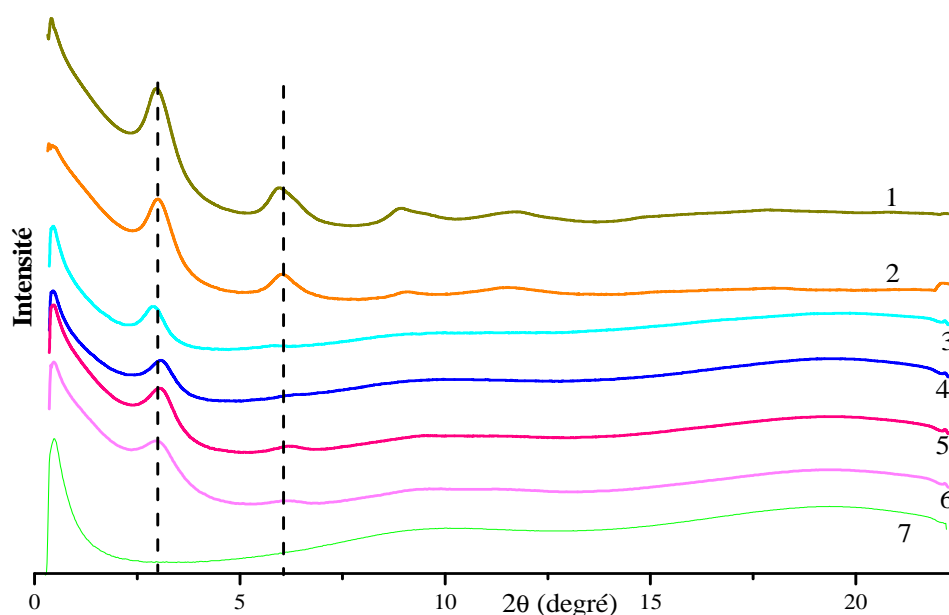
Les spectres DRX des échantillons OS-HDL/PS et DS-HDL/PS (Figure III-5) montrent une seule raie très élargie entre 3.62 - 4.88 degré correspondant à une structure mixte, mais majoritairement exfoliée formée de particules gonflées par le styrène et d'autres qui n'ont subi aucune intercalation (DS-HDL et OS-HDL en poudre).

Le gain dans l'accroissement des espaces interfoliaires des OS-HDL et DS-HDL dans le styrène n'est que de 0.28 nm et 0.6 nm respectivement (chapitre II). Au cours de la polymérisation, les molécules styrène restant confinées, polymérisent donnant des nanocomposites de structure exfoliée/intercalée avec des interactions feuillets-surfactants-styrène-polystyrène.

La longueur de chaîne alkyle dans le DDS est donc responsable en partie dans la formation de structure composite. Elle permet l'accroissement de l'espace interfoliaire mais les interactions avec le styrène, le PS et le feuillet MgAl ne sont pas adéquates pour former de vrais nanocomposites.

Pour favoriser les interactions feuillet-surfactant-monomère-polymère, la polymérisation du styrène a été effectuée en présence de MgAl HDL modifié avec des anions de dodécylbenzènesulfonate (DBS) possédant un groupe benzène attaché directement à la tête sulfonate et à une queue alkyle de 12 carbone ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ ). Les sulfonates ont une meilleure affinité aux feuillets MgAl que les sulfates.

Les spectres DRX des nanocomposites DBS-HDL/PS (Figure III-6) montrent les pics des raies (003) pour toutes les concentrations et la raie (006) plus évidente pour les échantillons à 5 et 7% en poids de nanocharge.



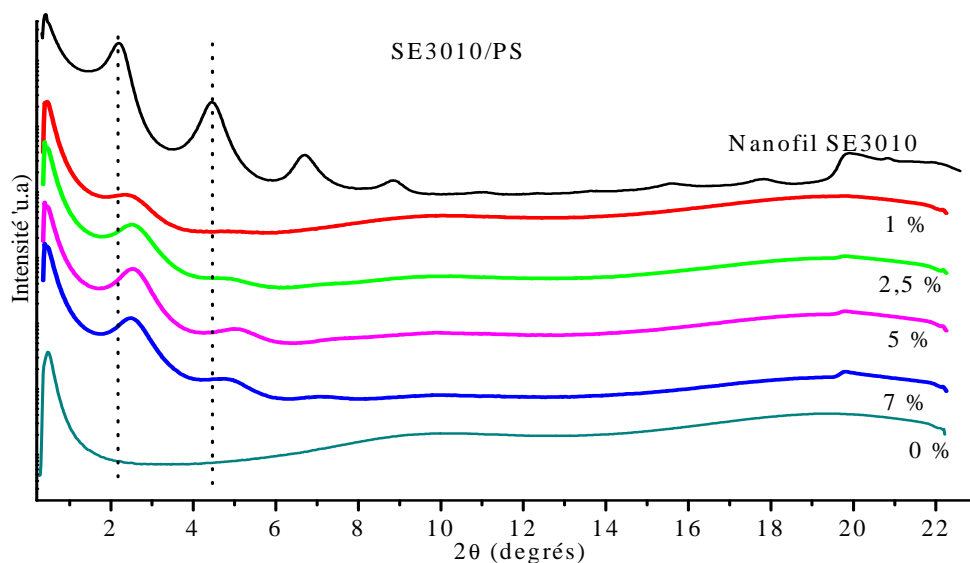
**Figure III-6** : Spectres DRX de (1) DBS-HDL poudre; (2) dispersion DBS-HDL/Styrène ; (3,4, 5,6) : DBS-HDL/PS à 1, 2.5, 5 et 7% de DBS-HDL; (7) PS non chargé.

Le pic (003) de l'échantillon 1% est décalé vers les plus petits angles ( $2\theta = 2.911$  degré) et celui à 7%, le pic ( $2\theta = 2.939$  degré) est plus large par rapport à l'échantillon DBS-HDL/styrène et DBS-HDL.

A 1% de concentration, une partie des plaquettes est exfoliée. Plus le taux de charge augmente, plus les plaquettes se connectent entre elles en y piégeant le styrène. Sur le spectre de DBS-HDL/styrène, la distance interfoliaire a diminué indiquant une réorganisation des ions dans les galeries ou un 'rinçage' avec le styrène favorisant la mobilité et la diffusion des anions DBS vers l'extérieur des galeries.

La polymérisation se fait sur la surface externe des plaquettes donnant une structure exfoliée où les systèmes feuillet-DBS-PS-styrène forment des réseaux ordonnés en parfaites interactions expliquant la présence de raies sur les spectres DRX.

Les spectres DRX des nanocomposites à base de MMT (Figure III-7) présentent les raies (001) et ses harmoniques de la poudre SE3010 ( $d_{001} = 3.98$  nm et  $d_{002} = 1.98$ nm). Un décalage vers les grands angles est observé néanmoins, les pics sont très larges et non symétriques. Ces résultats de DRX ne permettent pas de se prononcer sur la morphologie des nanocomposites formés, une analyse complémentaire est nécessaire. Il faut souligner que les nanofils SE3010 sont commercialisés spécifiquement pour préparer des nanocomposites de structure exfoliée.



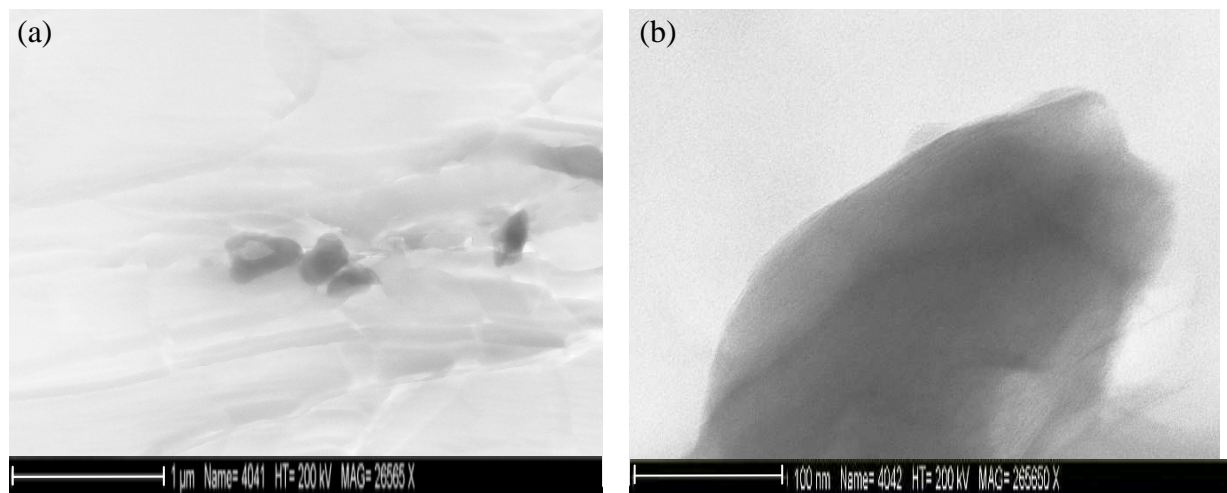
**Figure III-7 :** Spectres DRX de la poudre SE3010, du PS non chargé et des nanocomposites SE3010/PS contenant 1, 2.5, 5 et 7% en poids de MMT.

Bien que la technique DRX aux grands angles constitue une méthode pratique pour déterminer l'espacement entre les structures lamellaires dans les nanocomposites intercalés, elle reste insuffisante quant aux sujets de la distribution spatiale des feuillets et la détection des hétérogénéités structurales. La visualisation directe au microscope de transmission TEM s'avère nécessaire.

### III-2-2-2- Analyse au microscope électronique à transmission, TEM.

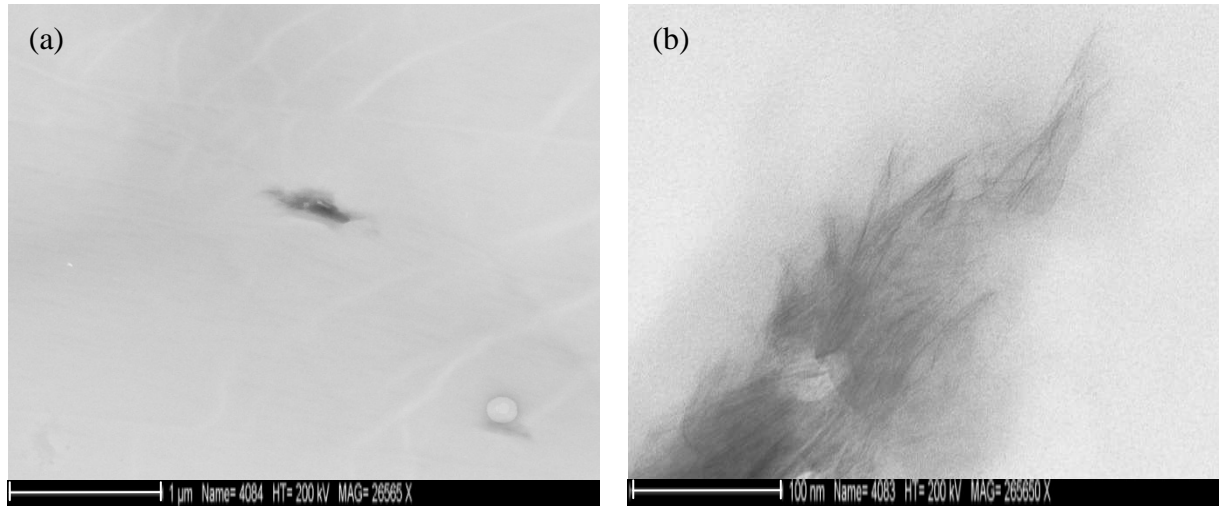
Les échantillons des nanocomposites contenant 2.5 % en poids de nanocharge ont été examinés dans l'épaisseur au microscope électronique à transmission (Annexes). Plusieurs coupes sur un même échantillon ont été observées: sur une coupe donnée, une vue de l'ensemble a été effectuée au faible grossissement (à l'échelle microcrométrique de  $1\mu\text{m}$ ) sur la distribution des particules dans la matrice puis l'observation a été focalisée sur le même espace mais au fort grossissement (à l'échelle nanométrique,  $100\text{ nm}$ ) pour examiner l'exfoliation des feuillets au sein d'une particule.

- Dans le cas des nanocomposites OS-HDL/PS (Figure III-8) à faible grossissement, il y a peu de particules dispersées. Des amas de tailles importantes parce que rassemblés en gros agrégats enveloppés de polymère. A plus fort grossissement, aucun feuillet n'est isolé dans la matrice, une particule est un empilement de feuillets empilés non gonflés malgré le spectre DRX (Figure III-5 (a)) indiquant la perte de l'organisation des feuillets.

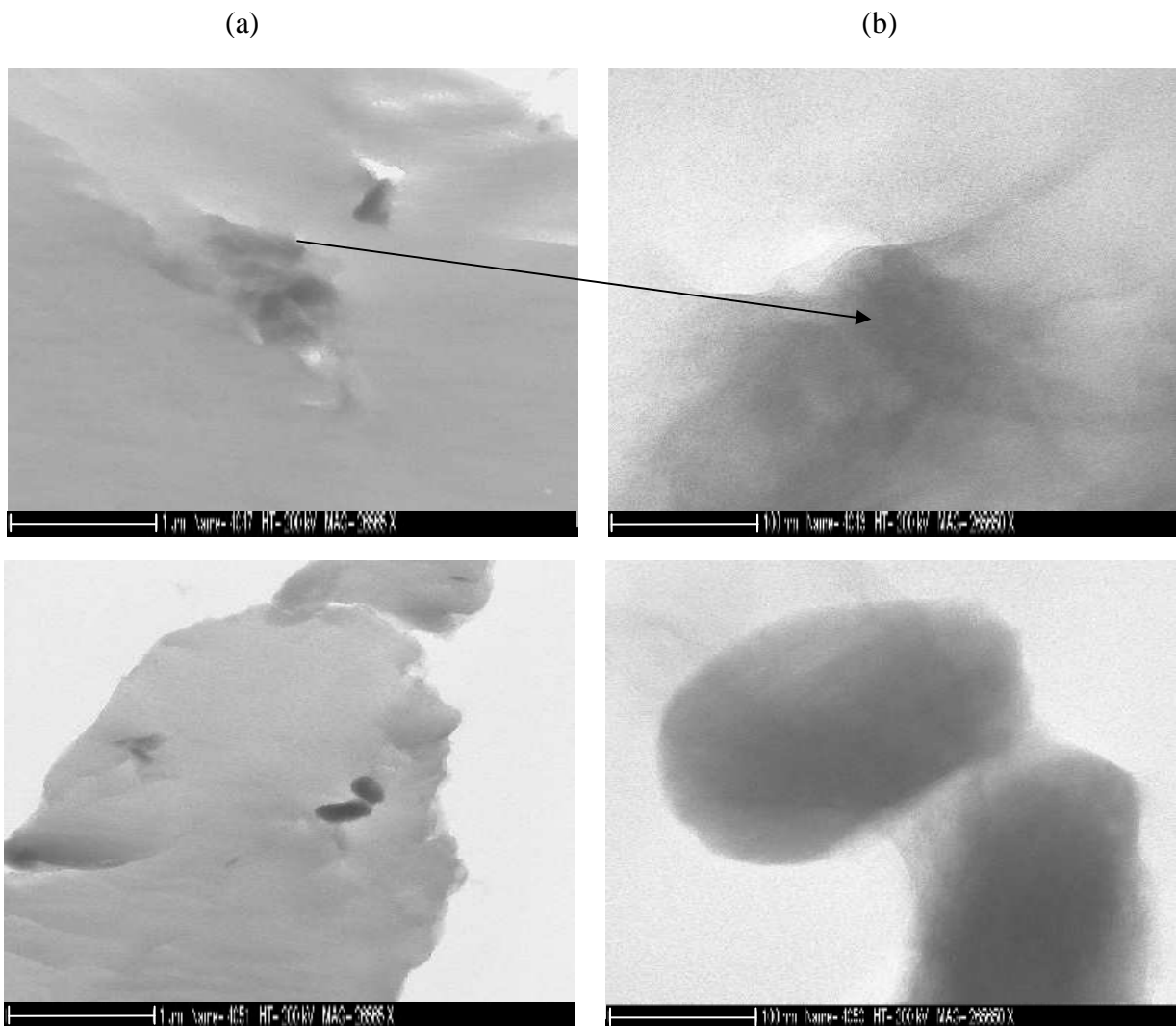


**Figure III-8:** TEM: clichés des nanocomposites OS-HDL/PS contenant 2.5 % en poids d'OS-HDL. (a) faible grossissement ( $1\mu\text{m}$ ) et (b) fort grossissement ( $100\text{nm}$ ).

- Le cliché d'une particule DS-HDL/PS observée à faible grossissement (Figure III-9 (a)) montre une particule formée de petits paquets de feuillets et de polymère. Cette même particule observée à une échelle plus fine au fort grossissement (Figure III-9 (b)) montre l'existence de feuillets isolés et des feuillets rassemblés en quelques unités. Cette structure explique la présence des pics (003) et (006) sur les spectres DRX (Figure III-5 (b)) sans orientation préférentielle. Les échantillons DS-HDL/PS présentent une structure mixte intercalée-exfoliée autour de la même zone de la matrice.



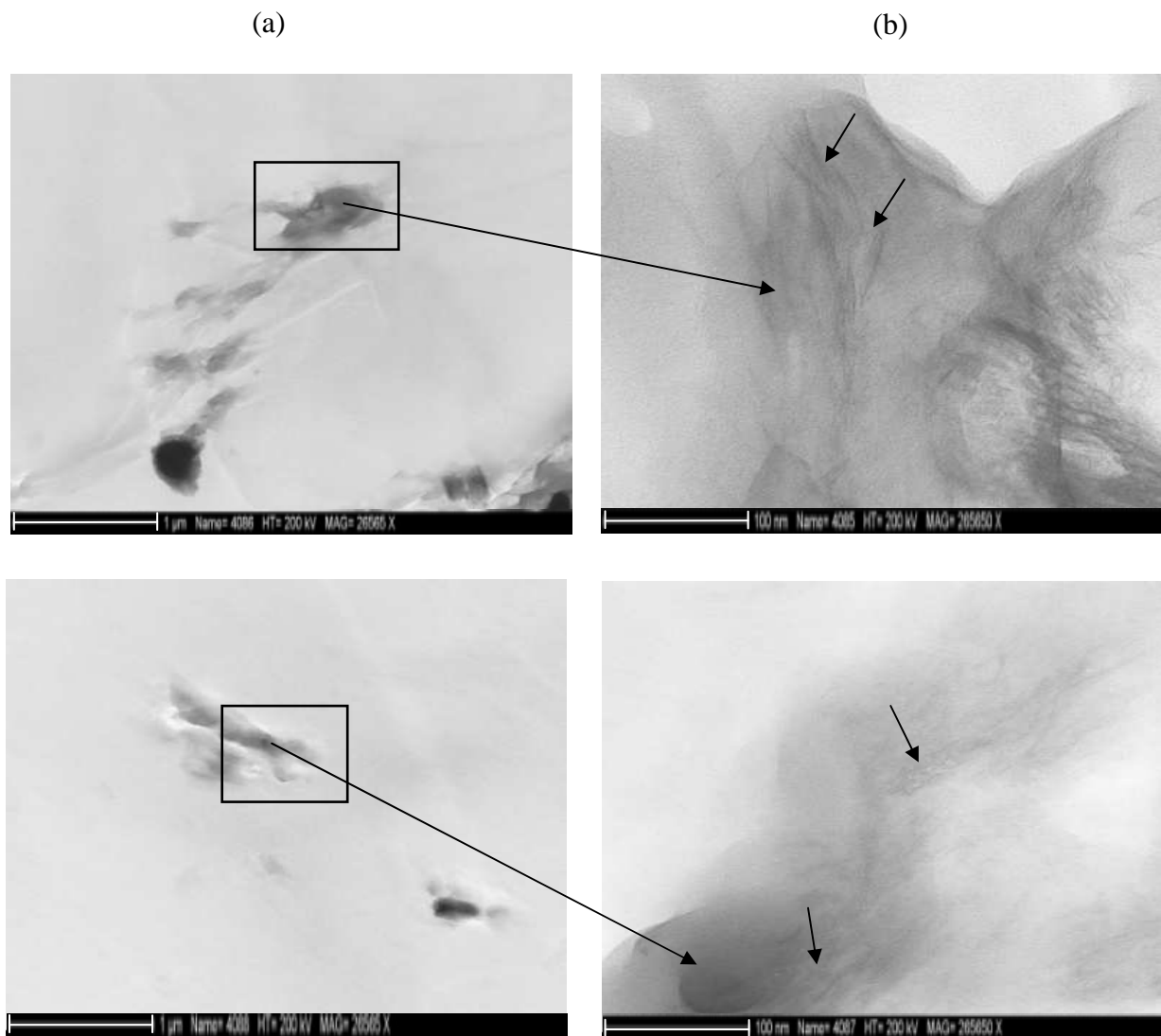
**Figure III-9 :** TEM : clichés des nanocomposites DS-HDL/PS contenant 2.5 % en poids de DS-HDL. (a) faible grossissement (1μm) et (b) fort grossissement (100nm).



**Figure III-10:** TEM: clichés des nanocomposites DDS-HDL/PS contenant 2.5 % en poids de DDS-HDL. (a) faible grossissement (1μm) et (b) fort grossissement (100nm).

- Sur les clichés des échantillons DDS-HDL/PS (Figure III-10) à faible grossissement, les particules sont concentrées dans des agrégats et ne sont pas distribuées uniformément dans la matrice polymérique. Observée au fort grossissement, une particule présente un ensemble de plaquettes/tactoïdes. Le système DDS-HDL/PS est un microcomposite.

- A faible grossissement, les images des nanocomposites DBS-HDL/PS (Figure III-11) montrent la distribution de quelques particules de HDL dans l'échantillon. Les causes peuvent être la faible concentration en HDL, la tendance des plaquettes DBS-LDH à former des agrégats [Costa et Wagenknecht (2006)] ou des conséquences du procédé de polymérisation en masse [Manzi-Nshuti et al. (2009)].



**Figure III-11:** TEM : clichés des nanocomposites DBS-HDL/PS contenant 2.5 % en poids de DBS-HDL. (a) faible grossissement (1 $\mu$ m) et (b) fort grossissement (100nm).

