

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie des polymères**

**Par**

**LASMI Sofiane**

**THÈME**

**Élaboration et caractérisation des nanocomposites  
polymère/silice mésoporeuse nanométrique**

<b>Soutenue le 06/03/2022 devant le Jury :</b>			
<b>HADDAOUI Necerddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>ZOUKRAMI Fouzia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>HELLATI Abdelhak</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Bachir el Ibrahimi BBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. de M'sila</b>	<b>Examineur</b>
<b>BAOUZ Toufik</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Abderahmane MIRA Béjaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>DJELLALI Souad</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>

À :

*Mes chers parents*

*Mes sœurs et mes frères*

*Tous mes ami(e)s*

*Lasmi Sofiane*



# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME), Université Ferhat Abbas- Sétif 1.*

*Avant toute chose, je remercie Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir cette thèse.*

*Au terme de ce travail, je tiens à remercier le Professeur. Zoukrami Fouzia d'avoir supervisé cette thèse et je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.*

*Je remercie sincèrement le Professeur, Ángel Antonio Marcos-Fernández, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Madrid, Spain.*

*Je remercie également Dr. HADJIRA Guerba, département de chimie, Faculté des sciences, université de Sétif 1,*

*Je remercie l'ensemble de membres du jury, mes sincères remerciements vont au Pr. HADDAOUI Nacerddine de m'avoir fait l'honneur d'assurer la présidence du jury.*

*Je suis aussi extrêmement reconnaissant envers les examinateurs : Dr. HELLATI Abdelhak, Pr. REFFAS Abdelbaki, Dr. BAOUZ Toufik, et Dr. DJELLALI Souad pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de cette thèse.*

**LISTE DES FIGURES**

<b>Figure I.1.</b>	Représentation schématique des phases mésostructurées de la famille M41S: a) MCM-41, b) MCM -48 et c) MCM-50.	9
<b>Figure I.2.</b>	Structure vermiforme de type MSU.	10
<b>Figure I.3.</b>	Représentation schématique des phases mésostructurées de la famille SBA-n : a) SBA-15 et b) SBA-16.	11
<b>Figure I.4.</b>	Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice.	12
<b>Figure I.5.</b>	Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.	13
<b>Figure I.6.</b>	Représentation schématique de quelques arrangements micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouche planes, D = micelles inverses, E = phase bi-continue, F = liposome).	13
<b>Figure I.7.</b>	Diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique (CTABr) dans l'eau.	15
<b>Figure I.8.</b>	Représentation schématique des deux mécanismes de formation des MCM-41. (a) Voie « Liquide-Crystal Templating » (LCT), (b) Voie auto-assemblage.	16
<b>Figure I.9.</b>	Schéma de synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15.	18
<b>Figure I.10.</b>	Représentation schématique de la déshydratation d'une micelle d'un copolymère à blocs P123.	19
<b>Figure I.11</b>	Représentation schématique des différentes interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique.	22
<b>Figure I.12.</b>	Représentation schématique d'étape de génération des mésopores et micropores dans SBA-15 par traitement avec (i) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré à 95 °C et (ii) calcination ultérieure à 200 °C.	26
<b>Figure I.13.</b>	Greffage post synthétique de fonctions organo-siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement (°RO) <sub>3</sub> Si-R (R et R', fonctions organiques).	28
<b>Figure I.14.</b>	Méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R : groupe fonctionnel).	30

<b>Figure I.15.</b>	Représentation schématique d'un modèle de nanocomposite PP/MCM-41.	33
<b>Figure I.16.</b>	Représentation schématique d'un modèle de nanocomposites PP/PP-g-MA/(PMMA/MCM-41).	34
<b>Figure I.17.</b>	Image illustrant la transparence du PMMA et des composites PMMA/MCM-41.	36
<b>Figure I.18.</b>	(a) et (b) l'effet du taux du MCM-41 et SiO <sub>2</sub> sur les propriétés mécaniques de PP/PS. (c) et (d) images MEB des surfaces fracturées : (c) PP/PS/MCM-41 et (d) PP/PS/SiO <sub>2</sub> .	38
<b>Figure I.19.</b>	Illustration d'un système bimodal. Des nanoparticules de la silice incluses dans l'espace entre les particules de la silice mésoporeuse.	43
<b>Figure I.20.</b>	Images MEB de SBA-15 et des nanocomposites PMMA/SBA-15 élaborés par différentes méthodes : (a) SBA-15, (b) polymérisation in situ, (c) solide-solide, et (d) solide-liquide.	45
<b>Figure I.21.</b>	Propriétés mécaniques des nanocomposites époxy/ silices mésoporeuses : (a) résistance au choc Charpy, (b) résistance à la traction.	46
<b>Figure I.22.</b>	Réaction de synthèse du polyimide à partir de dianhydride Pyromellitique (DAPM) et la 4,4' Oxydianiline (4,4'-ODA).	47
<b>Figure I.23.</b>	Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les films des composites PI/SBA-15 contenant différents taux massiques de silice mésoporeuse : (a) PI pur, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5%, (f) 7%, (g) 10 %, et (h) 15%.	48
<b>Figure I.24.</b>	Schéma de la réaction de modification de la surface de SBA-15 et la polymérisation in situ de la résine phénolique.	49
<b>Figure I.25.</b>	(A) courbes DSC et valeurs T <sub>g</sub> et (B) thermogrammes ATG pour la résine PF et les nanocomposites PF/SBA-1.	50
<b>Figure II.1.</b>	Monomères et structure de copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA).	65
<b>Figure II.2.</b>	Formule du copolymère tri-bloc de type P123.	68
<b>Figure II.3.</b>	Le protocole de synthèse d'une silice mésoporeuse type SBA-15.	70
<b>Figure II.4.</b>	Interactions par liaison hydrogène entre le précurseur de la silice et les chaînes oxyde d'éthylène OE.	71
<b>Figure II.5.</b>	Formule chimique d'hexadecyltriméthoxysilane.	72

<b>Figure II.6.</b>	Le protocole de fonctionnalisation de la surface de la silice mésoporeuse SBA-15.	73
<b>Figure II.7.</b>	Structure du terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique.	73
<b>Figure III.1.</b>	Spectre IRTF de l'SBA-15.	79
<b>Figure III.2.</b>	Spectre IRTF d'H-SBA-15 et de l'SBA-15.	80
<b>Figure III.3.</b>	Illustration schématique proposée de la modification de la surface de l'SBA-15 par l'agent de couplage HDTMS.	81
<b>Figure III.4.</b>	Images MEB de : (A) SBA-15 et (B) H-SBA-15.	81
<b>Figure III.5.</b>	Spectre IRTF de l'EVA.	82
<b>Figure III.6.</b>	Spectre IRTF de terpolymère E-AB-MA.	83
<b>Figure III.7.</b>	Spectres IRTF de l'SBA-15, de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15.	84
<b>Figure III.8.</b>	Spectres IRTF de l'SBA-15, de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA en fonction du taux de l'SBA-15.	85
<b>Figure III.9.</b>	Spectres IRTF de l'H-SBA-15, de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 en fonction du taux de l'H-SBA-15.	86
<b>Figure III.10.</b>	Spectres IRTF de l'EVA, de l'E-AB-MA et des nanocomposites EVA/4% SBA-15, EVA/4% SBA-15/E-AB-MA et EVA/4% H-SBA-15.	87
<b>Figure III.11.</b>	Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15.	89
<b>Figure III.12.</b>	Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15 en présence de l'E-AB-MA.	91
<b>Figure III.13.</b>	Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/H-SBA-15 en fonction du taux d'H-SBA-15.	92

- Figure III.14.** Mécanisme de décomposition thermique de l'EVA. 93
- Figure III.15.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15. 94
- Figure III.16.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux de l'SBA-15 en présence de l'agent compatibilisant (E-AB-MA). 95
- Figure III.17.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15. 96
- Figure III.18.** Propriétés mécaniques de l'EVA et des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15 : (a) Module d' Young, (b) Allongement à la rupture, et (c) Courbes contrainte-déformation d'EVA/SBA-15 avec un taux de 2 % en masse de SBA-15. 101
- Figure III.19.** Illustration schématique proposée d'une vue moléculaire des interactions possibles dans le système EVA/SBA-15/E-AB-MA. 102
- Figure III.20.** Micrographies MEB de: (a) EVA, (b) EVA/2 % SBA-15, (c) EVA/2%SBA-15/E-AB-MA, (d) EVA/2 % H-SBA-15, (e) EVA/4% SBA-15, (f) EVA/4%SBA-15/E-AB-MA, et (g) EVA/4 % H-SBA-15. 105
- Figure III.21.** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15. 107
- Figure III.22** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15. 108
- Figure III.23** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites à différents taux du SBA-15. 109

- Figure III.24** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence 110 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.
- Figure III.25** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence 111 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.
- Figure III.26** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence 112 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.
- Figure III.27** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence 113 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.
- Figure III.28** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence 114 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.
- Figure III.29** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence 114 de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.
- Figure III.30** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence 115 de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.
- Figure III.31** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence 116 de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.
- Figure III.32** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence 117 de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.



**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1.</b>	Les différents types de matériaux mésoporeux synthétisés, leurs structures et leurs conditions de synthèse.	11
<b>Tableau I.2.</b>	Exemples de matériaux préparés et les types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques développés.	21
<b>Tableau I.3.</b>	Agents de couplage typiques à base de silane utilisés pour le traitement des silices mésoporeuses.	32
<b>Tableau II.1.</b>	Caractéristiques de l'EVA à partir de la fiche technique.	66
<b>Tableau II.2.</b>	Caractéristiques de Pluronic P123.	68
<b>Tableau II.3.</b>	Principales caractéristiques de l'E-AB-MA.	74
<b>Tableau III.1.</b>	Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux de SBA-15.	88
<b>Tableau III.2.</b>	Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents teneur en SBA-15 en présence de compatibilisant (2% E-AB-MA)	90
<b>Tableau III.3.</b>	Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.	92
<b>Tableau III.4</b>	Températures de décomposition thermique à 5%,10% et 50% de perte de masse déterminées par ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA /SBA-15.	97
<b>Tableau III.5.</b>	Propriétés mécaniques du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux en SBA-15.	100

## Abréviations

$\Delta_{Cp}$  : Chaleur spécifique à pression constante

$\Delta_{H^{\circ f}}$  : Enthalpie de fusion de polyéthylène cristalline à 100%

$\Delta_{Hf}$  : Enthalpie de fusion de l'échantillon

$\Phi_m$  : La fraction massique de la matrice dans le nanocomposite.

$\chi_c$  : Le degré de cristallinité

$\eta^*$  : Viscosité complexe

ATG : Analyse thermogravimétrie

CMC : concentration micellaire critique

CTABr : Cétyltriméthylammoniumbromure

CTM : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif (Cooperative Templating Mechanism)

DSC : calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)

E : Module d'Young

E-AB-MA : Terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique

EVA : Poly (éthylène-co-acétate de vinyle)

F127 : Poly (éthylène glycol)-bloc-poly (propylène glycol)-bloc-poly (éthylène glycol)  
(EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>)

G' : Module stockage

G'' : Module de perte

GOTMS :  $\gamma$ -glycidioxypropyltriméthoxysilane

HCl : Acide chlorhydrique

HDL : Hydroxyde double lamellaires

HDT : Température de déflexion thermique

HDTMS : Hexadecyltriméthoxysilane

IRTF : infrarouge à transformé de fourrier

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

KH-550 :  $\gamma$ -Aminopropyltriéthoxysilane ,

KH-570 :  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane

LCT : Liquid Crystal Templating (Mécanisme transcriptif)

LOI : Indice de limite d'oxygène (limiting oxygen index)

M41S : mesoporous molecular sieves.

MCM : Mobil composition of matter.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MMA : Méthacrylate de méthyle.

MMT-Na : Montmorillonite sodique.

MPTMS : Mercaptopropyltriméthoxysilane.

MSU : Michigan State University.

NBR : Caoutchouc acrylonitrile butadiène.

NTC : Nanotubes de carbone.

OE : Oxyde d'éthylène.

OPE : polyoxyde d'éthylène.

OPP : polyoxyde de propylène.

P123 : Poly (éthylène glycol)-bloc-poly (propylène glycol)-bloc-poly (éthylène glycol) (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>).

PE : Polyéthylène.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PF : Résine phénolique

PMMA : poly (méthylméthacrylate)

PP : Polypropylène

PP-g-MA : Polypropylène greffé par le maléique anhydride

PI : Polyimide

PS : Polystyrène

PVA : poly acétate de vinyle

RFI : Retardateur de flamme intumescent

RPA : Rubber process analyzer

SBA-15: Santa Barbara Amorphous, numéro -15

SBR : Caoutchouc styrène-butadiène

T<sub>c</sub> : Température de cristallisation

T<sub>d</sub> : Température de décomposition thermique

T<sub>f</sub> : Température de fusion

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse

TEOM : Tétraméthoxysilane

TEOS : Tétraéthoxysilane

# *Table des matières*

**TABLE DES MATIERES**

<b>Remerciements</b>	i
<b>Liste des figures</b>	ii
<b>Liste des tableaux</b>	vii
<b>Abréviations</b>	viii
<b>Table des matières</b>	x
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Références bibliographiques</b>	5

*Partie théorique*

*Chapitre I : Bibliographie*

<b>I.1. Introduction</b>	8
<b>I.2. Historique des matériaux mésoporeux à base de silice</b>	8
<b>I.3. Synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice</b>	12
<b>I.3.1. Tensioactifs</b>	12
<b>I.3.2. Concentration micellaire critique (CMC)</b>	14
<b>I.3.3. Mécanisme de synthèse des matériaux mésoporeux</b>	15
<b>I.4. Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15</b>	17
<b>I.4.1. Traitement hydrothermal</b>	19
<b>I.5. Interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique</b>	20
<b>1.6. Méthodes d'élimination du tensioactif</b>	22

<b>I.6.1. Méthode thermique</b>	22
<b>I.6.2. Extraction chimique (extraction à l'aide de solvants)</b>	24
<b>I.6.3. Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination</b>	25
<b>I.7. Méthodes de modification de surface</b>	27
<b>I.7. 1. Greffage post synthèse</b>	27
<b>I.7.2. Fonctionnalisation par co-condensation</b>	29
<b>I.8. Domaines d'applications des silices mésoporeuses</b>	31
<b>I.9. Préparation de nanocomposites polymères /silices mésoporeuses</b>	31
<b>I.9.1. Elaboration des nanocomposites polymère/ silice mésoporeuse à l'état fondu</b>	33
<b>I.9.2. Elaboration des nanocomposites polymère/ silice mésoporeuse par polymérisation in situ</b>	38
<b>I.10. Nanocomposites polymères/ silice mésoporeuse de type SBA-15 et leurs propriétés</b>	43
<b>Références bibliographiques</b>	52

## *Partie expérimentale*

### *Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales*

<b>II. Matériaux et techniques</b>	65
<b>II.1 Matériaux utilisés pour la préparation des nanocomposites EVA/SBA-15.</b>	65
<b>II.1.1. La matrice</b>	65
<b>II.1.2. La charge utilisée</b>	67
<b>II.1.2.1. Synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-15</b>	67

<b>II.1.2.2. Fonctionnalisation de l'SBA-15 par un organosilane</b>	71
<b>II.1.3. Le terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique</b>	73
<b>II.2. Préparation des nanocomposites EVA/SBA-15</b>	74
<b>II.3. Caractérisation des nanocomposites</b>	75
<b>II.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF</b>	75
<b>II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	76
<b>II.3.3. Caractérisations thermiques</b>	76
<b>II.3.3.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	76
<b>II.3.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)</b>	77
<b>II.3.4. Caractérisation mécanique</b>	77
<b>II.3.5. Etude Rhéologique</b>	77
<b>Références bibliographiques</b>	78

***Chapitre III : Résultats et discussions***

<b>III. Résultats et discussions</b>	79
<b>III.1. Caractérisation de la silice mésoporeuse SBA-15 synthétisée et modifiée</b>	79
<b>III.1.1. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)</b>	79
<b>III.1.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)</b>	81
<b>III.2. Caractérisation des nanocomposites EVA/SBA-15</b>	82
<b>III.2.1. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)</b>	82
<b>III.2.2. Caractérisations thermiques</b>	87

<b>III.2.2.1. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	87
<b>III.2.2.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)</b>	93
<b>III.2.3. Caractérisation mécanique</b>	98
<b>III.2.4. Caractérisation morphologique</b>	102
<b>III.2.5. Etude Rhéologique</b>	106
<b>Références bibliographiques</b>	119
<b>Conclusions générales</b>	123



# *Introduction générale*

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

L'incorporation des charges dans les polymères est l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir leurs domaines d'application. De plus, c'est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques [1].

Depuis quelques décennies, une nouvelle famille de polymères chargés a apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ consiste à incorporer des nanoparticules dans les polymères, ces matériaux ont suscité un intérêt croissant dans les domaines académiques et industriels en raison du changement significatif des propriétés, combinant les avantages des nanoparticules inorganiques (par exemple, rigidité, stabilité thermique...) avec ceux des polymères organiques (par exemple, flexibilité, diélectrique, ductilité ...) [2]. Les performances de ces matériaux dépendent de : la granulométrie des nanoparticules et leur dispersion au sein de la matrice polymère et de la qualité de l'interface entre les composants. En effet, lorsque les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans une matrice polymère, elles peuvent développer une interface avec une très faible quantité de charge. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle les interactions entre la matrice et les nanoparticules, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau élaboré.

Il existe de nombreux types de nanocharges, telles que les silices précipitées ou pyrogènes (fumées), les nanotubes de carbone (NTC), les argiles lamellaires...etc. Les charges nanométriques unidimensionnelles telles que les nano-silices sont les additifs les plus utilisés dans l'élaboration des nanocomposites à matrices polymères en raison de leur faible coût, de leur surface spécifique élevée et de leur stabilité thermique élevée. La silice peut donner aux nanocomposites une amélioration pertinente des propriétés telles que l'augmentation du module et de la résistance. Cependant, l'utilisation de nanoparticules de la silice pour développer de nouveaux nanocomposites présente un grand défi en raison de la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, les groupes silanols des particules adjacentes, forment des liaisons hydrogène et conduisent à la formation d'agrégats, ces liaisons maintiennent les particules individuelles de la silice ensemble et les agrégats restent intacts même dans de bonnes conditions de mélange. L'absence de fortes interactions dans le système polymère/silice empêche la bonne dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère [3].

D'autre part, le poly (éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA) est un thermoplastique important largement utilisé dans l'isolation électrique, l'encapsulation des cellules photovoltaïques, les adhésifs thermo-fusibles et l'emballage. Néanmoins, sa résistance à la traction relativement faible et sa stabilité thermique plutôt médiocre limitent son application dans certains domaines, comme les appareils électroniques où une stabilité thermique élevée est indispensable et ainsi, dans les câbles électriques à haute tension [4]. De nombreuses études ont rapporté que l'insertion de nano-silice peut améliorer les propriétés de l'EVA. Par exemple, **Sadeghi et coll.** [5] ont préparé des membranes EVA-silice par la méthode d'inversion de la phase thermique par hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS) et ont signalé une augmentation significative de l'imperméabilité à tous les gaz ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ).

En 1998, **Zhao et coll.** [6] ont synthétisé dans un milieu acide, la silice mésoporeuse de type SBA-15 (Université de Santa Barbara) en utilisant du tétraéthoxysilane (TEOS) en tant que source de silice, et le copolymère triblock (Pluronic123,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) en tant qu'agent structurant. La silice mésoporeuse SBA-15 synthétisée a une grande surface spécifique, avec une méso-structure hexagonale très ordonnée, des parois épaisses et une stabilité thermique élevée. La silice mésoporeuse SBA-15 présente plus d'avantages que les silices nanométriques conventionnelles et pourrait être une alternative en tant que charge renforçante pour les polymères en raison du fait qu'elle présente une mésoporosité organisée et une surface spécifique plus élevée capable de piéger les chaînes polymères. En conséquence, des interactions polymère/SBA-15 plus fortes et une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des composites polymères peuvent être obtenues.

La littérature récente a démontré que la silice mésoporeuse SBA-15 peut être utilisée pour la préparation de nanocomposite polymère. **Min et coll.** [7] ont synthétisé des composites polyimide/SBA-15 modifiée présentant une meilleure résistance à la traction. De même, une grande qualité d'interactions interfaciales qui conduit à une meilleure stabilité thermique, une température de transition vitreuse plus élevée et une rigidité importante ont été obtenus par **Zhang et coll.** [8], dans le cas des nanocomposites PMMA/silice mésoporeuse préparés par polymérisation in situ en émulsion.

En outre, un nombre moins important de travaux traitant les propriétés des matériaux composites à base de copolymère d'éthylène acétate de vinyle (EVA) et de silice mésoporeuse SBA-15 ainsi que l'effet de l'incorporation de terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique (E-AB-MA) dans ce système ont été rapportés. Par exemple,

**Lu et coll.** [9], ont préparé une série de composites de l'EVA/silice mésoporeuse modifiée en surface à l'état fondu. Ils ont montré que la constante diélectrique des composites a diminué avec une teneur de 0,5 phr de SBA-15 modifiée et ils ont observé que la stabilité thermique des composites est améliorée. Certains travaux [10,11], ont étudiés les propriétés des nanocomposites EVA renforcés de silice en présence d'acide acrylique greffé de l'EVA (EVA-g-AA) et d'anhydride maléique greffé de l'EVA (EVA-g-MA) en tant que compatibilisants.

Dans cette étude, et vue l'importance industrielle de l'EVA et dans le but d'élargir son domaine d'application, des nanocomposites à base de l'EVA /silice mésoporeuse SBA-15 ont été préparés par mélange à l'état fondu dans un mélangeur interne. La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée par méthode sol-gel et modifiée avec l'HDTMS, le terpolymère d'E-AB-MA a été utilisé en tant qu'agent compatibilisant. L'influence de la teneur et la modification de la surface de l'SBA-15 ainsi que l'effet de compatibilisant E-AB-MA sur les propriétés morphologiques, thermiques, mécaniques et rhéologique des nanocomposites EVA/SBA-15 ont été étudiés.

Le premier chapitre de cette étude est consacré à une synthèse bibliographique qui présente un rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées et l'étude des interactions ayant lieu entre le tensioactif et la phase inorganique afin de comprendre le mécanisme de formation de ce type de matériau. Ensuite, la famille des silices mésoporeuses de type SBA-n, a été décrite brièvement et la silice mésoporeuse de type SBA-15 a été présentée en détails. La deuxième partie de ce chapitre décrit les nanocomposites polymères/silices mésoporeuses d'une façon générale et les nanocomposites polymères/ silice mésoporeuse de type SBA-15 en détails.

Le deuxième chapitre est dédié à la partie expérimentale dont laquelle les caractéristiques des matériaux utilisés, la synthèse et la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse SBA-15, ainsi que les techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion et déterminer les propriétés des nanocomposites EVA/SBA-15.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et à l'interprétation des phénomènes observés y compris l'étude morphologique et la caractérisation par infra rouge à transformé de fourrier (IRTF) qui sont corrélées aux propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques des

nanocomposites EVA/SBA-15. Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats.

### Références bibliographiques

- [1] Kuo, M. C.; Tsai, C. M.; Huang, J. C.; Chen, M. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates. *Mater. Chem. Phys.* 2005, 90 (1), 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.009>.
- [2] Salimian, S.; Zadhoush, A.; Mohammadi, A. A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite. *J.Reinf. Plast. Compos.* 2018, 37 (7), 441–459. <https://doi.org/10.1177/0731684417752081>.
- [3] Srisawat, N.; Nithitanakul, M.; Srikulkit, K. Spinning of fibers from polypropylene/silica composite resins. *J. Compos. Mater.* 2012, 46 (1), 99–110. <https://doi.org/10.1177/0021998311410477>.
- [4] Wang, B.; Wang, X.; Shi, Y.; Tang, G.; Tang, Q.; Song, L.; Hu, Y. Effect of vinyl acetate content and electron beam irradiation on the flame retardancy, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant ethylene-vinyl acetate copolymer. *Radia. Phys. Chem.* 2012, 81 (3), 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.10.021>.
- [5] Sadeghi, M.; Khanbabaee, G.; Dehaghani, A. H. S.; Sadeghi, M.; Aravand, M. A.; Akbarzade, M.; Khatti, S. Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate–silica nanocomposite membranes. *J. Membr. Sci.* 2008, 322 (2), 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.077>.
- [6] Zhao, D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*. 1998, 279 (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [7] Min, C.-K.; Wu, T.-B.; Yang, W.-T.; Chen, C.-L. Functionalized mesoporous silica/polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant. *Compos. Sci. Tech.* 2008, 68 (6), 1570–1578. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.09.021>.
- [8] Zhang, F.-A.; Lee, D.-K.; Pinnavaia, T. J. PMMA/Mesoporous silica nanocomposites: Effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties. *Polym. Chem.* 2010, 1 (1), 107–113. <https://doi.org/10.1039/B9PY00232D>.

- [9] Lu, Y.; Lin, Q.; Ren, W.; Zhang, Y. Investigation on the preparation and properties of low-dielectric ethylene-vinyl acetate rubber / mesoporous silica composites. *J. Polym .Res.* 2015, 22 (4), 56. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0694-6>.
- [10] Tham, D. Q.; Tuan, V. M.; Thanh, D. T. M.; Chinh, N. T.; Giang, N. V.; Trang, N. T. T.; Hang, T. T. X.; Huong, H. T.; Dung, N. T. K.; Hoang, T. Preparation and properties of ethylene vinyl acetate copolymer/silica nanocomposites in presence of EVA-g-Acrylic Acid. *J. Nanosci. Nanotech.* 2015, 15 (4), 2777–2784. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9209>.
- [11] Hoang, T.; Truc, T. A.; Thanh, D. T. M.; Chinh, N. T.; Tham, D. Q.; Trang, N. T. T.; Vu Giang, N.; Lam, V. D. Tensile, Rheological properties, thermal stability, and morphology of ethylene vinyl acetate copolymer/silica nanocomposites using EVA-g-Maleic Anhydride. *J. Compos. Mater.* 2014, 48 (4), 505–511. <https://doi.org/10.1177/0021998313476319>.

*Chapitre I :*

*Bibliographie*



Ce premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans cette thèse.

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées et l'étude des interactions ayant lieu entre le tensioactif et la phase inorganique afin de comprendre le mécanisme de formation de ce type de matériau. Ensuite, la famille des silices mésoporeuses de type SBA-n, sera décrite brièvement et la silice mésoporeuse de type SBA-15 sera présentée en détails. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une synthèse bibliographique sur les nanocomposites polymères/silices mésoporeuses d'une manière générale, les nanocomposites polymères/ silice mésoporeuse de type SBA-15 seront également exposés avec plus de détails.