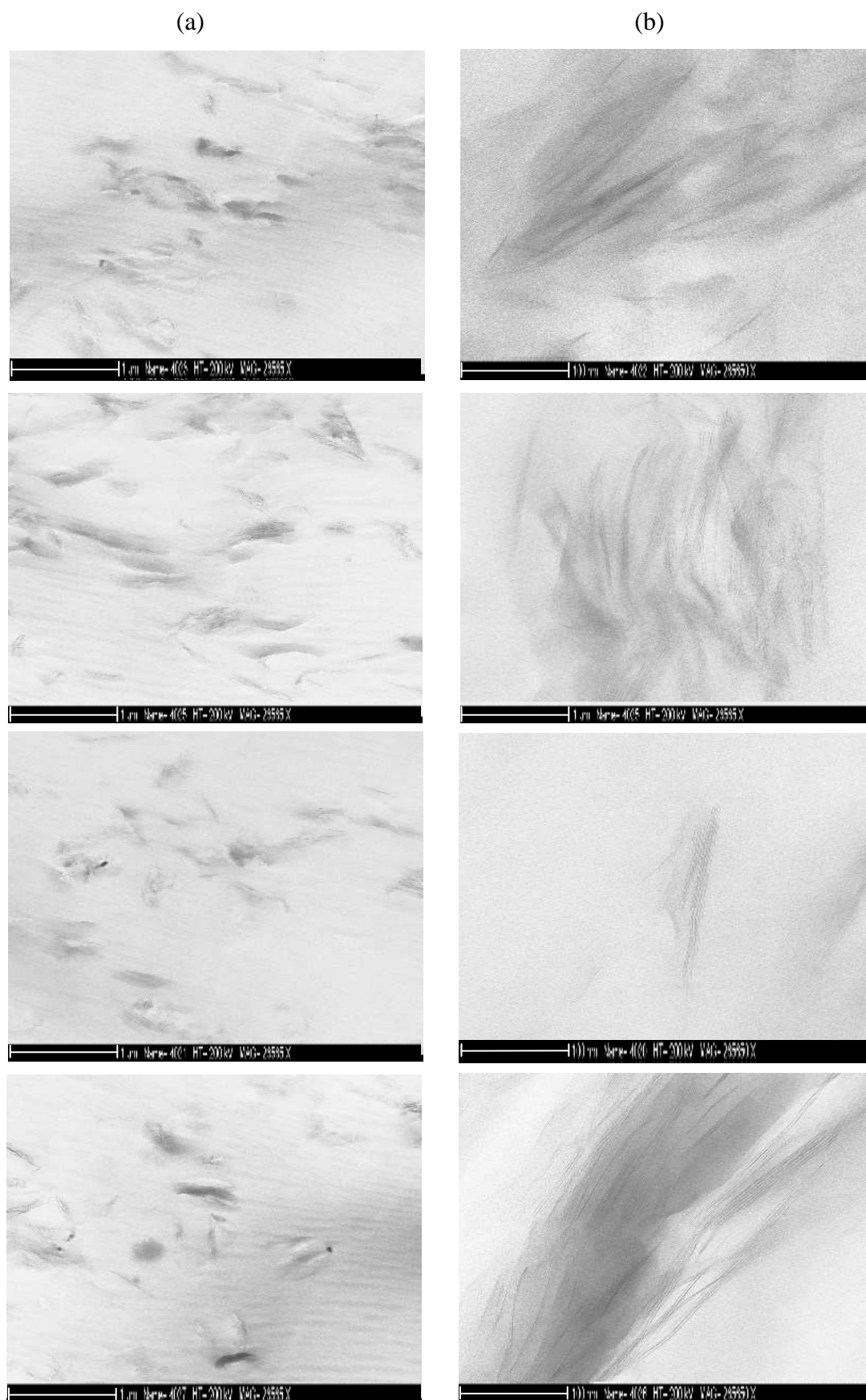
A l'échelle nanométrique (fort grossissement), différents types de particules DBS-LDH dans la matrice PS sont observés [Costa et Wagenknecht (2006)] : soient des particules primaires individuelles (plaquettes/tactoides constituées de plusieurs couches d'hydroxyde métalliques) ou des agrégats. Par exemple, une particule (Figure III-11 (a)) observée à fort grossissement (Figure III-11 (b)) révèle que la polymérisation du styrène est produite en dehors des galeries HDL et donc, l'exfoliation a lieu sur la surface externe des plaquettes. La plupart des feuilletts individuels détachés de la surface des plaquettes restent dans les environs des particules comme il a été déjà observé dans des travaux précédents [Costa et al. (2008)] et qui peut constituer une explication des résultats de DRX des DBS-HDL/PS.

La réduction de la distance interfoliaire peut être attribuée à un réarrangement des anions interfoliaires et une migration partielle des anions DBS en dehors des galeries HDL. Les groupements aromatiques favorisent de fortes interactions entre les molécules styrène et les feuilletts DBS-HDL d'où l'exfoliation des feuilletts en surface externe après polymérisation.

A titre de comparaison de la dispersion des HDLO et MMTO dans la matrice PS, des images du TEM prises sur plusieurs endroits des échantillons contenant 2.5 % en poids de MMT sont reportées sur la Figure III-12.

A faible grossissement (Figure III-12 (a)), les particules sont nombreuses et distribuées uniformément dans la matrice. L'observation à fort grossissement (Figure III-12 (b)) d'une particule de chacune de ces mêmes zones montre une diversité de structure entre feuilletts exfoliés mais orientés (d'où les résultats de DRX), des feuilletts exfoliés en désordre et feuilletts individuels. Il convient de noter que la dispersion des particules HDL est différente de celle de la MMT. L'exfoliation des HDL se fait en un ensemble de feuilletts qui demeurent liés entre eux par des forces d'attractions et concentrés dans une même zone. L'exfoliation des feuilletts de MMT se fait par séparation des feuilletts individuels se distribuant dans toute la matrice [Wang et al. (2009)].

Le TEM donne des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon mais l'investigation ne se fait que dans de petites zones et non sur l'ensemble. D'autres analyses sont utiles.



**Figure III-12** : TEM: Clichés des nanocomposites SE3010/PS contenant 2.5 % en poids MMT, (a) faible grossissement (1 μm), (b) fort grossissement (100nm).

### III-2-3- Stabilité thermique par ATG-ATD sous oxygène.

La stabilité thermique d'un matériau est caractérisée généralement par l'analyse thermogravimétrique (ATG) dans laquelle la perte de masse de l'échantillon, due à la volatilisation des produits dégradés, est évolue en fonction de la température.

L'analyse thermique différentielle (l'équivalente de la DSC) est effectuée simultanément pour détecter les différentes réactions d'oxydation. Le gaz oxygène est utilisé comme gaz vecteur du fait que par la suite, le but est de tester le comportement thermo oxydatif des charges considérées comme retardateurs de flamme sous oxygène dans un cône calorimètre.

Les paramètres exprimant la stabilité thermiques déduits à partir des courbes ATG sont la température de début de dégradation, onset ( $T_{0,1}$ ), la température de point médian ( $T_{0,5}$ ) correspondant à 10% et 50% de perte de masse respectivement, et le résidu à 800 °C.

Les températures de décomposition maximales sont déduites des courbes DTG (dérivées de l'ATG).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-2.

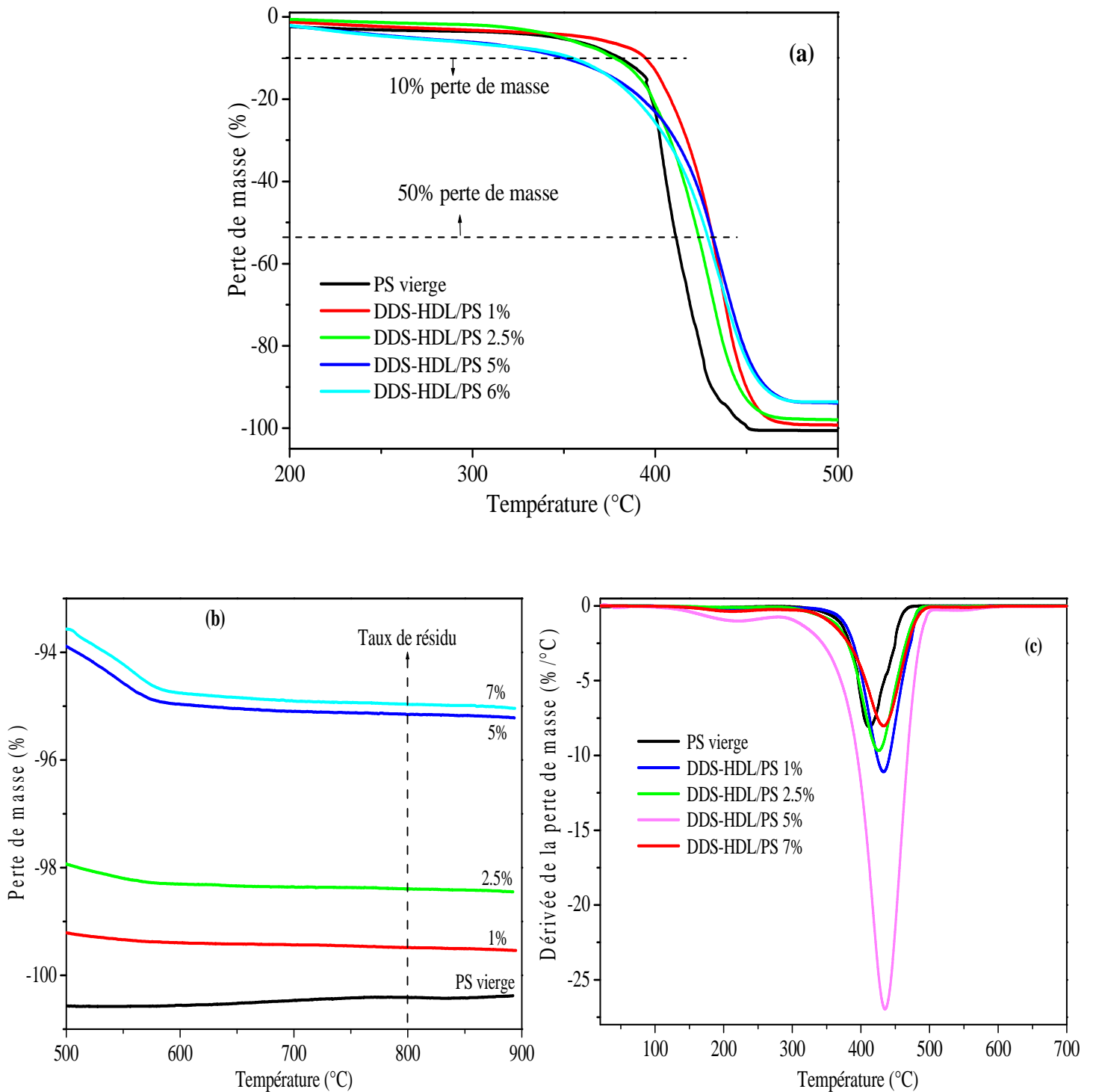
**Tableau III-2:** Résultats de l'ATG -DTG du PS, des nanocomposites HDLO/PS et SE3010/PS sous débit d'air et une vitesse de chauffe de 20°C/min.

Echantillons	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	DTGT <sub>max</sub> (°C)	Residue (800 °C)
PS	380	410	412	0
1% DDS-LDH/PS	305	430	433	0.6
2.5% DDS-LDH/PS	378	422	426	1.6
5% DDS-LDH/PS	350	429	433	5
7% DDS-LDH/PS	351	426	435	5
1% DBS-LDH/PS	371	415	418	1.5
2.5% DBS-LDH/PS	361	419	420	2
5% DBS-LDH/PS	381	413	416	4
7% DBS-LDH/PS	410	432	431	8
1% MMT/PS	376	434	439	1
2.5 % MMT/PS	367	445	455	2.8
5 % MMT/PS	374	441	456	5
7 % MMT/PS	359	447	457	7.7

Les Figures III-13 correspondantes au courbes ATG et DTG du système DDS-HDL/PS montrent que l'ajout de la charge DDS-HDL a fait diminuer la température onset  $T_{0,1}$  du nanocomposite DDS-LDH/PS par rapport au PS non chargé. Cette dégradation précoce est due à la décomposition des anions interfoliaires DDS à une température inférieure à 250 °C (DTG-ATD de poudres du DDS-HDL dans le chapitre II) [Leroux et al. (2001)].

En revanche, en considérant la température de décomposition à 50% de perte, les échantillons DDS-HDL/PS présentent une augmentation de  $T_{0,5}$  de +20 °C par rapport au PS quelle que soit la concentration de la charge.





**Figure III-13 :** (a) ATG: détermination de  $T_{0.1}$  et  $T_{0.5}$ ; (b) détermination du résidu et (c) DTG: évolution de  $T_{max}$  du PS et des nanocomposites en fonction du taux de DDS-HDL.

La stabilité thermique des nanocomposites préparés est considérée améliorée par comparaison aux résultats de la littérature et en tenant compte des facteurs pouvant influencer la performance des HDLO :

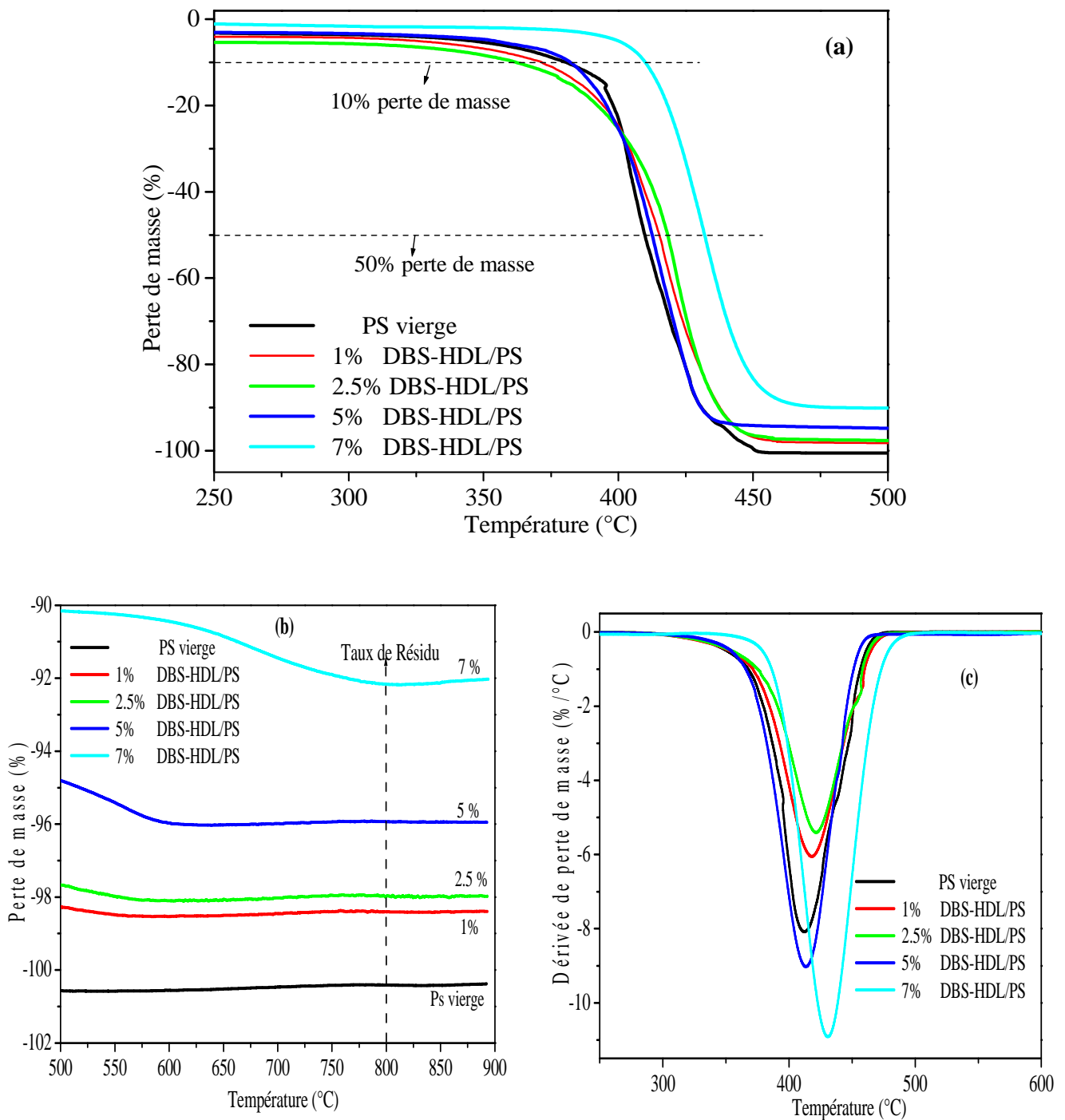
- L'effet du cation intra feuillet  $M^{2+}$  : Il a été rapporté un gain moyen de +10 °C pour un système DDS-MgAl HDL/PS contenant 2% en poids de DDS-HDL et préparé via polymérisation radicalaire in-situ en masse [Botan et al. (2012)] alors que le DDS Zn-Al /PS à 5% donne un gain de 25% [Botan et al. (2011)]. Généralement, la phase HDL ZnAl est la plus utilisée avec le PS,  $T_{0,5}$  de nanocomposites exfoliés ZnAl/PS avec 10 % en poids de ZnAl HDL est supérieur de 39 °C à celui du PS pur pourtant synthétisés via la méthode d'intercalation en solution [Qiu et al. (2005)].

- L'effet de la méthode de préparation : des nanocomposites/PS à base de 5 % en poids de HDL MgAl,CoAl, NiAl, CuAl, CuFe et CuCr modifiés avec le surfactant DDS ont été préparés via la méthode d'intercalation de polymère en solution (en présence de solvant). L'amélioration de  $T_{0,5}$  n'était que de 5-13% par rapport au PS pur bien que les nanocomposites avaient une structure intercalée/exfoliée. La méthode de préparation des nanocomposites a un effet sur la stabilité thermique [Sahu et al. (2011)].

- L'effet de la nature des anions interfoliaires est un autre facteur de base. Des nanocomposites de PS contenant 3% en poids de MgAl HDL modifiés avec des anions alkylcarboxylates et préparés par polymérisation en masse ont présenté un gain en température  $T_{0,5}$  de +15 °C en moyenne [Nyambo et al. (2008)]. Pour les nanocomposites de PS à base de DBS-LDH, la température onset  $T_{0,1}$  est supérieure à celle de PS pur lorsque la teneur en charge augmente. À 7% en poids de DBS-HDL, la température onset est de 29% supérieure à celle du PS vierge.

La stabilité thermique des échantillons DBS-HDL/PS au début de la combustion est due à la stabilité thermique de la charge DBS-HDL (Chapitre II). Il a été rapporté que la structure cristalline de la DBS-LDH reste intacte jusqu'à 300 °C [Costa (2008)]. Les anions interfoliaires DBS se décomposent dans l'intervalle 320°C-450°C ce qui fait retarder la décomposition des feuillets hydroxydes métalliques vers des températures plus élevées. Le cycle benzénique et le groupement sulfonate semblent être les causes essentielles de la stabilité thermique du DBS-HDL. En considérant  $T_{0,5}$  comme référence de stabilité thermique, le meilleur résultat est obtenu pour 7 % en poids de DBS-HDL. Un décalage de  $T_{0,5}$  estimé à +23 °C et la température au maximum de dégradation a évolué de 412 °C pour le PS à 431°C soit + 19 °C.

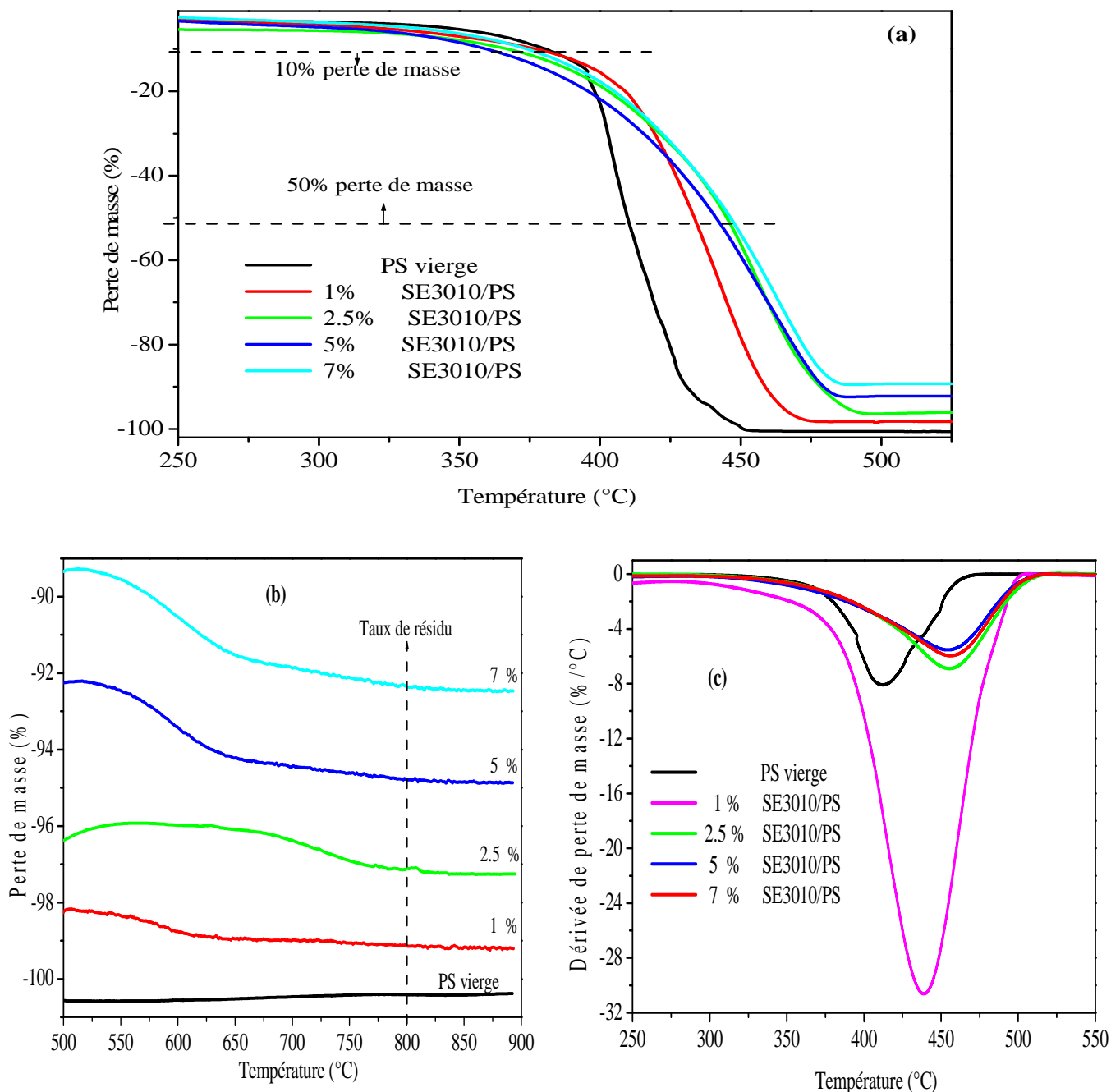
Cependant, la méthode de préparation de nanocomposite a un grand effet sur les comportements thermiques. Par polymérisation en émulsion dans l'eau, le DBS-Zn-Al/PS donne un accroissement de  $T_{0,5}$  de +18 °C [Youssef et al. (2013)]. Divers nanocomposites de PS et de HDL MgAl, CoAl, NiAl et ZnAl modifiés avec le dodécylbenzène sulfonate de sodium ont été préparés via le procédé polymère fondu. Les structures des nanocomposites sont mixtes (intercalées/exfoliées) mais l'ATG a montré que le PS pur était plus stable thermiquement que tous les nanocomposites. Les auteurs ont justifié ce résultat par une possible décomposition de la phase HDL à plus basse température lors du mélange du polymère fondu et du DBS-HDL [Han et al. (2015)].