## I.1. Introduction

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées. De plus, il a été rapidement montré que les propriétés des matériaux à l'échelle nanoscopique sont modifiées parfois de manière dramatique, à cause des effets quantiques apparaissant à des tailles très petites. Le confinement de différents molécules organiques ou nanoparticules nécessite donc la préparation de matériaux hôtes, possédant ce qu'il convient d'appeler des sites de confinement, c'est-à-dire des sites possédant une taille voisine de celle des molécules organiques à insérer [1].

## I.2. Historique des matériaux mésoporeux à base de silice

Dès leurs découvertes au début des années 90, les silices mésoporeuses organisées ont offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [2-4]. Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent et selon la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués [5] :

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

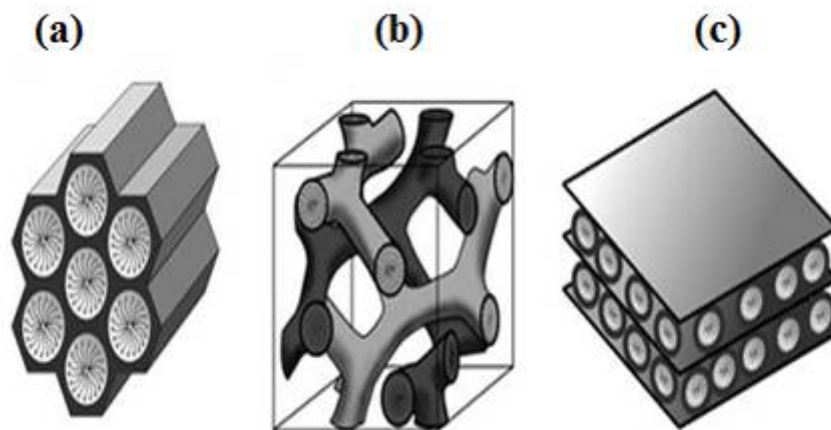
Les solides poreux organisés présentent des distributions en taille de pore étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière.

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990, **Yanagisawa et coll.** [2] publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémitte de formule  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (**FSM** : Folded Sheets Mesoporous materials), avec  $12 < n < 18$ .

En 1991, Une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse un précurseur de zéolithes, il s'agit des agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [6]. Ces molécules

organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolites.

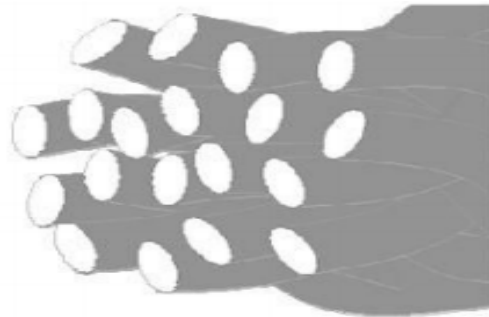
Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [3, 7,8], possède de grande surfaces spécifiques, un système poreux ordonné, une distribution de taille de pores bien définie, comprises entre 2 et 4nm et des murs poreux amorphes. Les représentants les plus connus de cette famille sont les solides siliciques MCM-41, dont l'arrangement de pores est hexagonale 2D ( $p6mm$ ), MCM-48 d'arrangement 3D cubique ( $la3d$ ) et MCM-50 de structure lamellaire ( $p2$ ) (MCM : Mobil Composition of Matter) [3] (figure I.1).



**Figure I.1.** Représentation schématique des phases mésostructurées de la famille M41S: a) MCM-41, b) MCM -48 et c) MCM-50[9].

L'équipe de Galen D. Stucky de l'université de California, Santa Barbara a ouvert en 1994, une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). **Huo et coll.** [10] ont rapporté la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n, préparés à partir de tensioactifs cationiques dans un milieu acide. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [11,12]. **Pinnavaia et coll.** En 1995 [13] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres (amine tertiaire), la première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), ces matériaux ont des caractéristiques semblables à ceux de la MCM-41 en terme de diamètre de pores. Ils ont une forme hexagonale avec des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus grande que celle de la MCM-41. Ils sont préparés à partir de tensioactifs non ioniques et leurs structures sont moins ordonnées que celles de la MCM-41. Ces matériaux possèdent une capacité par

rapport à d'autres matériaux qui se manifeste par la facilité d'extraction du tensioactif par un solvant. Les tensioactifs non ioniques ont été utilisés aussi comme agents structurants pour synthétiser une deuxième famille des matériaux mésoporeux. **Pinnavaia et coll.** [14] ont réalisé une étude complète relative à la synthèse de tels matériaux préparés à partir de tensioactifs de type alcools gras polyoxyéthylés et des copolymères à blocs amphiphiles. Les matériaux ainsi élaborés sont appelés MSU (Michigan State University) et adoptent une structure vermiforme qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (Figure I-2). Plus tard, des copolymères à blocs amphiphiles ont été utilisés dans un milieu acide pour synthétiser des matériaux à base de silice avec des pores plus larges. Ces matériaux appartiennent à la famille des SBA.



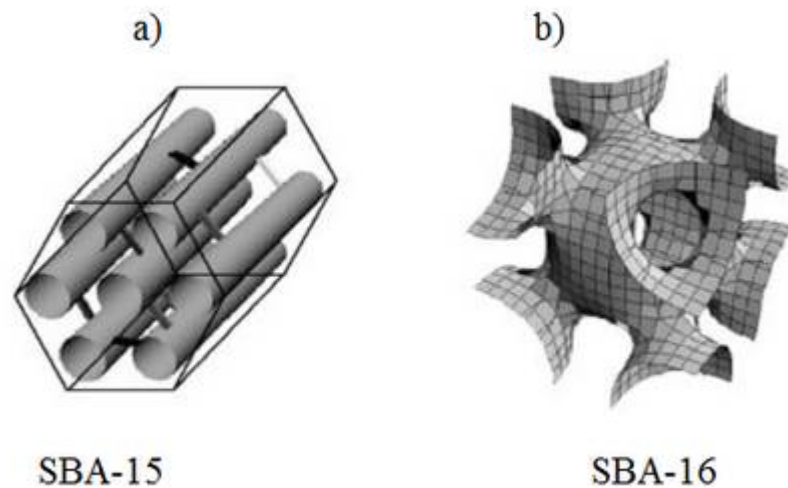
**Figure I.2.** Structure vermiforme de type MSU [15].

**Zhao et coll.** [16,17] ont utilisé des tensioactifs non-ioniques, le Polyéthylène glycol éther d'hexadécyle, ou bien le Polyoxyéthylène (10) éther cétylique de formule chimique moléculaire  $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ , désigné ( $C_{16}EO_{10}$ ) et le Polyéthylène glycol éther d'octadécyle, ou bien le Polyoxyéthylène(10) éther stéarylique de formule chimique moléculaire  $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ , désigné ( $C_{18}EO_{10}$ ) pour synthétiser SBA-11 et SBA-12, respectivement, et les copolymères à blocs amphiphiles, le Poly(éthylène glycol)-bloc-poly(propylène glycol)-bloc-poly(éthylène glycol), nommé Pluronic P123 de formule chimique moléculaire  $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ , désigné ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ), et le Poly(éthylène glycol)-bloc-poly(propylène glycol)-bloc-poly(éthylène glycol); nommé le Pluronic F127 formule chimique moléculaire  $HO(CH_2CH_2O)_{106}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{106}H$ , désigné ( $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ ) pour synthétiser des SBA-15 et SBA-16 respectivement (figure I.3).

L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1.** Les différents types de matériaux mésoporeux synthétisés, leurs structures et leurs conditions de synthèse.

Type du matériau	Structure	Tensioactif utilisé	milieu de synthèse
MCM-41 <sup>(3)</sup>	Hexagonale	CTABr	Milieu basique
MCM-48 <sup>(3)</sup>	Cubique	CTABr	Milieu basique
MCM-50 <sup>(3)</sup>	Lamillaire	CTABr	Milieu basique
SBA-1 <sup>(12)</sup>	Cubique	CTABr	Milieu acide
SBA-2,SBA-3 <sup>(12)</sup>	Hexagonale	CTABr	Milieu acide
MSU <sup>(14)</sup>	Vermeforme	Cm(EO)nOH	Milieu acide
SBA-11 <sup>(16,17)</sup>	Cubique	C <sub>16</sub> (EO) <sub>10</sub> OH	Milieu acide
SBA-12 <sup>(16,17)</sup>	Hexagonale	C <sub>18</sub> (EO) <sub>10</sub> OH	Milieu acide
SBA-15 <sup>(16,17)</sup>	Hexagonale	Pluronic P123	Milieu très acide
SBA-16 <sup>(16,17)</sup>	Cubique	Pluronic F127	Milieu très acide



**Figure I.3.** Représentation schématique des phases mésostructurées de la famille SBA-n : a) SBA-15 et b) SBA-16 [18].

L'exemple des silices mésoporeuses le plus connu est celui du type SBA-15, dont l'arrangement de pores est hexagonale 2D ( $p6mm$ ) avec des murs épais (3-7 nm), une surface

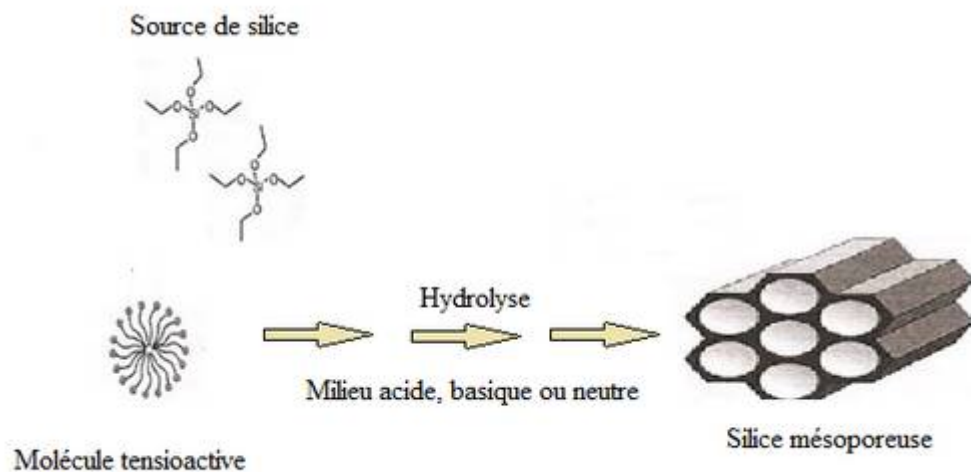
spécifique élevée ( $700-900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), et des tailles de pores très larges entre 3 et 30 nm. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale [19-21].

### I.3. Synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice

D'une manière générale, la synthèse des matériaux mésoporeux nécessite l'utilisation de quatre éléments majeurs [3,7, 22].

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour guider la structure finale du matériau,
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS (tétraéthoxysilane), TMOS (tétraméthoxysilane ...)
- 3- Un solvant (eau, éthanol.....)
- 4- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La synthèse peut être schématisée comme suit :



**Figure I. 4.** Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice [22].

#### I.3.1. Tensioactifs

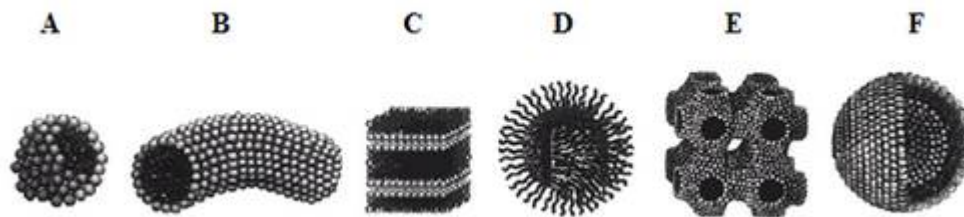
Un tensioactif est une molécule présentant une double affinité avec une partie hydrophobe et une partie hydrophile reliées entre elles par une liaison covalente (Figure I.5). Cette structure amphiphile détermine les propriétés des tensioactifs et leur confère une affinité particulière pour les interfaces. L'association entre les domaines hydrophiles d'une part, et les domaines hydrophobes d'autre part, conduit ces molécules à s'auto organiser selon différentes géométries. Leur assemblage dépend de la nature et de la forme des constituants. Les divers

assemblages constitués de molécules amphiphiles associées par des interactions de type Van der Waals, électrostatiques ou liaisons hydrogène [23].



**Figure I.5.** Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

En solution aqueuse et au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), ces molécules amphiphiles forment des agrégats micellaires qui s'organisent selon diverses formes (cylindres, sphères, lamelles...). La figure I.6 présente quelques structures micellaires



**Figure I.6.** Représentation schématique de quelques arrangements micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouche planes, D = micelles inverses, E = phase bi-continue, F = liposome) [24].

### I.3.1.1 Classification

Selon la nature de leur tête polaire, les tensioactifs peuvent être classés en quatre catégories :

- **Tensioactif anionique** : le groupe hydrophile porte une charge négative ; on retrouve les sulfates, les sulfonates, les phosphates, et les acides carboxyliques.
- **Tensioactif cationique** : le groupe hydrophile porte une charge positive ; qui sont généralement des sels d'alkyl d'ammonium quaternaire [11].

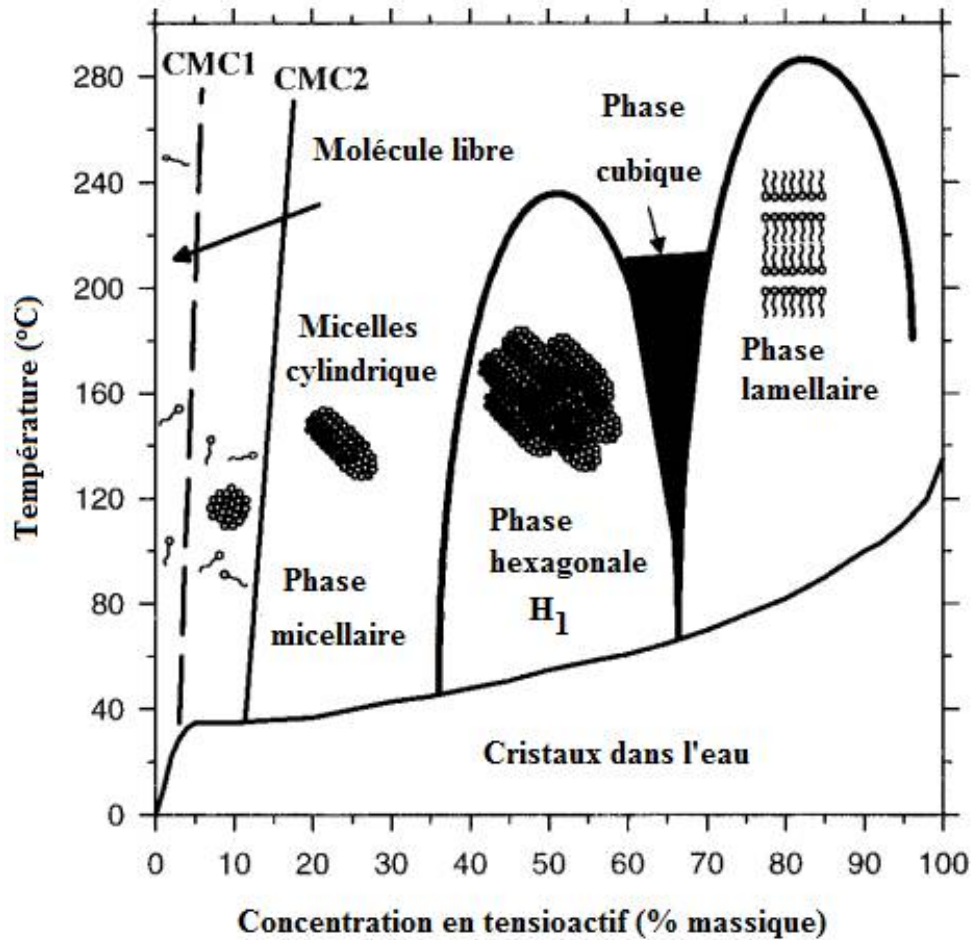
- **Tensioactif amphotères (ou zwitterioniques)** : La combinaison dans la même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif nommé Zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, et les bétaines (la triméthylglycine) ou les phospholipides. Dans la plus part des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait que favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles (anionique à pH alcalin, cationique à pH acide). Prés de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois [25].
- **Tensioactifs non ioniques ou neutres** : le groupe hydrophile n'est pas chargé ; on y trouve les amines primaires [13] et les copolymères blocs [26].

### I.3.2. Concentration micellaire critique (CMC)

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto-associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles. La figure I.7 schématise un diagramme de phase pour un tensioactif cationique (CTAB) dans l'eau.

Le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution à faible concentration. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la «concentration micellaire critique» (CMC) qui est par définition, une caractéristique propre à chaque tensioactif, dépend de la température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif – eau, les molécules individuelles de tensioactif forment de petits agrégats sphériques (micelles). À des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées, dans certains systèmes, il est possible d'obtenir des «phases inverses», dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur [27].





**Figure I.7.** Diagramme de phase schématisé pour un tensioactif cationique (CTABr) dans l'eau [27].

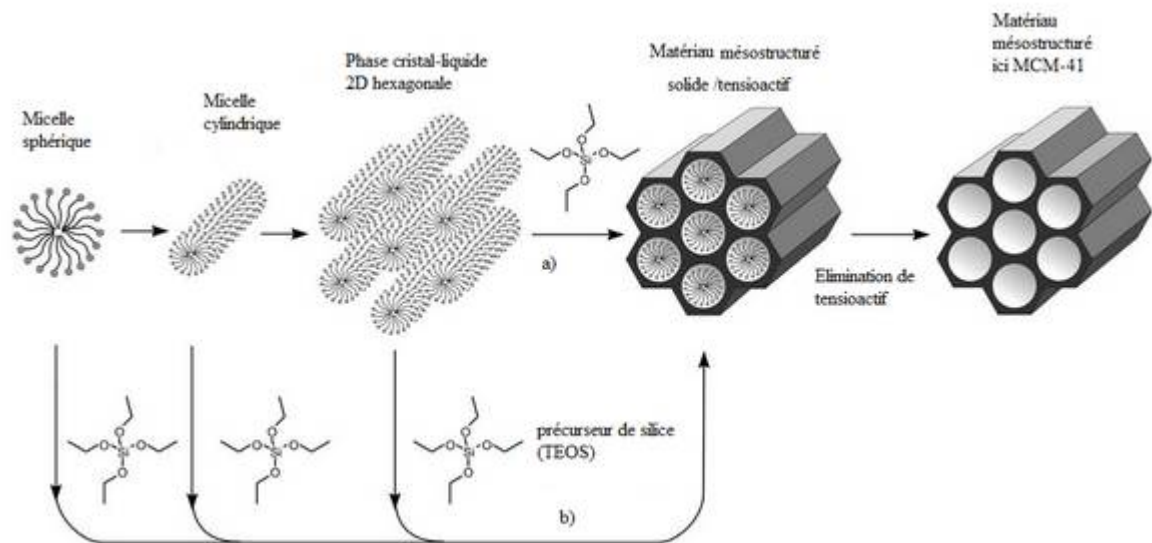
### I.3.3. Mécanisme de synthèse des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés selon deux mécanismes : Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating correspond à la voie (a) et le mécanisme Cooperative Templating Mechanism correspond à la voie (b) du schéma illustré dans la Figure I.8 [28].

#### ➤ Mécanisme d'auto-assemblage coopératif

Le CTM (Cooperative Templating Mechanism) ou bien le mécanisme d'auto-assemblage coopératif est mis à contribution lorsque le précurseur inorganique polymérise autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. La première étape de ce mécanisme est associée à la polymérisation intramicellaire et correspond à l'interaction entre

les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle, les micelles recouvertes de précurseur s'auto-assemblent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation de la matrice inorganique par condensation de la silice. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif [28].



**Figure I.8.** Représentation schématique des deux mécanismes de formation des MCM-41. (a) Voie « Liquide-Crystal Templating » (LCT), (b) Voie auto-assemblage [3, 9, 28].

## ➤ Mécanisme transcriptif

Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée selon la voie (a) du schéma illustré dans la figure I.8. Les étapes de formation sont similaires à celles décrites pour le CTM. Cependant, ce mécanisme présente l'avantage de varier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes

parfois très réactifs. En 1995, **Attard et coll.** [29] ont réalisés la première synthèse de matériaux mésoporeux selon le mécanisme LCT. Des matériaux dont les canaux sont organisés avec une symétrie hexagonale, ont été préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du tensioactif  $C_{12}EO_8$  avec une concentration de 50% dans l'eau. La quantité importante de méthanol produite lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) détruit la phase hexagonale formé. Cependant, l'élimination de l'alcool pendant la synthèse par évaporation sous vide reforme la phase hexagonale du matériau. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de  $C_{16}EO_8$  ont également servies d'empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues.

### **I.4. Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15**

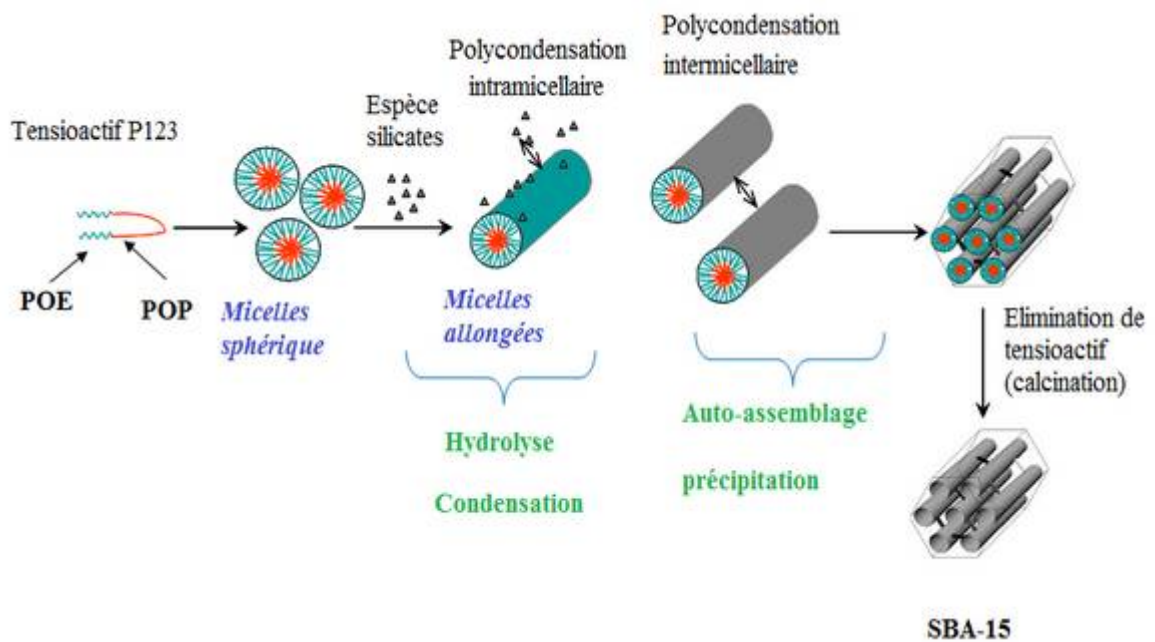
La première synthèse de matériaux mésostructurés obtenus à partir d'un tensioactif non ionique (copolymères à blocs), a été présentée en 1998 par **Zhao et coll.** [16] le matériau mésostructuré obtenu nommé SBA-15. Notent que la silice mésoporeuse de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif.

Dans cette synthèse, le Pluronic P123 est utilisé comme tensioactif et le tétraéthoxysilane (TEOS) est utilisé comme source de silice. La synthèse de SBA-15 se déroule en milieu très acide contrairement à la synthèse de MCM-41, ce qui demande un temps de réaction beaucoup plus long puisque l'hydrolyse du TEOS est plus lente en milieu acide. Ainsi, la réaction dure habituellement 24 heures à 35 ou 40°C. Une période de mûrissement de 24 ou de 48 heures est habituellement appliquée à une température variable, mais habituellement autour de 100°C pour permettre une bonne consolidation du réseau de silice. Une calcination contrôlée sous air à 550 °C permet d'éliminer complètement l'agent de structuration piégé dans la silice condensée, et ainsi libérer le système poreux.

En effet, le copolymère P123 est tout d'abord mis en solution aqueuse acide (HCl) où il se dissout. Les micelles sont formées par la suite, constituées par les groupements plus hydrophobes OPP (oxyde de polypropylène) au centre et les groupements plus hydrophiles OPE (oxyde de polyéthylène) à l'extérieur. Ces micelles se forment lorsque les températures et les concentrations critiques micellaires sont atteintes. Par la suite, le précurseur de silice est ajouté, ce qui entraîne un auto-assemblage coopératif et forme une mésophase de structure 2D-hexagonale. Durant cette étape, le TEOS est hydrolysé et se condense, d'où la

précipitation de la mésophase. C'est aussi durant cette étape que les groupements d'OPE peuvent s'interpénétrer dans la structure inorganique afin de former la porosité de parois.

Des études portant sur la formation de la SBA-15 ont d'ailleurs été menées afin de démontrer ce mécanisme de formation [24, 30, 31]. Le processus de formation de SBA-15 est présenté dans la Figure I.9.



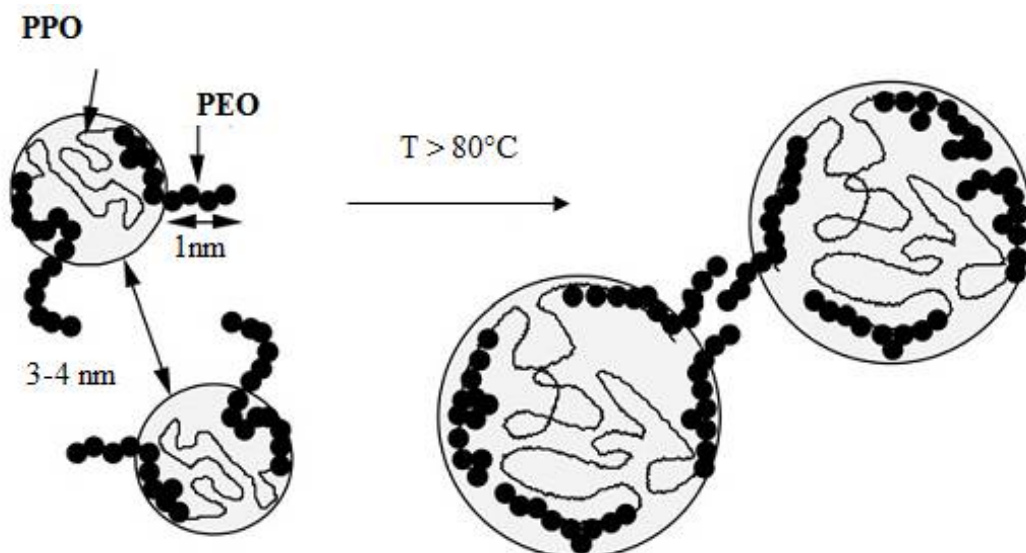
**Figure I.9.** Schéma de synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15[32].

Ce matériau possède un réseau formé de pores cylindriques dans un arrangement hexagonal, de symétrie  $p6mm$ . À ce réseau poreux principal s'ajoute un réseau d'interconnexions et de micro/mésopores non ordonnés dans les parois qui relient les mésopores principaux entre eux, formant ainsi un réseau interconnecté. Un tel matériau possède une surface spécifique entre 800 et 1000  $m^2/g$ , des pores cylindriques d'approximativement 8 nm de diamètre, et un volume poreux de l'ordre de 1,00  $cm^3/g$ .

La SBA-15 décrite par **Zhao et coll.** [16] est synthétisée à une concentration en acide de l'ordre de 1,5-2 M, ce qui conduit à un matériau plutôt bien condensé. Ainsi, il est relativement difficile de varier la taille des pores sans trop modifier les conditions de synthèse, par exemple sans ajouter de Co-solvant pour augmenter la taille des micelles. Puisque l'acide chlorhydrique est un catalyseur de l'hydrolyse du précurseur de silice, une diminution du pH accélère la synthèse de la SBA-15. Par contre, une concentration en acide plus faible favorise une condensation plus lente du matériau et, en principe, conduit à un matériau de meilleure qualité.

## I.4.1. Traitement hydrothermal

La variation des conditions du traitement hydrothermal dans le cadre d'une synthèse à faible concentration en acide constitue une approche intéressante pour moduler les paramètres du matériau. Tel que mentionné ci-haut, le mûrissement est une exposition à une plus haute température que celle de synthèse (35-150°C), habituellement directement réalisée dans la solution mère. Lors de cette étape, les oligomères d'acide silicique du réseau se condensent plus, ce qui permet une consolidation du réseau silicique ainsi qu'une augmentation du degré d'ordre. Cette étape est particulièrement importante lors de synthèse à faible concentration en acide, puisque les matériaux obtenus suite à la synthèse restent « mous » et peu condensés. Une fois la synthèse terminée, les groupes d'oxyde d'éthylène (OE) du copolymère à blocs sont insérés dans la paroi de silice. Comme celle-ci est peu condensée, les chaînes hydrophiles ont une certaine mobilité. Lors du traitement hydrothermal, ces chaînes se déshydratent et perdent leur caractère hydrophile, et l'interaction silice-OE diminue, au profit des interactions entre les chaînes d'oxyde d'éthylène [33]. Il en résulte un regroupement de la partie hydrophile du tensio-actif dans les parois du matériau, ce qui crée une mésoporosité secondaire à l'intérieur des parois, de taille plus importante que celle des micropores formés par l'interpénétration des chaînes OE seules (figure I.10). Cette porosité secondaire relie aussi les mésopores principaux entre eux, et c'est ainsi qu'est créée l'inter-connectivité des matériaux de type SBA-15 [34].



**Figure I.10.** Représentation schématique de la déshydratation d'une micelle d'un copolymère à blocs P123 [35].

## I.5. Interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique

Les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur minéral dépendent de la nature du tensioactif, Ces interactions sont responsables de la formation de la mésophase hybride. L'obtention de solides mésostructurés nécessite donc l'établissement des interactions entre la tête polaire du tensioactif (**S**) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (**I**). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse où peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés. Ces interactions peuvent être classées en trois groupes selon leur nature (figure I.11).

- **Electrostatique :**

- Le tensioactif **S** et la phase inorganique **I** sont sous forme ionique et de charges opposées  $S^+I^-$  ou  $S^-I^+$  [3, 6,7].
- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion ( $X^-$  ou  $M^+$ ) :  $S^+X^-I^+$  ou  $S^-M^+I^-$  [11].
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion :  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ [16, 7].

- **Liaisons hydrogène :**

- Le tensioactif non ionique et le précurseur inorganique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé, interagissent grâce à une liaison hydrogène :  $S^0I^0$  [13];
- Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde :  $N^0I^0$ . La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse. [36] ;

- **Liaisons covalentes :**

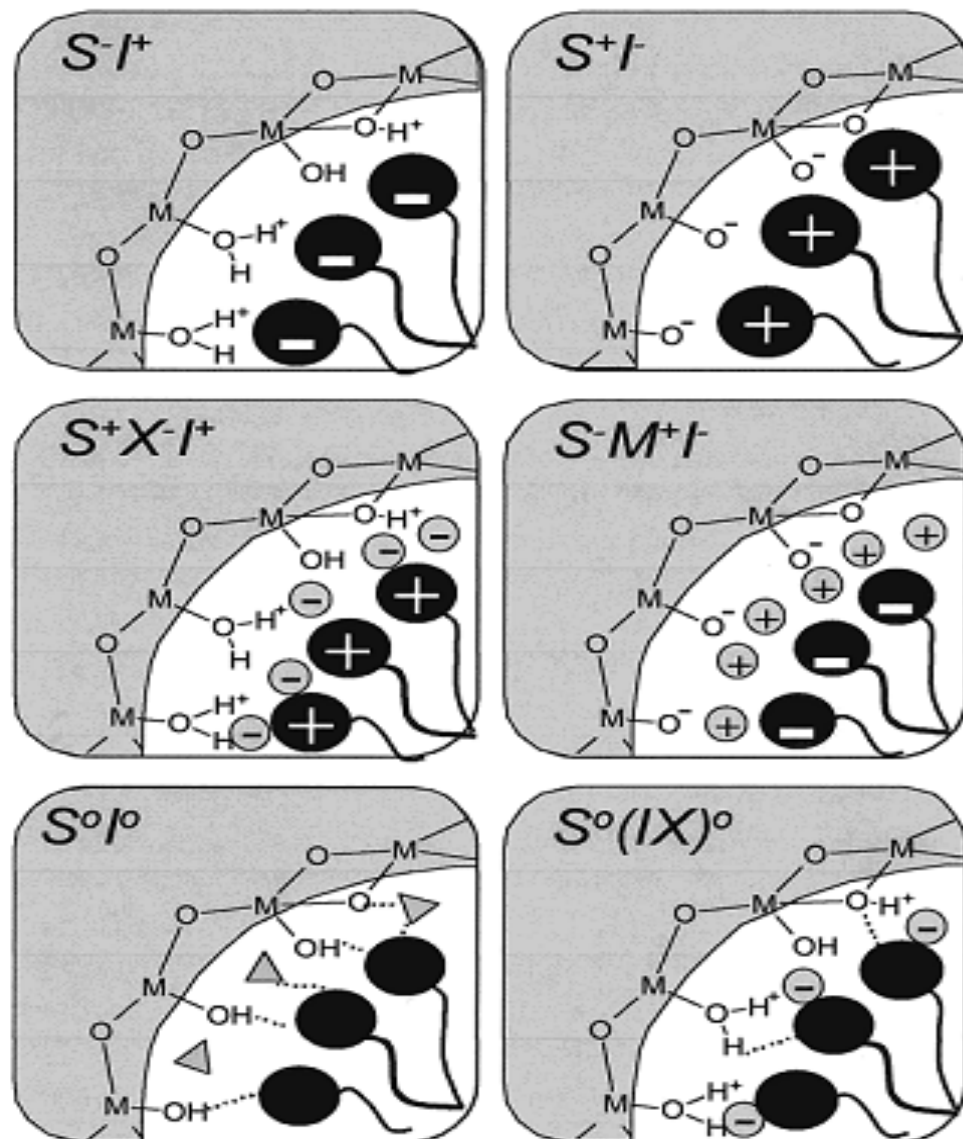
Une partie du précurseur inorganique **I** contient une chaîne alkyle hydrophobe **S** qui joue le rôle de tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique (S-I).

Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interactions entre le tensioactif (S) et la phase minérale (I) sont électrostatiques et liées aux charges des espèces. Les interactions de type  $S^+I^-$  et  $S^-I^+$  sont dites directes. La formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge peut avoir lieu en intercalant un contre ion. Les interactions sont alors électrostatiques indirectes de type  $S^+X^-I^+$  ou  $S^-M^+I^-$  où  $X^-$  est généralement un halogénure ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) et  $M^+$  ( $M^+=Na^+,K^+$ ) un cation alcalin.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, la formation de la mésophase hybride est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène entre les têtes polaires et la source de silice à pH neutre (voie  $S^0I^0$ ). Des synthèses en milieu très acide (HCl,  $pH < 2$ ) ont également été effectuées. Dans ce cas, le précurseur silicique devient chargée positivement après son hydrolyse en présence d'ions  $H^+$  et interagit avec la tête polaire associée au contre ion chlorure  $Cl^-$  ( $(S^0H^+)(X^-)$ ) par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène [16]. Quelques exemples de matériaux préparés et les types d'interactions tensioactif / précurseur inorganique tirés de la littérature sont présentés dans le Tableau I.2.

**Tableau I.2** : Exemples de matériaux préparés et les types d'interactions tensioactif / précurseur inorganiques développés.

Tensioactif	Interaction	Conditions de synthèse		Exemple
		pH	TA utilisé	
<b>Ionique</b>	Electrostatique directe $S^+I^-$	basique	CTABr	MCM-41, MCM-48, MCM-50[7]
	Electrostatique indirecte $S^+X^-I^+$	acide	CTABr	SBA-1,SBA-2,SBA-3 [11,12]
<b>Non-ionique</b>	Liaison hydrogène $(S^0H^+)(X^-)$	très acide	$C_m(EO)_nOH$ Pluronic123, F127	SBA-11, SBA-12 SBA-15, SBA-16 [16 ,17]



**Figure I.11.** Représentation schématique des différentes interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique [37].

## 1.6. Méthodes d'élimination du tensioactif

La méthode d'élimination du tensioactif des mésophases hybrides a une influence sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux synthétisés.

### 1.6.1. Méthode thermique

La méthode la plus utilisée pour éliminer les tensioactifs est la calcination, car elle est la méthode la plus facile et la plus efficace. Cette méthode est surtout appliquée dans le cas des matériaux mésoporeux aluminosilicatés, silicatés et des matériaux phosphatés ou à base d'oxydes métalliques. Les premières méthodes d'élimination du tensioactif ont été proposées



en 1992 par les chercheurs de Mobil [7]. Ils ont suggéré une méthode de calcination des solide mésoporeux de type MCM-41 en deux étapes afin d'éviter l'effondrement de la structure. La première étape consiste à laisser le matériau une heure sous un flux d'azote à 540°C pour décomposer le tensioactif, suivie de 6h de calcination sous air à la même température pour les brûler. Cette procédure multi-étapes a été simplifiée par la suite en réalisant une calcination à 550°C avec une montée en température relativement lente de 1°C/min à 2°C/min, puis à la maintenir à 550°C pendant 4 à 6 h [38].

Cette technique est sûrement efficace vis-à-vis l'élimination du tensioactif, mais elle modifie la structure, la texture, le degré de condensation du matériau et donc sa teneur en silanols, et du fait de son caractère exothermique, contribue à augmenter les défauts de la phase inorganique [39]. De plus, la calcination est inappropriée méthode pour certains matériaux, comme les oxydes amorphes organisés puisqu'elle va engendrer l'effondrement partiel de la structure à base d'oxyde titane à 350 °C [40]. Ainsi, la calcination ne convient pas les matériaux fonctionnalisés puisqu'elle va entraîner la décomposition des groupements organiques fonctionnels par co-condensation.

Les conditions du traitement thermique ont été modifiées par plusieurs chercheurs. L'influence de la température, de la vitesse de chauffe et de la durée de la calcination ont été étudiées. **Kleitz et coll.** [41] ont suivi la dégradation thermique de différentes solide mésoporeux synthétisés à partir de différents types de tensioactif et en fonction du traitement thermique appliqué, et ils ont noté également que l'élimination des tensioactifs se faisait par étape. Dans le cas de la mésophase hybride de type SBA-15, le tensioactif P123 de type PEO-PPO-PEO (PPO : polypropylène oxyde) est utilisé et son élimination se fait en une simple étape d'oxydation à faible température (280°C), mais sa décomposition totale est obtenue à une température de 350°C.

Plus tard, en 2008, **Bagshaw et coll.** [42] ont étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur la structure des matériaux mésoporeux silicatés, titanosilicatés et aluminosilicatés, en la variant la gamme de vitesse de chauffage de 2 à 100 °C min<sup>-1</sup> pour atteindre une température de 600°C. Ils ont montré que lorsque la vitesse de chauffage est rapide, la structure des matériaux titanosilicatés et aluminosilicatés peut se dégrader et même s'effondrer. Dans le cas des matériaux silicatés, la vitesse de chauffage a un effet minime sur la structure. Les analyses thermogravimétriques de matériaux SBA-15 et MSU-X ont montré que la combustion des tensioactifs non ioniques, P123 et Brij97, se fait en une seule étape entre 180 et 190°C.

L'étape de calcination, pour obtenir des matériaux de type SBA-15 et MSU-X, peut être effectuée à faible température (300°C) et ainsi un grand nombre de silanols libres à la surface est maintenu.

Outre, **Bérubé et coll.** [43] ont étudié l'influence de calcination achevée sous air ou sous atmosphère inerte (Hélium) sur la structure des matériaux SBA-15 à différentes températures. Ils ont observés que dans le cas d'une calcination sous air à 270°C, des résidus carbonés restent dans la charpente inorganique du SBA-15 dont la surface spécifique est de 1120 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Par contre, il est possible d'obtenir un solide mésostructuré sans résidus carbonés mais la structure est contractée accompagné d'une diminution de la surface spécifique jusqu'à 900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, après que les matériaux sont calcinés à 575°C sous air.

On conclut que la calcination est une méthode efficace mais coûteuse en énergie car des températures de calcination élevées pour de longues durées de 4 à 6 h sont utilisées. Par ailleurs, il faut trouver un juste milieu entre la température de calcination et la vitesse de chauffe qui permettent d'éliminer le tensioactif sans modifier la structure, la texture et la teneur en silanols. Les auteurs montrent que la calcination affecte considérablement les propriétés structurales (contraction du réseau) et texturales (surface spécifique, volume poreux...) mais aussi la teneur en silanols qui sera d'autant plus faible que la température de calcination sera élevée.

### I.6.2. Extraction chimique (extraction à l'aide de solvants)

L'extraction chimique est une méthode largement utilisée pour l'élimination des tensioactifs. Elle se base sur l'utilisation des solvants de natures différentes et à des températures variables selon le type de tensioactif à extraire. Elle est principalement utilisée pour éliminer les tensioactifs des mésophases silicatées et d'oxydes métalliques. L'éthanol ou le tétrahydrofurane (THF) sont fréquemment utilisés. Dans le but de libérer complètement la porosité des mésophases de SBA-15, **Zhao et coll.** [16] ont utilisé l'éthanol sous reflux. Suite à l'extraction, 95% du copolymère tri-blocs P123 a été récupéré. Cette méthode présente l'avantage de préserver le tensioactif qui ne se décompose pas suite à ce traitement ce qui permet de le recycler et réutiliser pour synthétiser des solides mésoporeux de type SBA-15.

Dans le cas des mésophases de MCM-41 fonctionnalisées avec des molécules à base d'acrylate, **Moller et coll.** [44] ont montré qu'une extraction sous reflux pendant deux heures avec l'éthanol/HCl (1 g de matériau dans 92 mL d'éthanol et 8,3 mL d'HCl concentré)

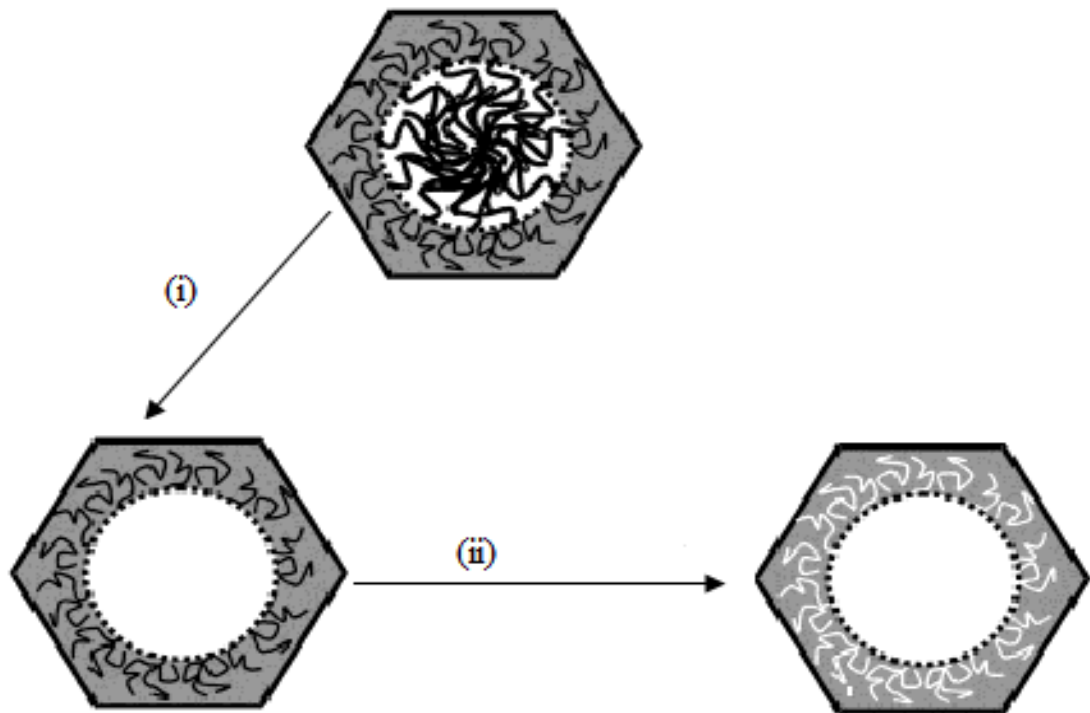
améliore l'élimination du tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr).

En 2000, **Margolese et coll.** [45] ont employé l'extraction à l'éthanol sous reflux pendant 24 h pour éliminer le tensioactif de mésophasse de SBA-15 fonctionnalisée par Co-condensation avec du mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). Les résultats ont été comparés avec l'utilisation d'un mélange éthanol/HCl (2,5%/1,5% w/w) dans les mêmes conditions, les deux solvants donnent des résultats similaires. Ces expériences montrent que le choix de la méthode d'élimination du tensioactif dépend fortement de la nature de l'interaction tensioactif/précurseur. Le protocole d'extraction proposé par Margolese et coll, est inspiré de celui proposé par **Chen et coll.** [46] pour l'élimination du tensioactif de solides mésoporeux de type MCM-41. Mais, l'emploi d'acide chlorhydrique n'est pas nécessaire dans ce cas, car le tensioactif étant non ionique, l'interaction tensioactif/charpente n'est pas électrostatique et donc la présence de charge  $H^+$  n'est pas nécessaire pour compenser celle du tensioactif. **Grieken et coll.** [47] ont étudié l'extraction du tensioactif des mésophases hybrides de SBA-15 par le  $CO_2$  supercritique. Ils ont contrôlé l'effet de la température (60, 90 et  $110^\circ C$ ) et de la pression (125, 140 et 210 atm) sur l'efficacité de l'extraction. D'après ces auteurs, cette méthode présente une efficacité de 79%, qui est une valeur proche de celle obtenue avec l'extraction par l'éthanol sous reflux pendant 24 heures. L'extraction avec un mélange  $CO_2$  supercritique-éthanol à  $90^\circ C$  à une pression de 130 atm améliore l'efficacité de l'extraction jusqu'à 81%. En 2005, **Wei et coll.** [48] ont extrait le tensioactif P123 de la mésophasse de SBA-15 fonctionnalisée avec du mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) par la méthode Soxhlet à l'aide de l'éthanol pendant 24 heures.

### I.6.3. Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination

Par comparaison avec la calcination, l'extraction du tensioactif avec des solvants permet d'obtenir des matériaux mésoporeux possédant de plus grandes tailles de pores et un plus grand nombre de groupes hydroxyles de surface. Ainsi ces composés ont des propriétés hydrophiles plus importantes. Cependant, cette méthode est limitée car les tensioactifs ne sont pas complètement éliminés. Pour cela, la combinaison extraction avec des solvants et calcination a été testée en 2003 par **Yang et coll.** [49] l'élimination du P123 en utilisant l'extraction avec de l'éther et de l'acide sulfurique conduit tout d'abord à une décomposition partielle du tensioactif, puis une étape de calcination à  $200^\circ C$  sous air qui complète l'élimination du tensioactif. Cette méthode a également été adoptée pour libérer les

micropores générés par la pénétration du P123 dans la matrice silicatée. Après l'étape de calcination il y a libération de mésopores et également de micropores dans les murs du matériau (figure I.12). Par exemple, le SBA-15 présente des mésopores de grandes tailles et un volume microporeux important, car le processus est basé sur des réactions à basses températures (< 300°C).



**Figure I.12.** Représentation schématique d'étape de génération des mésopores et micropores dans SBA-15 par traitement avec (i)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à 95 °C et (ii) calcination ultérieure à 200 °C [49].

En suite, en 2007, **Grudzein et coll.** [ 50] ont étudié la stabilité thermique des matériaux SBA-16 (synthétisés à partir du Pluronic F127 tensioactif appartenant à la même famille que celle du P123) dont l'élimination de copolymère a été répétée trois fois avec un mélange éthanol à 95% et acide chlorhydrique à 36% sous reflux à 70 °C, puis calcination à 350,550,700,800 et 900°C pendant 4 heures sous l'air. Les résultats montrent que de larges pores, un volume poreux élevé et une plus grande stabilité thermique sont obtenus, lorsque les échantillons ont subi une extraction avant calcination.

## I.7. Méthodes de modification de surface

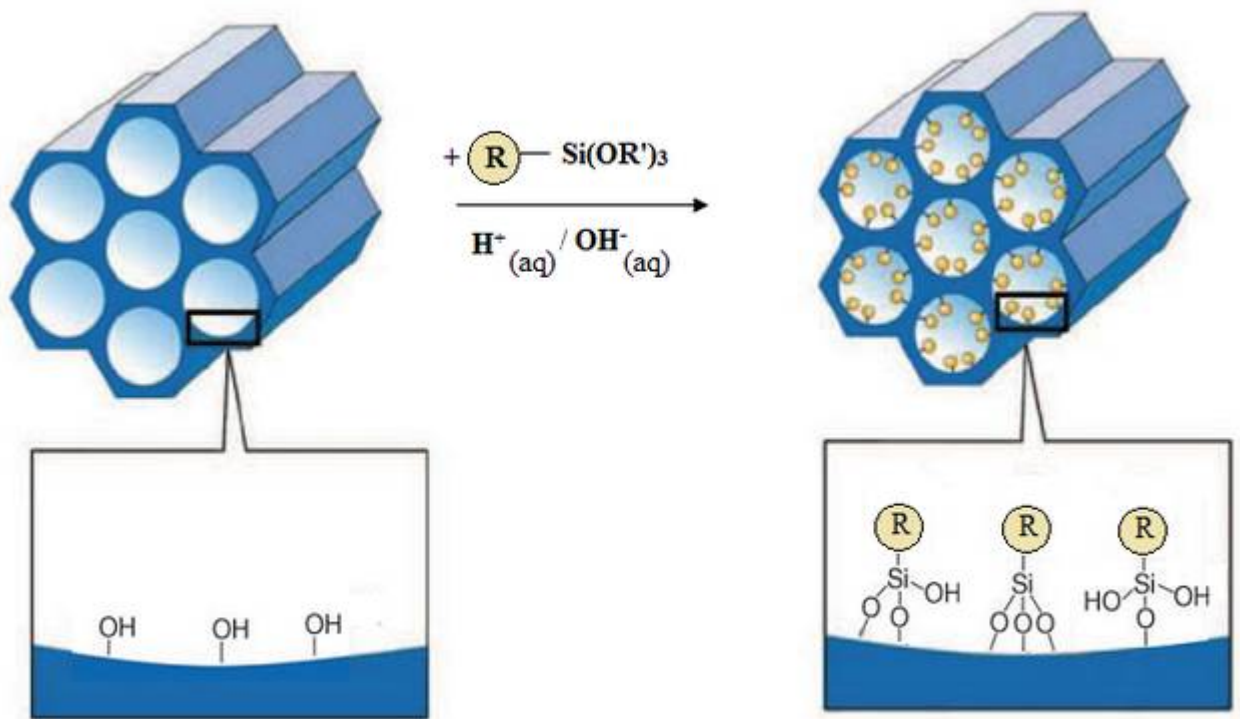
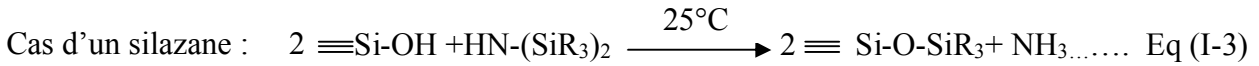
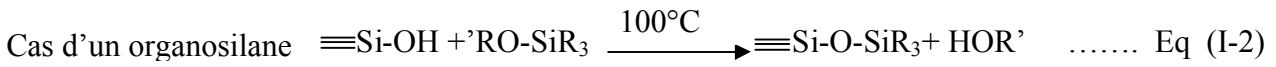
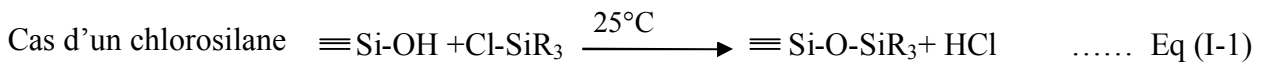
A fin d'élargir les domaines d'application des silices mésoporeuses, il peut être généralement nécessaire de modifier la surface du matériau en introduire des groupements organiques fonctionnels, grâce à leur porosité régulière, leur taille de pore, leur surface spécifique élevée et leur grand volume poreux. De plus, le caractère amorphe de la structure offre un grand nombre de silanols qui peuvent réagir avec les groupements organiques condensables. La modification de ces solides mésoporeux permet d'adapter les propriétés de surface en vue de nombreuses applications telles que la catalyse [51, 52]. L'élimination des métaux lourds toxique comme le mercure, le cadmium et le plomb [53] et des composés organiques présents dans les déchets liquides [54], l'utilisation comme phase stationnaire en chromatographie [9], l'utilisation comme charge pour la préparation de nanocomposite polymère structuré [55, 56]. Les espèces organiques incorporées dans la phase inorganique permettent le contrôle des caractéristiques interfaciales et/ou massiques du matériau telles que l'hydrophobicité, les propriétés catalytiques, optiques, électriques, magnétiques et bien d'autres [54, 57].

En général, cela peut être réalisé en utilisant deux stratégies (figure I.13, Figure I.14).

- La première c'est le greffage post synthèse, ce processus implique la réaction de groupements organosilane de type  $\text{Si-R(OR')}_3$  avec les silanols de surface des murs.
- La deuxième c'est la co-condensation (synthèse directe) des molécules de tétraalcoxysilane ( $\text{Si(OR')}_4$ ) avec un organoalcoxysilane  $(\text{R'O})_3\text{Si-R}$  en présence d'agent structurant [9].