**Figure III-14 :** (a) ATG: détermination de  $T_{0.1}$  et  $T_{0.5}$  et (b) détermination du résidu. (c) DTG du PS et des nanocomposites en fonction du taux de DBS-HDL.

Les températures onset des nanocomposites SE3010/PS basés sur la MMT (Figure III-15) sont également décalées vers les basses températures lorsque la concentration en nanocharges augmente.

La décomposition précipitée des ions organoammonium interfoliaires [Duan et al. (2006)] et leur rôle catalytique dans la décomposition thermique des nanocomposites sont les causes de cette chute de température.



**Figure III-15 :** (a) ATG: détermination de T<sub>0.1</sub> et T<sub>0.5</sub> et (b) détermination du résidu. (c) DTG du PS et des nanocomposites en fonction du taux de MMT.

L'aspect négatif d'un nanocomposite classique MMTO-polymère est leur stabilité thermique limitée, en raison de la dégradation de Hofmann des organoammonium à environ 200 °C [Xie et al. (2001)] bien que du point de vue chimique, les composés aromatiques sont en général plus stables thermiquement que les composés aliphatiques [Gilman et al. (2002), Cai et al. (2014)].

En revanche, les températures  $T_{0,5}$  évoluent de +35°C à 2,5% en poids et de +37 °C à 7% en poids de MMT comparée à celles du PS non chargé.

L'analyse ATD, sous oxygène avec une vitesse de 20°/mn, a permis de marquer les différences de combustion du PS, du DDS-HDL/PS et du DBS-HDL/PS.

Le procédé de combustion de polymères est un processus endothermique (pyrolyse), ce qui nécessite une énergie suffisante pour surmonter les énergies de dissociation de toutes les liaisons (pour être brisées) ainsi que les besoins en énergie d'activation du processus. Cela libère des gaz inflammables qui se combinent avec l'air (oxygène) et enflamment, conduisant à des processus exothermiques de propagation de la flamme et de dégagement de chaleur.

La courbe ATD du PS présente un effet endothermique entre 20-180°C correspondant à l'évaporation des produits volatils, la vapeur d'eau et le styrène résiduel.

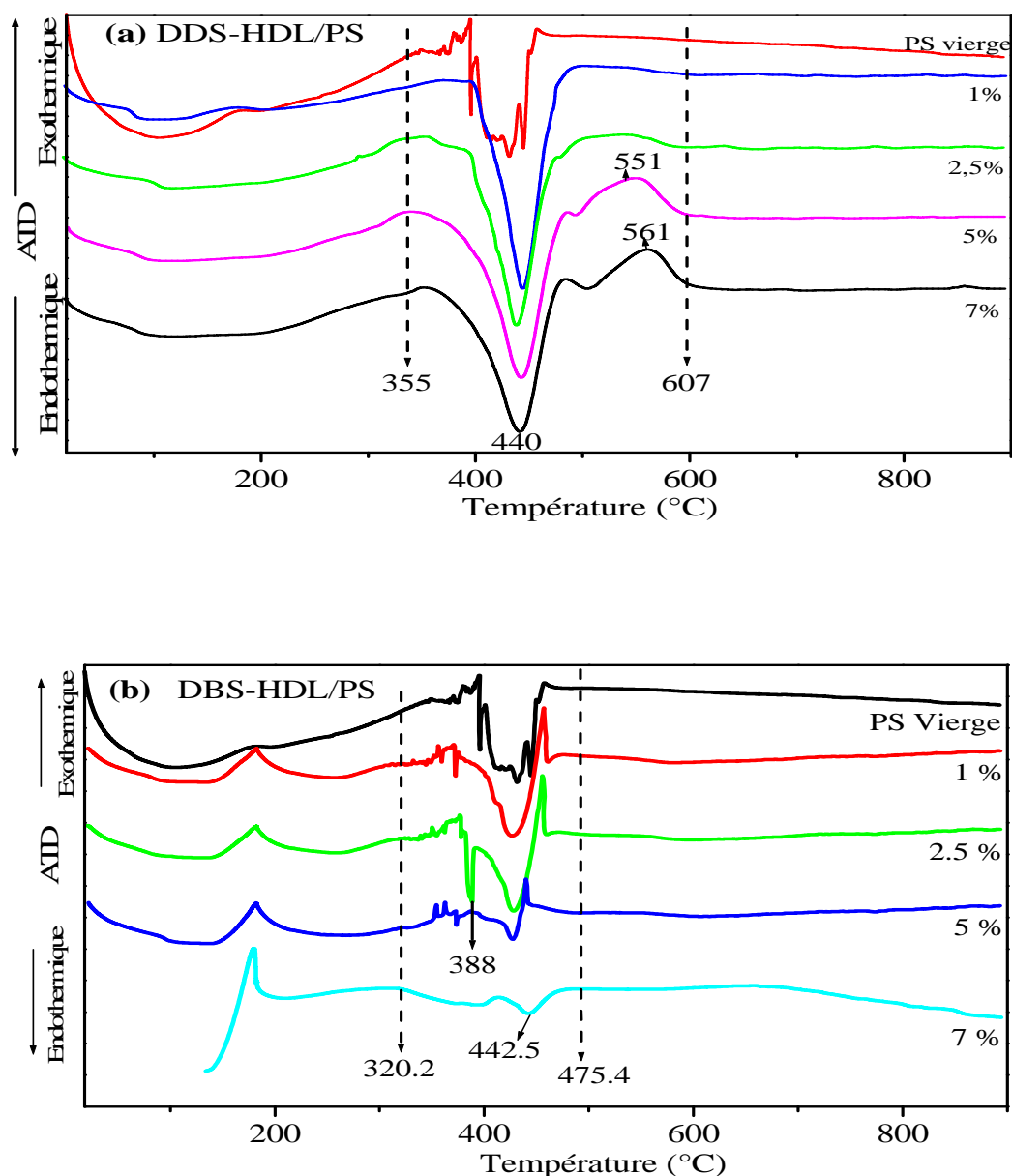
Le deuxième effet endothermique correspond à la combustion du polymère PS entre 315-458 °C avec un pic centré à 417°C.

La Figure III-16(a) montre que l'ajout de 1 % en poids de charge DDS-HDL a fait décaler le pic endothermique de combustion de 417 °C à 444°C (+27 °C par rapport au PS non chargé). Néanmoins, comparé au PS vierge, un effet exothermique consécutif apparaît.

L'ATD du système DDS-HDL/PS montre que deux processus indépendants ont lieu; la combustion de la matrice accompagnée de la combustion de la phase HDL. La décomposition de la charge minérale donne des gaz ( $H_2O$  et  $CO_2$ ) et de multiples cristallites d'oxydes  $MgO$  et  $MgAl_2O_4$ , qui se re-cristallisent (nucléation des phases cristallines finales) à hautes températures indiqués par les effets exothermiques [Oriakhi et al. (1997)]. En conclusion, les interfaces HDL/matrices sont pauvres confirmant une structure de composites.

Le thermogramme ATD du DBS-HDL/PS (Figure III-16 (b)) montre que lorsque le taux de charge augmente, la combustion commence plus tôt et le pic endothermique se dédouble indiquant des processus de décompositions consécutifs. C'est un comportement déjà observé dans la littérature [Cai et al. (2014)]. La combustion est terminée à 477°C.

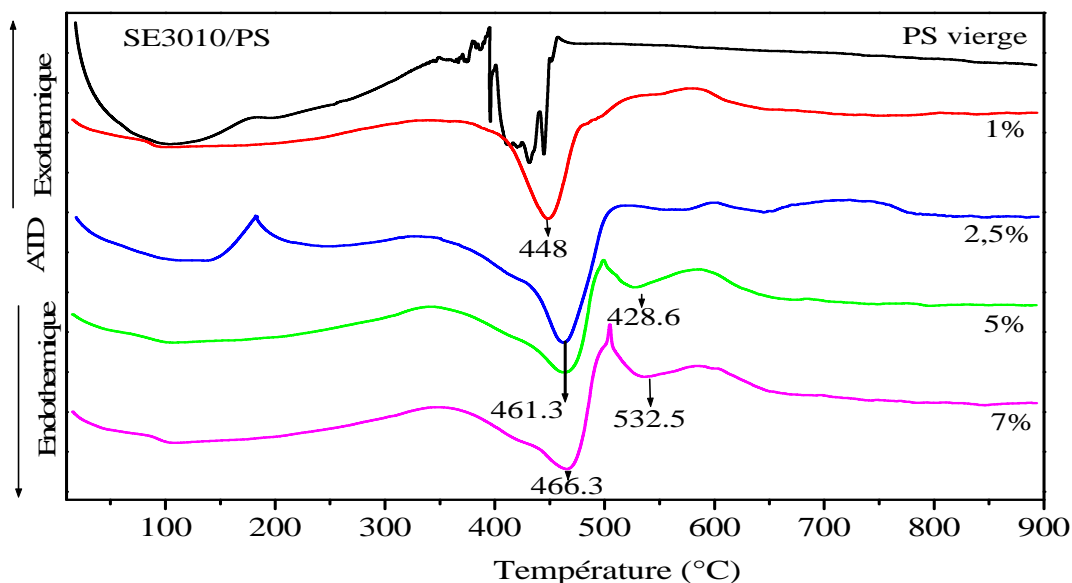
La combustion des DBS-HDL/PS se fait en une période avec des multiples processus dépendants les uns des autres. C'est la décomposition d'une entité "macromoléculaire" de feuillet-(DBS-HDL)-chaînes de polymère. Une explication plausible de l'absence de pic exothermique au delà de 477°C, peut être le confinement des gaz de combustion de la phase HDL dans la phase condensée (oxydes macroporeux). La conclusion de cette ATD confirme une structure intercalée-exfoliée de DBS-HDL dans la matrice PS.



**Figure III- 16** : ATD: combustion du PS et des nanocomposites à base de DDS-HDL (a) et DBS-HDL (b) à différentes concentrations de HDLO.

La charge SE3010 (Figure II-17) fait tarder la combustion de la matrice PS lorsque le taux de charge augmente de 1% en poids de MMT (endotherme,  $T_{\max} = 448^{\circ}\text{C}$ ) de  $+31^{\circ}\text{C}$  à  $+44^{\circ}\text{C}$  (endotherme centrée à  $T_{\max} = 461\text{-}466^{\circ}\text{C}$ ) pour 5 et 7%.

En même temps, des endothermes consécutives apparaissent et deviennent considérables avec l'augmentation de la concentration de la charge à 5 et 7 %, les maximums de ces endothermes sont situés à  $528^{\circ}\text{C}$  et  $533^{\circ}\text{C}$  respectivement. Tout le processus de combustion est terminé à  $654^{\circ}\text{C}$ . C'est une combustion typique d'un vrai nanocomposite chargé avec de la MMT organoammonium (structure intercalée/exfoliée).



**Figure III- 17:** ATD : Combustion du PS et des nanocomposites contenant différentes concentrations de MMT.

Le taux de résidu en fin de combustion constitue un indice d'explication de l'effet des charges sur le mécanisme de thermostabilité des nanocomposites :

- Le PS sans charge brûle complètement sans laisser de résidu.
- Les systèmes DDS-HDL/PS donnent des taux de résidu qui augmentent lorsque la concentration initiale en charge augmente. Chaque taux de résidu est inférieur à la concentration initiale introduite dans la préparation des nanocomposites. La raison en est la décomposition du surfactant et la volatilisation des gaz ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , et  $SO_2$ ).
- Les échantillons DBS-HDL/PS par contre, donnent des taux des résidus supérieurs à ceux du DDS-HDL/PS et supérieurs ou proches des taux de charge de départ. L'action de retardation de décomposition des nanocomposites par les particules DBS-HDL est donc localisée dans la phase condensée et correspond aux résultats de l'ATD du DBS-HDL/PS ne montrant aucune réaction au delà de 477°C.
- Les résidus des nanocomposites SE3010/PS correspondent exactement aux quantités de MMT incorporées dans le monomère de styrène avant polymérisation. Le mécanisme de décomposition oxydative des nanocomposites à base de HDL et de MMT ne sont pas similaires.

### III-2-4- Examen des interactions charge-matrice par DSC et DMA

Sous flux de chaleur, la mobilité des chaînes macromoléculaires dans un nanocomposite dépend des interactions nanocharge-matrice polymérique au niveau des interfaces. La calorimétrie différentielle à balayage DSC et la spectroscopie mécanique dynamique DMA sont les techniques adéquates pour examiner l'influence de ces interactions, détecter les transitions dans les composites et en déduire l'état de dispersion des particules.

Les températures de transition vitreuse  $T_{gDSC}$  en DSC et leurs équivalentes en DMA,  $T_{\alpha}$  sont choisies comme paramètres pour rendre compte de ces interactions.

Les analyses DSC et DMA des échantillons PS sans charge, des PNC HDLO/PS et MMTO/PS (pour référence) ont été effectuées et les températures de transition vitreuse  $T_{gDSC}$  en DSC et  $T_{\alpha}$  en DMA sont regroupées dans le Tableau III-3.

**Tableau III-3:** DSC: Températures de transition vitreuse  $T_{gDSC}$ ; DMA: Facteurs de perte  $Tan\delta$  et température de transition vitreuse  $T_{\alpha}$  du PS et des nanocomposites en fonction des taux de charge.

Echantillons	Charge (% en poids)	$T_{\alpha}$ (°C)	$\Delta T_{\alpha 1/2}$ (°C)	$(Tan\delta)_{max}$	$T_{g DSC}$ (°C)
PS vierge	0	108	13.9	2.9	101.15
SE3010/PS	1	98.01	17.8	2.14	105.39
	2.5	94.45	26.1	1.56	104.70
	5	97.31;104.54	26.4	1.33	100.45
	7	97.31;103.83	26.9	1.30	98.97
	DDS-HDL/PS	1	100.76	19.11	2.16
DDS-HDL/PS	2.5	110.01	19.7	1.9	111.77
	5	107.76	23.1	1.63	107.24
	7	109.66; 97	31.98	1.17	106.60
DBS-HDL/PS	2.5	113.16	25.17	1.57	104
	5	99.32	14.23	2.35	106.26
	7	99.27;108	22.61	1.81	108

#### III-2-4-1- Mesure des températures de transition vitreuse par DSC

La Figure III-18 montre les thermogrammes DSC du PS non chargé et des nanocomposites DDS-HDL/PS; DBS-HDL/PS.

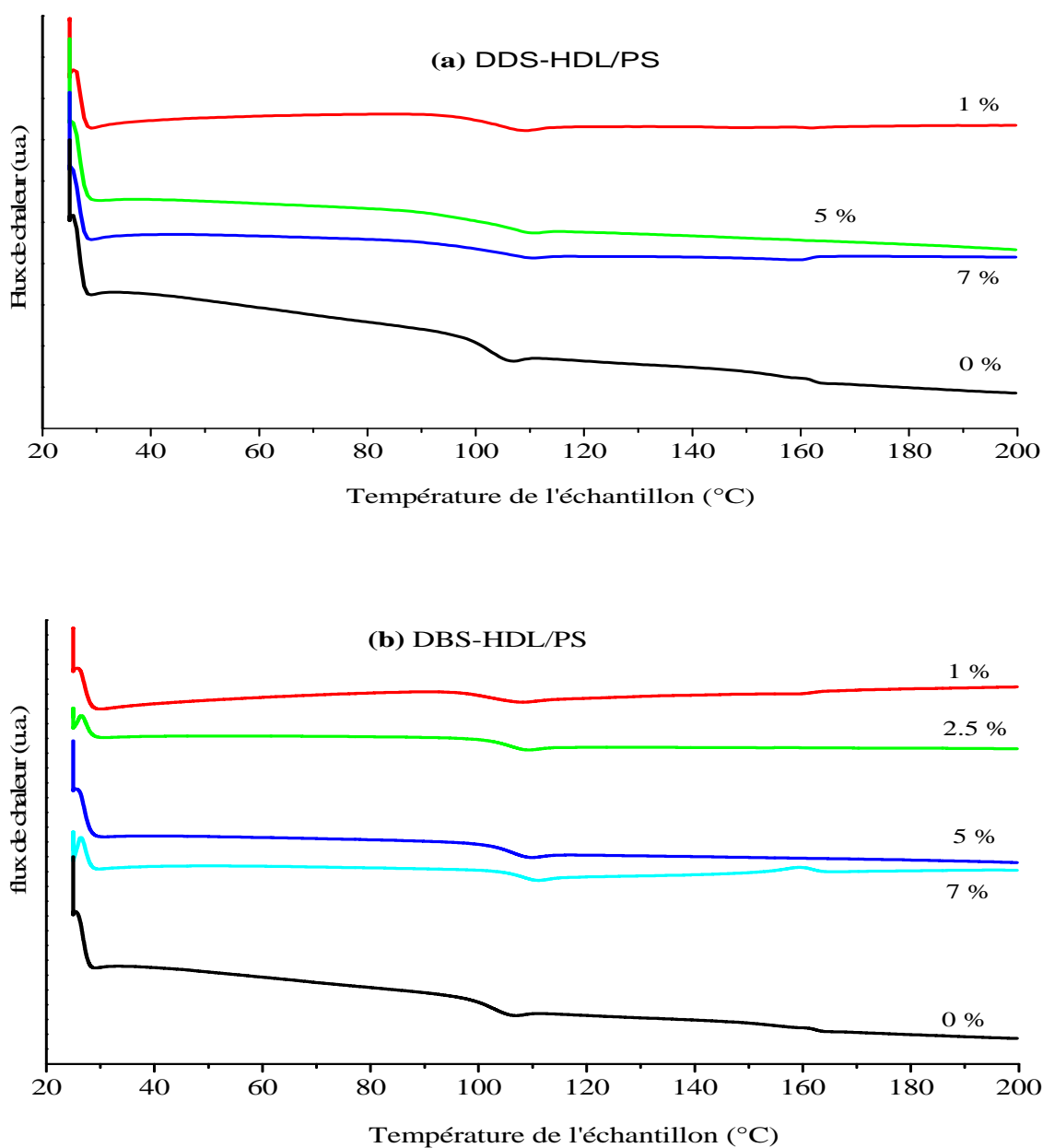
La valeur  $T_{gDSC}$  du PS non chargé égale 101°C. L'addition des nanocharges DDS-HDL et DBS-HDL fait augmenter cette valeur de 6°C -11°C indépendamment du surfactant DDS ou DBS. Néanmoins, pour le système DDS-HDL/PS,  $T_g$  évolue de 105°C pour 1% en poids de DDS-HDL à 111°C à 2.5% puis diminue à 107-106°C pour 5 et 7 % en poids (Figure III-18 (a), Tableau III-3).

Lorsque la concentration de la charge augmente, la transition vitreuse des nanocomposites DBS-HDL/PS se trouve décaler vers les hautes températures (Figure III-18 (b)). Les valeurs de  $T_g$  évoluent de 101°C à 108°C alors que la concentration de DBS-HDL passe de 1% à 7% en poids de charge respectivement (Tableau III-3).



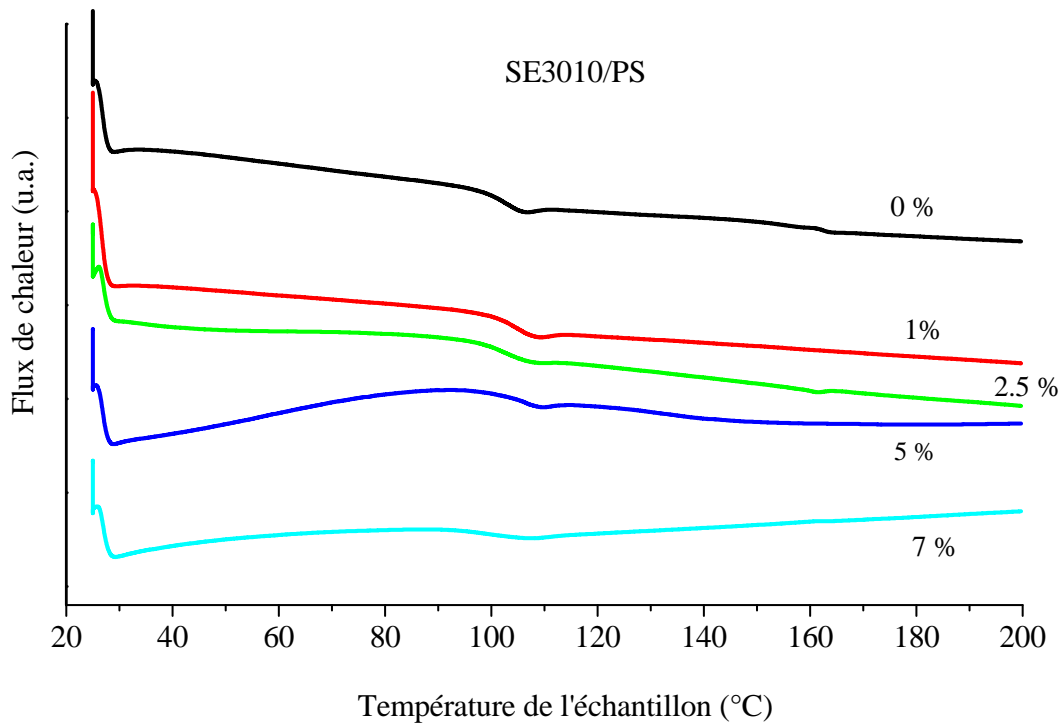
D'après les diagrammes de DSC, en général les domaines de transition vitreuse sont décalés par rapport à celui du PS non chargé. La surface de contact charge-matrice est donc importante, les chaînes macromoléculaires sont confinées entre des plaquettes minces et/ou des feuillets exfoliés du DBS-HDL ou bien insérées entre les petits agrégats des cristallites DDS-HDL.