### I.7. 1. Greffage post synthèse

La méthode du greffage est utilisée pour la modification des silices mésoporeuses par introduction de nombreux groupements incluant les groupements alkyl, amino et thiol. Le principe du post-greffage consiste à introduire un composant de fonctionnalisation dans la matrice de silice mésoporeuse une fois synthétisée, composant qui réagit avec les silanols de surface rendus accessibles après élimination du tensioactif [54]. La modification de la surface par des groupements organiques se fait généralement par silylation, selon l'une des procédures suivantes [54].



**Figure I.13.** Greffage post synthèse des fonctions organo-siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R}$  (R et R', fonctions organiques)[9].

Un greffage efficace nécessite ainsi un grand nombre de silanols libres après l'élimination du tensioactif [58], Il est donc nécessaire de générer des groupements silanols  $\text{Si-OH}$  avant le processus de fonctionnalisation ; cela peut être faite à l'aide de différentes techniques telles que : traitement thermique sans la consommation de groupes silanols par condensation ( $400-450^\circ\text{C}$ ) [59], adsorption d'une couche d'eau à la surface de la silice [53]. Dans ce dernier cas, la quantité d'eau ne soit trop importante car la présence d'eau libre

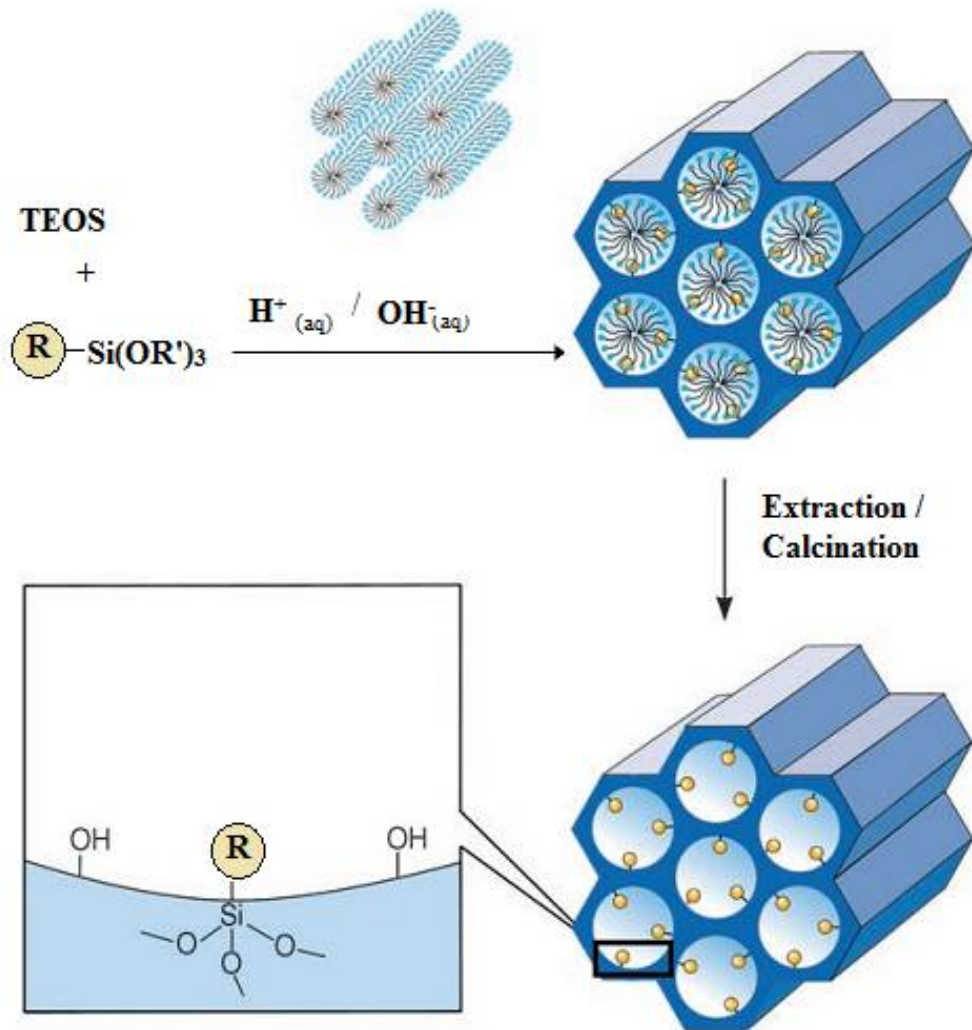
conduit à une polymérisation non contrôlée des réactifs de la silylation à l'intérieur ou à l'extérieur des pores du matériau [54].

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par greffage post-synthétique présente l'avantage de conserver la structure poreuse du matériau puisque le réseau minéral du matériau est rigide au départ. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir un taux de greffage élevé. En effet, le nombre de silanols libres n'est pas toujours très important, et le greffage post-synthétique reposant sur la diffusion des réactifs dans les mésopores, l'encombrement stérique de l'agent de greffage et la taille initiale des pores peuvent encore limiter le taux de greffage. En conséquence, on obtient souvent des matériaux dont le greffage n'est pas homogène [60] et qui peuvent présenter des groupements silanols résiduels, pouvant nuire lors d'une réaction catalytique [61].

### **I.7.2. Fonctionnalisation par co-condensation**

C'est une voie directe de fonctionnalisation des matériaux mésoporeux. Les précurseurs siliciques sont Co-condensés avec les organosilanes, en présence d'agents structurants. Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente aux parois de silice [62]. Cette technique a été largement décrite dans la littérature [63, 64]. C'est une méthode en une seule étape qui permet de surmonter les restrictions du greffage post-synthèse comme la limitation au nombre de silanols réactifs et les problèmes de diffusion du greffon. La fonctionnalisation par Co-condensation présente l'avantage d'une répartition plus homogène des groupements organiques au sein du matériau par rapport au greffage post-synthèse et permet d'éviter le problème du blocage des pores. Cependant, des désavantages sont aussi associés à cette technique, la complexité au niveau synthétique ne doit pas être négligée. La modification des paramètres de synthèse causée par l'ajout d'un constituant additionnel nécessite habituellement une grande quantité d'ajustements, ce qui augmente la complexité du processus. De plus, le degré d'ordre à l'échelle mésoscopique tend à diminuer avec l'augmentation en proportion de l'alkoxysilane fonctionnel intégré, et il n'est en général pas possible de dépasser les 40% mol en conservant une mésostructure ordonnée [9]. Il est aussi important de mentionner que l'augmentation de la proportion du précurseur fonctionnel favorise l'homocondensation, ce qui permet de douter de l'homogénéité de la distribution des groupes organiques à l'intérieur du matériau. Aussi, certaines fonctionnalités sont intrinsèquement incompatibles avec les paramètres de synthèse. Par exemple, très peu de matériaux amino-fonctionnalisés de type SBA-15, qui sont synthétisés en milieu acide, Le fait

que le groupe amine se protoné en milieu acide perturbe l'interface silice-agent de structuration, ce qui conduit généralement à des matériaux désordonnés. Finalement, l'élimination de l'agent de structuration peut être quelque peu complexe, puisque la calcination, qui éliminerait du même coup la fonction organique d'intérêt dans la majorité des cas, n'est plus possible. Ainsi, les méthodes extractives utilisant des alcools comme solvants sont le plus souvent employées [65].



**Figure I.14.** Méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R : groupe fonctionnel) [9].



## I.8. Domaines d'applications des silices mésoporeuses

Grâce à leurs propriétés texturales très importantes, telles que les surfaces spécifiques élevées qui allant jusqu'à  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , des pores homogènes ayant des diamètres de 5 jusqu'à 30 nm avec une distribution souvent étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses qui peuvent atteindre les 4 nm, les silices mésoporeuses ont reçu une grande attention. Elles sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés, telles que les techniques de séparation [66], Elles peuvent être utilisés comme nanoréacteurs après immobilisation d'enzymes [67], la libération contrôlée de principes actifs dans le domaine médical [68, 69]. En plus, ces matériaux peuvent avoir de potentiel dans des applications dans le domaine de la dépollution de l'air et de l'eau. Les silices mésoporeuses ont été essayées comme adsorbant pour l'élimination des ions métalliques lourds [70].

De plus, les scientifiques et les chercheurs dans le domaine des composites à base de polymères ont accordé une grande attention à ce type de matériaux en raison de leur possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des polymères, et en même temps leur possibilité, de générer certaines propriétés, par exemple, une faible constante diélectrique et dilatation thermique et une excellente performance en frottement et en résistance à l'usure.

Dans la partie ci-dessous, une synthèse bibliographique sur les nanocomposites polymères/silices mésoporeuses d'une manière générale, les nanocomposites polymères/ silice mésoporeuse de type SBA-15 sera également exposée avec plus de détails.

## I.9. Préparation de nanocomposites polymères /silices mésoporeuses

Les nanocomposites à matrice polymères sont classés dans la gamme des matériaux avancés. Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention en raison au changement remarquable des propriétés, combinant les avantages des nanocharges inorganiques (ex. rigidité, stabilité thermique...) et polymères organiques (ex. flexibilité, diélectrique, ductilité et la processabilité...ect). L'efficacité de renforcement par les nanoparticules dépend de la taille des nanoparticules et leurs dispersions dans les matrices polymères et la qualité de l'interface entre les composants individuels.

Le mélange direct des silices mésoporeuses avec le polymère est la méthode traditionnelle la plus simple pour préparer les nanocomposites polymères/silice mésoporeuse.

Le principal défi dans le processus de mélange direct est toujours la dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice polymère en raison de la forte tendance des nanoparticules à s'agglomérer.

La modification de surface des nanoparticules est une voie générale pour améliorer leurs dispersions au sein de la matrice polymère et créer une forte interaction interfaciale entre le polymère et les nanoparticules inorganiques [71]. Quelques agents de couplage typiques à base de silane utilisés pour le traitement de la surface de la silice mésoporeuse sont illustrés dans le tableau I.3

La modification de surface des silices mésoporeuses peuvent être réalisée suivant les deux méthodes décrites précédemment dans le paragraphe (I.7)

**Tableau I.3.** Agents de couplage typiques à base de silane utilisés pour le traitement des silices mésoporeuses.

Nom	Structure
3-Aminopropyltriéthoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-Aminopropyltriméthoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Vinyltriéthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Vinyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
3-isocyanatopropyltriéthoxysilane	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Méthyltriéthoxysilane	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Phényltriméthoxysilane	$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$
Bis(triéthoxysilylpropyl) tetra sulfide	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-glycidoxypropyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Diméthylchlorosilane	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

De nombreux travaux de recherches se sont focalisés sur l'utilisation des silices mésoporeuses pour élaborer des nanocomposites à matrice polymère.

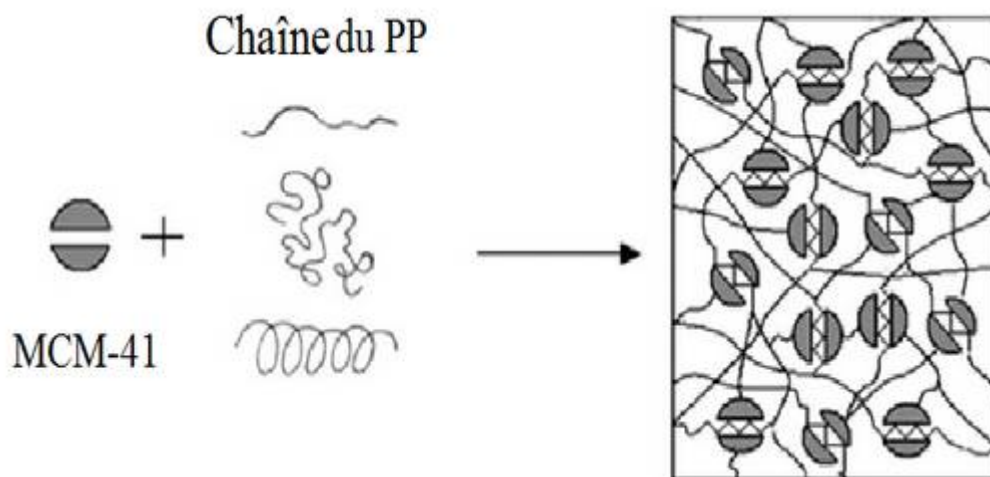
## I.9.1. Elaboration des nanocomposites polymère/ silice mésoporeuse à l'état fondu

Une série de travaux sur des composites à base de PP- silice mésoporeuse élaborés à l'état fondu ont été rapporté par **Wang et coll.** [72-77].

**Wang et col.** Ont rapporté que l'incorporation simultanée de la montmorillonite sodique (MMT-Na) et de la silice mésoporeuse de type MCM-41 au sein de la matrice polypropylène (PP), produisant un nanocomposite chargé de deux différents types de nanoparticules. Dans ce matériau nanocomposite élaboré, la montmorillonite a présenté une structure exfoliée, alors que la silice MCM-41 a maintenu une structure hexagonale. Les essais mécaniques ont montré des effets beaucoup plus améliorés, par rapport à l'incorporation de la MMT-Na ou la MCM-41 séparément, en raison de la structure interfaciale différente développée entre les nanoparticules et la matrice PP [75]. En conséquence, les composites obtenus par addition de telles nanoparticules à une matrice de PP ont considérablement amélioré la performance mécanique, par rapport au PP lui-même ou aux composites dérivés de polypropylène et de particules inorganiques classiques [72].

L'enchevêtrement physique des extrémités de la chaîne polymère pourrait non seulement augmenter la miscibilité entre la matrice et la charge mais aussi former de nouveau composite sous forme de nanoréseau.

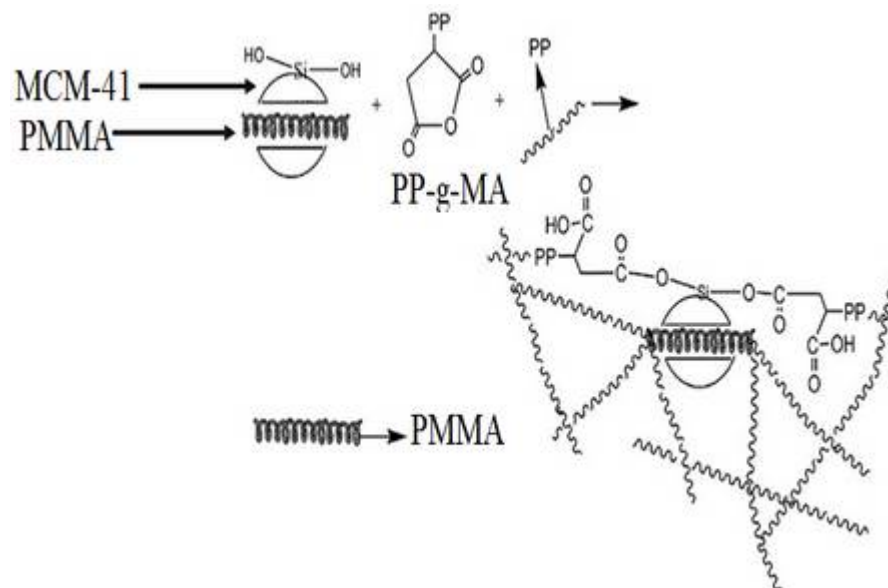
Le modèle du nouveau composite sous forme de nanoréseau est présenté schématiquement dans la figure I.15.



**Figure I.15.** Représentation schématique d'un modèle de nanocomposite PP/MCM-41 [72].

**Wang et coll.** [77] ont étudié l'effet de différentes nanoparticules MCM-41 sur la cristallisation et les propriétés mécaniques des nanocomposites polypropylène/MCM-41. A

fin de comparer les interactions entre la matrice et les nanoparticules MCM-41, le polyméthylméthacrylate (PMMA) a été introduit dans les pores de la MCM-41 calcinée (PMMA/MCM-41) par polymérisation en solution de monomère méthylméthacrylate (MMA) dans les mésopores de MCM-41 pour obtenir une MCM-41 modifiée. Les auteurs ont aussi étudié l'effet de PP-g-MA en tant qu'agent compatibilisant sur le comportement des nanocomposites à base de polypropylène avec les différents types de nanoparticules. Les résultats ont montré que l'incorporation simultanée de nanoparticules PMMA/MCM-41 avec le PP-g-MA améliore la compatibilité entre le PP et la silice mésoporeuse et conduit à la formation d'un nanoréseau au sein de composite (figure I.16), ceci mène à une augmentation de la résistance la traction et au choc comparativement au PP. Les auteurs ont obtenu une augmentation de la résistance à la traction de 25 % avec seulement 1% de PMMA/MCM-41, lorsque le taux de la charge est 3%, la résistance au choc atteint la valeur maximale avec une augmentation de 50%. La cristallinité de PP a été influencée par le l'addition simultanée de PP-g-MA et PMMA/MCM-41, la taille de sphérolites de PP a été aussi diminuée. Les auteurs ont conclu que le PP-g-MA peut agir comme un pont entre les composants de système.



**Figure I.16.** Représentation schématique d'un modèle de nanocomposites PP/PP-g-MA/(PMMA/MCM-41) [77].

**Wang et coll.** [78]. ont utilisé des nanoparticules de MCM-41 non-modifiées et modifiées pour préparer des composites à base de caoutchouc naturel (CN). Quatre types d'agent de couplage à base de silane ont été utilisés dans le but de modifier la surface des nanoparticules de MCM-41 : Le  $\gamma$ -Aminopropyltriéthoxysilane (KH-550),  $\gamma$ -

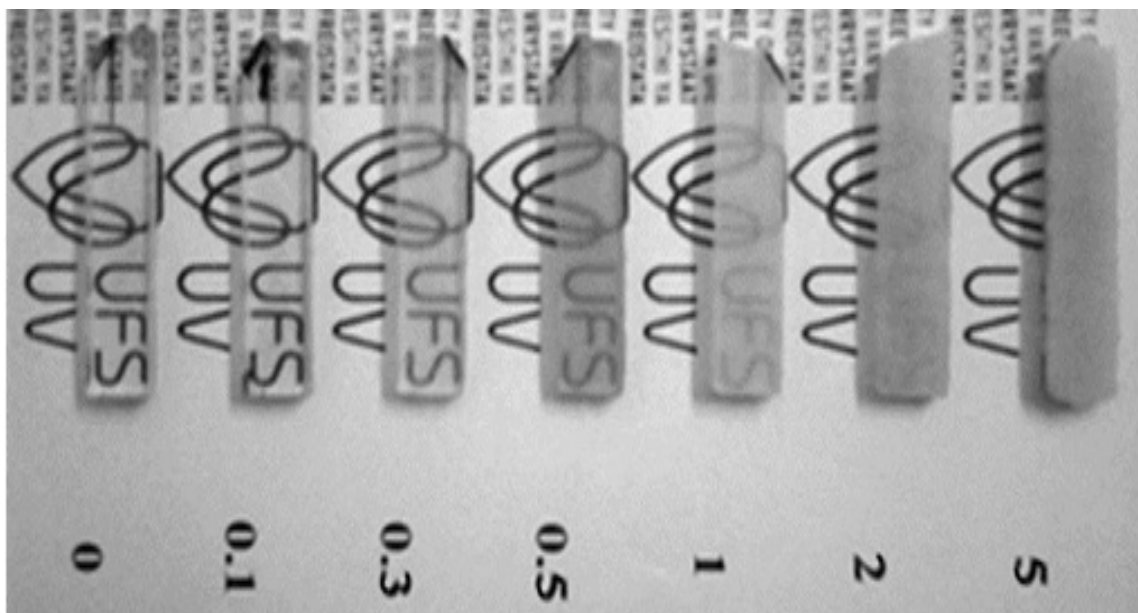
méthacryloxypropyltriméthoxysilane (KH-570), bis-( $\gamma$ -triéthoxysilylpropyl)-tétrasilane (Si-69), et l'isopropyltri-(dioctylpyrophosphate)titanate(NDZ-201). Les auteurs ont investigué l'effet des différents agents de couplage sur les propriétés mécaniques des nanocomposites CN/MCM-41. Les résultats ont montré que les propriétés en traction des nanocomposites CN/MCM-41 sont améliorées comparativement à ceux du composite de caoutchouc naturel non couplé. Le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (KH-570) a présenté un bon effet sur l'amélioration des propriétés globales des composites, les observations de microscopie électronique à balayage ont révélé la bonne dispersion de nanoparticules MCM-41 dans la matrice polymère et une amélioration de l'interface a été obtenue.

Le même groupe a préparé un nanocomposite polyéthylène/MCM-41 par mélange à l'état fondu. Par polymérisation in situ (Ziegler-Natta), les particules de mésoporeuses MCM-41 ont été d'abord greffées aux chaînes de polyéthylène pour former une couche sur la surface ou dans les mésopores de MCM-41, ensuite ont été mélangées avec le polyéthylène par mélange à l'état fondu. Lorsque le PE a été ajouté en tant que modificateur de surface, il en résulte une adhérence plus élevée entre la matrice PE et les particules de MCM-41 en raison des interactions qui ont eu lieu entre les groupes réactifs. L'ajout de MCM-41 au PE a conduit à une augmentation du module de traction, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture de 24.7, 28.3, et 23.5%, respectivement, en comparaison avec le polyéthylène vierge. Les auteurs ont conclu que la couche de polyéthylène polymérisée à l'intérieur des pores ou à la surface de MCM-41 joue un rôle important en tant que modificateur de surface. [79]

**Wang et coll.** [80], dans une étude en 2013, ont étudié l'effet synergétique de deux types de silice mésoporeuse MCM-41 et SBA-15 avec différents taille de pores sur l'inflammabilité des composites à base du PP en présence d'un agent retardateur de flamme intumescent (gonflé) non-halogéné. Le PP greffé par le maléique anhydride PP-g-MA a été utilisé en tant qu'agent compatibilisant dans le but d'assurer la compatibilité à l'interface. Les auteurs ont observé ainsi l'effet de la taille des pores de MCM-41 et SBA-15 sur le comportement mécanique de système polypropylène/PP-g-MA/agent retardateur de flamme intumescent (PP/PP-g-MA/RFI). Les résultats de test de l'inflammabilité LOI (limiting oxygen index) ont montré que la valeur LOI atteint 35% dans le cas de 25% de l'agent ignifuge et de 5 % de SBA-15 et 5% de PP-g-MA, comparativement à la valeur de la matrice polypropylène vierge qui est de 17%. Les auteurs ont trouvé qu'avec l'ajout de 5% de SBA-

15 au système PP/PP-g-MA/RFI, la résistance à la traction est de 32.2MPa avec une amélioration de 46.2% par rapport au système PP/PP-g-MA/RFI [80].

La préparation des composites PMMA/silice mésoporeuse se fait généralement par polymérisation in-situ et par polymérisation en émulsion. Contrairement aux recherches précédentes [81, 82], **Sibeko et coll.** [83] ont préparé de composites PMMA/MCM-41 à l'état fondu. Le taux de la silice mésoporeuse varie de 0.1, 0.3, 0.5, 1.2 et 5% en masse. L'effet du MCM-41 sur les propriétés thermomécaniques, la résistance aux chocs, ainsi que sur la dégradation du PMMA, a été indiquée et liée à la morphologie et à la structure des composites. Les auteurs ont trouvé que, indépendamment à la méthode d'élaboration, les propriétés de PMMA s'améliorent après l'incorporation des nanoparticules de MCM-41. Ils ont observé que les composites forment des films transparents avec un taux de MCM-41 inférieur à 0.5% en masse à cause de la bonne dispersion et l'absence des particules agglomérées (Figure I.17). Les auteurs ont conclu que l'incorporation de MCM-41 dans la matrice PMMA mène à une amélioration de la température de transition vitreuse, le module de stockage et de perte.

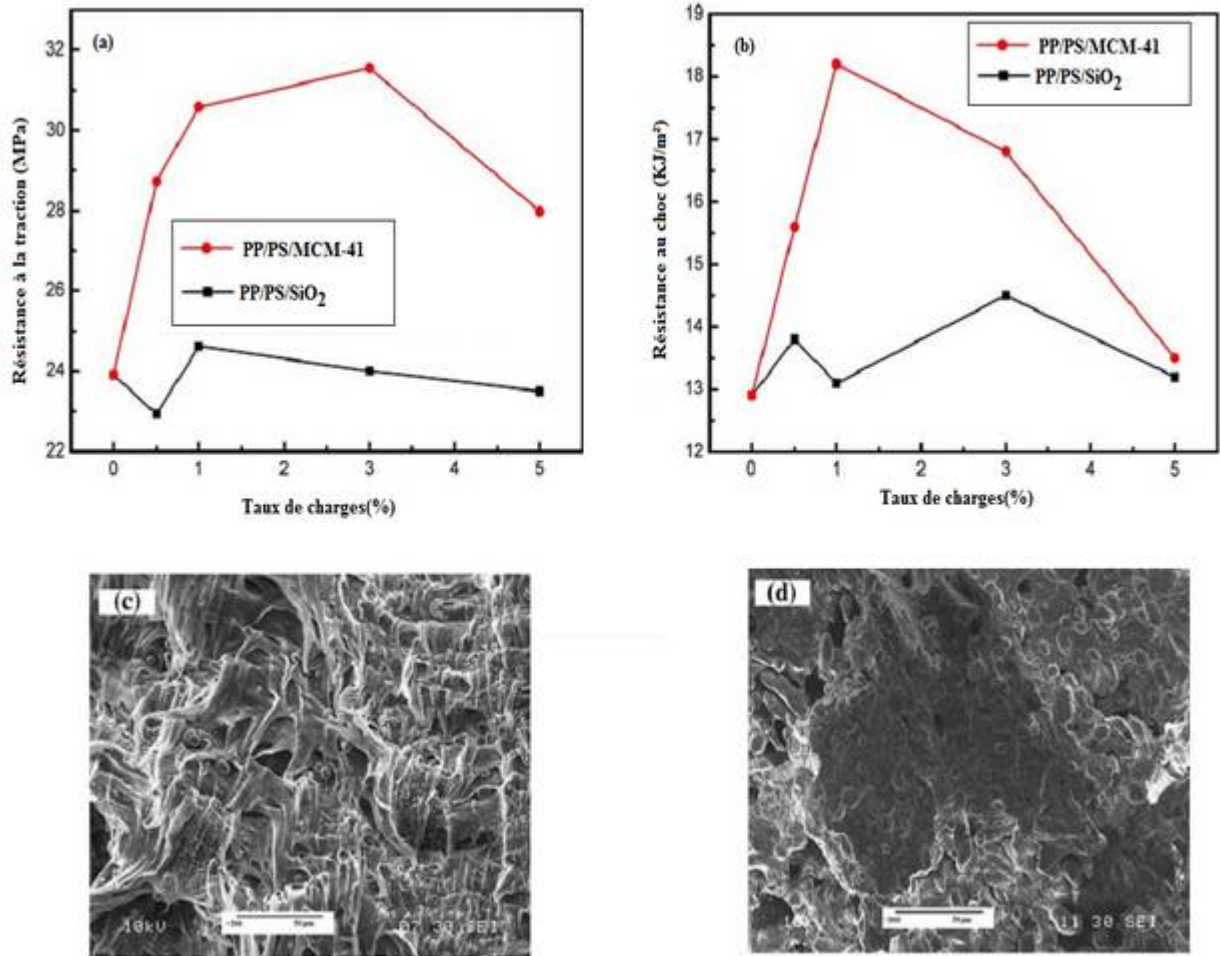


**Figure I.17.** Image illustrant la transparence du PMMA et des composites PMMA/MCM-41 [83].

L'utilisation d'un mélange de polymères est une méthode traditionnelle introduite pour le développement de nouveaux matériaux polymères, cette technique combine les propriétés améliorées de plus d'un polymère. Cependant, la plupart des polymères ne sont pas miscibles,

ce qui mène à une séparation de phase des mélanges polymériques. Au cours des dernières années, les silices mésoporeuses ont suscité un grand intérêt en tant que compatibilisants efficaces pour améliorer l'adhérence de l'interface immiscible. **Wang et coll.** [84] ont préparé des nanocomposites à partir d'un mélange à base de PP/PS (80/20) avec deux types différents de nanoparticules, les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> et les MCM-41 non calcinées. Pour comparer l'effet de différente structure sur les propriétés des mélanges PP/PS, la résistance au choc et le comportement mécanique en traction des nanocomposites de mélange PP/PS chargé de MCM-41 et de nano silice ont été examinés. Les auteurs ont trouvé que la résistance à la traction et la résistance aux chocs des mélanges PP/PS chargé de MCM-41 étaient respectivement de 32% et 41,1% plus élevés que celles du mélange PP/PS non chargé. La compatibilité des mélanges PP/PS a été considérablement améliorée avec l'ajout de MCM-41 non calcinée. Cependant, l'interface n'a pas été influencée en présence de 1% et 3% de nano-SiO<sub>2</sub>, dans le mélange en comparaison à l'effet du MCM-41. Une adhésion interfaciale a été observée à travers une étude morphologique par les images de MEB (Figure I.18). Les auteurs ont prouvé que la présence des particules de MCM-41 non calcinées dans le mélange PP/PS a réduit non seulement la taille des particules de la phase dispersée (PS) mais aussi a changé la morphologie du mélange sous forme d'une matrice fibreuse étendue.

Dans une autre approche le même groupe, **Wang et coll.** [85] ont préparé des nanocomposites d'un mélange de PP/PS (80/20) à l'état fondu avec de MCM-41 prétraitée par le PMMA, qui agit comme un compatibilisant fonctionnalisant. Ils ont montré que la forte interaction provoquée par la réaction de modification par le PMMA a amélioré la dispersion du MCM-41 dans le mélange PP/PS et par conséquent, une bonne interaction entre les phases est atteinte.



**Figure I.18.** (a) et (b) l'effet du taux du MCM-41 et SiO<sub>2</sub> sur les propriétés mécaniques de PP/PS. (c) et (d) images MEB des surfaces fracturées : (c) PP/PS/MCM-41 et (d) PP/PS/SiO<sub>2</sub>. [84]

### I.9.2. Elaboration des nanocomposites polymère/ silice mésoporeuse par polymérisation in situ

Nombreux sont les avantages de l'utilisation de la méthode de polymérisation in situ, pour la préparation des nanocomposites polymères/silices. Cela inclut la facilité de manipulation, la vitesse du processus et une meilleure performance du produit fini. Généralement, le processus de polymérisation in situ comporte trois étapes continues. Tout d'abord, les additifs à l'échelle nanométrique sont prétraités avec des modificateurs de surface appropriés, puis les additifs modifiés sont dispersés dans le (s) monomère (s). Suivie par une polymérisation en masse ou en solution. Finalement les nanocomposites se forment in situ lors de la polymérisation [86]. Il est évident que les facteurs les plus importants qui affectent les propriétés des nanocomposites sont la dispersion et l'adhérence aux interfaces entre le



polymère et la charge. Les particules inorganiques peuvent se disperser de manière homogène dans la matrice polymère lorsqu'elles sont pré-modifiées par un agent de couplage. Comme un exemple, les particules de MCM-48 ont été modifiées par silylation avec Cl-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pour générer une surface hydrophobe [87].

La polymérisation en masse ou en solution est une méthode efficace pour préparer des nanocomposites PMMA/silice mésoporeuse. **Zhang et coll.** [81] ont préparé des nanocomposites PMMA /silice mésoporeuse, par polymérisation in situ en émulsion et par moulage par compression du méthacrylate de méthyle (MMA) avec différentes structures, y compris la structure hexagonale de MCM-41, cubique de MCM-48, hexagonale de SBA-15, et la mousse de silice méso-cellulaire MSU-F. Il a été constaté que la structure des pores des silices mésoporeuses reste intacte pendant le processus de moulage par compression ; ce qui a été mentionné précédemment par **Sibeko et coll.** [83] il ont trouvé que les propriétés thermomécaniques des nanocomposites PMMA/silice mésoporeuse sont sensiblement influencées par la taille des pores et la structure de la silice. En général, les silices mésoporeuses possèdent une structure 3D et des mésopores de grande taille comme les silices MSU-F et SBA-15 sont préférées par rapport aux silices mésoporeuses de structure et de taille de pores plus petites (par exemple, MCM-41), car ces silices peuvent introduire un plus grand degré de confinement du polymère et une meilleure interaction à l'interface qui conduisent à une stabilité thermique supérieure, une température de transition plus élevée et une grande rigidité.

En 2011, **Weng et coll.** [88] ont rapporté la préparation des mésocomposites de polystyrène/ silice mésoporeuse (PSM) par polymérisation radicalaire. La silice mésoporeuse a été pré-modifiée avec du 3- (triméthoxysilyl) propylméthacrylate (TMSMA) avant la polymérisation. Les particules de silice ont été d'abord mises en suspension avec le monomère du styrène, en présence du peroxyde de benzoyle comme catalyseur radicalaire et le toluène comme un solvant sous agitation, puis le mélange a été polymérisé en utilisant la polymérisation radicalaire en solution à 80 °C sous une atmosphère d'azote. Les résultats ont montré que la silice se disperse de manière homogène dans la matrice PS.

L'influence de la méthode de traitement de surface, la Co-condensation et le greffage post- synthèse de MCM-48 a été étudié par **He et coll.** [89] avant la polymérisation in situ du Polystyrène, les particules de MCM-48 ont été prétraitées par le vinyltriéthoxysilane (VTES), par Co-condensation et le greffage post-synthèse. Les deux méthodes de fonctionnalisation

par le vinyle ont conduit à une différence significative dans la réactivité des groupes de surface de MCM-48. La fonctionnalisation de surface par la méthode de Co-condensation donne des échantillons avec des tailles de pores plus grandes et une stabilité thermique plus élevée, que la méthode de greffage post-synthèse. Mais l'échantillon issu du greffage post-synthèse est beaucoup plus ordonné, ce qui signifie plus que le polymère est incorporé dans les pores.

Le même groupe [90], ont élaboré avec succès des nanocomposite de polyvinyle acétate (PVAc) par polymérisation in situ de monomère d'acétate de vinyle dispersé avec des particules de MCM-48 fonctionnalisés par vinyltriéthoxysilane (VTES). Les résultats ont montré que la modification des propriétés des intra-pores affecte significativement la flexibilité ou la rigidité du nanocomposite.

La polymérisation in situ est une technique extraordinaire et efficace pour préparer des nanocomposite à base de nylon 6 (polyamide 6), via une polymérisation hydrolytique par l'ouverture de cycle de  $\epsilon$ -caprolactame. Le  $\epsilon$ -caprolactame et l'eau peut servir comme agents dispersants pour les nanocharges. **Yang et coll.** [91] ont élaboré des matériaux nanocomposites Nylon-6/silice mésoporeuse, via une méthode combinant les avantages de l'hybridation sol-gel et la polymérisation in situ. L'originalité de ce travail réside dans le fait que la silice mésoporeuse et le nylon 6 ont été obtenus par polymérisation in situ hydrolytique synchronisé. Par cette méthode, les nanoparticules de silice obtenues in situ sont non seulement uniformément dispersées dans la phase polymère, mais ont également une structure mésoporeuse et une surface spécifique plus élevée. Par rapport à la silice précipitée (SP) traditionnelle, ce type de silice mésoporeuse (SM) montre une meilleure capacité de renforcement sur le nylon 6. La silice mésoporeuse améliore les propriétés mécaniques et augmente la température de déflexion thermique (HDT), ceci peut être attribué à la surface spécifique élevée, aux fortes interactions et à l'effet d'immobilisation des mésopores sur le Nylon6. En particulier, à un taux de charge de 3% en poids de silice mésoporeuse, le module de fléchissement, la résistance à la flexion, le module de traction et la température de déflexion thermique du nanocomposites nylon6/ Silice mésoporeuse ; augmente respectivement d'environ 69,3%, 35,8%, 77,8% et 55,9°C. Les résultats de l'analyse thermique DSC montrent que l'incorporation de SM influence les comportements de cristallisation de Nylon6 : (1) augmente la température de cristallisation  $T_c$ , les silices mésoporeuses agir en tant qu'agent de nucléation hétérogène, conduisant à la formation de cristaux plus parfaits ; (2) favorise la formation de la phase  $\gamma$  en gênant la mobilité des chaînes

de Nylon6. L'analyse DMA montre que par rapport à celle du Nylon6 vierge, la température de relaxation principale  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) et la relaxation secondaire  $\beta$  ( $T_\beta$ ) est décalée respectivement de 6,1°C et 5,3 °C, vers les températures plus élevées, indiquant que la mobilité des chaînes de Nylon6 est effectivement limitée par l'incorporation de SM.

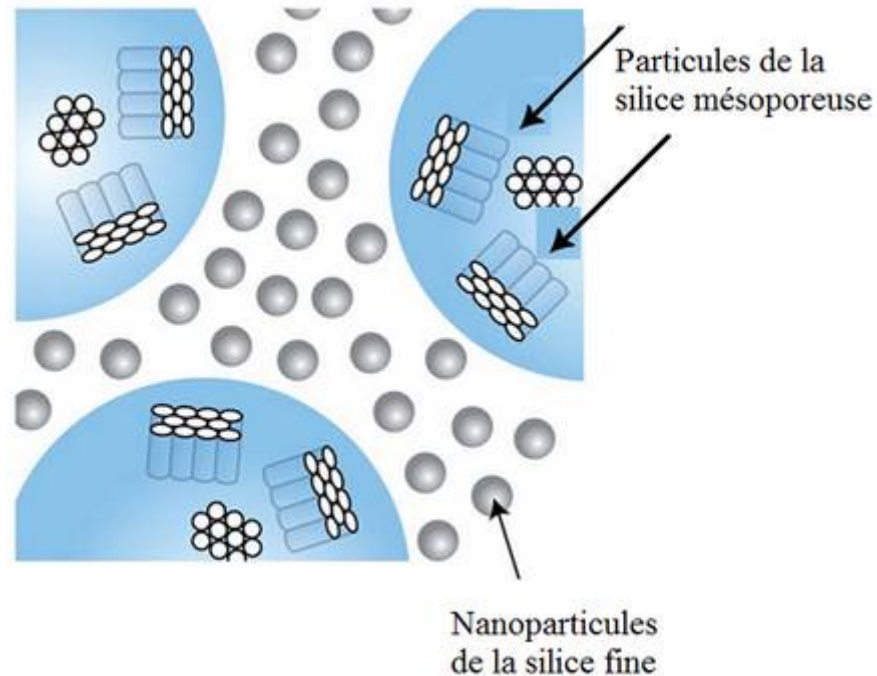
Le comportement de cristallisation des nanocomposites à base de polymères/silice mésoporeuse est généralement étudié par la diffraction des rayons X (XRD), y compris la diffraction des rayons X grand angle (WAXD) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). WAXD est le plus couramment utilisé pour déterminer la phase cristalline en raison de sa facilité et de sa disponibilité. Le comportement de cristallisation de nanocomposites polyéthylène haute densité (PEHD)/silice mésoporeuse (MCM-41) préparés par polymérisation in situ a été étudié par **M.L.Cerrada et col.** [92] selon les descriptions des auteurs, il n'y a pas de variation significative observée en augmentant les concentrations de MCM-41 dans les nanocomposites. Dans une étude plus récente du même groupe, **M.L.Cerrada et coll.** [93] ont préparé un nouveau nanocomposites à base de polyéthylène par polymérisation in situ de l'éthylène en présence de silice mésoporeuse MCM-41. La réaction de polymérisation a été réalisée à l'aide d'un catalyseur de zirconocène sur des particules de silice mésoporeuse de MCM-41, qui sont synthétisées et décorées en post-synthèse avec deux silanes avant la polymérisation afin de favoriser une adhérence interfaciale améliorée. Les résultats ont indiqué que les macro-chaînes de polyéthylène peuvent se développer pendant la polymérisation soit à l'extérieur ou à l'intérieur des canaux de MCM-41, ceux-ci conservant leur arrangement hexagonal régulier. La réponse mécanique dépend de la teneur en MCM-41 et les caractéristiques cristallines du polyéthylène. En conséquence, la rigidité augmente et la déformabilité diminue dans le nanocomposites autant que la teneur en MCM-41 est augmentée et la quantité de polyéthylène retenu dans les canaux est grande. Les performances mécaniques s'améliorent avec l'incorporation du MCM-41.

Les nanocomposites élastomères/nanoparticules inorganiques donnent de nombreuses propriétés intéressantes et utiles au matériau composite. Le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) est couramment le plus utilisé des caoutchoucs synthétiques dérivé du styrène et du butadiène. Cependant, ils doivent être renforcés par des charges inorganiques afin d'améliorer les propriétés mécaniques requises dans presque tous les applications commerciales. Le SBR est traditionnellement renforcé avec de la silice, et la liaison chimique entre les deux phases sont assurées en modifiant la surface de silice par l'addition d'un agent de couplage à base de silane, qui réagit avec les groupes silanol pour former des liaisons siloxane [94].

**Perez et coll.** [95] ont synthétisé des nanocomposites de SBR/silice mésoporeuse en présence d'additifs de vulcanisation ajoutés après l'incorporation de la silice et le diméthylchlorosilane. La structure inorganique générée était uniformément dispersée dans la phase caoutchoutique. L'utilisation de la silice mésoporeuse peut améliorer efficacement la miscibilité et augmenter la compatibilité du mélange. **Perez et coll.** [96] ont préparé un mélange d'élastomère chargé de MCM-41, (NBR / SBR / MCM-41) par un mélangeur à deux cylindres en trois étapes : (1) homogénéisation du mélange NBR/SBR, (2) incorporation de la charge dans le mélange homogénéisé, et (3) ajout des additifs de la vulcanisation. Ils ont indiqué que le MCM-41 a amélioré le degré de compatibilité entre le caoutchouc acrylonitrile butadiène (NBR) et le caoutchouc styrène-butadiène SBR. Les résultats ont montré que la dispersion de la charge a été améliorée en présence de NBR indiquant que l'élastomère interagit plus fortement avec la silice mésoporeuse qu'avec le SBR.

Un système de nanocomposite largement étudié est celui d'époxy/silice mésoporeuse. Les résines époxy ont été commercialement développées comme adhésifs, revêtements et mastics depuis plus d'un demi-siècle en raison de leurs caractéristiques attractives, telles que leur excellente résistance chimique, à la chaleur, à l'humidité, la bonne stabilité mécanique, la facilité de manipulation et le faible coût. Cependant, en raison de leur structure amorphe, ces polymères thermodurcissables généralement présentent de faibles propriétés de ténacité et un coefficient d'expansion thermique (CET) élevé, et ils ne peuvent pas répondre à toutes les exigences d'applications. Ainsi, les charges inorganiques sont généralement utilisées pour donner un effet bénéfique sur le renforcement de la matrice époxy, pour réduire le retrait lors du durcissement, diminuer le CET et pour améliorer la conductivité thermique. La bonne adhérence interfaciale entre la matrice époxy et la charge inorganique est un principal défi à surmonter. L'utilisation de charges poreuses et des prétraitements de surface de particules ont été étudiés pour résoudre ce problème. **Suzuki et coll.** [97] ont préparé un nanocomposite époxy/silice mésoporeuse (KIT-6) (Korea advanced Institute of science and Technology). Les silices mésoporeuses ont été synthétisées par réaction sol-gel et puis modifiées par 1,1,1,3,3,3-hexaméthyltrisilazane(HMDS). Ensuite les particules modifiées ont été dispersées dans l'époxy de type bisphénol A. Les auteurs ont constaté que les particules modifiées en surface peuvent réagissent chimiquement avec la matrice époxy et les nanocomposite époxy/KIT-6 ont montré une excellente propriété à savoir une très faible dilatation thermique. Dans une autre étude du même groupe, **Suzuki et coll.** [98]. Ont élaboré des composites à base la résine époxy avec un système de charge constitué de particules de silice mésoporeuse

et de nanoparticules de silice fines. Les résultats ont montré que les nanoparticules de silice se positionnent dans l'espace entre les particules de silice mésoporeuse, ceci a apporté un effet d'interface supérieur entre les nanoparticules de silice et la résine époxy (figure I.19).



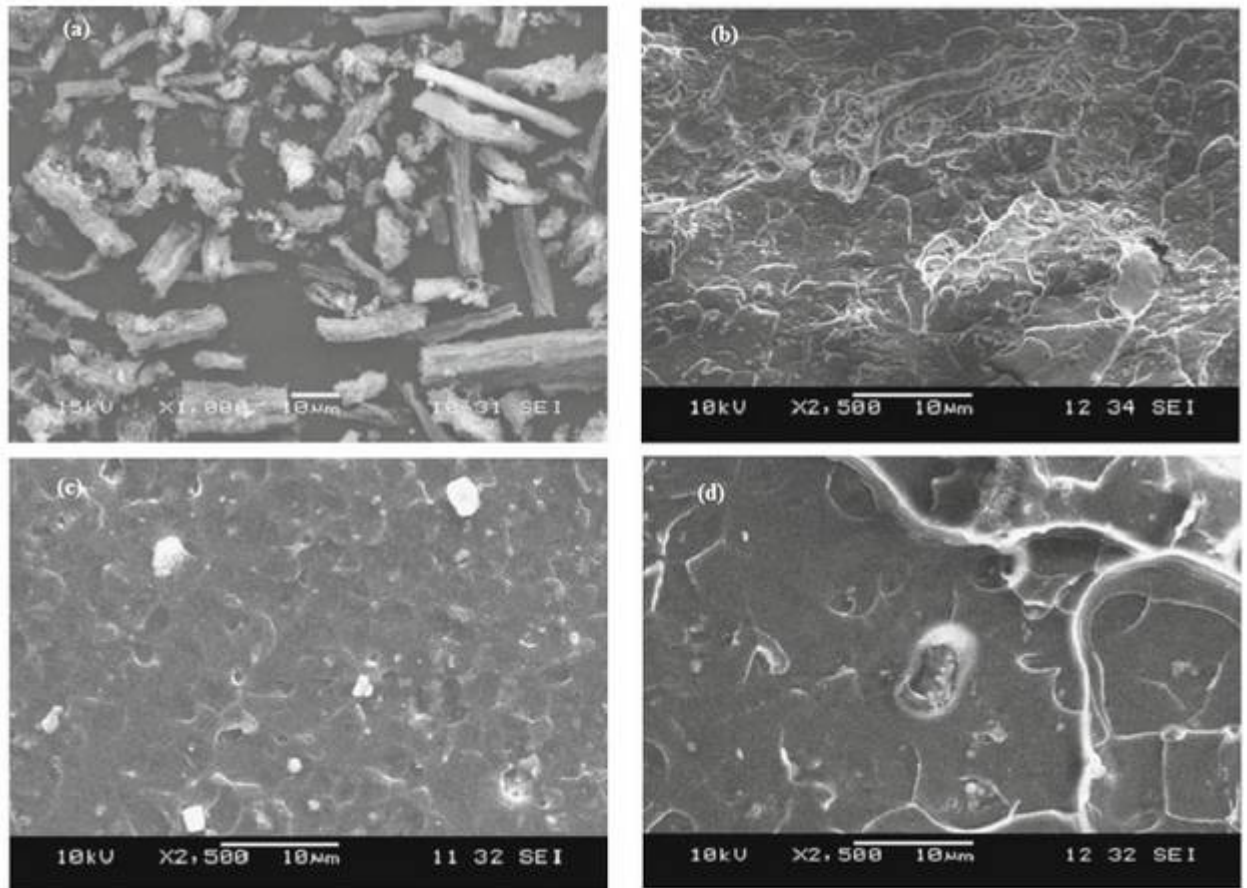
**Figure I.19.** Illustration d'un système bimodal. Des nanoparticules de la silice incluses dans l'espace entre les particules de la silice mésoporeuse [98].

### I.10. Nanocomposites polymères/ silice mésoporeuse de type SBA-15 et leurs propriétés

La silice mésoporeuse SBA-15 avec une grande surface spécifique ( $700\text{--}900\text{ m}^2/\text{g}$ ), une taille de pores large (3 à 30 nm), une méso-structure hexagonale très ordonnée avec des parois épaisses (3,5 à 5,3 nm) et une stabilité thermique et hydrothermale élevée présente des avantages vis-à-vis des silices non-poreuses conventionnelles, et pourrait être une nouvelle alternative en tant que charge renforçante [99]. Du fait qu'elle présente une surface spécifique très élevée et une méso-porosité organisée, cette silice est capable d'attraper les chaînes polymères. En conséquence, les interactions polymères/SBA-15 obtenues sont plus fortes, ce qui mène à une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques [100, 101].

Dans une étude du **Zhang et coll.** [82] des composites PMMA/ SBA-15 ont été préparés par deux méthodes différentes, y compris la méthode chimique dans lequel le composite a été préparé par polymérisation in situ en émulsion et l'autre par la procédure physique dans laquelle le PMMA et le SBA-15 ont été mélangés sous différentes formes. Les procédures de

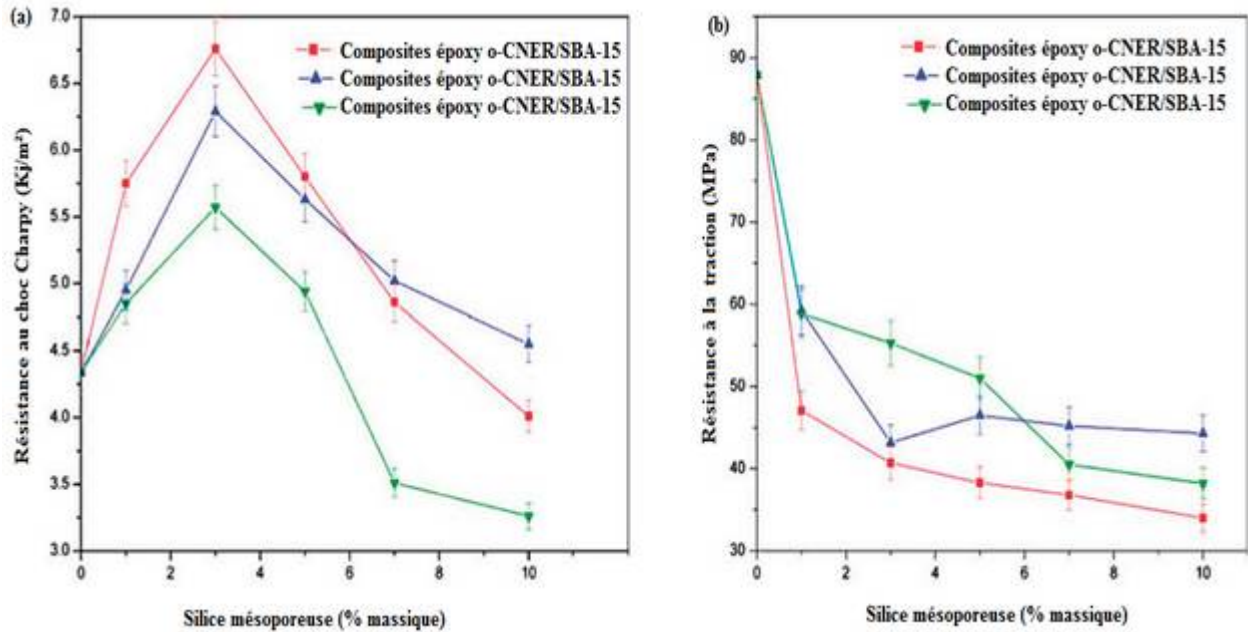
préparation physique impliquent la méthode solide-solide (SBA-15 et poudre de PMMA), la méthode solide-liquide (SBA-15 et émulsion PMMA) et la méthode liquide-liquide (dissolution de SBA-15 dans de l'eau dés-ionisée et une émulsion de PMMA). Les résultats ont montré la présence des agrégats de SBA-15, avec une structure sous forme de tige (figure I.20(a)). Il a été observé que les particules de SBA-15 ont été bien dispersées dans la matrice de PMMA (Figure I.20 (b)), cela signifie que pour le nanocomposite PMMA/SBA-15 élaboré par la méthode de polymérisation in situ en émulsion, les chaînes de PMMA sont situées à l'intérieur et à l'extérieur du méso-pore du SBA-15. Contrairement au composite préparé par polymérisation in situ, le mélange simple du PMMA et du SBA-15 par les procédures physiques soit par la méthode solide-liquide ou solide-solide, entraînant la formation des agrégats et des agglomérats de grandes tailles (Figure I.20 (c) et (d)). Et dans les deux cas, une faible interaction entre le PMMA et SBA-15 s'est produite. Les auteurs ont indiqué que les composites PMMA/SBA-15 examinés ont des tendances similaires, dont les quelles le module de stockage  $E'$  diminue avec l'augmentation de la température. Ce comportement est causé par l'augmentation de la mobilité et le mouvement des segments de la chaîne polymère avec la température. Les valeurs de  $E'$  des composites étaient dans l'ordre suivant : polymérisation in-situ > solide – solide > solide – liquide > liquide – liquide. L'amélioration significative de  $E'$  observée pour les composites préparés par polymérisation in situ a été attribuée à la dispersion appropriée de SBA-15, ce qui a entraîné une localisation du PMMA à l'intérieur et à l'extérieur du pore de la silice SBA-15. Par contre, dans les composites préparés par mélange physique, une faible interaction entre le PMMA et les nanoparticules de SBA-15 s'est produite menant à une faible amélioration des propriétés mécaniques. **Zhang et coll.** [102] ont préparé des nanocomposites PMMA/SBA-15 via polymérisation in situ des radicaux libres en solution, ils ont constaté que le poids moléculaire moyenne du PMMA a augmenté avec l'augmentation de la teneur en SBA-15. Le module de stockage du composite PMMA/SBA-15 a été amélioré avec le taux du SBA-15, et le meilleur résultat d'amélioration a été obtenu à 1% en poids de SBA-15. Les images de MEB et de MET ont montré que lorsque 2% en poids de SBA-15 a été ajouté, certaines particules de la silice mésoporeuse dans le composite ont été agglomérées.