Les interactions existent mais impossible de distinguer la structure micrométrique de celle à l'échelle nanométrique bien que dans la littérature, il est rapporté qu'une amélioration de  $T_g$  de +5 °C est une conséquence de l'exfoliation des HDLO dans la matrice PS [Suresh et al. (2016)].



**Figure III-18** : Courbes DSC: Evolution des températures de transition vitreuses du PS et des HDLO/PS en fonction du taux de charge DDS-HDL (a) et DBS-HDL (b).

Dans le cas des systèmes SE3010/PS à base de MMT (Figure III-19, Tableau III-3), la charge joue le rôle de plastifiant vu la diminution de  $T_{g\text{ DSC}}$  (98 °C à 7% en poids de MMT) bien que les NCP MMTO/PS observés sur les images TEM se présentent comme des structures mixtes intercalée-exfoliée.



**Figure III-19** : DSC: Evolution du domaine de transition vitreuse en fonction du taux de charge MMT.

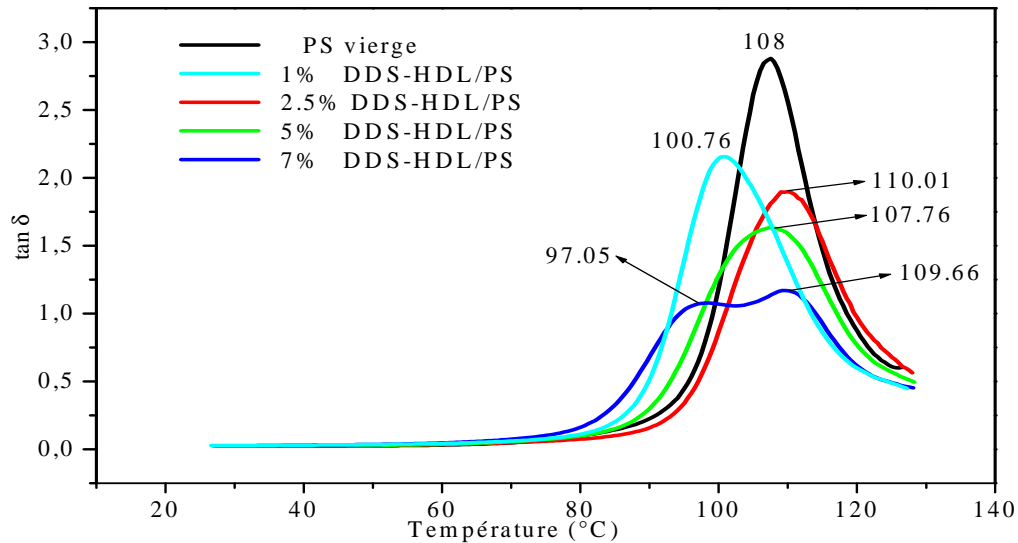
#### III-2-4-2- Mesure des températures de transition vitreuse par DMA

Les mouvements moléculaires donnent lieu à différents phénomènes de relaxations mécaniques qui peuvent être détectés par la technique spectrométrie mécanique dynamique DMA. Cette méthode d'analyse thermique permet de caractériser les propriétés intrinsèques des matériaux viscoélastiques en fonction de la température lorsqu'une faible déformation sinusoïdale est appliquée à l'échantillon (domaine linéaire). Le caractère visqueux du matériau polymérique se traduit par un retard dans la transmission d'une contrainte dynamique et un amortissement de la sollicitation par suite de dissipation d'énergie par frottement interne. Cet aspect est apprécié de façon quantitative par une grandeur intrinsèque et sans dimension : la tangente de perte mécanique (facteur d'amortissement ou facteur de perte)  $\tan\delta = \frac{E_{\text{cons}}}{E_{\text{dis}}}$  où  $E_{\text{cons}}$  est le module de conservation d'énergie et  $E_{\text{dis}}$  est le module de dissipation et  $\delta$  l'angle de déphasage entre contrainte et déformation.

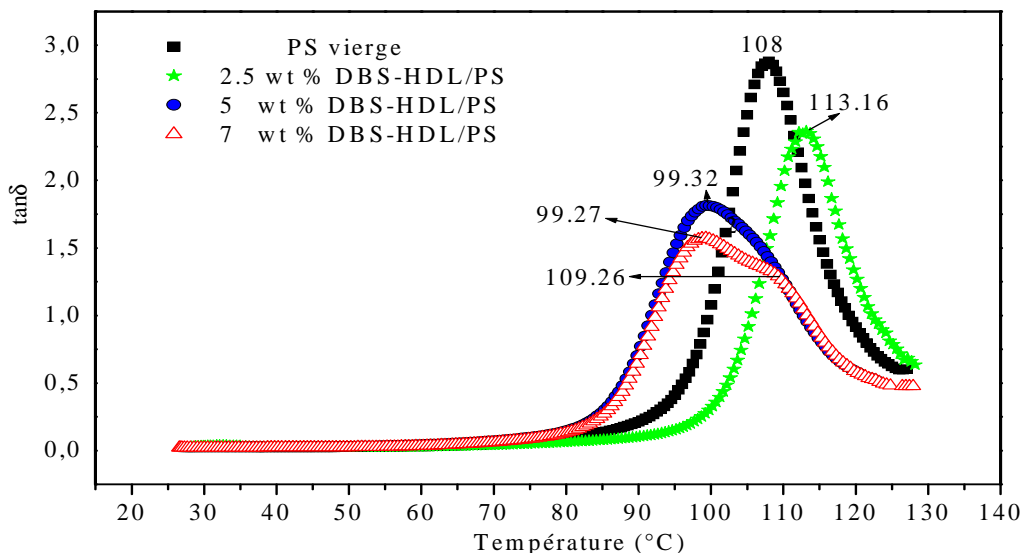
La température au maximum de  $\tan\delta$  est la relaxation principale  $T_\alpha$  du matériau, soit la transition mécanique du matériau et correspond à la transition vitreuse équivalente à  $T_{gDSC}$  détectée par DSC.

Les Figures III-20, III-21 et III-22 représentent l'évolution des courbes  $\tan\delta = f(T)$  en fonction du taux de charge.

La température du maximum du pic  $\tan\delta = f(T)$  du PS vierge égale  $108^\circ\text{C}$  et est du même ordre que la température de transition vitreuse  $T_{gDSC}$  (généralement  $T_\alpha$  DMA est supérieure à  $T_{gDSC}$ ).



**Figure III-20** : DMA: Evolution du facteur de perte ( $\tan\delta$ ) du DDS-HDL/PS en fonction du taux de charge (DDS-HDL).



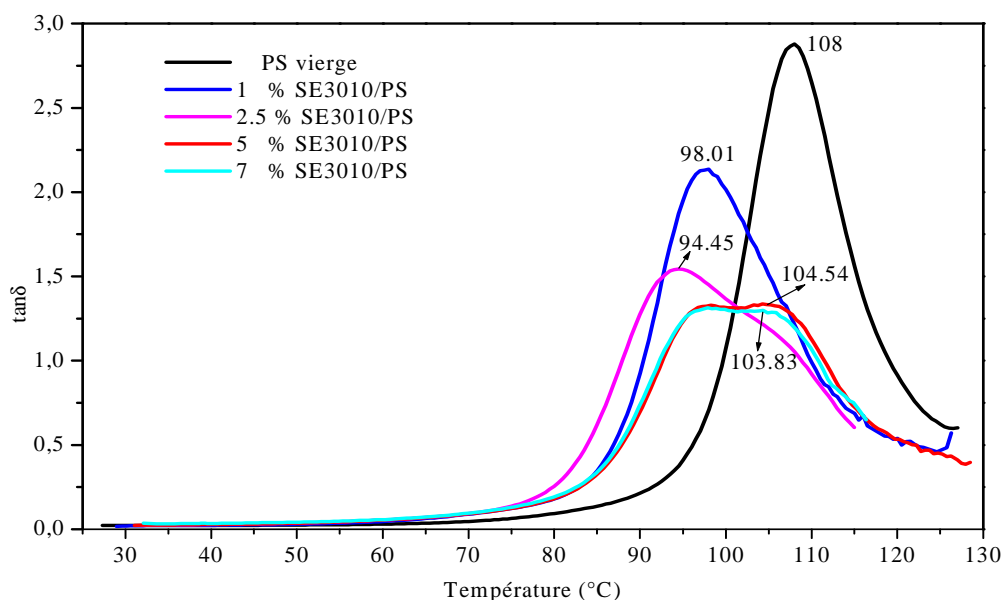
**Figure III-21** : DMA: Evolution du facteur de perte ( $\tan\delta$ ) du DBS-HDL/PS en fonction du taux de charge (DBS-HDL).

A l'exception de l'échantillon contenant 1% en poids de DDS-HDL dont  $T_{\alpha}$  diminue de 8°C par rapport au PS vierge, l'addition des nanocharges DDS-HDL a fait décaler les valeurs  $T_{\alpha}$  des PNC DDS-HDL/PS vers les hautes températures notamment l'échantillon à 2.5 % (Figure III-20). Seul le pic de l'échantillon à 7 % en poids est dédoublé indiquant une hétérogénéité de phases présentant deux valeurs de  $T_{\alpha}$  à 97 °C et à 109.66 °C.

L'ajout du DBS-HDL a fait augmenter  $T_{\alpha}$  des échantillons à 2.5% en poids de 5°C par rapport au PS. Lorsque la concentration de la charge augmente,  $T_{\alpha}$  diminue et le pic de l'échantillon à 7% de charge présente un maximum centré à 99°C et un épaulement à 109 °C (Figure III-21).

A faible concentration, les particules sont dispersées et forment une phase homogène avec la matrice donnant une relaxation commune.  $T_{\alpha}$  augmente du fait des interactions chaînes macromoléculaire-plaquettes. L'observation au TEM de l'échantillon contenant 2.5 % a montré l'exfoliation en surface des feuillets DBS-HDL.

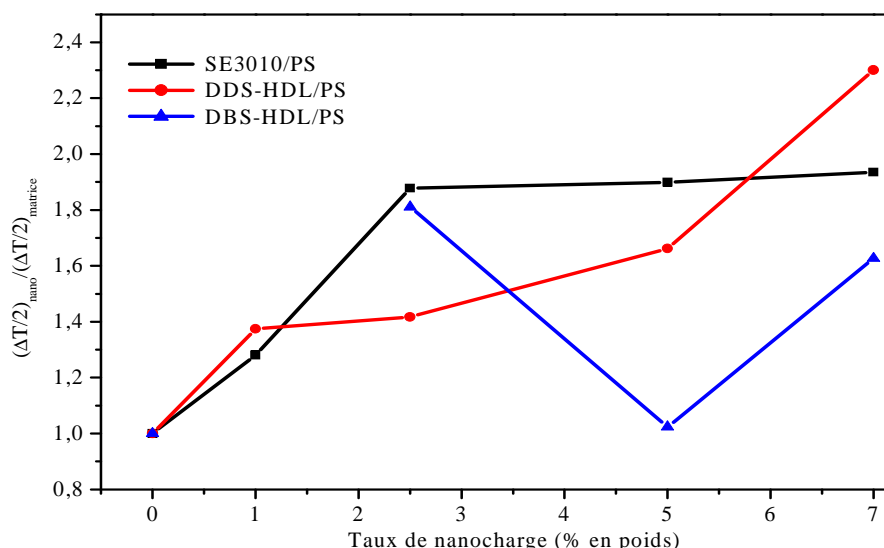
Lorsque la concentration en particules augmente, les particules se connectent entre elles et il y a formation de deux zones différentes: la région interface particule HDLO-PS et la région de masse PS non confinée [Li et al. (2016)] d'où la présence de l'épaulement sur la courbe  $\tan\delta$  de l'échantillon à 7%. Sous flux de la chaleur, l'énergie est emmagasinée dans les interfeuillets des nanocharges (les HDL sont des puits de chaleur) atteint son maximum et sera dissipée pour retrouver l'état d'équilibre, causant le relâchement des chaînes macromoléculaires dans la zone interfaciale d'où la diminution de  $T_{\alpha}$ , le décalage des pics  $\tan\delta$  vers les faibles températures, diminution de leur intensité et tendance à leur élargissement [Nathani et al. (2004) ; Deshmane et al. (2007) ; Sharma et al. (2011); Sharma et al. (2015)].



**Figure III-22** : DMA: Evolution du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) du SE3010/PS en fonction du taux de charge (MMT).

Les températures de transition  $T_{\alpha}$  des systèmes SE3010/PS (Tableau III-3) diminuent pour les taux de 1% et 2.5% de MMT et les pics se dédoublent pour 5 et 7% (Figure III-22). Ces résultats confirment le comportement de la charge SE3010 comme plastifiant et le dédoublement des pics est attribué à la relaxation des chaînes au niveau de l'interface feuillets-polymère et à celle du PS non confiné.

La largeur des pic des courbes  $\tan\delta = f(T)$  à mi-hauteur ( $\Delta T_{\alpha 1/2}$ ) est un paramètre qui reflète l'intensité des interactions charge-matrice. La Figure II-23 représente ( $\Delta T_{\alpha 1/2}$ ) = f(taux de charge).



**Figure III-23** : DMA: Evolution de la largeur des pics des facteurs de perte des nanocomposites en fonction du taux de charge.

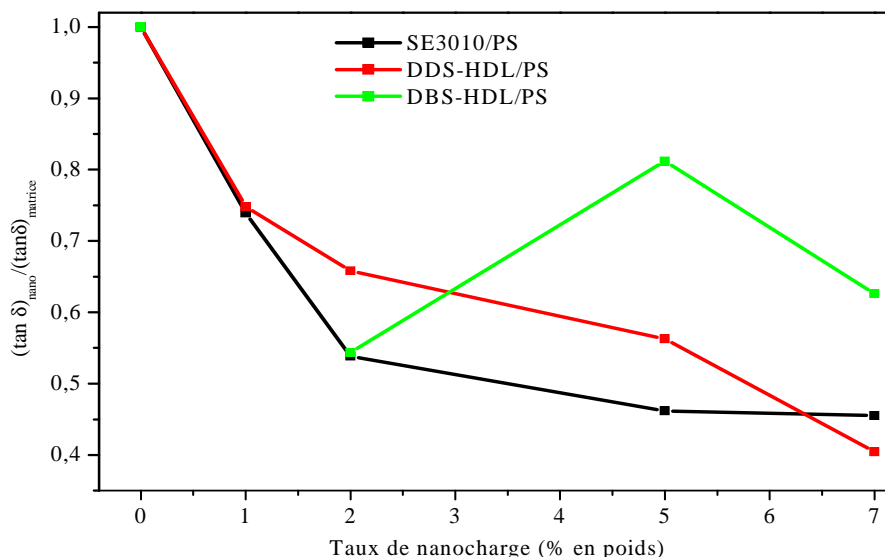
La largeur du pic  $\tan\delta$  des systèmes DDS-HDL/PS augmente lorsque la concentration en MMT augmente. Un nombre de particules élevé multiplie les interactions surface minérale-matrice. Sur la courbe correspondante au taux de charge 7% en poids, un dédoublement du pic est observé indiquant une structure hétérogène composée de régions où les particules DDS-HDL rassemblées en agrégats enrobés par la matrice polymérique et des endroits où les aires interfaciales particules-polymères sont plus développées même si les plaquettes sont épaisses.

En revanche, chacune des courbes  $\tan\delta = f(T)$  des DBS-HDL/PS est formée d'un seul pic indiquant une homogénéité structurale et une distribution uniforme des particules DBS-HDL dans la matrice, caractéristiques d'une exfoliation. A 7 % en poids, un léger épaulement apparaît indiquant qu'à forte concentration, le système tend à devenir hétérogène.

La largeur des pics  $\tan\delta = f(T)$  des systèmes SE3010/PS augmente avec la concentration de la charge puis se stabilise à partir de 2.5% en poids. Néanmoins, il y a dédoublement des pics pour les concentrations 5 et 7 % en poids indiquant une hétérogénéité au sein du nanocomposite.

Pour une charge de 2.5% en poids, le DBS-HDL/PS présente le même comportement que le celui du SE3010/PS sachant que l'analyse au microscope TEM a montré qu'à cette concentration, les nanocomposites ont une structure mixte exfoliée-intercalée.

Le maximum du facteur d'amortissement  $(\tan\delta)_{\max}$  (La hauteur maximale des pics  $\tan\delta = f(T)$  à  $T_{\alpha}$ ) donne une image sur les frottements des chaînes macromoléculaires-particules suite à un processus de désagrégation ou de rupture du réseau des charges ou par des mécanismes de frottement mis en jeu à l'interface charge/matrice.



**Figure III-24** : DMA: Evolution de la hauteur maximale des pics des facteurs de perte des nanocomposites en fonction du taux de charge.

La Figure III-24 présente les variations du maximum de  $(\tan\delta)_{\max \text{ nano}}$  du nanocomposite normé par rapport à celui de la matrice  $(\tan\delta)_{\max \text{ matrice}}$  (pour enlever l'effet de dimension des échantillons),  $(\tan\delta)_{\max \text{ nano}} / (\tan\delta)_{\max \text{ matrice}}$  en fonction du taux des nanocharges.

Toutes les charges présentent une diminution de  $(\tan\delta)_{\max \text{ nano}}$  par rapport à  $(\tan\delta)_{\max \text{ matrice}}$  du PS vierge à cause de la présence de particules minérales. Cette chute est plus importante lorsque la concentration de charge augmente. Les charges DDS-HDL entraînent une diminution monotone des valeurs  $(\tan\delta)_{\max \text{ nano}} / (\tan\delta)_{\max \text{ matrice}}$  qui montrent que la mobilité des chaînes macromoléculaires est beaucoup plus restreinte à cause des agrégats HDL dans lesquels l'énergie est concentrée et la chaleur est emmagasinée (puits de chaleur).

Dans le cas du système DBS-HDL/PS, il n'y a aucune variation systématique en fonction de l'augmentation du taux de charge. La structure particules-matrice est différente de celle des DDS-HDL/PS du fait que les chaînes du polymère sont en interactions permanentes avec les feuillets individuels et forment une macromolécule feuillet-DBS-PS.

Il est rapporté que la réduction de la hauteur du pic  $(\tan\delta)$  dans un nanocomposite MMT/PS indique une formation de nanocomposite de structure fortement intercalée [Ding et al. (2005)] et la présence de fortes interactions entre les plaquettes de la MMT et les chaînes confinées de la matrice [Santos et al. (2014)].

### III-3- Propriétés d'ignifugation des nanocomposites déterminées au cône calorimètre

Les hydroxydes doubles lamellaires  $MgAl(CO_3^{2-})$  sont des additifs généralement utilisés comme:

- Stabilisants thermiques du PVC : grâce à leurs propriétés efficaces d'adsorption et d'intercalation des chlorures d'hydrogène HCl dans les interfeuillettes d'hydroxydes métalliques. Les molécules HCl, produites par la décomposition du PVC sous l'effet de températures élevées et des radiations UV, sont échangées par les ions carbonates  $CO_3^{2-}$  interfoliaires inhibiteurs ainsi les réactions de déhydrochlorination et assurant la stabilité thermique du polymère.

- Retardateurs de flamme : les HDL  $MgAl(CO_3^{2-})$  ont des propriétés d'ignifugation efficaces lorsqu'ils sont mélangés avec des polymères. La chaleur libérée par la combustion du polymère est en partie absorbée par les réactions de décomposition endothermique des phases HDL en oxydes MgO, et en gaz  $CO_2$  et  $H_2O$  [Xiang Yu et al. (2010); Folarin et al. (2011)].

Le cône calorimètre est un outil de choix dans l'évaluation des performances de retardation de flamme des nanocomposites. Les autres tests comme le LOI ou l'UL-94 sont beaucoup moins affectés par l'ajout d'argile dans les polymères [Wagenknecht et al. (2003); Liu et al. (2013)]. L'analyse au cône calorimètre peut faire objet d'examen de la distribution des nanocharges HDLO dans la matrice complétant les techniques DRX et TEM.

Le comportement au feu des échantillons nanocomposites à base de PS contenant chacun 7% en poids de DDS-HDL, DBS-HDL et de MMT0 est examiné en utilisant la technique du cône calorimètre sous une irradiance externe de  $35 \text{ kW/m}^2$ . Les paramètres mesurés sont:

- Le flux de chaleur dégagé instantané (HRR = f(temps)) et son pic PHRR. Les valeurs sont rapportées à l'aire de la face de l'échantillon soumise au flux thermique externe;
- Le flux total de chaleur correspondant à la somme des flux différentiels HRR de chaleur dégagée à l'instant t. La valeur maximale du THR est déduite du palier du diagramme  $THR = f(\text{temps})$ ;
- La perte de masse  $ML = f(\text{temps})$ , la vitesse de perte de masse ( $MLR = f(\text{temps})$ );
- Le temps d'ignition (TTI, Time To Ignition);
- La production de monoxyde de carbone (COP), production de dioxyde de carbone ( $CO_2P$ ), la vitesse de COP = f(temps) et la vitesse de  $CO_2P = f(\text{temps})$ ;
- SEA = f(temps): coefficients d'extinction spécifiques instantanés et le volume total de fumée (TSV) pour quantifier la fumée;
- Le résidu en fin de l'essai au feu.

La variable importante utilisée pour caractériser la retardation de flamme d'un matériau, et en particulier un polymère, à l'aide du calorimètre à cône est l'évolution HRR avec le temps. Il fournit une indication sur l'étendue de l'incendie, la vitesse de propagation du feu et, par conséquent, le dégagement de fumées et de gaz toxiques. Le maximum ou le pic de HRR (PHRR) est d'une grande importance. Il représente le stade dans un incendie où la chaleur est susceptible de se propager davantage ou enflammer les objets adjacents.

Les Figures III-25, III-26, III-27, III-28, et III-29 représentent les courbes du (HRR, MLR), la variation de HRR en fonction de la vitesse de perte de masse ( $MLR = -dm/dt$ ), (THR, ML), les vitesses de dégagement de COP et de  $CO_2P$ , la variation du coefficient SEA en fonction du temps respectivement.

Les résultats essentiels de la combustion sur cône calorimètre sont regroupés dans le Tableau III-4.

**Tableau III-4** : Résultats du test cône calorimètre des échantillons PS, des HDLO/PS et des MMTO/PS.

Paramètres	PS	DDS- HDL/PS	DBS-HDL/PS	SE3010/PS
Masse Initiale (g)	20.80	21.00	21.1	21.3
Surface exposée (cm <sup>2</sup> )	88.36	88.36	88.36	88.36
TTI (s)	47.00	25	38	37
Masse à TTI (g)	20.60	19.59	18.82	21.23
PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	582 (-)	623.94 (Inc. 8%)	484.21 (Red. 17%)	452.43 (Red. 22%)
T <sub>PHRR</sub> (s)	100	105	125	85
Durée Test (s)	520	620	805	1635
Résidu (g)	0.96	0	0	2.93
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	56	60.06	60.90	56.57
COP (g)	1.28	1.23	1.19	1.52
CO <sub>2</sub> P (g)	56.44	55.91	61.32	80.44
TSV (m <sup>3</sup> )	1.68	1.69	1.49	1.50

### III-3-1- Evolution du HRR et du pic PHRR.

Dans le cas de la matrice pure sous irradiance externe, deux étapes principales sont mises en évidence.

- La première étape, correspond à l'échauffement du matériau qui conduit à la pyrolyse de la couche superficielle de l'échantillon fournissant des produits volatils inflammables dont la concentration augmente jusqu'à atteindre le seuil limite d'ignition. Les produits gazeux de dégradation s'enflamment plus tôt. Le temps d'ignition du PS est d'environ 47 secondes (Tableau III-4).

- Au cours de la seconde étape, le HRR augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale. Il se produit deux phénomènes, l'un exothermique correspondant à la combustion des produits de dégradation et l'autre endothermique attribué à la fusion du polymère. Quand l'ensemble du polymère est à l'état fondu, il n'y a pas compétition entre ces deux phénomènes et l'augmentation du HRR est encore plus rapide ce qui se traduit par une rupture de pente.



Lorsque l'ensemble du polymère est dégradé, la quantité de combustible nécessaire pour entretenir la flamme n'est plus suffisante, le HRR diminue. La diminution du débit calorifique est majoritairement attribuable à une diminution de la vitesse de perte de masse.

La courbe HRR de l'échantillon DBS-LDH/PS (Figure III-25 (a)) est en dessous de celle du PS vierge. La réduction de PHRR, ( $\Delta\text{PHRR} = 100(\text{PHRR}_{\text{PS}} - \text{PHRR}_{\text{nanocomposite}})/\text{PHRR}_{\text{PS}}$ ), a diminué de 17%. Cette valeur est acceptable du fait que l'action d'un retardateur de flamme est considérée efficace lorsque  $\Delta\text{PHRR} \geq 15\%$ .

Cette valeur est similaire à celle trouvée généralement lorsque la charge MgAl-HDL est utilisée dans les nanocomposites de poly(styrène) via la polymérisation en masse in-situ [Zammarano et al. (2005); Guan et al. (2014); Kumar et al. (2015)].

Les nanocharges HDL modifiées avec des anions DBS contribuent à la diminution du PHRR. Toutefois, une concentration de 7% en poids (inférieure à la concentration souvent utilisée, 10-20% en poids), ne permet pas une réduction significative. Un taux de 7% en poids de DBS-LDH ne semble pas être suffisant pour fournir la quantité de particules nécessaire à la formation d'une couche barrière de protection contre le feu. Une teneur optimale de la HDLO est nécessaire.

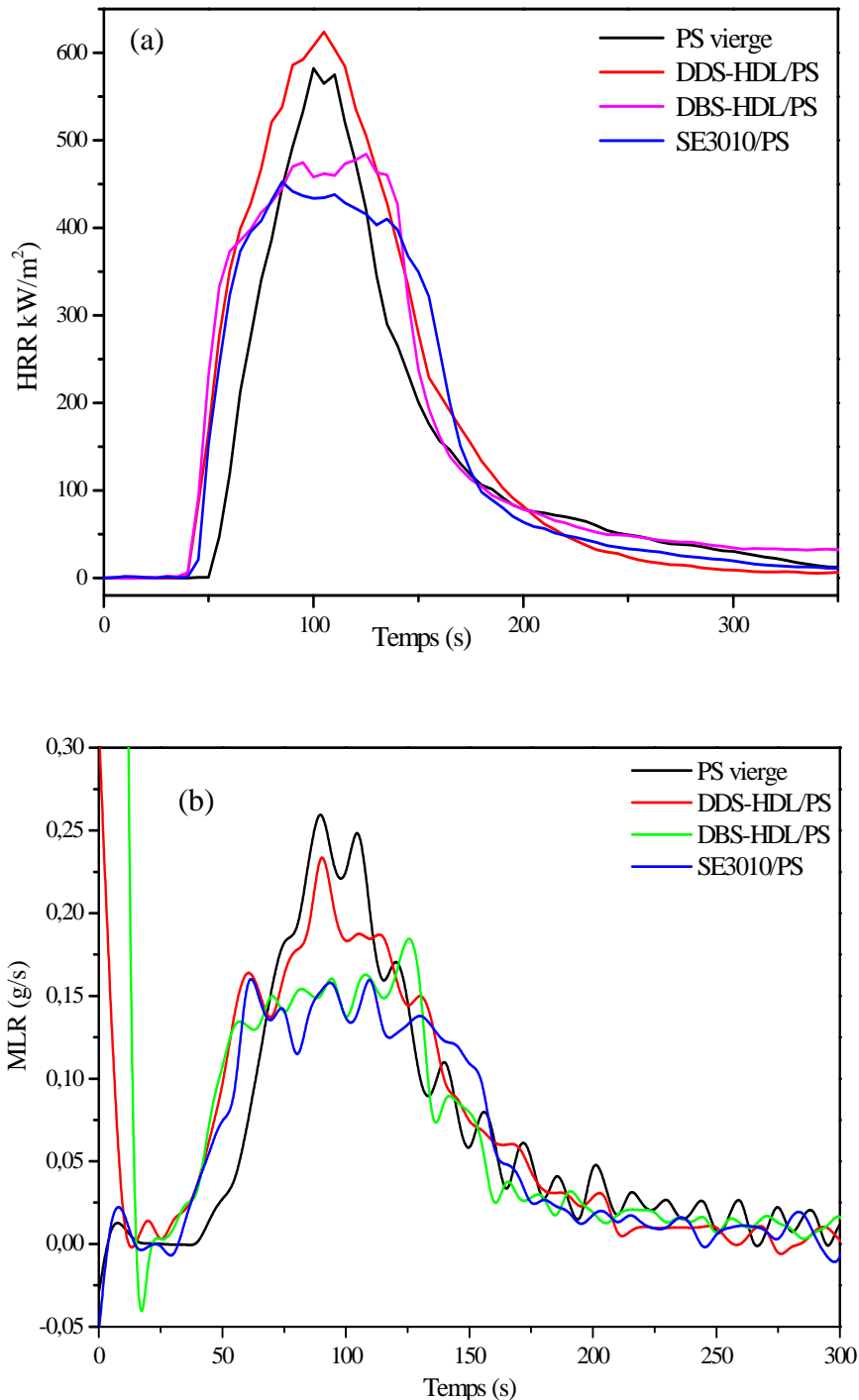
De plus, cette concentration en particules de HDL n'est pas suffisante pour produire les quantités nécessaires de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> responsables de l'abaissement de température du substrat, de la dilution des gaz de combustion, et de l'amélioration de la qualité du char. Elle est également insuffisante pour produire la quantité adéquate d'oxydes de magnésium MgO poreux permettant l'absorption de la chaleur et le piégeage de la fumée et des gaz.

Les valeurs de réduction de PHRR de nanocomposites contenant MgAl-HDL modifiés avec différents anions organiques, et préparé en utilisant des procédés autres que la polymérisation en masse du styrène de la littérature sont similaires aux nôtres [Nyambo et al. (2008); Wang et al. (2009)]. Des recherches antérieures ont montré que les HDL à base de Mg ne sont pas le meilleur choix pour la matrice PS [Matusinovic et al. (2012); Matusinovic et al. (2013); Suresh (2016)].

Généralement, les HDL ont une meilleure compatibilité avec les matrices polymères polaires plus qu'avec les non polaires. Il est nécessaire soit de modifier le traitement chimique et physique des particules de HDL [Elbasuney (2015)], ou de les combiner avec d'autres additifs rendant leur action comme retardateurs de flamme plus efficace [Liu et al. (2014); Huang et al. (2014); Edenharter et al. (2016)].

Les valeurs HRR en fonction du temps du DDS-HDL/PS sont supérieures à celles de la matrice PS vierge alors que la vitesse MLR = -dm/dt, après 83 secondes, devient inférieure à celle du PS. En se référant à la relation  $\text{HRR} = \Delta H_c(-\text{dm}/\text{dt})$  et si la chaleur effective de combustion des produits de dégradation  $\Delta H_c$  est constante, alors le HRR devrait diminuer ce qui ne l'est pas dans le cas présent. Effectivement, la courbe  $\text{HRR} = f(-\text{dm}/\text{dt})$  dans la Figure III-26 n'est pas vraiment linéaire (R= 86%) et la pente de droites  $\text{HRR} = f(-\text{dm}/\text{dt})$  de la matrice PS (2071(kw/m<sup>2</sup>))/(g/s)) est inférieure à celle du DDS-HDL/S (2323 (kw/m<sup>2</sup>))/(g/s)). La charge DDS-HDL est donc un mauvais retardateur de flamme pour le PS d'après le test au cône calorimètre.

La présence de la MMT montre un effet positif sur la protection des nanocomposites du feu dans le cône calorimètre. La courbe HRR = f(temps) est superposable avec celle du système DDS-HDL/PS jusqu'à  $t = 83$  secondes, l'instant où la courbe du système SE3010/PS vient en-dessous de celle du DDS-HDL/PS.

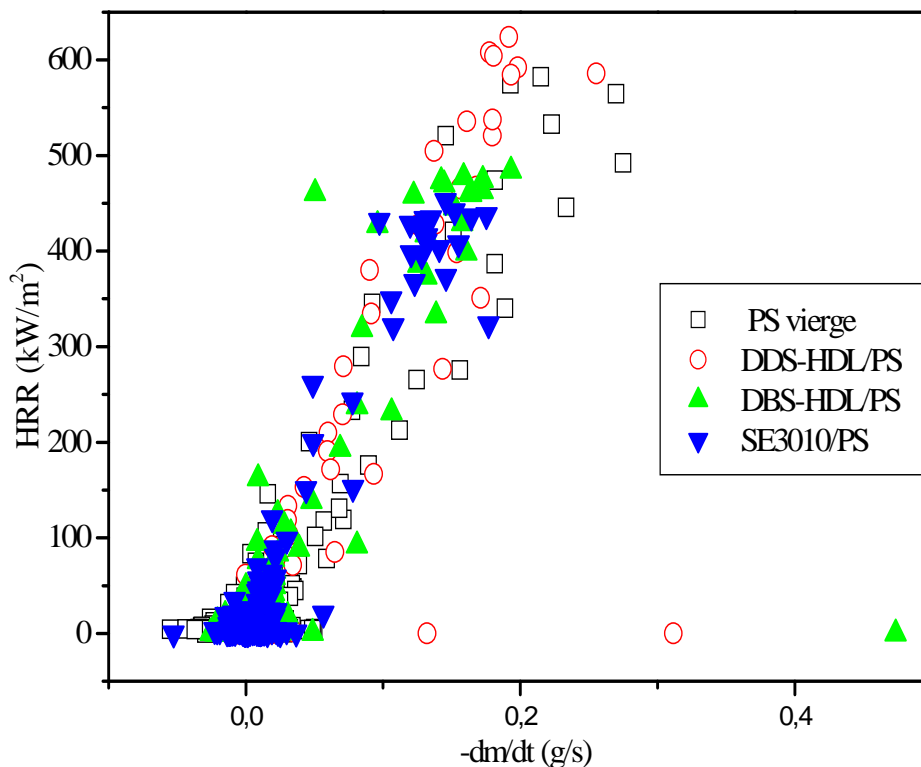


**Figure III-25 :** Courbes (a) HRR, (b) vitesse de perte de masse  $MLR = -dm/dt$  du PS et des nanocomposites.

La courbe du SE3010/PS continue à décroître plus lentement par rapport à celle du DBS. Les raisons peuvent être:

- La faible concentration de la phase minérale HDL dans le HDLO qui est inférieure à 7% en poids. Cette concentration (7 % en poids de MMT l'équivalent de 9.68% en poids MMT) est considérée comme un excès du fait que d'habitude 3-5% en poids MMT suffit pour réduire le PHRR de plus de 50%-71% (tout dépend du type de surfactant entre les feuillets) [Xiaoxia Zheng et al. (2006)].
- Dans le cas des PNC/PS préparé par polymérisation en masse, le malaxage devient difficile au fur et à mesure de l'évolution de la polymérisation [Chigwada et al. (2005)].
- De plus, les produits de combustion qui ont un effet sur le retardement de flamme, ne sont pas les mêmes du fait de la différence du mécanisme de l'oxydation des HDL et la MMT.

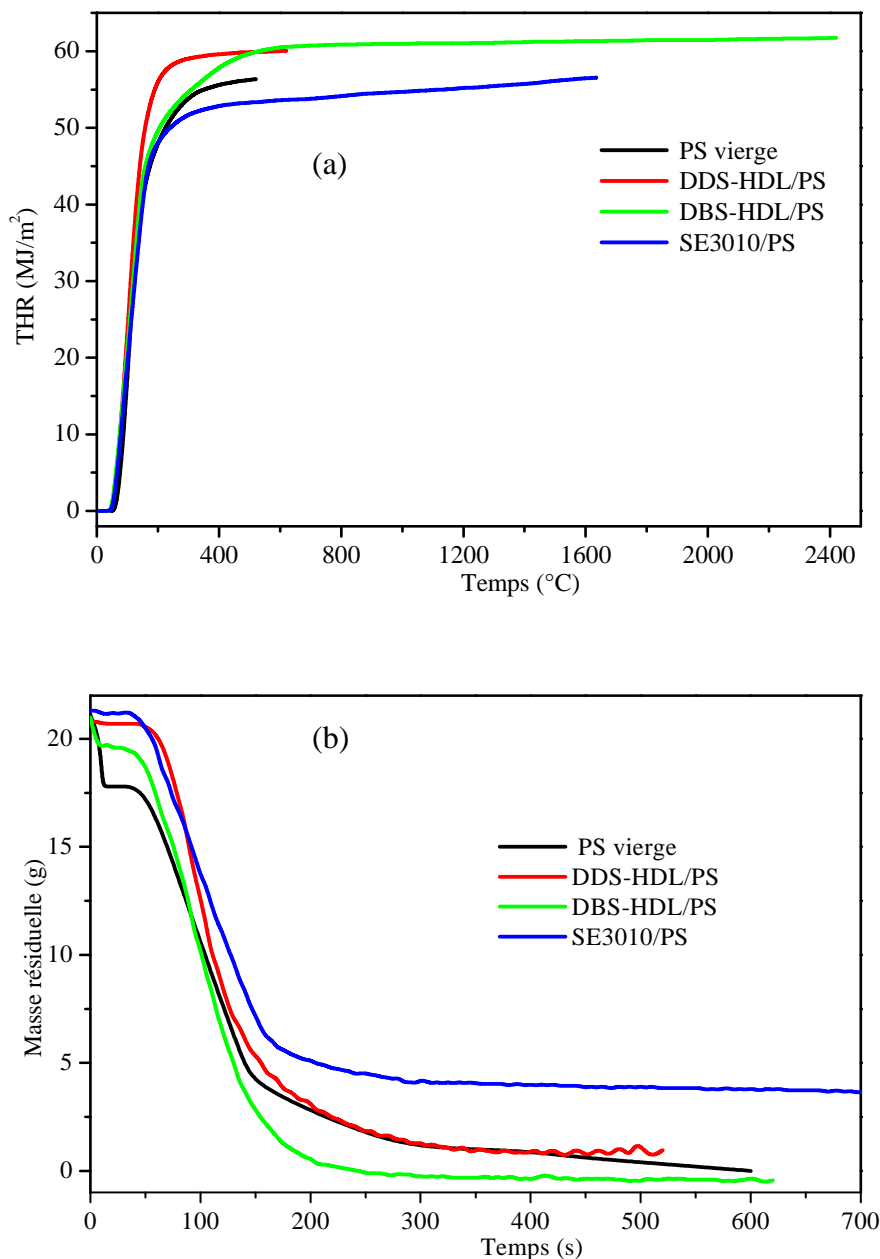
La chute du HRR correspond à la diminution de MLR des nanocomposites DBS-HDL/PS et SE3010/PS. Les courbes  $HRR = f(-dm/dt)$  sont linéaires ( $R= 92-95\%$ , pente  $=2739$  ( $\text{kw/m}^2$ )/(g/s)) (Figure III-26) indiquant que la diminution du débit calorifique est majoritairement attribuable à une diminution de la vitesse de perte de masse (pas de carburant, pas de combustion). La présence des plaquettes minérales en est la cause.



**Figure III-26** : variation des HRR en fonction de la vitesse de perte de masse du PS sans charge et des nanocomposites.

### III-3-2- Le flux total de chaleur, THR.

Le THR est l'intégrale du HRR (la chaleur totale dégagée sur la durée t). Pour les matériaux avec une chaleur effective constante de combustion (PHRR/-dm/dt), le taux de perte de masse contrôle le HRR et la perte de masse totale contrôle le THR.



**Figure III-27** : Courbes THR (a) et perte de masse ML (b) du PS et des nanocomposites

La Figure III-27 montre l'évolution des courbes THR= f(tempo) en fonction de la charge HDLO et MMTO et les valeurs aux paliers (THR maximum) sont regroupées dans le Tableau III-4. Le dégagement de chaleur total, THR reste pratiquement inchangé par rapport au PS vierge (combustion complète du polymère) bien que les HDL sont capables de diminuer le THR surtout pour certains polymères [Costa et al. (2007)].

Pour le système SE3010/PS, THR est également inchangé par rapport à celui de la matrice PS sans charge. L'incorporation des silicates lamellaire fait diminuer le débit de dégagement de chaleur HRR, mais ne réduit pas la chaleur totale THR [Timochenco et al. (2010)] sauf dans le cas où la MMT est combinée avec des ignifugeants conventionnels [Arao et al. (2015)].

### III-3-3- Le temps du début d'ignition, TTI

L'échantillon PS vierge commence au bout de 47 secondes. Pour tous les échantillons contenant les nanocharges, le TTI est plus faible par rapport à celui de la matrice, mais pour DBS-LDH/PS, la perte de masse (2,9 g) nécessaire pour initier l'allumage de la combustion est la plus élevée (Tableau III-4).

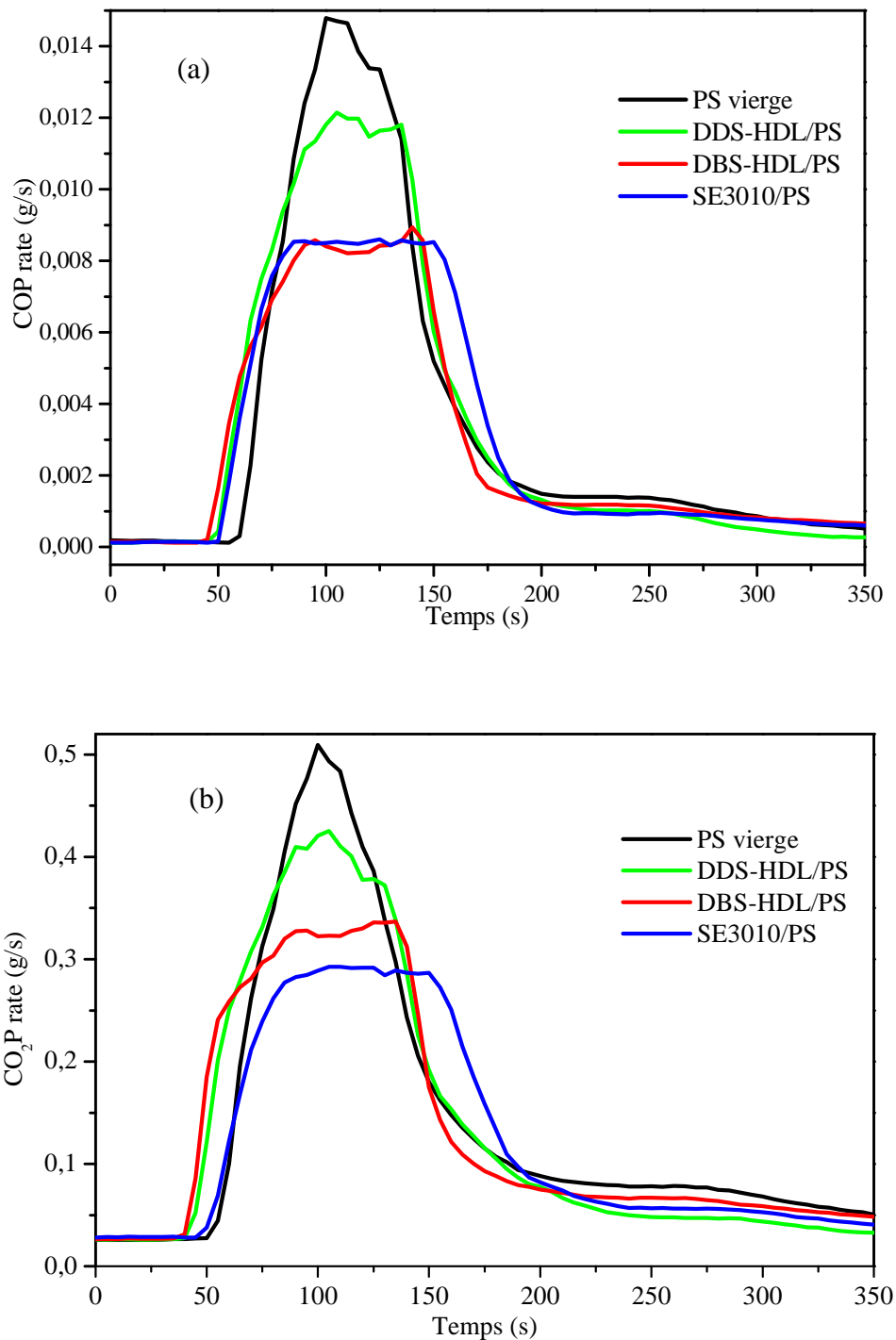
En général, l'addition de nanocharges modifiées avec des surfactants organiques (MMT ou HDL) présentent des TTI plus faibles que ceux de la matrice pure. L'accumulation de la chaleur sur la surface entraîne la dégradation des surfactants et du monomère retenus par ces charges et participe en tant que catalyseurs dans l'accélération de la décomposition du système en entier [Timochenco et al. (2010), Lim (2016)]. L'effet est visible sur le système DDS-HDL/PS dont le TTI = 25 secondes, le plus bas par rapport aux autres nanocomposites. Le DDS-HDL est thermiquement moins stable comparé au DBS-HDL (TTI = 38 secondes) d'après les résultats de DSC et ATG-ATD des poudres des nanocharges (Chapitre II).