**Figure I.20.** Images MEB de SBA-15 et des nanocomposites PMMA/SBA-15 élaborés par différentes méthodes : (a) SBA-15, (b) polymérisation in situ, (c) solide-solide, et (d) solide – liquide [82].

**Wang et coll.** [103] ont étudié la performance d'une résine époxy (o-CNER), par l'incorporation de trois types de silices mésoporeuses SBA-15, SBA-16, et MSU-X. Les silices mésoporeuses ont été d'abord modifiées en surface par un agent de couplage avant l'utilisation. Puis mélangés par suite avec la résine (o-CNER) dans l'acétone sous instruments ultrasons et enfin le matériau est durci avec le 3-méthyltétrahydrophthaliqueanhydride (MeTHPA) en tant qu'agent de durcissement et le catalyseur 2-méthylimidazole. À travers la modification de la surface et l'agitation ultrasonique, les agglomérats des silices mésoporeux sont bien dispersés dans la matrice époxy grâce à une interaction interfaciale efficace avec les alentours de la matrice époxy à travers l'enchevêtrement de chaînes et l'interaction chimique. Le nanocomposite préparé à partir du MSU-X présentant une taille de pores grande a montré une augmentation perceptible des propriétés en traction par rapport aux nanocomposites préparés à partir de SBA-15 et SBA-16 avec une taille de pores petite. Cependant, la résistance aux chocs, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont diminué avec

l'augmentation de la teneur en silice mésoporeuse qui pourrait être une conséquence d'incompatibilité entre les éléments inorganiques et les phases organiques, pour une concentration élevée de silice mésoporeuse (Voir figure I.21).



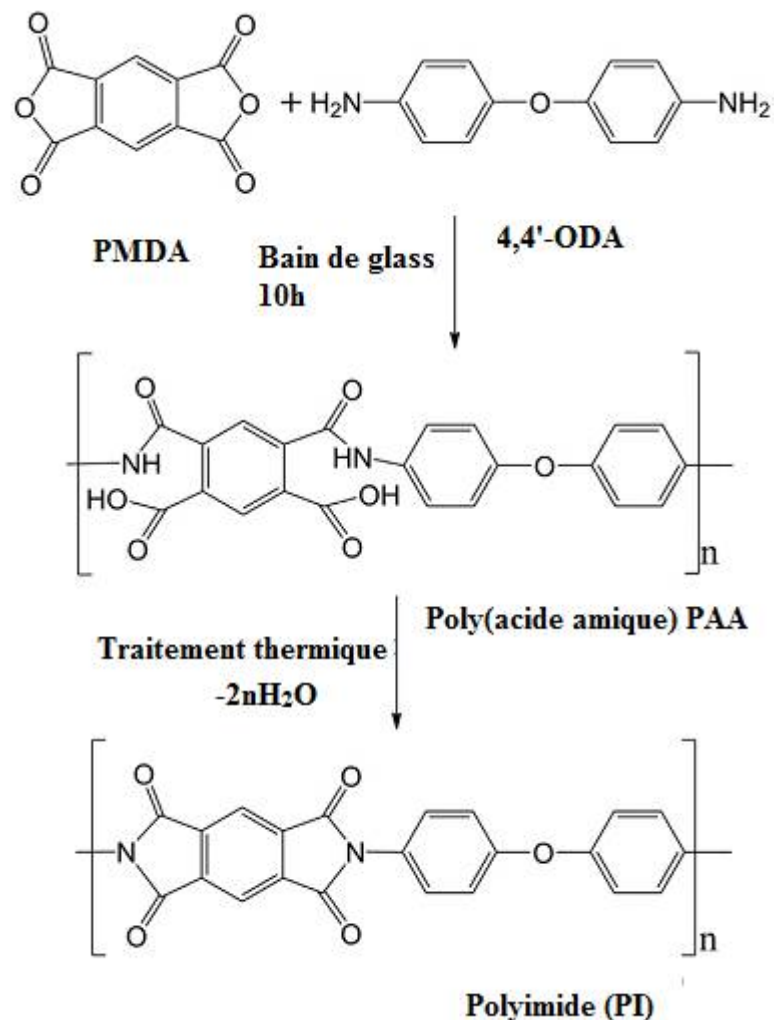
**Figure I.21.** Propriétés mécaniques des nanocomposites époxy/ silices mésoporeuses : (a) résistance au choc Charpy, (b) résistance à la traction [103].

**Wang et coll.** [56] ont étudié les effets des silices mésoporeuses de type SBA-15 et SBA-16 sur la performance des composites de la résine époxy bromée (REB). Les particules de la silice mésoporeuse prétraitées par Le 3-glycidyloxy propyl triméthoxysilane (GOTMS) ont été dispersées dans la REB par des ondes ultrasoniques, suivie de l'ajout d'un durcisseur (MeTHPA) et un catalyseur (2-méthylimidazole). La présence de l'agent de couplage et l'énergie ultrasons a assurée une distribution relativement uniforme des particules mésoporeuses. Les composites de la résine époxy bromé/SBA-15 obtenus ont présentés une augmentation de la stabilité thermique et de la ténacité grâce à des interactions interfaciales améliorées.

Parmi les polymères aromatiques, les polyimides (PIs) sont bien connus pour des applications avancées telles que l'aérospatiale et les industries de la microélectronique en raison de leur durabilité à haute températures, bonnes propriétés mécaniques, excellentes stabilités chimiques et thermiques, basse coefficient de dilatation thermique et faible constante diélectrique. La production des films de PI est généralement effectuée par un processus en deux étapes : La première étape implique, la synthèse du précurseur poly (acide



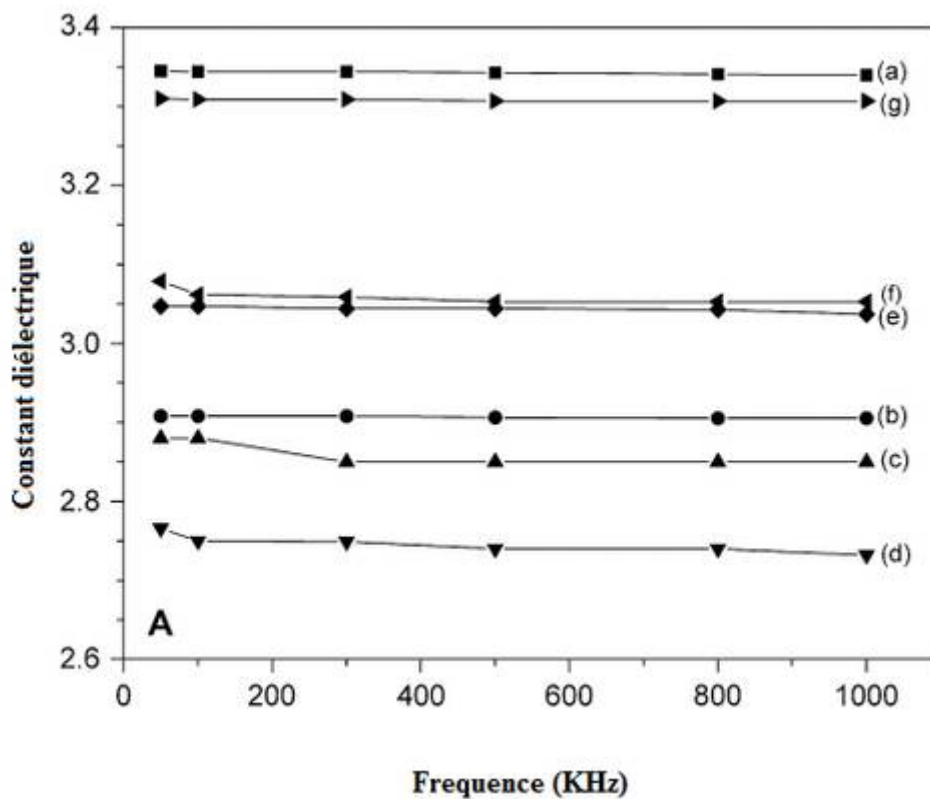
amique) (PAA) dans des solvants polaires aprotique, tel que N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), diméthylformamide (DMF) et le diméthylacétamide (DMAc) [104], Dans la deuxième étape, la déshydratante cyclisation de l'acide polyamide par voie thermique ou chimique par imidation pour produit des polyimides (Figure I.22).



**Figure I.22.** Réaction de synthèse du polyimide à partir de dianhydride Pyromellitique (DAPM) et la 4,4' Oxydianiline (4,4'-ODA) [104].

Afin d'obtenir des matériaux à faible constante diélectrique et bonnes performances, **Wang et coll.** [105] ont préparé une série de films de composite PI/SBA-15 par polymérisation in situ. L'agent de couplage ( $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane (APTS) a été utilisé pour améliorer l'interface entre les phases organique et inorganique. Les hybrides PAA / silice mésoporeuse ont été préparés en mélangeant deux solutions, A et B. Solution A était SBA-15 et 30 ml de N, N'-diméthylacétamide (DMAc). La solution B était constituée de 4,4'-oxydianiline (ODA) et le dianhydride pyromellitique (DAPM). La préparation des

nanocomposites PI/silice mésoporeuse a été menée par processus d'imidisation à haute température. Les résultats obtenus par les auteurs ont montré que la valeur de la constante diélectrique des films PI/SBA-15 est réduite de 3,34 pour PI vierge à 2,73 avec l'ajout de 3% en poids de SBA-15 (Figure I.23). La réduction du constant diélectrique est attribuée à la présence des vides d'air ( $k = 1$ ) stockés dans les silices mésoporeuses, le volume d'air existant dans les lacunes de l'interface PI/SBA-15, et le volume libre créé par l'introduction de grands agglomérats de silice mésoporeuse. Les auteurs ont montré que les films PI/silice mésoporeuse préparés présentent également des constantes diélectriques stables à travers une large gamme de fréquences et une bonne interconnexion de phase. La silice mésoporeuse traitée améliore les interactions interfaciales avec la matrice PI, ce que mènent à minimiser la détérioration des propriétés mécaniques. Ils ont conclu que l'incorporation des silices mésoporeuses est une approche prometteuse pour réduire le constant diélectrique.

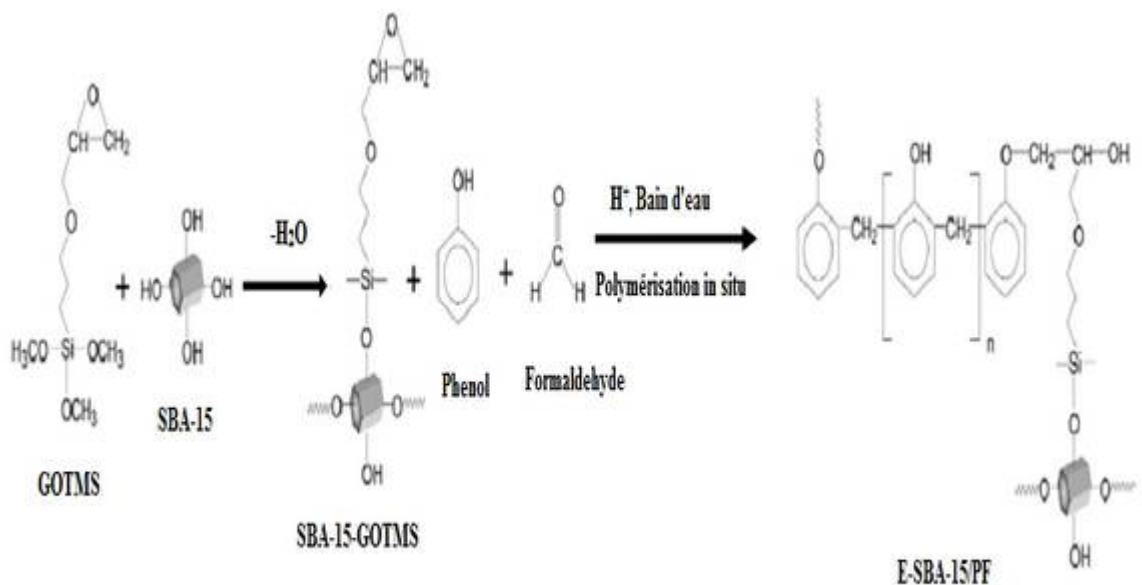


**Figure I.23.** Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les films des composites PI/SBA-15 contenant différents taux massiques de silice mésoporeuse : (a)PI pur, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5%, (f) 7%, (g) 10 %, et (h) 15% [105].

Les résultats obtenus d'analyse mécanique par le AMD (analyse mécanique dynamique) du polyimide vierge (PI) et de ses composites ont montré clairement que le module de

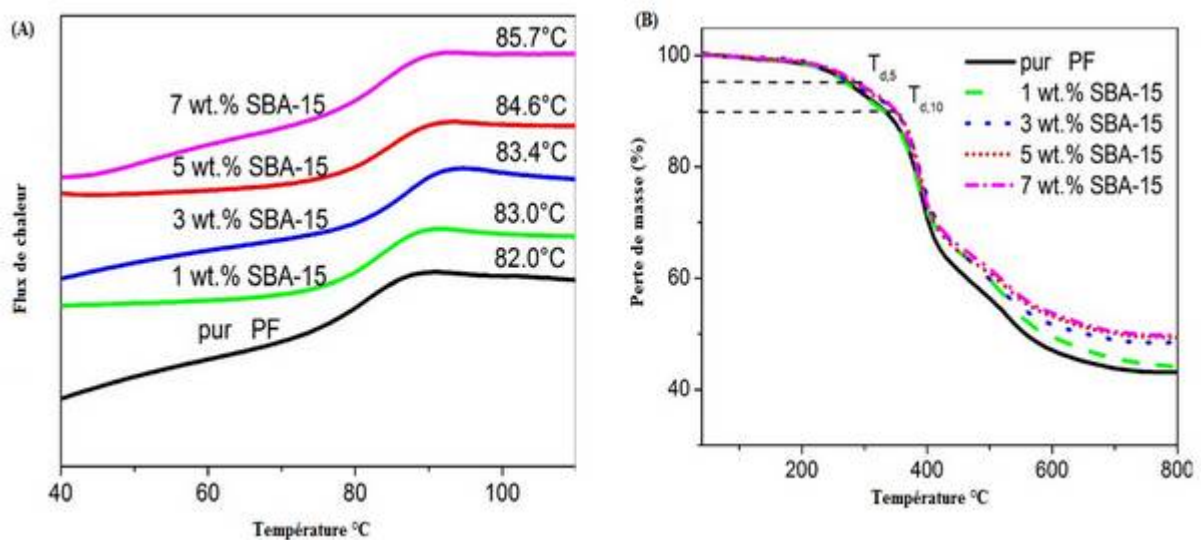
stockage des composites augmente avec l'introduction des particules SBA-15 en particulier à haute température de plus de 380 °C. La rigidité des particules de SBA-15 rigides ont contribué à l'augmentation du module. En outre, une augmentation remarquable du pic de relaxation, correspondant à la Valeur  $T_g$ , survenue à une température d'environ 3-5 °C plus élevée que celle du PI vierge. Ces résultats étaient la conséquence de l'immobilisation des chaînes polymères piégées dans les pores de la silice mésoporeuse. **Min et coll.** [106] ont synthétisé des composites PI/SBA-15 modifiés. Les composites contenant du SBA-15 modifiée avec du 3-aminopropyltriméthoxysilane ont montré une augmentation de la résistance à la traction et de l'allongement par rapport aux celles modifiée avec l'octyltriméthoxysilane et le SBA-15 non modifié.

La constante diélectrique a été considérablement réduite avec l'augmentation du SBA-15 modifiée avec des groupes amines. De plus, il a été constaté que le  $\gamma$ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GOTMS) a été greffé avec succès sur la surface du SBA-15 et que des liaisons chimiques entre la résine phénolique (PF) et le SBA-15-GOTMS se sont formées après la polymérisation in situ (Figure I.24). La température de transition vitreuse et la stabilité thermique des nanocomposites PF ont été évidemment améliorées par rapport au PF vierge pour des teneurs en silice comprises entre 1 et 3% en poids [107].



**Figure I.24.** Schéma de la réaction de modification de la surface de SBA-15 et la polymérisation in situ de la résine phénolique [107].

La température de la décomposition thermique ( $T_d$ ) déterminée par l'ATG et la température de transition vitreuse  $T_g$  déterminée par DSC, des matériaux hybrides à base de la résine phénolique (PF) /SBA-15 élaborés par polymérisation in situ de phénol et de formaldéhyde en présence de SBA-15 ont été investiguée par [108]. À partir des scans de DSC, la  $T_g$  du PF vierge était de 82,08°C, alors que les composites PF/SBA-15 ont présenté des valeurs de  $T_g$  plus élevées. Comme résultat, la  $T_g$  des nanocomposites a augmenté avec l'augmentation du contenu en SBA-15 (Figure I.25(A)). La caractérisation par ATG de la stabilité thermique des nanocomposites PF/SBA-15 ont montré que les hybrides présentent des stabilités thermiques plus élevées que le PF pur. En outre, la température de décomposition thermique ( $T_{d, 5}$  et  $T_{d, 10}$ ) qui expriment respectivement les températures de décomposition thermique à 5 et 10% de masse) d'un composite augmente avec le taux de la silice mésoporeuse (Figure I.24(B)). L'amélioration de la stabilité thermique et la température de transition vitreuse des nanocomposite, confirme que les chaînes de PF sont liées et attachées à la surface SBA-15, et pénétrées à l'intérieur des canaux.



**Figure I.25.** (A) courbes DSC et valeurs  $T_g$  et (B) Thermogrammes ATG pour la résine PF et les nanocomposites PF/SBA-1[108].

Le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), qui est obtenu par la polymérisation combinée de l'éthylène avec de l'acétate de vinyle (AV) en masse sous haute pression, est largement utilisé pour l'application d'isolation électrique, de gainage et de réparation de câbles, encapsulation des composants et imperméabilisation, protection contre la corrosion et dans l'emballage du composant. Cependant, la résistance à la traction relativement faible et la stabilité thermique plutôt médiocre de l'EVA limitent son application dans certains domaines

tels que dans les câbles électriques à haute tension et dans les appareils électroniques où une stabilité thermique élevée est nécessaire [109,110]. Afin de surmonter ces inconvénients et obtenir la résistance et la stabilité thermique requises ; des études ont été menées par plusieurs chercheurs [111-114].

De plus, il existe peu de rapports sur les matériaux composites à base d'EVA et de silice mésoporeuse SBA-15. **Lu et coll.** [115] ont préparé une série de composites éthylène-acétate de vinyle/SBA-15 à l'état fondu. Les particules de la silice mésoporeuse SBA-15 ont été modifiées en surface par deux types d'agent de couplage avant de les utiliser : le triéthoxyvinylsilane (A-151) et le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (KH -550). Ils ont montré que la constante diélectrique des composites a été diminuée avec l'introduction de 0,5 % de SBA-15 modifiée. Ils ont également observé que la stabilité thermique des composites était améliorée. D'autre part, dans une autre étude, **Qian et coll.** [116] ont étudié les effets synergiques de la silice mésoporeuse et l'hydroxyde double lamellaires HDL sur les et les propriétés ignifuges de la suppression de fumée du système EVA/silice-HDL. Ils ont démontré que l'ignifugation et la stabilité thermique des nanocomposites EVA/SBA-15-HDL ont été améliorées, et que le mécanisme des effets synergiques entre l'hydroxyde double lamellaires (HDL) et la silice mésoporeuse dépend principalement du processus de la phase condensée.

### Références bibliographiques

- [1] Leon, V. Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées. *Thèse de doctorat*. 2006, université d'Orléans, 175.
- [2] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bull Chem. Soc. Jap.* 1990, 63 (4), 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>.
- [3] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114 (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [4] Behrens, P. Mesoporous inorganic solids. *Adv. Mater.* 1993, 5 (2), 127–132. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050212>.
- [5] Sing, K. S. W.; Everett, D. H., M.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure. App. Chem.* 1985, 57 (4), 603–619.
- [6] Beck, J. S. Method for synthesizing mesoporous crystalline material. *U.S. Patent*. 1991, 5057296A, 21.
- [7] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. 1992, 359 (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- [8] Kresge, C. T.; Chester, W.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis. *U.S. Patent*. 1992, 5102643, 29.
- [9] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45 (20), 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- [10] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 1994, 368 (6469), 317–321. <https://doi.org/10.1038/368317a0>.

- [11] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.* 1994, 6 (8), 1176–1191. <https://doi.org/10.1021/cm00044a016>.
- [12] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater.* 1996, 8 (5), 1147–1160. <https://doi.org/10.1021/cm960137h>.
- [13] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*. 1995, 267 (5199), 865–867. <https://doi.org/10.1126/science.267.5199.865>.
- [14] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*. 1995, 269 (5228), 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>.
- [15] Assaker, C. Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés. *Thèse de doctorat*. 2014, université de Lorraine, 272.
- [16] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120 (24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- [17] Zhao, D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50; to 300; angstrom pores. *Science*. 1998, 279 (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [18] Kleitz, F. Ordered mesoporous materials. in handbook of heterogeneous catalysis; *Am. Can. Soc.* 2008, 178–219. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetc0011>.
- [19] Roy, P. K.; Ullas, A. V.; Chaudhary, S.; Mangla, V.; Sharma, P.; Kumar, D.; Rajagopal, C. Effect of SBA-15 on the energy absorption characteristics of epoxy resin for blast mitigation applications. *Iran Polym J.* 2013, 22 (9), 709–719. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0169-8>.
- [20] Meléndez-Ortiz, H. I.; Puente-Urbina, B.; Castruita-de Leon, G.; Mata-Padilla, J. M.; García-Uriostegui, L. Synthesis of spherical SBA-15 mesoporous silica. Influence of reaction conditions on the structural order and stability. *Ceram. Inter.* 2016, 42 (6), 7564–7570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.163>.

- [21] Cao, L.; Chi, H.; Hao, Y.; Wang, J. Preparation of mesoporous SBA-15/Polymer-copper (II) composites in supercritical CO<sub>2</sub> and their multiple applications. *Polym. Compos.* 2019, 40 (2), 823–831. <https://doi.org/10.1002/pc.24741>.
- [22] Øye, G.; Sjoblom, J.; Stocker, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Adv Collo. interf. Sci.* 2001, 90, 439-466. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00066-X).
- [23] Bleta, R. Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules. *Thèse de doctorat.* 2007, Université Henri Poincaré, 187.
- [24] Soler-Illia, G. J. de A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* 2002, 102 (11), 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>.
- [25] Willai, S. Matériaux Organosiliciés Mésoporeux Porteurs de β-Cyclodextrine et de Fonctions Amines : Synthèse Par Voie Sol-Gel Structurante et Propriétés. *Thèse de doctorat.* 2007, université des Sciences et Technologies de Lille, 269.
- [26] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chem. Mater.* 2000, 12 (7), 1961–1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>.
- [27] Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem. Mater.* 1996, 8(8), 1682-1701. <https://doi.org/10.1021/cm960138+>.
- [28] Kresge, C. T.; Roth, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (9), 3663. <https://doi.org/10.1039/c3cs60016e>.
- [29] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature.* 1995, 378 (6555), 366–368. <https://doi.org/10.1038/378366a0>.
- [30] Flodström, K.; Wennerström, H.; Alfredsson, V. Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica–block copolymer aggregation. *Langm.* 2004, 20 (3), 680–688. <https://doi.org/10.1021/la030173c>.



- [31] Impéror-Clerc, M.; Grillo, I.; Khodakov, A. Y.; Durand, D.; Zholobenko, V. L. New insights into the initial steps of the formation of SBA-15 materials: An in situ small angle neutron scattering investigation. *Chem. Commun.* 2007, 8, 834–836. <https://doi.org/10.1039/B611208K>.
- [32] Benamor, T. Synthèse et Caractérisation de Silices Mésoporeuses Hydrophobes à Porosité Contrôlée. *Thèse de doctorat*. 2011, université de Haute-Alsace, 226.
- [33] Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M. Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore–micropore network?. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104 (48), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/jp002597a>.
- [34] Booth, C.; Attwood, D. Effects of block architecture and composition on the association properties of Poly (Oxyalkylene) copolymers in aqueous solution. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 501–527. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20000601\)21:9<501::AID-MARC501>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20000601)21:9<501::AID-MARC501>3.0.CO;2-R).
- [35] Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* 2003, 27 (1), 73–79. <https://doi.org/10.1039/b207378c>.
- [36] Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous alumina molecular sieves. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35 (10), 1102–1105. <https://doi.org/10.1002/anie.199611021>.
- [37] Soler-Illia, G. J. de A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* 2002, 102 (11), 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>.
- [38] Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109(18), 8723–8732. <https://doi.org/10.1021/jp044632+>.
- [39] Shen, S. C.; Kawi, S. MCM-41 with improved hydrothermal stability: formation and prevention of Al content dependent structural defects. *Langmuir*. 2002, 18 (12), 4720–4728. <https://doi.org/10.1021/la0116140>.

- [40] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. Synthesis of Hexagonally packed mesoporous TiO<sub>2</sub> by a modified sol-gel method. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34 (18), 2014–2017. <https://doi.org/10.1002/anie.199520141>.
- [41] Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 65 (1), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00506-7).
- [42] Bagshaw, S. A.; Bruce, I. J. Rapid calcination of high quality mesostructured MCM-41, MSU-X, and SBA-15 silicate materials: A step towards continuous processing? *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 109 (1–3), 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.042>.
- [43] Bérubé, F.; Kaliaguine, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 115 (3), 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.028>.
- [44] Moller, K.; Bein, T.; Fischer, R. X. Synthesis of ordered mesoporous methacrylate hybrid systems: Hosts for molecular polymer composites. *Chem. Mater.* 1999, 11 (3), 665–673. <https://doi.org/10.1021/cm9805368>.
- [45] Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G.D. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 2000, 12 (8), 2448–2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>.
- [46] Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. *Micropor. Mater.* 1993, 2 (1), 17–26. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80058-3](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80058-3).
- [47] van Grieken, R.; Calleja, G.; Stucky, G. D.; Melero, J. A.; García, R. A.; Iglesias, J. Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure. *Langm.* 2003, 19 (9), 3966–3973. <https://doi.org/10.1021/la026970c>.
- [48] Wei, Q.; Nie, Z.; Hao, Y.; Chen, Z.; Zou, J.; Wang, W. Direct synthesis of thiol-ligands-functionalized SBA-15: Effect of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure. *Mater. Lett.* 2005, 59 (28), 3611–3615. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.034>.