### III-3-4- Quantification du dégagement des gaz et des fumées

Les fumées et gaz toxiques générés lors de la combustion sont les deux autres facteurs qui doivent être pris en considération lors d'un incendie. Lors de la combustion, un grand nombre de gaz toxique sont générés. Les gaz les plus quantifiés dans un test cône calorimétrique sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (indicatifs si la combustion est complète) pour examiner l'effet de l'ignifugeant sur la limitation de la formation du CO (toxique) et de l'excès de CO<sub>2</sub> (nocif quant au renouvellement du sang).

Les courbes des vitesses de production du COP et CO<sub>2</sub>P (Figure III-28) montrent que les charges HDLO font effectivement ralentir la vitesse de dégagement de CO. La quantité totale de CO produit pendant toute la durée du test, COP a également diminué comme c'est prévu surtout pour le système DBS-HDL/PS (Tableau III-4). La décomposition endothermique des HDL donne des oxydes MgO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'oxyde (MgO) est connu pour être un bon isolant thermique [Weil et al. (2001)], de plus c'est un catalyseur favorisant le dépôt de carbone qui sera oxydé en présence de la vapeur d'eau pour former le CO et le convertir en CO<sub>2</sub>. C'est la raison pour laquelle la quantité CO<sub>2</sub>P du DBS-HDL/PS a augmenté.

Dans le cas des systèmes SE3010/PS, La MMT décélère le dégagement du CO mais la vitesse est supérieure à celle du DBS-HDL/PS. En fin de combustion, la quantité totale de CO (1.52 g) est plus importante que celle du PS (1.28g) et de celles des HDLO/PS. Il est connu que l'addition des MMTO entraîne des réactions de combustion incomplètes qui se manifestent par l'augmentation de la production de CO [Wang L. et al. (2010)].

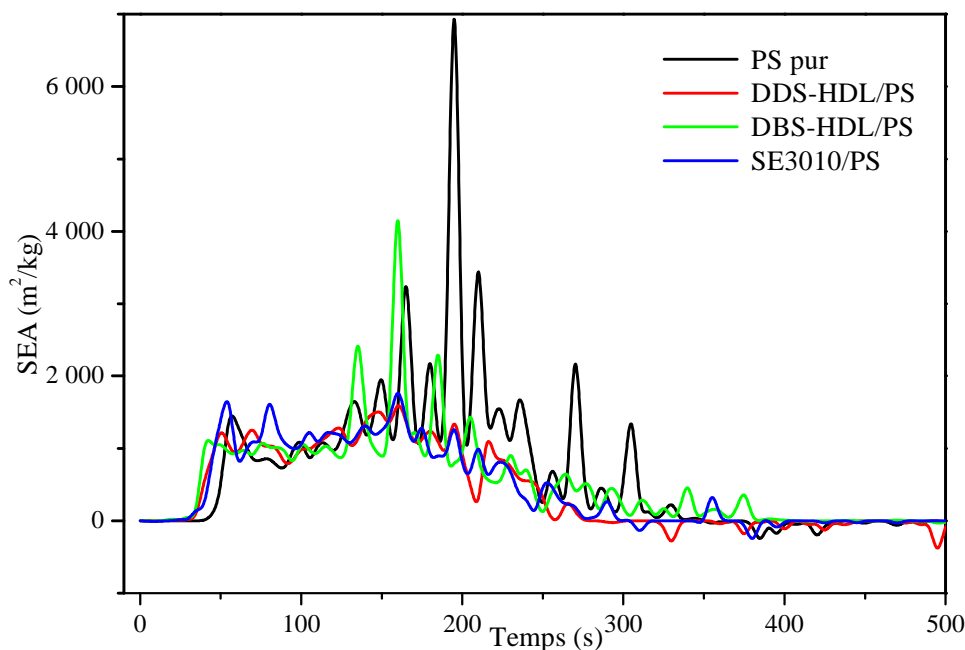


**Figure III-28** : Courbes des vitesses de production du CO et du CO<sub>2</sub> du PS et des nanocomposites.

La production des fumées est l'autre problème à résoudre en utilisant les ignifugeants. Dans les tests au cône calorimètre, la fumée est quantifiée en mesurant le volume de fumée produite instantané VSP par la relation  $VSP = V' (1 - e^{-(SEA)L})$  avec V' le débit volumique de fumée et le facteur SEA représente le coefficient d'extinction spécifiques instantanés déterminé par

mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau laser et L la longueur du trajet optique de ce faisceau dans la loi de Beer Lambert [Babrauskas et al. (2002)].

La Figure III-29 montre les courbes de l'évolution des coefficients d'extinction spécifiques instantanés SEA. Le signal de la matrice PS est le plus intense, décalé et s'étale vers les valeurs du temps les plus élevées, la production de fumée s'amorce à partir de 100 secondes. Celui du DDS-HDL/PS est plus réduit et s'arrête plus tôt que celui de la matrice pure. Il y a réduction et suppression de la fumée.



**Figure III-29** : Evolution de la production de la fumée en terme de SEA = f(temps).

Les signaux SEA des échantillons DDS-HDL/PS et SE3010/PS sont moins intenses et s'arrêtent plus tôt que celui de la matrice PS.

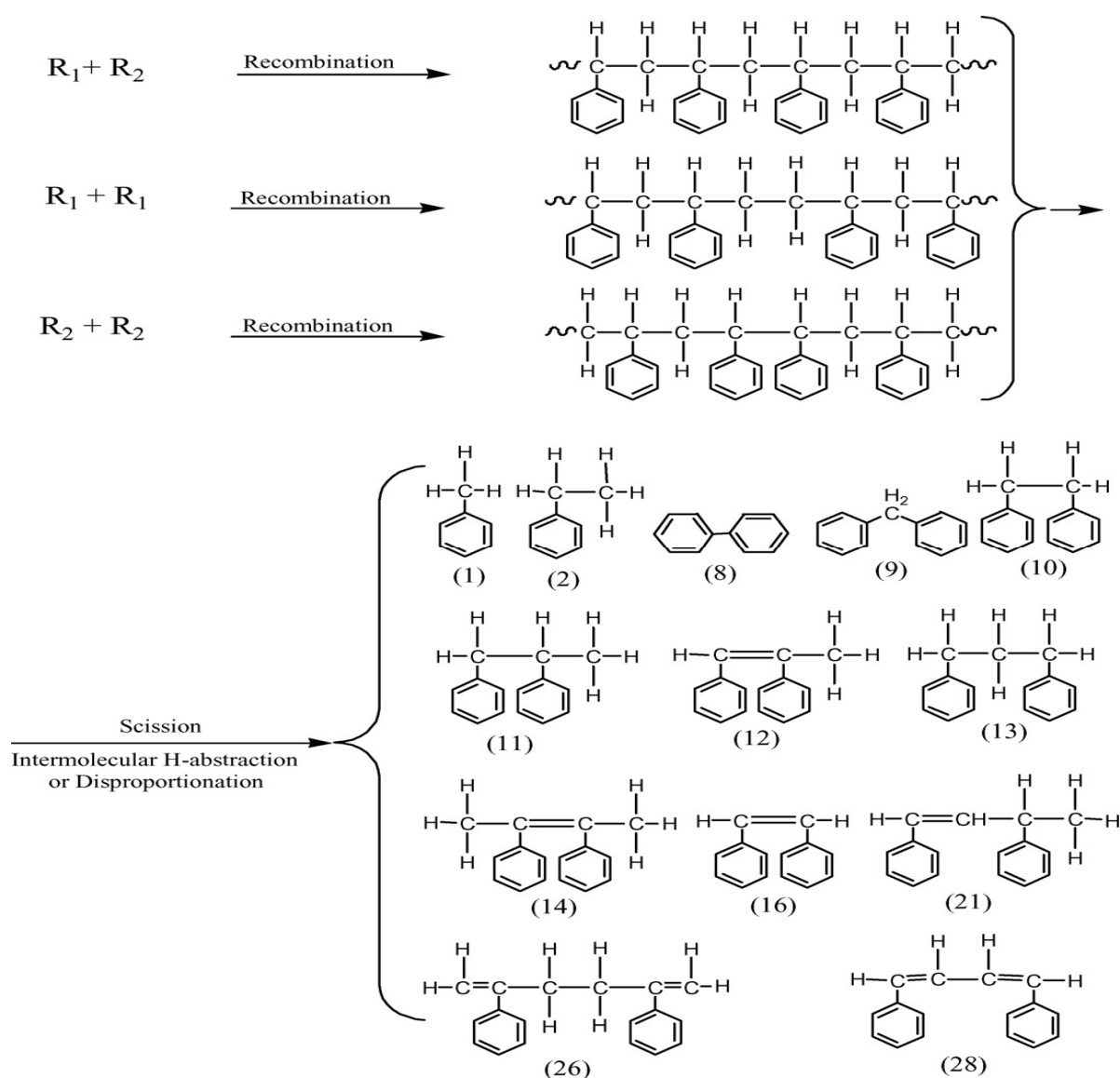
Le volume total de fumée, TSV (Total Smoke Volume) est déduit de l'intégrale de la fonction VSP = f(t) pendant la durée totale du test cône calorimètre sur un échantillon. D'après le Tableau III-4, le volume de fumée est plus élevé pour le PS vierge et le système DDS-HD/PS (1.68 m<sup>3</sup>, 1.69 m<sup>3</sup> respectivement) alors qu'il est presque le même pour les systèmes DBS-HDL/PS et SE3010/PS (1.49 m<sup>3</sup>, 1.50 m<sup>3</sup> respectivement).

Les polymères polyéniques et ceux contenant des groupes aromatique produisent plus de fumée ce qui signifie que le PS en produit plus [Price et al. (2001); Dasari et al. (2013)]. En revanche, les HDL sont connus pour être des agents supprimeurs de fumée et c'est le cas présent du DBS-HDL. Le système SE3010/PS a le même comportement que le DBS-HDL bien que la MMT est connue de produire des combustions incomplètes et sont moins efficaces envers la suppression de fumée comparés aux HDL. Possible que si concentration en DBS-HDL était supérieure à 7%, le volume de la fumée serait plus faible que ce lui du système à base de MMT.

### III-3-5- Le résidu: y a t-il formation de Char ?

La combustion du PS pur et des échantillons à base de HDL ne laissent pas de résidu. La durée de la combustion est plus longue pour le système SE3010/PS et le résidu en fin de combustion est de 2,93 g pour 21 g d'échantillon renfermant 7% en poids de partie minérale MMT. En général, les systèmes MMTO/PS même à faibles taux (3-5%) en MMT donnent des résidus constitués d'argile et de char [Gilman (2007)].

Il est évident que la concentration en HDL est insuffisante pour laisser un résidu dans les conditions de combustion du cône calorimètre. Le mécanisme de décomposition thermique des MgAl est similaire à celui des hydroxydes métallique  $Mg(OH)_2$  qui se décompose en  $H_2O$  et  $MgO$  à partir de  $300-320^\circ C$  et, par conséquent leur effet de retardateur de flamme est basé sur le refroidissement dans la phase condensée et la dilution des gaz de combustion inflammables..

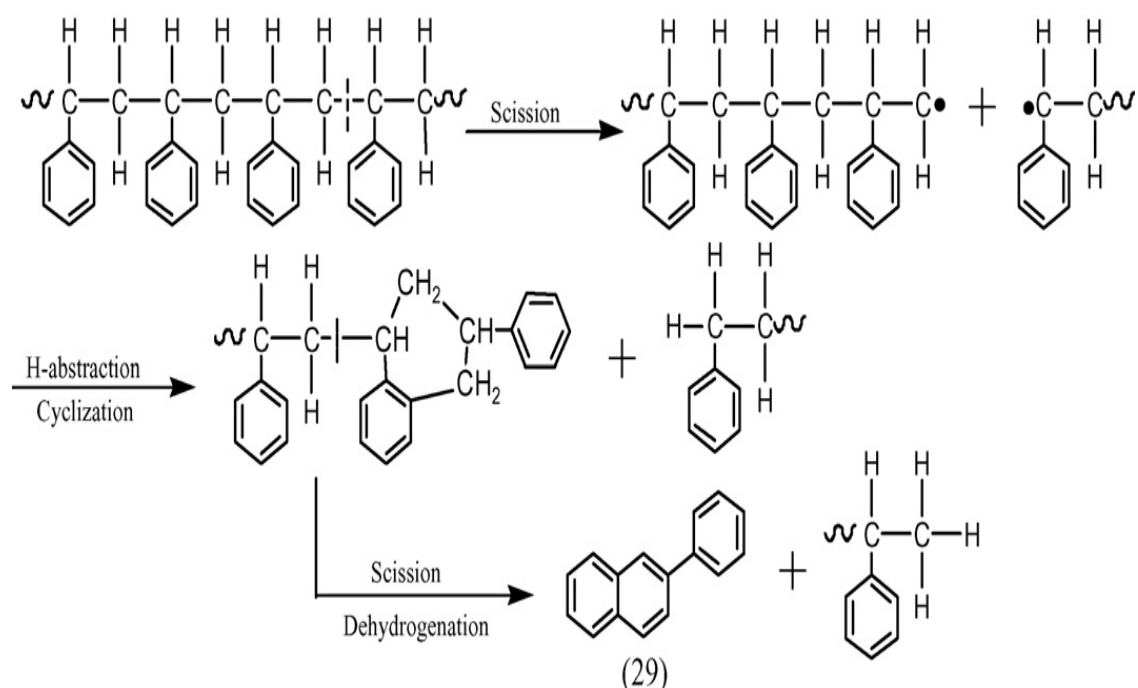


**Figure III-30 :** Réaction de recombinaison des radicaux issus de la décomposition thermique du poly(styrène) en présence des oxydes  $MgO$  [Hu et al. (2007)].



L'effet endothermique lié à la réaction de déshydratation cause la chute de température dans les cages MgO et favorise certaines réactions nécessitant de faibles énergies d'activation favorables à des réactions de transfert et de recombinaison des radicaux (Figure III-30) alors que le monomère issu de la dépolymérisation reste piégé dans ces cages

De plus, il apparaît des composés aromatiques condensés par cyclisation et déshydrogénation des chaînes alkyles (Figure III-31). Certaines recherches ont montré que ces aromatiques condensés sont des précurseurs de certains gros hydrocarbures polycycliques aromatiques et des suies.



**Figure III-31:** Réactions de cyclisation et de condensation intramoléculaire la décomposition thermique du poly(styrène) en présence des oxydes MgO [Hu et al. (2007)].

En conclusion, une forte concentration en HDL est nécessaire pour produire plus de MgO et d'eau. C'est pourquoi le  $Mg(OH)_2$  est généralement utilisé à plus de 40 % en poids pour être efficace comme retardateur de flamme [Chang et al. (2008)]. La faible fraction en MgAl HDL dans les 7% HDLO ont agi comme retardateur de flamme dans la phase gazeuse et dans la phase condensée qui s'est volatilisée dans la flamme et non pas par la formation de char comme c'est le cas de la MMT. Ce comportement de faible résidu est constaté dans beaucoup de travaux utilisant les HDL comme retardateurs de flammes [Nyambo et al. (2009)] surtout le PS et les polymères non polaires même avec des taux de HDLO de 10% en poids [Nyambo et al. (2008)].

### III-4- Conclusion du chapitre III

1- La réalisation pratique de la polymérisation a permis de faire la remarque suivante : La polymérisation in-situ en masse est une méthode qui permet l'imprégnation, le gonflement de la charge par le monomère favorisant la compatibilité polymère-particules après polymérisation. Cependant, l'augmentation de la viscosité au cours de la polymérisation constitue un handicap quant à la dispersion de la charge dans toute la masse du polymère surtout pour les concentrations 5 et 7 % en poids de charge (MMT et HDLO).

2- Dans la méthode polymérisation en masse, une faible concentration est préférable. Les échantillons contenant 1% en poids de charge (MMT ou HDLO) donnent un vraie nanocomposite (exfoliation complète) d'après les résultats DRX. Ceci est dû à une bonne dispersion des particules et non pas à cause de la dilution. La structure exfoliée est confirmée par les résultats ATG-ATD donnant une bonne stabilité thermique (augmentation de  $T_{0.5}$  de +20°C pour DDS-HDL/PS, +24°C pour SE3010/PS) et les interactions effectives entre charge-matrice indiquées dans les résultats de DSC (augmentation de  $T_g$  de plus de 5°C).

3- Les résultats au TEM des échantillons contenant 2.5 % en poids de charge observés au faible grossissement, montrent que la dispersion des particules de MMT est différente de celle des HDLO. Les particules HDLO sont constituées de plusieurs particules primaires plus que celles de la MMT du fait de la forte attraction entre feuillets hydroxyles métalliques même dans le cas du nanocomposite DBS-HDL/PS ayant une structure exfoliée sur la surface externe des plaquettes.

4- Les résultats du cône calorimètre :

Les échantillons contenant 7% en poids de HDLO et de MMT sont soumis à un flux thermique de 35 kW/m<sup>2</sup> sous oxygène. Le meilleur résultat de réduction du HRR,  $\Delta PHRR$  est de 17% pour le DBS-HDL/PS et 23 % pour SE3010/PS qui ont les deux une structure intercalée/exfoliée. Ces réductions de la chaleur dégagées sont dues à la présence des charges DBS-HDL et la MMT (SE3010).

Pour la MMT : la faible valeur est due entre autres à l'excès de charge contenant plus de organoammonium dont la dégradation peut avoir un effet inverse en catalysant la dégradation du PS. C'est la raison pour laquelle un taux ne dépassant les 5 % est généralement utilisé.

L'excès de MMT entraîne la formation de tactoïdes qui, en se rassemblant, vont causer la fissuration de la couche protectrice (char + particules minérales).

Pour DBS-HDL :

La faible valeur du  $\Delta PHRR$  est due à la faible concentration en phase HDL. De plus, les particules ont tendance à se concentrer en une seule région de la matrice d'où le transfert d'oxygène et de chaleur vers l'intérieur du matériau.

Le système DDS-HDL/PS se comporte différemment des autres nanocomposites. La variation du HRR en fonction du temps ne correspond pas à la variation de la vitesse de perte de masse de l'échantillon.

5- L'effet de la concentration: avec une faible concentration en HDL, il est possible d'obtenir de vrais nanocomposites. Malheureusement, pour les appliquer comme retardateurs de flamme, les résultats montrent qu'il faut des taux de charge plus élevés que 7% en poids. Augmenter la concentration implique une mauvaise dispersion et donc une chute entre autres des propriétés mécaniques et la transparence du matériau. La solution est d'utiliser des HDL en faible concentration mais combinées avec d'autres charges écologiques comme le graphène et ses oxydes [Edenharter et al. (2016), Daud et al. (2016), Babu et al. (2017)].

### III-5- Bibliographie du Chapitre III

**Akbari A., Tehrani M.A., Cherghibidsorkhi H., (2014).** Polystyrene Layered Silicate Nanocomposites in: Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application. Eds: Pandey J.K.,Reddy K.R.,Mohanty A.K.,Misra M., Layered Silicates, Springer, Berlin Heidelberg, Volume A: 205-221.

**Arao Y. (2015).** Flame Retardancy of Polymer Nanocomposite in: Flame Retardants Polymer Blends, Composites and Nanocomposites.Eds: Visakh P.M., AraoY., Engineering Materials, Springer,Switzerland,pp15-44.

**Babrauskas V. (2002).** The cone calorimeter in: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Eds: DiNenno P.J., Drysdale D., Beyler C.L., Walton W.D., Custer R.L.P., Hall J.R.,Watts J.M., Bethesda, Maryland, Society of Fire Protection Engineers,pp. 3–81.

**Babu H.V., Coluccini C., Wang D.Y., (2017).** Functional layered double hydroxides and their use in fire-retardant polymeric materials in: Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials. Ed: Wang D.Y., Elsevier, pp. 201-238.

**Botan R., Nogueira T.R., Lona L.M.F.,Wypych F., (2011).** Synthesis and characterization of exfoliated Polystyrene: Layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization. *Polímeros*,21:34-38.

**Botan R., Nogueira, T. R., Wypych F., Lona L. M. F., (2012).** In situ synthesis, morphology, and thermal properties of polystyrene—MgAl layered double hydroxide nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 52: 1754-1760.

**Botan R., Caio N., Regina T., Lona, F., Maria L., (2016).** In situ synthesis of polystyrene nanocomposites with layered double hydroxide with an unusual anion arrangement: Morphology and thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 133:142856.

**Cai G., Feng J., Zhu J., Wilkie C. A. (2014).** Polystyrene- and poly (methyl methacrylate)-organoclay nanocomposites using a one-chain benzimidazolium surfactant. *Polymer Degradation and Stability* 99: 204-210.

**Chang S., Xie T., Yang G., (2006).**Effects of polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of hips composites. *Polymer degradation and stability*, 91: 3266-3273.

**Chigwada G., Jiang D.D., Wilkie C.A. (2005).** Polystyrene nanocomposites based on carbazolecontaining surfactants. *Thermochim Acta*, 436: 113–121.

**Christopher O. Oriakhi, Isaac V. Farr, Michael M. Lerner (1997).** Thermal characterization of Poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites. *Clays and Clay Minerals*, 45:194-202.

**Corcione C.E., Frigione M., (2012).** Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis. *Materials*, 5: 2960-2980.

**Costa F.R., Wagenknecht U., Jehnichen D., Heinrich G., (2006).** Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide: characterization of modified clay, morphological and rheological analysis of nanocomposites. *Plast. Rubber Compos.*, 35: 139-148.

**Costa F.R., Wagenknecht U., (2007).** LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: thermal and flammability properties. *Polymer Degradation Stability*, 92:1813-1823.

**Costa F.R., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Häußler L., Heinrich G., (2008).** Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Appl. Clay Sci.*, 38: 153-164.

**Dasari A., Yu Z.-Z., Cai G.P., Mai Y.W., (2013).** Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in polymer science*, 38: 1357- 1387.

**Deshmane C, Yuan Q, Perkins RS, Misra RDK (2007).** On striking variation in impact toughness of polyethylene-and polypropylene clay nanocomposite systems: the effect of clay-polymer interaction. *Mater Sci Eng, A*, 458:150.

**Ding C.,Guo B., He H.,Jia D., Hong H. (2005).** Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. *European Polymer Journal*, 41: 1781-1786.

**Duan X., Evans D.G. (Eds.) (2006).** Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding, Springer Berlin Heidelberg, 119:1-87, 89-119.

**Edenharter A., Feicht P., Diar-Bakerly B., Beyer G., Breu J., (2016).** Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide. *Polymer*, 91:41-49.

**Elbasuney S., (2015).** Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy. *Powder Technol.* 277: 63-73.

**Folarin O.M., Sadiku E.R., (2011).** Thermal stabilizers for poly (vinyl chloride): A review. *International Journal of the Physical Sciences*, 6: 4323-4330.

**Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Shields J., Harris Jr R.H., Davis C., (2002).** Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium treated montmorillonite. *Chem. Mater.*, 14:3776-3785.

**Gilman J.W., (2007).** Flame Retardant Mechanism of Polymer-Clay Nanocomposites in: *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Eds: Morgan A.B., Wilkie C.A., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, p.69.

**Guan W, Zhou W, Han D, Zhang M, Lu C, Lin JM. (2014).** One-step enrichment and chemiluminescence detection of sodium dodecyl benzene sulfonate in river water using Mg-Al-carbonate layered double hydroxides. *Talanta*, 120, 268-273.

**Han Y., Wu Y., Shen M., Li T., Wang Y., Zhang Q., Wang Z. (2015).** Preparation and flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polym Compos.*, 37: 2273–2597.

**Hu Y., Li S., (2007).** The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78: 32–39.

**Huang G., Chen S., Song P., Lu P., Wu C., Liang H., (2014).** Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 88–89: 78–85.

**Jobbagy M., Regazzoni A.E., (2004).** Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD. *J. Colloid Interface Sci.*, 275: 345–348.

**Kumar M., Chaudhary V., Suresh K., Pugazhenti G., (2015).** Synthesis and Characterization of Exfoliated PMMA/Co-Al LDH Nanocomposites via Solvent Blending Technique. *RSC Adv.*, 5: 39810–39820.

**Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauvière S., Forano C., Besse JP., (2001).** Delamination and restacking of layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.*, 11:105–112.

**Li X., Chen L., Li Q., Zhang J. Zhang X., Zheng K. Tian X., (2016).** Structural characteristics and interfacial relaxation of nanocomposites based on polystyrene and modified layered double hydroxides. *Colloid. Polym. Sci.*, 294: 815–822.

**Lim K.S., Bee S.T., Sin L.T., Tee T.T., Ratnam C.T., Hui D., Rahmat A.R. (2016).** Flame retardant in thermoplastic composites. *Composites Part B* 84: 155–174.

**Liu J., Fu M., Jing M., Li Q., (2013).** Flame retardancy and charring behavior of polystyrene-organic montmorillonite nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 24: 273–281.

**Liu J., Zhang Y., Yu Z., Yang W., Luo J., Pan B., Lu C., (2016).** Enhancement of organoclay on thermal and flame retardant properties of polystyrene/magnesium hydroxide composite. *Polym. Compos.*, 37:746–755.

**Liu T. X. (et al.), Liu T.X., Zhu H. (2014).** Flame Retardant Properties of Polymer/Layered Double Hydroxide Nanocomposites in: *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application.* Eds: Pandey J.K., Reddy K.R., Mohanty A.K., Misra M., Springer, Berlin, Heidelberg-Germany, Volume A: pp. 389–414.

**Manzi-Nshuti C., Chen D., Su S., Wilkie C.A., (2009).** Structure–property relationships of new polystyrene nanocomposites prepared from initiator-containing layered double hydroxides of zinc aluminum and magnesium aluminum. *Polym. Degrad. Stabil.*, 94: 1290–1297.

**Matusinovic Z., Lu H., Wilkie C.A., (2012).** The role of dispersion of LDH in fire retardancy: The effect of dispersion on fire retardant properties of polystyrene/CaAl layered double hydroxide nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 97: 1563–1568.

**Matusinovic Z., Wilkie C.A., (2012).** Fire retardancy and morphology of layered double hydroxide nanocomposites: a review. *J. Mater. Chem.*, 22: 18701.

**Matusinovic Z., Feng J., Wilkie C.A., (2013).** The role of dispersion of LDH in fire retardancy: The effect of different divalent metals in benzoic acid modified LDH on dispersion and fire retardant properties of polystyrene- and poly(methyl-methacrylate)-LDH-B nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 98: 1515-1525.

**Nathani H, Dasari A, Misra RDK (2004).** On the reduced susceptibility to stress whitening behavior of melt intercalated polybutene clay nanocomposites during tensile straining. *Acta Mater*, 52:3217.

**Nyambo C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M.M., Wilkie C.A., (2008).** Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. *J. Mater. Chem.*, 18:4827-4838.

**Nyambo C., Kandare E., Wilkie C.A. (2009).** Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid. *Polymer Degradation and Stability*, 94: 513-520.

**Price D., Anthony G., Carty P., (2001).** Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation in: Fire retardant materials. Eds: Horrocks A.R., Price D., CRC Press, Cambridge-England, pp. 1-30.

**Qiu L., Chen W., Qu B. (2005).** Structural characterization and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation. *Polymer Degradation and Stability*, 87: 433-440.

**Sahu B., Pugazhenti G. (2011).** Properties of polystyrene/organically modified layered double hydroxide nanocomposites synthesized by solvent blending method. *Journal of applied polymer science*, 120:2485-2495.

**Sang B., Li Z., Li X., Yu L., Zhang Z., (2016).** Graphene-based flame retardants: a review. *J. Mater. Sci.*, 51:8271-8295.

**Santos K. S., Liberman S. A., Oviedo M. A. S., Mauler R. S., (2014).** Polyolefin-based nanocomposites: the effect of organosilane on organoclay dispersion. *J. Mater. Sci.* (2014) 49: 70-78.

**Shanks R. A., (2010).** Thermal Characterization of Nanocomposites in: Recent Advances in: Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation. Eds: Thomas S., Zaikov G.E. Valsaraj S.V., Meera A.P., Leiden, The Netherlands, Koninklijke Brill, pp. 335-355.

**Sharma A.L., Thakur A.K. (2011).** Polymer matrix-clay interaction mediated mechanism of electrical transport in exfoliated and intercalated polymer nanocomposites. *J. Mat. Sci.*, 46:1916-1931.

**Sharma A. L., Thakur A. K. (2015).** Relaxation behavior in clay-reinforced polymer nanocomposites. *Ionics* 21:1561-1575.

**Suresh K., Kumar R.V., Pugazhenti G., (2016).** Processing and characterization of polystyrene nanocomposites based on Co—Al layered doublehydroxide. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1: 351-361.

**Tai Q., Chen L., Song L., HuY., Yuen R.K.K. (2011).** Effects of a phosphorus compound on the morphology, thermal properties, and flammability of polystyrene/MgAl-layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer Composites*, 32: 168-176.

**Timochenco L., Grassi V.G., Dal Pizzol M., Costa J.M., Castellares L.G., Sayer C., Machado R.A.F., Araújo P.H.H. (2010).** Swelling of organoclays in styrene. Effect on flammability in polystyrene nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters*, 4:500-508.

**Wang D, Zhu J, Yao Q, Wilkie CA (2002).** A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 14: 3837–3843.

**Wang, L.J.; Su, S.P.; Chen,D.; Wilkie, C. A., (2009).** Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties, *Polymer Degradation and Stability* 94: 770–781.

**Wang L., He X., Wilkie C. A. (2010).** The utility of nanocomposites in fire retardancy. *Materials*, 3: 4580-4606.

**XiangYu X., YanJun L., EVANS D. G. Xue D., (2010).** Layered intercalated functional materials based on efficient utilization of magnesium resources in China. *Science China Chemistry*, 53: 1461–1469.

**Xie W., Gao Z., Pan W.P., Hunter D., Singh A., Vaia R., (2001).** Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem. Mater.*,13: 2979-90.

**Youssef A.M., Bujdosó T., Hornok V., Papp S., Abdel Hakim A.F., Dékány I., (2013).** Structural and thermal properties of polystyrene nanocomposites containing hydrophilic and hydrophobic layered double hydroxides *Appl. Clay Sci.*, 77–78: 46–51.

**Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S., Gilman J.W., Meriani S. (2005).**Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer*, 46: 9314-9328.

**Zheng X.X., Jiang D.D., Wang D.Y., Wilkie C.A. (2006).** Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay. *Polym.Degrad. Stab.*, 91: 289-297.

**Zhou K., Jiang S., Shi Y., Liu J., Wang B., Hu Y., Gui Z., (2014).** Multigram-scale fabrication of organic modified MoS<sub>2</sub>nanosheets dispersed in polystyrene with improved thermal stability, fire resistance, and smoke suppression properties. *RSC Advances*, 4: 40170-40180.

**Zhou K., Wang B., Liu J., Jiang S., Shi Y., Zhang Q., HuY., Gui Z.,(2014).** The influence of  $\alpha$ -FeOOH/rGO hybrids on the improved thermal stability and smoke suppression properties in polystyrene. *Materials Research Bulletin*, 53: 272–279.

**Zhu J., Morgan A.B., Lamelas, F.J., Wilkie C.A., (2001).** Fire Properties of polystyrene clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 13: 3774-3780.

**Wagenknecht U., Kretschmar B., Reinhardt G., (2003).** Investigations of fire retardant properties of polypropylene-clay-nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 194: 207-212.

**Wang L.J., Su S.P., Chen D., Wilkie C.A., (2009).** Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties. *Polymer Degradation and Stability*, 94: 770–781.

**Weil E. D. and Lewin M. (2001).** Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers in: *Fire retardant materials*, Eds: Horrocks A. R., Price D., Woodhead Publishing Limited, Cambridge-England, pp. 31-68.



## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les nanocomposites à base d'hydroxydes doubles lamellaires et de polymères (HDL/polymères) est une classe de matériaux en plein essor grâce aux améliorations apportées aux méthodes de synthèses des phase HDL avec différents cations constitutifs des feuillets, différents anions compensateurs des charges négatives des feuillets, et surtout au développement des procédés de délamination/exfoliation des plaquettes en monofeuillets distincts comme nanoobjets à part.

Plusieurs travaux ont été réalisés dans la préparation de nanocomposites HDL/polymères mais le nombre reste restreint comparé aux smectites/polymère. Les causes sont la forte densité de charges électriques des feuillets qui ont tendance à former des agrégats, la concentration nécessaire qui reste élevée et qui entrave la production de vrais nanocomposites. Un taux de charge faible améliore les propriétés mécaniques mais ne peut être suffisant pour l'amélioration des propriétés thermiques et surtout les propriétés de tenu au feu.

Ce travail s'inscrit dans l'étude de la dispersion des HDL organiques dans les liquides organiques et dan polymère et la réponse aux questions suivantes :

- Quels sont les liquides qui ont le pouvoir de délaminer/exfolier les feuillets ? Autrement dit, quels sont les paramètres des liquides et des HDLO qui favorisent la délamination ?
- La dispersion dans un monomère implique t-elle la dispersion dans un polymère issu de la polymérisation de ce monomère ?

La démarche expérimentale est constituée de deux parties :

i- Tests de délamination : la HDL utilisée est une argile commerciale de type  $MgAl(CO_3^2^-)$ . Des HDL organophiles (HDLO) ont été préparés par intercalation de surfactants anioniques pour faciliter leur incorporation dans les milieux organiques.

A l'échelle nanométrique, l'étude des dispersions par DRX de ces HDLO dans les liquides organiques à température ambiante et sans agitation, a montré que les alcools permettent une expansion des espaces interfoliaires qui dépend du nombre carbone porté par cet alcool. Le butanol gonfle l'espace interfeuillelet alors que l'éthanol ne présente aucun effet. Les interactions hydrophobes sont la cause de l'expansion.

Les solvants aromatiques dispersent les particules HDLO, gonflent les espaces interfoliaires mais la distance interfoliaire dépend de la longueur des chaînes des alkylsulfates et de celles des alkylbenzène sulfonates. Les interactions hydrophobes sont la cause de l'expansion mais les noyaux aromatiques et leurs polarisabilités favorisent les attractions feuillets-solvants-feuillets d'où le maintien de leur empilement.

Les solvants chlorés délaminent totalement les HDLO. Ils ont le pouvoir de solvater les anions amphiphiliques et d'annuler l'effet des attractions hydrophobes entres chaînes alkyles des surfactants.

ii- Polymérisation in-situ du monomère styrène en présence des HDLO dont les concentrations varient entre 1% et 7% en poids: Le styrène n'exfolie pas complètement les feuillets mais permet une expansion assez importante des espaces interfeuillets.

L'analyse DRX montre que la structure HDL/PS est caractéristique des composites. L'analyse au microscope à transmission des échantillons contenant 2.5 % de charge, indique que l'exfoliation des feuillets est obtenue avec le décylsulfate DS-HDL et avec le dodécylbenzène sulfonate DBS-HDL sur la surface externe des plaquettes. Cette morphologie signifie que la polymérisation a eu lieu sur la surface externe des feuillets et non entre les espaces interfoliaires comme c'est prévu.

Le DDS-HDL a été dispersé dans styrène d'après le diagramme DRX correspondant mais les particules se sont agrégées lors de la polymérisation et aucune exfoliation dans le PS n'a été observée sous microscope électronique à transmission. Les interactions DDS-feuillets ne sont pas assez fortes ce qui permet aux anions de migrer en dehors des espaces interfoliaires et aux feuillets de se rassembler entre eux.

Une courte chaîne d'un alkylsulfate comme le décylsulfate est plus adéquate dans l'exfoliation que le dodécylsulfate.

Les résultats du cône calorimètre des échantillons contenant 7% en poids de HDLO et de MMT soumis à un flux thermique incident de  $35 \text{ kW/m}^2$  sous oxygène ont montré que le meilleur résultat de réduction du HRR,  $\Delta\text{PHRR}$  est de 17% pour le DBS-HDL/PS comparé à 23 % pour SE3010/PS. Les deux nanocomposites présentent une morphologie intercalée/exfoliée.

La faible valeur  $\Delta\text{PHRR}$  est due à la faible concentration de nanocharge DBS-HDL et à la tendance des particules HDL de se concentrer dans une seule région de la matrice facilitant le transfert d'oxygène et de chaleur vers l'intérieur du matériau alors que dans le cas de la MMT, l'excès de charge ne fait pas diminuer les PHRR.

Le système DDS-HDL/PS ne se comporte pas comme les autres nanocomposites. La variation du HRR en fonction du temps ne correspond pas à la vitesse de perte de masse de l'échantillon.

L'effet de la concentration en HDLO est à considérer. Avec une faible concentration en HDL, 1-2,5 %, il est possible d'obtenir de vrais nanocomposites. Malheureusement, pour les utiliser comme retardateurs de flamme, les résultats montrent qu'il faut des taux de charge plus élevés que 7% en poids. Augmenter la concentration implique une mauvaise dispersion et donc une chute entre autres des propriétés mécaniques et la transparence du matériau.

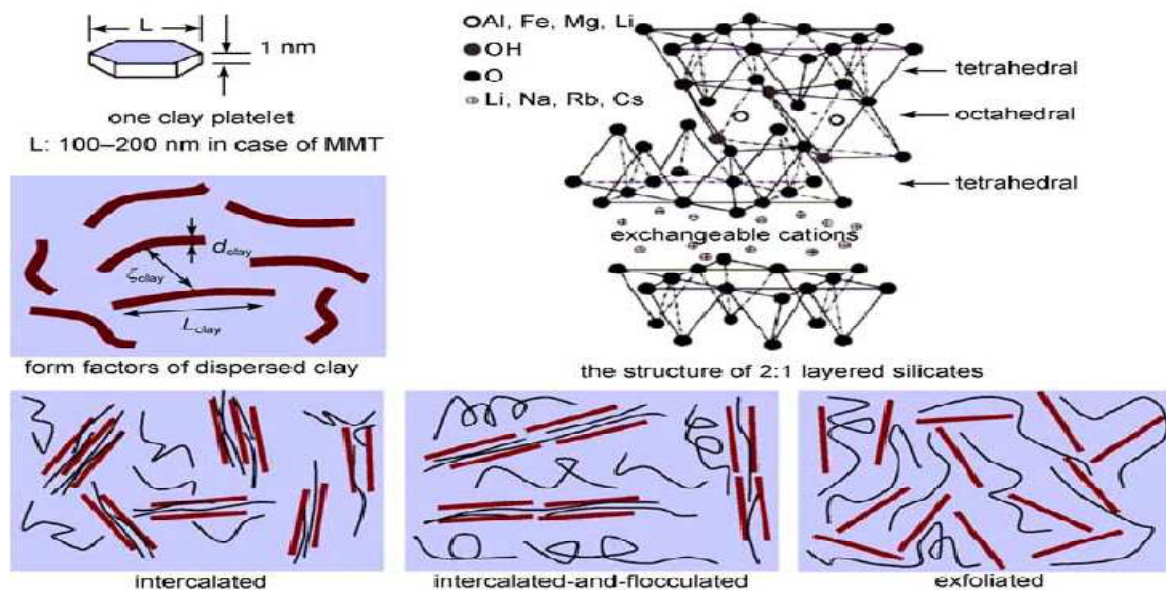
Une des perspectives de ce travail est de combiner des nanocharges ayant des facteurs de forme et des capacités d'échange élevés pour améliorer simultanément les propriétés mécaniques et les propriétés de tenu au feu en utilisant des taux de charge aux environs de 3-5%. L'exemple est la combinaison des oxydes de graphite et des HDL.

## **Annexes**

### A-1- La montmorillonite

Pour des raisons de comparaison des nanocomposites à base de hydroxydes double lamellaires avec ceux contenant de la montmorillonite organophile, une argile commerciale dite la *Nanofil® SE3010* est choisie comme nanocharge dans les nanocomposites de poly(styrène).

La montmorillonite (MMT) est une smectite dont chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (Figure A-1). Les cations coordonnés dans les octaèdres sont essentiellement  $\text{Si}^{4+}$  et les cations coordonnés dans les octaèdres sont essentiellement  $\text{Al}^{3+}$ . Un déficit de charges est porté par la couche octaédrique dû à des substitutions isomorphiques des cations  $\text{Al}^{3+}$  par des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Le groupe des smectites est caractérisé par une densité de charge de feuillet moyenne  $x = 0.2-0.6$  électron/demi maille. Des cations interfoliaires  $\text{M}^+$ , permettent de compenser la charge négative des feuillets. La formule chimique d'une demi-maille de la MMT :  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2]^{x-}, (\text{M}_x^+, n\text{H}_2\text{O})$ . Chaque feuillet individuel est caractérisé par une épaisseur d'environ  $e = 1$  nm et une longueur  $L$  variant entre  $0.1 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$  ce qui leur donne un facteur de forme  $L/e$  compris entre 100 et 1000. La capacité d'échange cationique (CEC) correspondant au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 g d'argile varie entre 70 et 120 (milli équivalents/100g d'argile sèche).



**Figure A-1:** Structures de la charge, MMT et la morphologie du PNC, MMT-polymère.

## A-2- Détermination des masses macro moléculaires (MM) du PS par SEC-MALLS

Les mesures des masses macromolaires des échantillons de PS ont été effectués à l'Institut Charles Sadron (ICS) de Strasbourg avec un chromatographe d'exclusion stérique, SEC dans le THF. Les deux premiers détecteurs (Réfractomètre Différentiel et spectromètre UV) sont étalonnés avec des échantillons de polystyrène

Les particules des nanocharges ont été séparées du polymère par dissolution dans le THF et centrifugation.

## A-3- Diffraction des rayons X: Identification et calcul des distances interfoliaires des poudres, suspensions HDLO/liquides organiques et nanocomposites.

### 1- Principe et appareillage

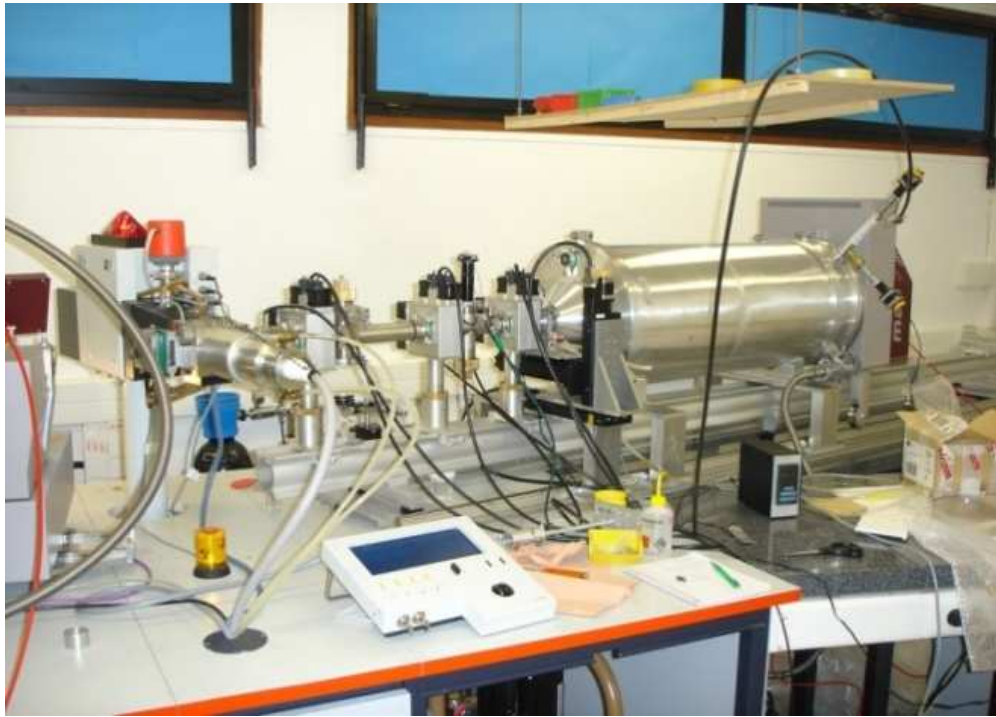
Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées par Cristelle Meriadec, (Institut de Sciences Physiques, UMR6251, Rennes) sur la plateforme de l'ENSCR (Rennes).