- [49] Yang, C.-M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Consecutive generation of mesopores and micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* 2003, 15 (20), 3739–3741. <https://doi.org/10.1021/cm031109j>.
- [50] Grudzien, R. M.; Grabicka, B. E.; Jaroniec, M. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous silicas. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253 (13), 5660–5665. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.033>.
- [51] Maschmeyer, T. Derivatized Mesoporous Solids. *Sol. St. Mater. Sci.* 1998, 3 (1), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(98\)80068-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80068-5).
- [52] Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids. *Chem. Commun.* 1998, 8, 853–860. <https://doi.org/10.1039/a709143e>.
- [53] Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.-Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science*. 1997, 276 (5314), 923–926. <https://doi.org/10.1126/science.276.5314.923>.
- [54] Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. Hybrid Inorganic±Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age. *Adv. Mater.* 2000, 12(19), 1403-1419. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1403::AID-ADMA1403>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1403::AID-ADMA1403>3.0.CO;2-X)
- [55] Mark, J. E. Some novel polymeric nanocomposites. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39 (12), 881–888. <https://doi.org/10.1021/ar040062k>.
- [56] Lin, J.; Wang, X. Preparation, microstructure, and properties of novel low- $\kappa$  brominated Epoxy/Mesoporous silica composites. *Europ. Polym. J.* 2008, 44 (5), 1414–1427. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.02.022>.
- [57] Wei, L.; Hu, N.; Zhang, Y. Synthesis of polymer—mesoporous silica nanocomposites. *Mater.* 2010, 3 (7), 4066–4079. <https://doi.org/10.3390/ma3074066>.
- [58] Lindlar, B.; Lüchinger, M.; Röthlisberger, A.; Haouas, M.; Pirngruber, G.; Kogelbauer, A.; Prins, R. Chemical modification of high-quality large-pore M41S materials. *J. Mater. Chem.* 2002, 12 (3), 528–533. <https://doi.org/10.1039/b109205g>.
- [59] Zhao, X. S.; Lu, G. Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with Trimethylchlorosilane and adsorption study. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102 (9), 1556–1561. <https://doi.org/10.1021/jp972788m>.

- [60] Lim, M. H.; Stein, A. Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic–organic hybrid mesoporous materials. *Chem. Mater.* 1999, 11 (11), 3285–3295. <https://doi.org/10.1021/cm990369r>.
- [61] Besson, S.; Ricolleau, C.; Gacoin, T.; Jacquiod, C.; Boilot, J.-P. Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 60 (1–3), 43–49. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00314-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00314-7).
- [62] Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005, 77 (1), 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>.
- [63] Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous silica by Co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem. Commun.* 1996, 11, 1367–1368. <https://doi.org/10.1039/CC9960001367>.
- [64] Lim, M. H.; Blanford, C. F.; Stein, A. Synthesis and characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41: Probing the internal pore structure by a bromination reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119 (17), 4090–4091. <https://doi.org/10.1021/ja9638824>.
- [65] Marcoux, L. Étude des caractéristiques physico-chimiques de composites fonctionnalisés polymère/silice mésostructurés. *Thèse de doctorat*, 2013, université Laval Québec, 209.
- [66] Mekawy, M. M.; Yamaguchi, A.; El-Safty, S. A.; Itoh, T.; Teramae, N. Mesoporous silica hybrid membranes for precise size-exclusive separation of silver nanoparticles. *J. Coll. Interf. Sci.* 2011, 355 (2), 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.056>.
- [67] Canilho, N.; Jacoby, J.; Pasc, A.; Carteret, C.; Dupire, F.; Stébé, M. J.; Blin, J. L. Isocyanate-mediated covalent immobilization of mucor miehei lipase onto SBA-15 for transesterification reaction. *Coll. Surfa B: Bio interfs.* 2013, 112, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.07.024>.
- [68] Fathi Vavsari, V.; Mohammadi Ziarani, G.; Badiei, A. The role of SBA-15 in drug delivery. *RSC Adv.* 2015, 5 (111), 91686–91707. <https://doi.org/10.1039/C5RA17780D>.
- [69] Manzano, M.; Vallet-Regí, M. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30 (2), 1902634. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902634>.

- [70] Zou, Q.; Zou, L.; Tian, H. Detection and adsorption of  $Hg^{2+}$  by new mesoporous silica and membrane material grafted with a chemodosimeter. *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (38), 14441. <https://doi.org/10.1039/c1jm11704a>.
- [71] Wei, L.; Hu, N.; Zhang, Y. Synthesis of polymer—mesoporous silica nanocomposites. *Mater.* 2010, 3 (7), 4066–4079. <https://doi.org/10.3390/ma3074066>.
- [72] Wang, N.; Li, M.; Zhang, J. Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite. *Mater. Lett.* 2005, 59 (21), 2685–2688. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.020>.
- [73] Wang, N.; Shao, Y.; Shi, Z.; Zhang, J.; Li, H. Influence of MCM-41 particle on mechanical and morphological behavior of Polypropylene. *Mater. Sci. Eng: A.* 2008, 497 (1–2), 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.07.019>.
- [74] Wang, N.; Fang, Q.; Shao, Y.; Zhang, J. Microstructure and properties of Polypropylene composites filled with Co-incorporation of MCM-41(with Template) and OMMT nanoparticles prepared by melt-compounding. *Mater. Sci. Eng: A.* 2009, 512 (1–2), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.027>.
- [75] Wang, N.; Zhao, C.; Shi, Z.; Shao, Y.; Li, H.; Gao, N. Co-incorporation of MMT and MCM-41 nanomaterials used as fillers in PP composite. *Mater. Sci. Eng: B.* 2009, 157 (1–3), 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.007>.
- [76] Wang, N.; Fang, Q.; Chen, E.; Shaohang, J.; Shao, Y. Preparation and characterization of Polypropylene composites filled with different structured mesoporous particles. *J. Compo. Mater.* 2010, 44 (17), 2083–2093. <https://doi.org/10.1177/0021998309360934>.
- [77] Wang, N.; Gao, N.; Jiang, S.; Fang, Q.; Chen, E. Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of Polypropylene. *Compos. B: Eng.* 2011, 42 (6), 1571–1577. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.012>.
- [78] Wang, N.; Fang, Q.; Zhang, J.; Chen, E.; Zhang, X. Incorporation of nano-sized mesoporous MCM-41 material used as fillers in natural rubber composite. *Mater. Sci. Eng: A.* 2011, 528 (9), 3321–3325. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.12.105>.
- [79] Na Wang; Shi, Z.-X.; Jing Zhang; Lei Wang. The influence of modification of mesoporous silica with Polyethylene via In Situ Ziegler—Natta Polymerization on PE/MCM-

- 41 Nanocomposite. *J. Compos. Mater.* 2008, 42 (12), 1151–1157. <https://doi.org/10.1177/0021998308088568>.
- [80] Wang, N.; Zhang, J.; Fang, Q.; Hui, D. Influence of mesoporous fillers with PP-g-MA on flammability and tensile behavior of Polypropylene composites. *Compos. B: Eng.* 2013, 44 (1), 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.006>.
- [81] Zhang, F.-A.; Lee, D.-K.; Pinnavaia, T. J. PMMA/Mesoporous Silica nanocomposites: Effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties. *Polym. Chem.* 2010, 1 (1), 107–113. <https://doi.org/10.1039/B9PY00232D>.
- [82] Zhang, F.-A.; Song, C.; Yu, C.-L. Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *J. Polym. Res.* 2011, 18 (6), 1757–1764. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9582-x>.
- [83] Sibeko, M. A.; Saladino, M. L.; Luyt, A. S.; Caponetti, E. Morphology and properties of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) filled with mesoporous silica (MCM-41) prepared by melt compounding. *J. Mater. Sci.* 2016, 51 (8), 3957–3970. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9714-5>.
- [84] Gao, N.; Wang, N.; Fang, Q.; Chen, E.; Shao, Y. Microstructure and mechanical properties of Polypropylene/Polystyrene blend filled with as-synthesized MCM-41 prepared by melt-compounding. *J. Mater. Sci.* 2010, 45 (11), 3052–3057. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4309-7>.
- [85] Wang, N.; Gao, N.; Fang, Q.; Chen, E. Compatibilizing effect of mesoporous fillers on the mechanical properties and morphology of Polypropylene and Polystyrene blend. *Mater. Desi.* 2011, 32 (3), 1222–1228. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.10.012>.
- [86] Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. Polymer/Silica nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 2008, 108 (9), 3893–3957. <https://doi.org/10.1021/cr068035q>.
- [87] He, J.; Shen, Y.; Yang, J.; Evans, D. G.; Duan, X. Nanocomposite structure based on Silylated MCM-48 and Poly(Vinyl Acetate). *Chem. Mater.* 2003, 15 (20), 3894–3902. <https://doi.org/10.1021/cm020938m>.
- [88] Weng, C.-J.; Huang, K.-Y.; Chiu, W.-L.; Yeh, J.-M.; Wei, Y.; Liu, S.-P.; Hwang, S.-S. A comparative study of the preparation and physical properties of Polystyrene-Silica

mesocomposite and nanocomposite materials. *Polym. Int.* 2011, 60 (7), 1129–1135. <https://doi.org/10.1002/pi.3052>.

[89] He, J.; Shen, Y.; Evans, David. G. A Nanocomposite Structure based on modified MCM-48 and Polystyrene. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 109 (1–3), 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.051>.

[90] He, J.; Shen, Y.; Evans, D. G.; Duan, X. Tailoring the performance of polymer composites via altering the properties of the intrapore polymers of MCM-48 nanocomposites as fillers. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 2006, 37 (3), 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.06.011>.

[91] Li, L.; Yang, G. Synthesis and characterization of Nylon-6/Mesoporous silica nanocomposites via in Situ synchronous hydrolytic Polymerization of Tetraethylorthosilicate and  $\epsilon$ -Caprolactam. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120 (4), 1957–1964. <https://doi.org/10.1002/app.33289>.

[92] Cerrada, M. L.; Pérez, E.; Lourenço, J. P.; Campos, J. M.; Rosário Ribeiro, M. Hybrid HDPE/MCM-41 Nanocomposites: Crystalline Structure and Viscoelastic Behaviour. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, 130 (1–3), 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.009>.

[93] Cerrada, M. L.; Bento, A.; Pérez, E.; Lorenzo, V.; Lourenço, J. P.; Ribeiro, M. R. Hybrid materials based on Polyethylene and MCM-41 microparticles functionalized with Silanes: Catalytic aspects of in Situ Polymerization, crystalline features and mechanical properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016, 232, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.011>.

[94] López, B. L.; Pérez, L. D.; Mesa, M.; Sierra, L.; Devaux, E.; Camargo, M.; Campagne, C.; Giraud, S. Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber compounds. *e-Polym.* 2005, 5 (1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2005.5.1.182>.

[95] León D., P.; Luis F., G.; Betty L., L.; Hess, M. Reinforcing of elastomers with mesoporous silica. *Macromol. Symp.* 2006, 245–246 (1), 628–640. <https://doi.org/10.1002/masy.200651390>.

[96] Perez, L. D.; Lopez, B. L. Thermal characterization of SBR/NBR blends reinforced with a mesoporous silica. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 125 (S1). <https://doi.org/10.1002/app.35689>.

- [97] Suzuki, N.; Kiba, S.; Yamauchi, Y. Fabrication of mesoporous silica KIT-6/Polymer composite and its low thermal expansion property. *Mater. Lett.* 2011, 65 (3), 544–547. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.027>.
- [98] Suzuki, N.; Kiba, S.; Yamauchi, Y. Bimodal filler system consisting of mesoporous silica particles and silica nanoparticles toward efficient suppression of thermal expansion in Silica/Epoxy composites. *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (38), 14941. <https://doi.org/10.1039/c1jm12405f>.
- [99] Wang, L.; Liu, M.; Yang, F.; Wu, T.; Rao, W.; Liu, Y.; Wei, C.; Yu, C. Comparative study on the structure, mechanical, thermal, and tribological properties of PF composites reinforced by different kinds of mesoporous silicas. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2021, 31 (7), 2939–2948. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01934-1>.
- [100] Salimian, S.; Zadhoush, A.; Mohammadi, A. A Review on new mesostructured composite materials: Part II. Characterization and properties of polymer–mesoporous silica nanocomposite. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2018, 37 (11), 738–769. <https://doi.org/10.1177/0731684418760205>.
- [101] Ferreira, A. E.; Cerrada, M. L.; Pérez, E.; Lorenzo, V.; Cramail, H.; Lourenço, J. P.; Ribeiro, M. R. UHMWPE/SBA-15 nanocomposites synthesized by in Situ Polymerization. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016, 232, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.002>.
- [102] Wei, Z.-B.; Bai, R.; Zhang, F.-A.; Zhou, L.; Yu, C.-L. Effects of SBA-15 and its content on MMA solution Polymerization and PMMA composites. *Iran. Polym. J.* 2013, 22 (8), 571–578. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0156-0>.
- [103] Lin, J.; Wang, X. New type of low-dielectric composites based on o-Cresol Novolac Epoxy resin and mesoporous silicas: Fabrication and performances. *J. Mater. Sci.* 2008, 43 (13), 4455–4465. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2655-5>.
- [104] Chen, W.; Chen, W.; Zhang, B.; Yang, S.; Liu, C.-Y. Thermal imidization process of polyimide film: interplay between solvent evaporation and imidization. *Polym.* 2017, 109, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.037>.
- [105] Lin, J.; Wang, X. Novel low- $\kappa$  Polyimide/Mesoporous silica composite films: preparation, microstructure, and properties. *Polym.* 2007, 48 (1), 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.037>.



- [106] Min, C.-K.; Wu, T.-B.; Yang, W.-T.; Chen, C.-L. Functionalized mesoporous Silica/Polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant. *Compos. Sci. Tech.* 2008, 68 (6), 1570–1578. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.09.021>.
- [107] Yu, C. B.; Wei, C.; Lv, J.; Liu, H. X.; Meng, L. T. Preparation and thermal properties of mesoporous Silica/Phenolic Resin nanocomposites via in Situ Polymerization. *Expr. Polym. Lett.* 2012, 6 (10), 783–793. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.84>.
- [108] Yu, C.; Gao, M.; Feng, J.; Liu, Y.; Lv, J.; Liu, H.; Wei, C. Thermal and frictional properties of mesoporous silica SBA-15/Phenolic Resin nanocomposites. *Polym. Compos.* 2017, 38, 351–358. <https://doi.org/10.1002/pc.24053>.
- [109] Wang, B.; Wang, X.; Shi, Y.; Tang, G.; Tang, Q.; Song, L.; Hu, Y. Effect of vinyl acetate content and electron beam irradiation on the flame retardancy, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant Ethylene-Vinyl Acetate copolymer. *Radia. Phys. Chem.* 2012, 81 (3), 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.10.021>.
- [110] Wang, L.; Jiang, P. K. Thermal and flame retardant properties of Ethylene-Vinyl Acetate copolymer/modified Multiwalled Carbon Nanotube composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119 (5), 2974–2983. <https://doi.org/10.1002/app.33028>.
- [111] Bidsorkhi, H. C.; Soheilmoghaddam, M.; Pour, R. H.; Adelnia, H.; Mohamad, Z. Mechanical, thermal and flammability properties of Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)/ Sepiolite nanocomposites. *Polym. Test.* 2014, 37, 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.007>.
- [112] Osman, A. F.; Kalo, H.; Hassan, M. S.; Hong, T. W.; Azmi, F. Pre-dispersing of Montmorillonite nanofiller: Impact on morphology and performance of melt compounded Ethyl Vinyl Acetate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133 (11), 43204. <https://doi.org/10.1002/app.43204>.
- [113] Sabet, M.; Soleimani, H.; Hosseini, S. Properties and characterization of Ethylene-Vinyl Acetate filled with Carbon Nanotube. *Polym. Bull.* 2016, 73 (2), 419–434. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1499-9>.
- [114] Oualha, M. A.; Amdouni, N.; Laoutid, F. Synergistic flame-retardant effect between Calcium Hydroxide and Zinc Borate in Ethylene-Vinyl Acetate copolymer (EVA). *Polym. Degrad. Stab.* 2017, 144, 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.032>.

[115] Lu, Y.; Lin, Q.; Ren, W.; Zhang, Y. Investigation on the preparation and properties of low-dielectric Ethylene-Vinyl Acetate Rubber / mesoporous silica composites. *J. Polym. Res.* 2015, 22 (4), 56. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0694-6>.

[116] Qian, Y.; Li, S.; Chen, X. Preparation of mesoporous silica-LDHs system and its coordinated flame-retardant effect on EVA. *J. Therm. Analy. Calorim.* 2017, 130 (3), 2055–2067. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6508-9>.

*Chapitre II :*

*Matériaux et Techniques*

*Expérimentales*

## **II. Matériaux et techniques**

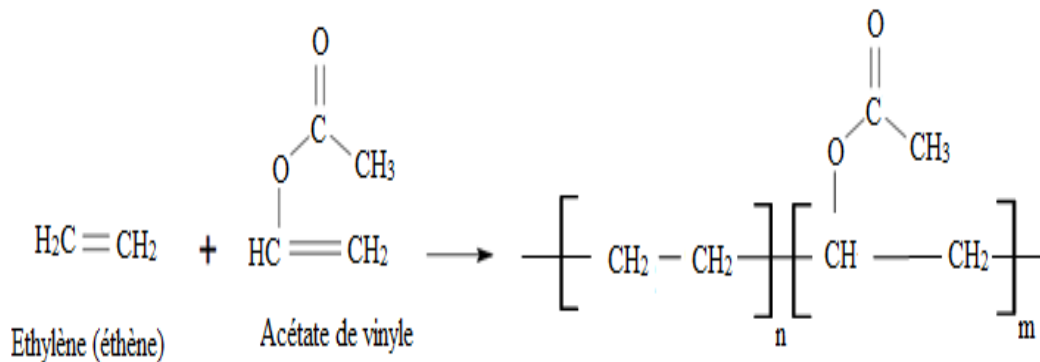
Ce chapitre a pour objectif de présenter, d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les différentes techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion et étudier les propriétés des nanocomposites EVA/SBA-15.

### **II.1. Matériaux utilisés pour la préparation des nanocomposites EVA/SBA-15.**

#### **II.1.1. La matrice**

La matrice polymère utilisée dans le cadre de ce travail est le Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA).

L'EVA est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (AV), typiquement formé par polymérisation radicalaire. L'EVA généralement contient de 1% à 50% d'acétate de vinyle le long du squelette carbonée [1]. La figure II.1 montre les monomères utilisés pour la copolymérisation d'EVA et la structure du copolymère EVA [2].



**Figure II.1.** Monomères et structure du Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA). [2]

L'AV est une molécule polaire et l'inclusion de ces monomères polaires dans la chaîne principale d'éthylène diminue la cristallinité, améliore la flexibilité et résulte en de meilleures propriétés barrière à l'eau du film. L'EVA est classée en tant que copolymère dont la distribution de co-monomère d'AV est aléatoire. Il a d'excellentes propriétés mécaniques, résistance à l'ozone et résistance aux intempéries. De plus, c'est un matériau polyvalent et peu coûteux. L'EVA possède des caractéristiques thermoplastiques, ce qui signifie qu'il peut être facilement moulé et traité par la méthode industrielle conventionnelle telle que le calandrage, l'injection, l'extrusion, le soufflage et moulage par rotation. Les propriétés du EVA sont

## Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales

proches des matériaux élastomères en termes de souplesse. En raison de ses propriétés physico-chimiques souhaitables et son acceptation facile des additifs, l'EVA est largement utilisé dans de nombreux domaines tels que l'isolation électrique, le gainage des câbles et réparation, encapsulation de composants et imperméabilisation, protection contre la corrosion, l'emballage des composants et dans l'industrie de la chaussure, qui met directement en évidence l'étendue de son importance industrielle. Cependant, en raison de sa faible résistance à la force de traction, facilité d'allumage et très mauvaise émission de fumée pendant la combustion, son application pratique a été strictement limitée [3].

Le principal avantage de ce copolymère est la possibilité d'atteindre une large gamme de propriétés en modifiant la teneur en AV dans sa composition. Il est donc probable d'élargir leurs domaines d'applications allant du plastique rigide aux produits similaires au caoutchouc/élastiques [2].

Dans cette étude, le choix de la matrice est porté sur le copolymère EVA de type (TAISOX 7350M) fournit par la firme Formosa Plastics Corporation (Taïwan), dont les caractéristiques sont reprises au Tableau II.1.

**Tableau II.1.** Caractéristiques de l'EVA à partir de la fiche technique.

Propriétés	Méthode de test	Valeur	Unité
Masse volumique	ASTM D1505	0,93	g/cm <sup>3</sup>
Indice de fluidité (190°C/ 2,16 kg)	ASTM D1238	2,5	g/10min
Teneur en acétate de vinyle	-----	18	%
Module de flexion	ASTM D790	14,7	MPa
Résistance à la traction	ASTM D638		
• à la limite d'élasticité		4,41	MPa
• à la rupture		14,7	MPa
Allongement à la rupture	ASTM D638	800	%
Température de fusion		84	°C
Température de fléchissement sous charge Vicat	ASTM D1525	60	°C

### **II.1.2. La charge utilisée**

La silice utilisée dans le cadre de cette étude est une silice mésoporeuse de type SBA-15 synthétisée et fonctionnalisée au niveau de notre laboratoire de recherche.

#### **II.1.2.1. Synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-15**

Le choix de la charge inorganique employée dans le cadre de cette étude s'est porté sur la silice mésoporeuse de type SBA-15 qui présente différents avantages de synthèse et de propriétés. Leurs préparations sont simples et rapides. Les pores de la phase hexagonale sont linéaires, ce qui facilite l'insertion et l'accessibilité des chaînes macromoléculaires. Les murs de ce type de silice sont plus épais, ce qui offre une plus grande résistance mécanique et thermique. Enfin, la plage des diamètres des pores est large, allant de 3 jusqu'au 30 nm.

D'une manière générale, la synthèse des silices mésoporeuses de type SBA-15 nécessite l'utilisation de quatre éléments majeurs.

1- Une molécule tensioactive (agent structurant) neutre pour guider la structure finale du matériau,

2- Une source de silice TEOS (tétraéthoxysilane).

3- Un solvant (eau distillé).

4- Un catalyseur acide.

#### ***Choix de l'agent structurant :***

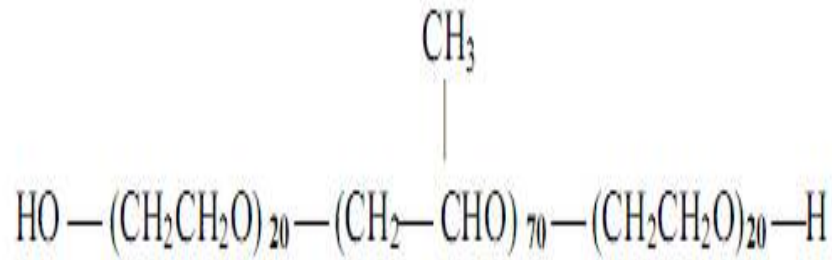
La synthèse de ce type de silice repose sur la précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles. Ces molécules sont des copolymères tri blocs neutres, leur élimination se fait par simple lavage ou par calcination, car l'interaction entre molécules est due à des liaisons hydrogènes et à des liaisons de type Van der Waals qui sont de faibles énergies.

Des tensioactifs copolymères tri blocs amphiphiles, contenant une alternance de chaînes polyoxyde d'éthylène (poly-OE) et de chaînes polyoxyde de propylène (poly-OP) sont à la base de la synthèse des SBA-15.

Les chaînes poly-OP sont plus hydrophobes que les chaînes poly-OE. A température ambiante une chaîne poly-OE seule est soluble dans l'eau, quelle que soit sa longueur. Le Pluronic P123, surfactant commercialisé par Sigma-Aldrich, est constitué de deux blocs hydrophiles encadrant un bloc hydrophobe. Les blocs hydrophiles sont formés par un enchaînement de 20 motifs d'oxyde d'éthylène (OE), tandis que le bloc hydrophobe contient

## Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales

70 motifs d'oxyde de propylène (OP). La première lettre du nom utilisé par les industriels symbolise l'état physique du composé à température ambiante. Les deux premières lettres décimales correspondent au poids moléculaire de la partie hydrophobe divisé par 300. La dernière décimale correspond au pourcentage massique de groupements hydrophiles multiplié par 10. Soit, P123, où P correspond à pâte, 12 correspond à 3600g/mol pour la partie hydrophobe et le chiffre 3 correspond à 30% de groupements hydrophile dans le tensioactif.



**Figure II.2.** Formule du copolymère tri-bloc de type P123.

Les caractéristiques principales sont indiquées dans le tableau II.2

**Tableau II.2.** Caractéristiques du Pluronic P123.

Nom	Etat physique	Poids moléculaire g/mol	Valeur du pH	Densité g/cm <sup>3</sup>	Soluble dans l'eau	Formule chimique
P123	Pâte	5800	5-7,5	1,04	Soluble	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>

La synthèse des SBA-15 telle que décrite dans la littérature consiste à induire la précipitation d'un matériau hybride organique et inorganique en utilisant une faible concentration en copolymères triblocs(tensioactif), du tétraéthoxysilane (TEOS) comme précurseur de la silice et en travaillant à pH acide. Dans les publications originales [4, 5], les auteurs ont décrit que la taille des mésopores peut être modifiée en utilisant des traitements hydrothermaux, qui conduisent à une condensation des parois siliciques avant la calcination pour libérer la porosité.

La température de la synthèse est un paramètre très important pour faciliter la formation des micelles, si les chaînes des blocs hydrophiles et hydrophobes sont courtes, il devient difficile de former des agrégats cylindriques. Pour des chaînes longues, on peut contourner la

## ***Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales***

difficulté en diminuant la température de réaction de façon à favoriser la protonation des groupements OE et à faciliter l'agrégation des triblocs de copolymères. L'obtention d'un matériau de structure hexagonale bien structurée requiert des concentrations en espèces organiques et inorganiques ajustées, qu'on appelle « concentration micellaire critique » (CMC)[6].