Le générateur à rayons X utilisé est un FR591 de chez (Bruker AXS, Courtaboeuf, France), il se compose d'une anode tournante en cuivre qui constitue la source émettrice des rayons X dont la puissance peut atteindre 5kW. Le faisceau incident est émis à la longueur d'onde de 0,154nm (La radiation monochromatique  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541\text{\AA}$ )) et focalisé à travers deux miroirs multicouches incurvés et orthogonaux.

Un jeu de 2 (ou 3) fentes ajustables et motorisées assure la collimation du faisceau, la première fente (fente de définition) étant localisée assez près de la sortie du miroir et la dernière fente (fentes anti diffusante) positionnée juste devant le porte échantillon. L'intensité du faisceau transmis en fonction du vecteur d'onde  $q$  est enregistrée sur un détecteur bidimensionnel (MAR345) de diamètre 345 mm dont la résolution correspond à la taille d'un pixel soit  $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ . Ce détecteur est mobile et permet une variation de la distance échantillon-détecteur de 0.2 à 2m. Un ensemble de tubes à vide est placé entre le détecteur et l'échantillon afin de limiter la diffusion due à l'air. Nous utilisons comme référence le béménate d'argent qui présente une structure lamellaire de distance de répétition de  $58.38\text{\AA}$  pour calibrer très précisément la position du détecteur.

Les solutions sont insérées dans des capillaires en verre de 0,5; 1 ou 1,5mm de diamètre, fermés hermétiquement par de la paraffine. Les acquisitions se font actuellement à température ambiante avec un temps d'exposition typiquement de 900 à 3600s et une puissance de 50kV et 50mA.

Un cristal est défini dans l'espace par trois vecteurs de translation fondamentaux qui décrivent un réseau. A tout nœud du réseau, on positionne une base d'atomes. L'association du réseau et de la base d'atome forme la structure cristalline et les trois vecteurs de translation forment la maille élémentaire. Un plan passant par trois nœuds du réseau est appelé plan réticulaire qui peut être décrit par les indices de Miller  $h, k$  et  $l$  (nombres entiers). La diffraction de la lumière obéit à la loi de Bragg  $n\lambda = 2d \sin\theta$ . Cette loi indique que l'interférence constructive des faisceaux est obtenue à un angle de diffraction ( $\theta$ ) si la différence de marche entre les faisceaux réfléchis est un nombre entier ( $n$ ) de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident. Cette relation permet donc de déterminer la distance entre les plans réticulaires ( $d$ ) du cristal (Figure A-2).

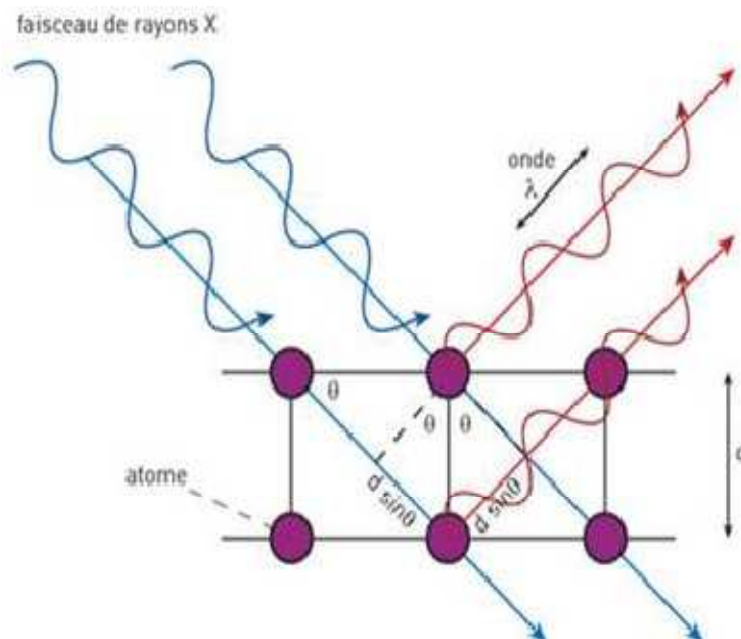


**Figure A-3-1** : Appareillage DRX (Institut de Sciences Physiques, UMR6251, Rennes).

La DRX des échantillons a été effectuée dans des tubes capillaires de diamètre 1.5 mm.

- Les échantillons sous forme de poudre sèches sont utilisés pour la caractérisation des HDL commerciale, calcinée et régénérée dans l'eau entre  $0.88 \leq \theta \leq 45$  degré avec distance échantillon-détecteur = 173,45mm.

- Les poudres HDLO traités par les surfactants anioniques et les nanocomposites HDL/PS en granulés sont analysés entre  $0.32 \leq \theta \leq 22.5$  degré avec distance échantillon-détecteur = 420,3mm.



**Figure A-3-2** : Principe de diffraction de rayons X sur un réseau cristallographique et loi de Bragg.

#### **A-4- Spectroscopie Infrarouge: Identification des poudres HDL et HDLO.**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée en utilisant un spectromètre FT-IR Perkin-Elmer. Les spectres infrarouges ont été obtenus en utilisant des pastilles de KBr après 32 balayages sur la plage de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **A-5- Calorimétrie différentielle à balayage, DSC**

##### **A-5-1- DSC des poudres HDL**

La calorimétrie différentielle permet de mesurer des variations de flux de chaleur, entre une capsule contenant l'échantillon et une capsule vide servant de référence, associée aux changements d'état de l'échantillon lorsqu'il est à un cycle de température.

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Cette technique est utilisée pour déterminer les températures de transformations de phases et les flux de chaleur engendrés par ces transformations lors du refroidissement/chauffage.

L'analyse des argiles en poudre intercalées avec des surfactants organiques par DSC permet de mettre en évidence toute transition endothermique typique d'une fusion lors de la montée en température. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une DSC Mettler 822. Une masse de 10-20 mg des échantillons est scellée dans des capsules en aluminium. Le gaz vecteur utilisé est de l'azote. Un exemple de diagramme est représenté sur la Figure A5-1.

Le cycle de température est composé des étapes suivantes:

- i- Chauffage de la température ambiante jusqu'à 150 °C sous une vitesse de 20 °C/mn (chauffage lent). Les échantillons sont maintenus à 150°C pendant 2 mn à fin d'effacer toute organisation cristalline des HDL.
- ii- Refroidissement de 150 °C jusqu'à -50 °C suivi d'un repos pendant 2 mn à -50 °C.
- iii- Remontée en température de - 50 °C jusqu'à 200°C sous une vitesse de 20 °C/mn.

##### **A-5-2- DSC des nanocomposites.**

La calorimétrie différentielle à balayage a été largement appliquée dans l'étude de nombreux phénomènes qui se produisent lors du chauffage thermique d'organo-argiles et de nanocomposites polymères/argile ou nanotubes impliquant la transition vitreuse ( $T_g$ ), la fusion, la cristallisation et le durcissement. La méthode DSC est l'une des techniques les plus courantes appliquées pour étudier la transition dans les polymères et leurs composites. La transition est liée au mouvement brownien des chaînes principales à la transition de l'état vitreux à l'état caoutchouteux et à la relaxation des dipôles associés à celle-ci.

En se référant aux nanocomposites d'argile, la technique DSC permet de mettre en évidence des améliorations appréciables de la  $T_g$  provoquées par la présence de charge lamellaire nanométrique dans de nombreux polymères. Cet effet est typiquement attribué au



confinement de polymères intercalés dans les galeries des argiles qui empêche les mouvements segmentaires des chaînes polymères.

Principe: les masses des échantillons comprises entre 10-20mg. Le gaz vecteur est de l'azote.

L'échantillon est maintenu à 25 °C pendant 1 mn en isotherme. Une montée en température de 25 → 200°C avec une vitesse de 10°C/mn. Une autre isotherme à 200 °C pendant 1 mn. Refroidissement de 200 → 25°C à 10°C/mn. Isotherme à 25 °C pendant 1 mn et une remontée en température de 25 → 200°C à 10°C/mn.

Un exemple de diagramme est représenté sur la Figure A5-2.

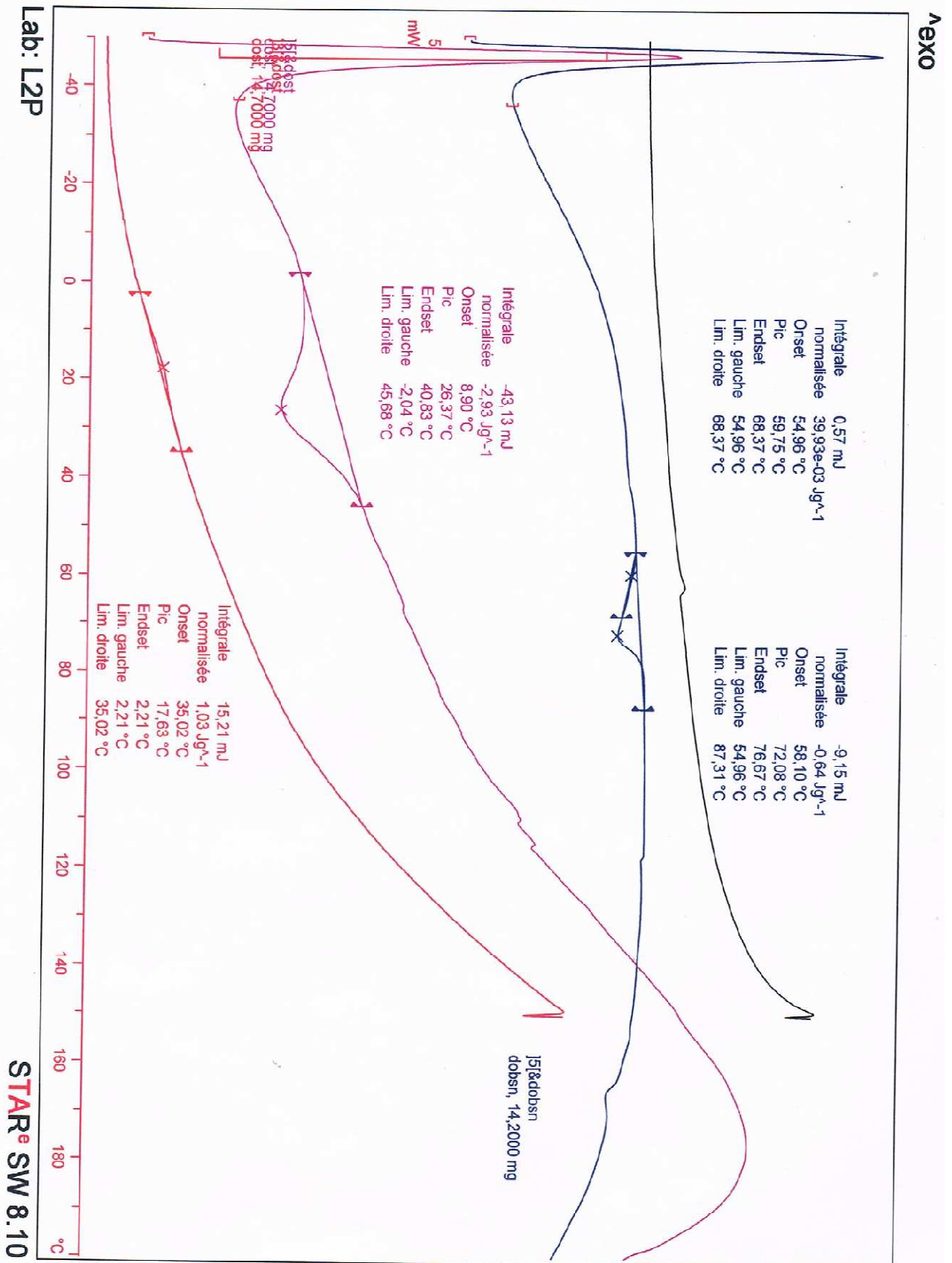


Figure A-5-1 : DSC des poudres DBS-HDL sous azote

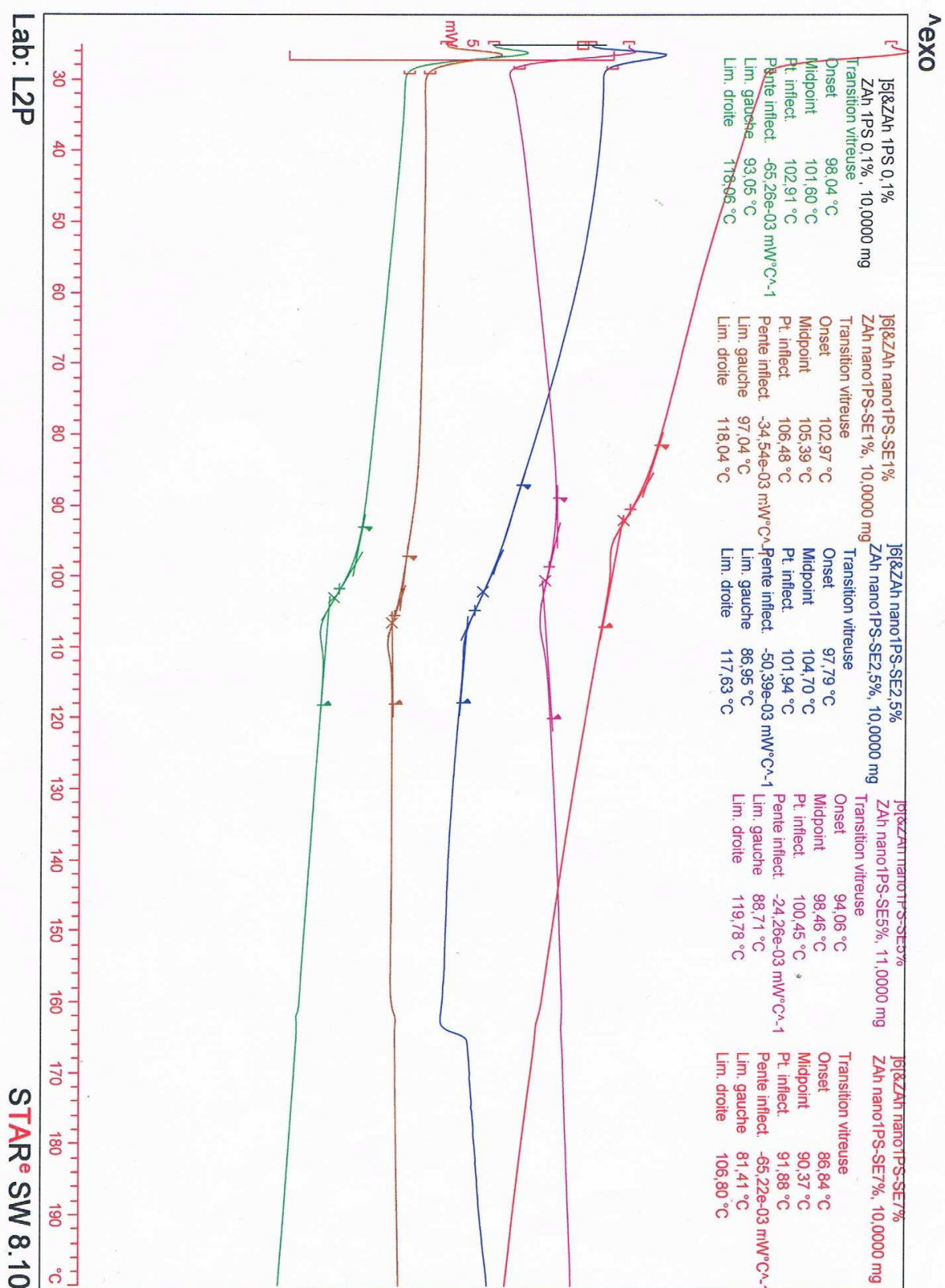


Figure A-5-2 : DSC des nanocomposites à base de MMT, Se3010/poly(styrène) sous azote.

### **A-6- Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, ATG-ATD.**

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon avec la montée de température.

L'analyse en montée de température continue (gradient de température constant sur un domaine de température)) permet d'évaluer les teneurs en eau et de substance organiques.

La courbe thermogravimétrique ATG, permet de déterminer les températures de début et de fin d'une réaction, obtenir la perte de masse totale dans ce domaine de température

La courbe DTG (dérivée de la courbe ATG) permet la détermination avec précision des intervalles de températures et la température maximale de la réaction.

La TGA (analyseur thermique Setaram TG-DTA 92-10) a été réalisée sous atmosphère d'air et sous azote à une vitesse de balayage de 5 °C/ min pour les poudres nano-chargées et sous oxygène de 20 °C/min pour les nanocomposites.

L'ATD, effectué e en même temps que l'ATG, permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement soumise simultanément au même traitement thermique.

### **A-7- Mesure par Dynamic Mechanical Analysis (DMA)**

L'analyse mécanique dynamique et thermique (DMA) permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de la température en appliquant une force/déformation cyclique (modifiable) à une fréquence donnée (modifiable) sur l'échantillon.

L'essai permet de déterminer le module de conservation qui caractérise la partie élastique du matériau et le facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) qui caractérise la partie visqueuse. Plusieurs modes de sollicitations peuvent être utilisés (traction/compression, flexion simple, flexion trois points, cisaillement, torsion).

Lors d'une transformation de phase on observe une chute du module de conservation et une augmentation du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) dues aux phénomènes de réorientation qui sont des processus inélastiques.

A noter que de par leur conception, les dispositifs de DMA conventionnels ont des résolutions très précises mais des amplitudes d'effort (classiquement 5-35N) et de déplacement faibles (quelques millimètres) et ne permettent pas d'appliquer des contraintes importantes pendant le cycle de refroidissement/réchauffement. Seule une précontrainte est appliquée et il impossible d'effectuer des mesures pendant un essai de traction. La mesure des modules d'élasticité de conservation et des facteurs d'amortissement des différentes phases, s'effectue essentiellement par des balayages en température.

Des films de 20mm de long, 4 mm de large et 0.4 mm d'épaisseur ont été préparés en utilisant 2 g d'échantillons sous 180 °C et sous une charge de 3 tonnes pendant 3 mn. Les mesures des facteurs d'amortissement ( $\tan \delta$ ) sont effectuées sur un appareil 2980DMA avec une fréquence constante 1HZ.

**A-8- Mesures au cône calorimètre:**

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de développement et de validation des matériaux pour les secteurs concernés par la sécurité incendient, CREPIM (France).

Des plaques de 100mm x 100mm x 2-3 mm de masse 20-21 g ont été préparées par compression. Les propriétés d'ignifugation des nanocomposites PS ont été étudiées à l'aide d'un calorimètre à cône (Fire Testing Technology Limited, Royaume-Uni) à 35 kW/m<sup>2</sup> de flux de chaleur externe (ISO 5660-1).

## Résumé

Dans le but d'étudier la dispersion des hydroxydes double lamellaires organophiles (HDLO) dans les liquides organiques et dans les polymères, des poudres HDLO ont été préparées à partir d'une hydrotalcite commerciale  $MgAl(CO_3^{2-})$  par intercalation des anions octylsulfates, décylsulfates, dodécylsulfates, octylbenzène sulfonates et dodécylbenzène sulfonates. Les HDLO ont été dispersés dans des solvants organiques et le monomère styrène. Les suspensions HDLO/liquides organiques ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). La polymérisation en masse a été appliquée à la dispersion HDLO/styrène avec des concentrations entre 1% et 7 % en masse de HDLO. Les propriétés de tenu au feu sont effectuées au cône calorimètre. Le nanocomposite, contenant 7 % HDL modifiée avec les anions dodécylbenzène sulfonates, présente une réduction de 17 % du pic du flux de chaleur dégagée (PHRR). La charge dodécylsulfate-HDL n'a aucun effet sur les propriétés d'ignifugation du poly(styrène). La performance d'ignifugation des HDLO a été comparée à celle d'une montmorillonite organophile commerciale donnant une réduction du PHRR de 23%.

**Mots clés:** HDL, dispersion, liquide organique, monomère styrène, nanocomposites, ignifugation, cône calorimètre.

## Abstract

In order to study the dispersion of organophilic layered double hydroxides (HDLO) in organic liquids and in polymers, HDLO powders were prepared using a commercial hydrotalcite-like  $MgAl(CO_3^{2-})$  by surfactant anions intercalation as octylsulphates, decylsulphates, dodecylsulfates, octylbenzene sulfonates and dodecylbenzene sulfonates. HDLOs were dispersed in organic solvents and in the styrene monomer. The HDLO/organic liquid suspensions were characterized by X-ray diffraction (XRD). The in-situ bulk polymerization was applied to the HDLO/styrene dispersion with HDLO concentrations between 1% and 7% by weight. Fire retardant properties are measured using a cône calorimeter. Nanocomposites containing 7 wt% HDLO loading modified with dodecylbenzene sulfonate anions gave a reduction of the heat realise rate peak (PHRR) of about 17%. The HDL intercalated with dodecylsulfate anions has no effect on the flame-retardant properties of poly(styrene). The fire retardants performance of HDLO in PS was compared to that of prepared organophilic montmorillonite (MMTO) nanomposites MMTO/PS exhibiting a PHRR reduction of about 23%.

**Key words:** LDH, dispersion, organic liquid, styrene monomer, nanocomposites, fire retardants, cone calorimeter.

## ملخص:

من أجل دراسة تشتت الطين الأيوني في السوائل العضوية والبوليمرات، تم تحضير مساحيق (HDL) باستخدام  $MgAl(CO_3^{2-})$  على شكل هيدروتالسيت تجاري من خلال مقايسة الأنيونات السطحية مثل أوكثيل سولفات، ديسيلسولفات، دوديسيلسولفات، سلفونات أوكتيبينزين و دوديسيل بنزين سولفونات. تم تشتت (HDL) في المذيبات العضوية وفي مونومر الستايرين. وقد تم وصف تشتت (HDL) في السوائل العضوية باستعمال الأشعة السينية (DRX). تم تطبيق بلمرة الستايرين مع (HDL) ذات تركيزات بين 1% - 7%، يتم قياس خصائص الحرائق باستخدام مخروط المسعر (cône calorimètre). مركبات نانو التي تحتوي على 7% من الحمولة المعدنية. HDL - دوديسيلبنزين سولفات أعطى تخفيض فرق ذروة الحرارة (PHRR) يقدر بحوالي 17%. (HDL) مقم بـ دوديسيلسولفات ليس له أي تأثير على البولي (الستايرين). تم مقارنة أداء مثبطات الحريق لـ (HDL) مع المنتموريونيت العضوية (MMT) التي تعطي تخفيض فرق ذروة الحرارة (PHRR) المقدر بـ 23%.

**الكلمات المفتاحية:** الطين الأيوني، تشتت، السوائل العضوية، مونومر الستايرين، مركبات نانو، مثبطات الحريق، مخروط المسعر.