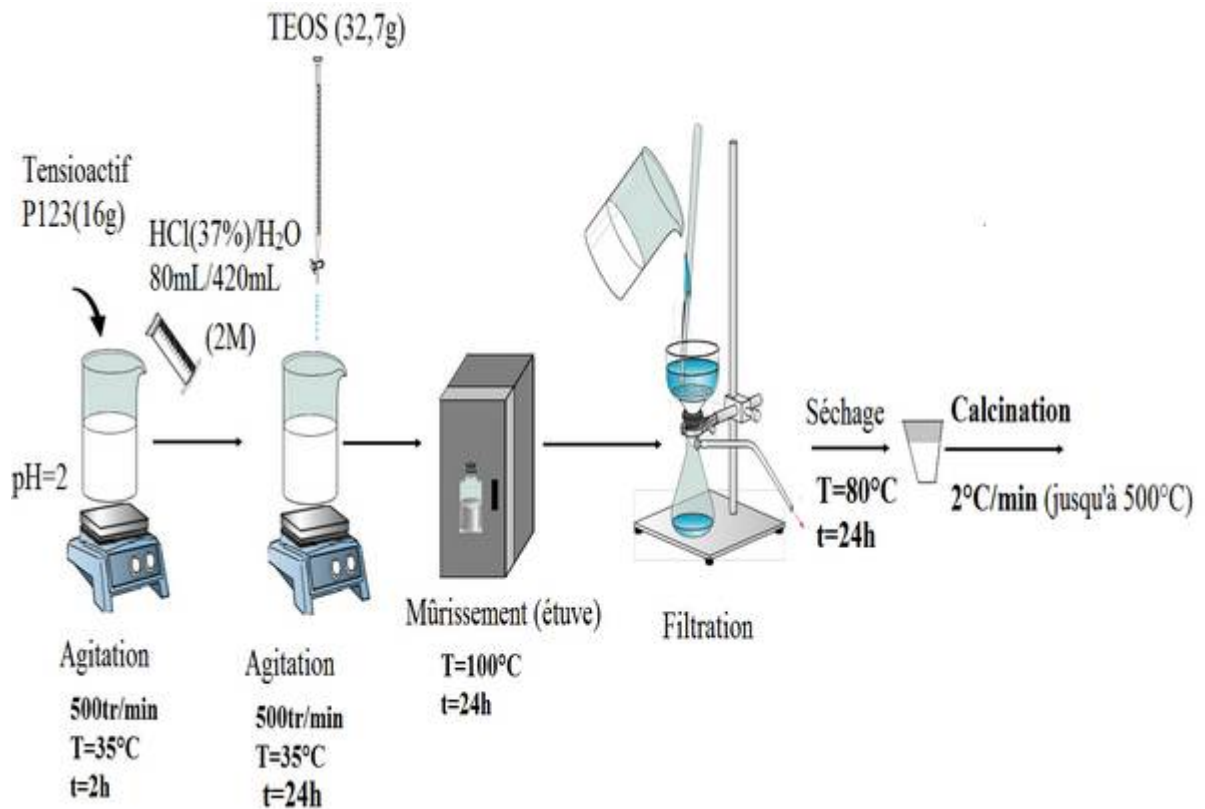
### **➤ Mode opératoire :**

Dans une synthèse typique du SBA-15, 16 g de Pluronic P123 (OE<sub>20</sub>OP<sub>70</sub>OE<sub>20</sub>) sont dissous dans 500mL d'acide chlorhydrique (HCl) (1,9 M) à 35°C pour une durée approximative de 2 heures. Par la suite, la solution est agitée une heure à 35°C, puis 32,7 g du précurseur de silice, soit le tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 99%), est ajouté goutte à goutte sur une durée de 45 min, tout en laissant le bécher sur la plaque chauffante.

Le mélange réactionnel est agité vigoureusement à 35°C pour une période de 24 h. Après cela, la solution placée dans une bouteille en Téflon, est mise dans une étuve réglée à 100°C. Après ce traitement hydrothermal de 24 heures, on constate qu'il y a un précipité blanc important au fond du flacon (matériau hybride à la fois organique et inorganique). Après retour à la température ambiante, on récupère la partie solide par filtration sous vide. Pour éliminer la matière organique et libérer le volume poreux, la partie solide obtenue après le séchage va subir une calcination à 500°C dans un four sous flux d'air, avec une montée de 5 h jusqu'à 500 °C puis maintenu à cette température pendant 5 h. [4]

Le protocole de synthèse est schématisé sur la Figure II.3. Après calcination, le solide obtenu est stocké dans des flacons de verre fermés jusqu'à l'utilisation pour la préparation des nanocomposites.



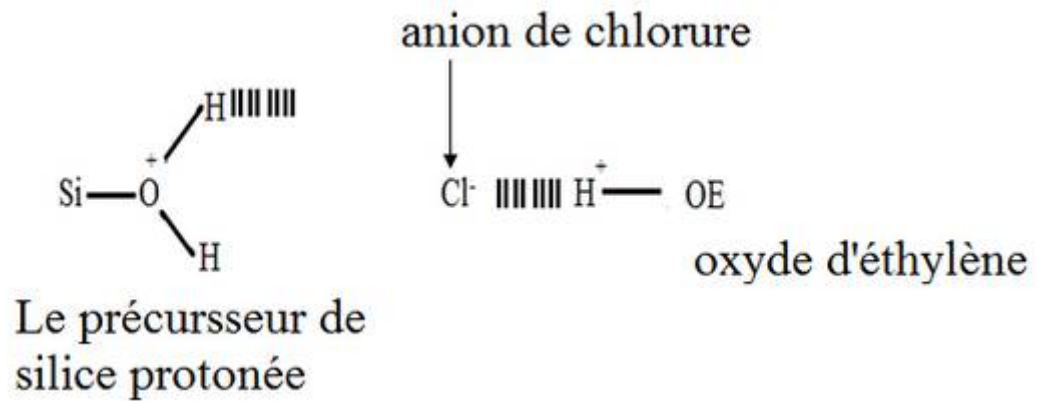


**Figure II.3.** Le protocole de synthèse d'une silice mésoporeuse type SBA-15.

La littérature nous informe sur les modes d'interaction entre le surfactant et le précurseur de silice. Dans notre préparation, les interactions entre le Pluronic P123 et le TEOS sont des interactions de type hydrogène faibles selon le mécanisme d'interaction  $S^0/H^+/Cl^-/I^+$  que l'on peut décrire comme cela :

Le TEOS, qui est la source de la silice, s'hydrolyse et se polymérise autour des micelles organiques d'oxyde d'éthylène OE ( $S^0$ ) chargés positivement [4], [5].

Les interactions entre le précurseur de la silice protonée ( $I^+$ ) au pH acide et les chaînes OE sont faibles car elles se font à travers l'anion chlorure ( $Cl^-$ ) (Figure II.4).



**Figure II.4.** Interactions par liaison hydrogène entre le précurseur de la silice et les chaînes oxyde d'éthylène OE.

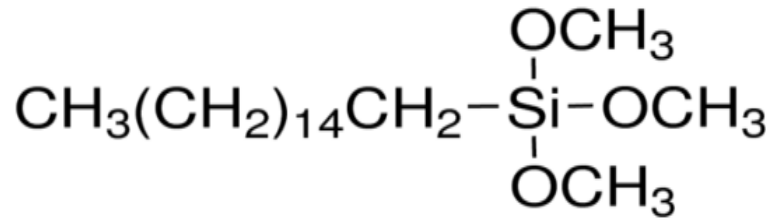
La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre l'agent structurant et le précurseur de la silice de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases.

La réaction se déroule en milieu acide, soit  $\text{pH}=2$ , ceux-ci sont chargés positivement. Il est donc nécessaire d'utiliser un anion médiateur  $\text{X}^-$  (typiquement un halogénure, dans notre cas le chlorure), l'interaction se définit donc en  $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ .

### II.1.2.2. Fonctionnalisation de l'SBA-15 par un organosilane

Les silanes appartiennent à la classe des composés organosilane, ce sont des molécules qui permettent souvent d'établir des interactions chimiques entre une surface minérale et un polymère. La structure typique des organosilanes est  $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ , où  $\text{OR}'$  est généralement un groupement hydrolysable qui assure de interactions avec une charge quelle que soit sa nature, R est un fonction qui peut être par exemple (amine, vinyl, méthacrylate...), ce groupe peut établir un greffage de la matrice polymère par liaison covalente de la molécule organique. [7]

Par leur double réactivité, les organosilanes servent comme des ponts entre les substrats inorganiques ou organiques (charges minérales, métaux et cellulose) et la matrice polymérique organique (les thermoplastiques, les thermodurcissables et les caoutchoucs). Le choix de l'agent de modification de la surface de la silice mésoporeuse SBA-15 est porté sur l'hexadecyltriméthoxysilane (HDTMS) dont la formule est présentée dans la figure II.5.



**Figure II.5.** Formule chimique d'hexadecyltriméthoxysilane.

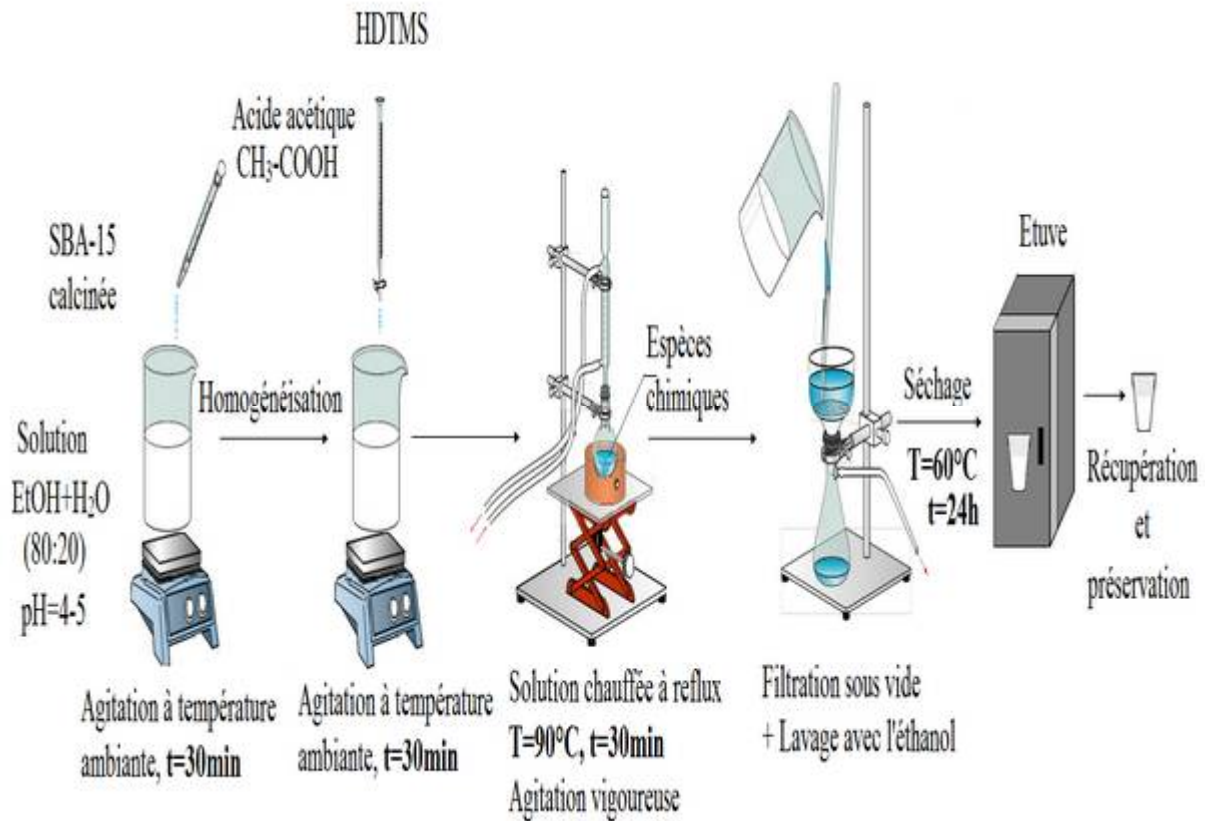
➤ *mode opératoire :*

La méthode de préparation du SBA-15 modifiée est la suivante :

Une quantité du SBA-15 calcinée a été dispersée dans une solution d'éthanol et d'eau (80 : 20 vol : vol) avec quelques gouttes d'acide acétique pour ajusté le pH entre 4-5, sous agitation pendant 30 min. Après cela, l'HDTMS a été ajouté au mélange goutte à goutte, avec un rapport en masse de 2:1 entre le SBA-15 et l'HDTMS.

Le mélange a été chauffé à reflux à 90°C pendant 24 h, sous agitation vigoureuse. Ensuite, le mélange a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et séché dans une étuve à vide à 60°C. La poudre blanche récupéré et préservée dans des flacons en verre pour employer en suite dans la préparation des nanocomposites EVA/silice mésoporeuse modifiée. La silice mésoporeuse modifiée est nommée H-SBA-15.

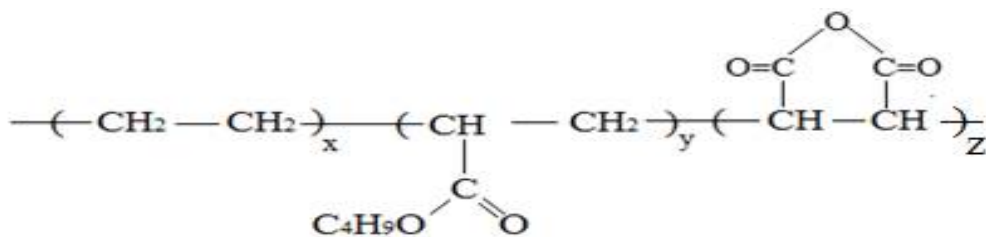
Le protocole expérimental établi pour la fonctionnalisation de la surface de l'SBA-15 est schématisé dans la figure II.6.



**Figure II.6.** Le protocole de fonctionnalisation de la surface de la silice mésoporeuse SBA-15.

### II.1.3. Le terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique

L'agent compatibilisant utilisé dans le cadre de cette thèse pour assurer la compatibilisation entre la matrice EVA et la charge silice mésoporeuse SBA-15 non fonctionnalisée est le terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique (E-AB-MA) type Lotader<sup>®</sup>3210 (Arkema, France). C'est un terpolymère statistique d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique obtenu par polymérisation radicalaire sous haute pression par processus d'autoclave.



**Figure II.7.** Structure du terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique.

## **Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales**

Étant un terpolymère d'éthylène, Lotader<sup>®</sup>3210 est compatible avec le polyéthylène et avec presque tous les autres copolymères d'éthylène tels que l'éthylène-co- acétate de vinyle. La réactivité des groupements -C=O d'acrylate et anhydride maléique avec les groupements -OH de la charge inorganique et les groupements -C=O du segment vinyle acétate de la matrice EVA, conduit à une dispersion optimale durant le malaxage de la silice mésoporeuse au sein de la matrice EVA et fait de ce terpolymère un bon compatibilisant pour élaborer des nanocomposites EVA/SBA-15 à performances améliorées.

Les principales caractéristiques de ce terpolymère sont résumées dans le tableau II.3

**Tableau II.3.** Principales caractéristiques de l'E-AB-MA.

<b>Caractéristique</b>	<b>Valeur</b>
Teneur en acrylate de butyle	6 %
Teneur en anhydride maléique	3.1 %
Densité	0.94 g/cm <sup>3</sup>
Indice de Fluidité (190°C/2,16kg)	5 g.10min
Point de fusion	107 °C
Contrainte à la rupture	12 MPa
Allongement à la rupture	600 %
Module de flexion	120 MPa

### **II.2. Préparation des nanocomposites EVA/SBA-15**

Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne (Brabender, model Mixer 50 EHT).

La silice mésoporeuse sous forme de poudre, et l'agent compatibilisant sous forme de granulé ont été ajoutés simultanément deux minutes (2 min) après l'introduction de la matrice EVA dans le mélangeur interne selon les conditions suivantes.

Température de mélange : 160°C ;

Vitesse de rotation : 8 min ;

Temps de mélange : 60 tr/min.

Trois séries de mélanges ont été préparés :

- La première série contient 0.5%,1%, 1.5%,2%, 2.5%, 3%, et 4% en masse de la silice mésoporeuse SBA-15 non modifiée, nommée EVA/SBA-15.

## ***Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales***

- La deuxième série est un mélange ternaire contient 0.5%,1%, 1.5%,2%, 2.5%, 3%, et 4% en masse de la silice mésoporeuse SBA-15 non modifiée et 2% en masse de terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique (E-AB-MA), nommée EVA/SBA-15/E-AB-MA.
- La troisième série contient 0.5%,1%, 1.5%,2%, 2.5%, 3%, et 4% en masse de la silice mésoporeuse H-SBA-15, nommée EVA/H-SBA-15

Les mélanges sont récupérés et refroidis à l'air libre, puis découpé manuellement par un ciseau. La préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge, ainsi que les éprouvettes destinées à la caractérisation mécanique ont été réalisées sur une presse manuelle de marque POLYLAB, série N° : L1438. Les conditions de travail sont :

- La température des plateaux : 180°C ;
- Le temps de préchauffage : 5min ;
- Le temps de dégazage : 1min ;
- Le temps de compression : 1min ;
- Le refroidissement : l'air libre.

### **II.3.Caractérisation des nanocomposites**

#### **II.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF**

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit :

Lorsqu'une radiation infra rouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

L'IRTF de deux poudres SBA-15 et H-SBA-15, et des films de nanocomposites EVA/SBA-15 a été réalisée sur un appareil de type Perkin Elmer Spectrum one spectromètre (Universal ART sampling accessory), couplée à un microordinateur. La résolution de l'appareil est de 4 cm<sup>-1</sup> sur un domaine de longueur d'ondes s'étendant de 4000 cm<sup>-1</sup> à 600 cm<sup>-1</sup>.

### **II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats et l'état d'agglomérat de la silice mésoporeuse SBA-15 dans nos mélanges. Les échantillons sous forme rectangulaire ont été fracturés par l'azote liquide et métallisés par une couche mince d'or et de palladium, après ont été photographiés en utilisant le microscope électronique à balayage MEB de type Philips, XL30.

### **II.3.3. Caractérisations thermiques**

#### **II.3.3.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage permet de déterminer en fonction de la température, les changements endothermiques et exothermiques provoqués par les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation). Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer la variation de la chaleur spécifique qui lui est associé ( $\Delta C_p$ ).

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre (DSC) de type METTLER TOLEDO DSC 822<sup>e</sup>. (L'institut de science et technologie des polymères (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), C/Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, Spain), les échantillons ont été chauffés de 25 à 120°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min pour éliminer l'histoire thermique précédente de polymère et ont été tenus à cette température pendant 2 minutes pour assurer la fusion complète de la matière plastique avant de commencer le refroidissement.

Le refroidissement a été effectué de 120°C à -90°C à 10°C/min suivi du chauffage de -90 à 120°C à 10°C/min, la différence de chaleur fournie à l'échantillon par rapport à la référence est enregistrée pendant la remontée. Le thermo gramme propre de l'échantillon est alors obtenu par soustraction de la ligne de base au signal précédent. Les essais dans cette étude ont été réalisés sur des échantillons de masse d'environ 12mg. Le degré de cristallinité ( $\chi_c$ ) est déterminé à partir de l'enthalpie de fusion en utilisant l'équation suivante.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \phi_m} \times 100\%$$

$\Delta H_f^0$  : Enthalpie de fusion de polyéthylène cristallin à 100% (293 Jg<sup>-1</sup>) [8].

$\Delta H_f$  : Enthalpie de fusion de l'échantillon;

$\Phi_m$  : La fraction massique de la matrice dans le composite.

### II.3.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Les températures de dégradation des différents composites dues au changement de masse ont été contrôlées par l'analyse thermogravimétrie (ATG) sur un instrument de TA (modèle Q600) associé à un logiciel de traitement de données (TA instruments, Universal Analysis 2000).

Les essais dans cette étude ont été réalisés sur des échantillons de masse d'environ 14mg et sur un balayage de température allant de 40 à 600°C sous atmosphère d'azote (100 mL/min) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

### II.3.4. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques, tels que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module des nanocomposites EVA/SBA-15 ont été mesurées à l'aide d'une machine de traction (MTS, CRITERION model 45 tensile tester) à température ambiante avec une vitesse de 50 mm/min. Les spécimens formés et les mesures ont été effectués selon ISO 527-2.

Sept(7) spécimens ont été examinés pour chaque formulation.

### II.3.5. Etude rhéologique

Le comportement viscoélastique des nanocomposites a été étudié à l'aide d'un analyseur de processus de caoutchouc (rubber process analyzer) RPA (RPA2000, Alpha Technologies, USA). Environ 4 g de matière ont été placés dans la cavité du RPA avec une matrice mobile biplateaux. Le balayage de fréquence a été effectué sur une gamme de 0,793 à 33,330 Hz pour mesurer le module stockage (G'), module de perte (G'') et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence, à 160°C et en gardant la déformation constante à 5,02%.



### Références bibliographiques

- [1] Wilson, R.; Plivelic, T. S.; Aprem, A. S.; Ranganathaiagh, C.; Kumar, S. A.; Thomas, S. Preparation and characterization of EVA/Clay nanocomposites with improved barrier performance. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 123 (6), 3806–3818. <https://doi.org/10.1002/app.34966>.
- [2] Fazlina Osman, A.; Rasyidah Abdul Hamid, A.; Fareyhynn Mohammed Fitri, T.; Amalia Ahmad Fauzi, A.; Anwar Abdul Halim, K. Poly (Ethylene-Co-Vinylacetate) copolymer based nanocomposites: A review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020, 864, 012121. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/864/1/012121>.
- [3] Bidsorkhi, H. C.; Soheilmoghaddam, M.; Pour, R. H.; Adelnia, H.; Mohamad, Z. Mechanical, thermal and flammability properties of Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)/Sepiolite nanocomposites. *Polym. Test.* 2014, 37, 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.007>.
- [4] Zhao, D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science.* 1998, 279 (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [5] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature.* 1998, 396 (6707), 152-155. <https://doi.org/10.1038/24132>.
- [6] Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem. Mater.* 1996, 8 (8) 1682-1701. <https://doi.org/10.1021/cm960138+>.
- [7] Hirano, H.; Kadota, J.; Yamashita, T.; Agari, Y. Treatment of inorganic filler surface by silane-coupling agent: investigation of treatment condition and analysis of bonding state of reacted agent. *Inter.J. Mater. Metallur. Eng.* 2012, 6 (1), 5. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1081531>.
- [8] Scapini, P.; Figueroa, C. A.; Amorim, C. L.; Machado, G.; Mauler, R. S.; Crespo, J. S.; Oliveira, R. V. Thermal and morphological properties of High-Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate copolymer composites with polyhedral Oligomeric Silsesquioxane nanostructure. *Polym. Int.* 2010, 59,175–180. <https://doi.org/10.1002/pi.2704>.

# *Chapitre III :*

## *Résultats et discussions*

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Caractérisation de la silice mésoporeuse SBA-15 synthétisée et modifiée

##### III.1.1. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est d'une importance major, elle permet de montrer les différents phénomènes qui se produisent. Les analyses par IRTF ont été réalisées en premier lieu sur la silice mésoporeuse SBA-15 synthétisée non modifiée et puis sur la SBA-15 modifiée par l'agent de couplage HDTMS.

##### ❖ *Spectre IRTF de la silice mésoporeuse SBA-15*

Les figures III.1 et III.2 illustrent respectivement les spectres IRTF de SBA-15 et H-SBA-1. Le spectre IRTF de SBA-15 montre les pics caractéristiques suivants

- Des pics à 1060 et 803  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement à la déformation asymétrique et symétrique de la liaison Si-O de groupement Si-O-Si.
- Des bandes d'absorption à 3440  $\text{cm}^{-1}$  et 973  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Si-O dans le groupement Si-OH, respectivement [1].

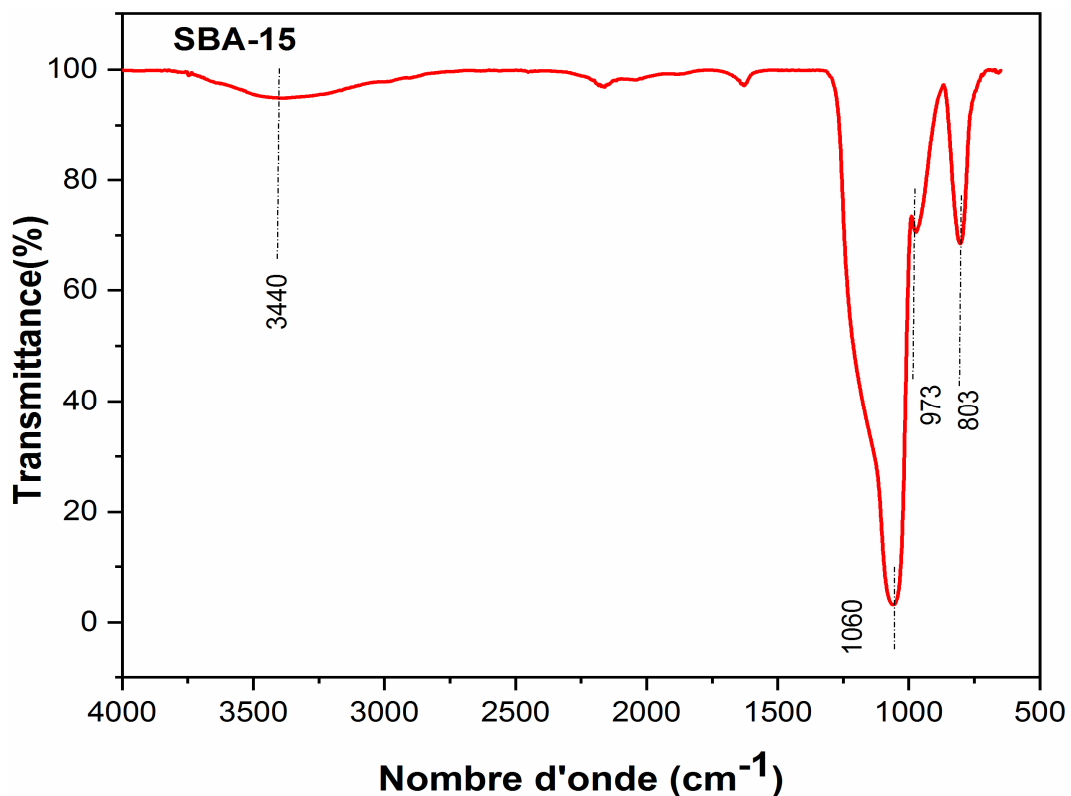


Figure III.1. Spectre IRTF de l'SBA-15.

### ❖ Spectre IRTF de l'H-SBA-15

Le spectre IRTF de H-SBA-15 montre les pics caractéristiques suivants :

- Un pic d'absorption à  $1467\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de la liaison C-Si.
- Deux pics à  $2855$  et  $2925\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison -CH dans  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  la chaîne organique du HDTMS lié. De plus, la bande attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O de groupement Si-O-Si a été décalée vers  $955\text{ cm}^{-1}$ .

Toutes ces bandes d'absorption caractéristiques de la silice mésoporeuse et du groupe hexadécyle de l'agent de couplage silane observées dans le spectre IRTF de H-SBA-15 indiquent la réussite de la modification de la surface des nanoparticules de silice mésoporeuse modifiées (H-SBA-15) par la condensation entre les groupes hydrolysés de HDTMS et les groupes silanols de SBA-15. Les mêmes pics ont été obtenus par **Xu et coll.** [2], qui ont utilisé de l'hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS) pour fonctionnaliser une surface de silice via un processus en une étape dans le but de préparer du coton super-hydrophobe en enduisant le tissu de coton avec des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ .

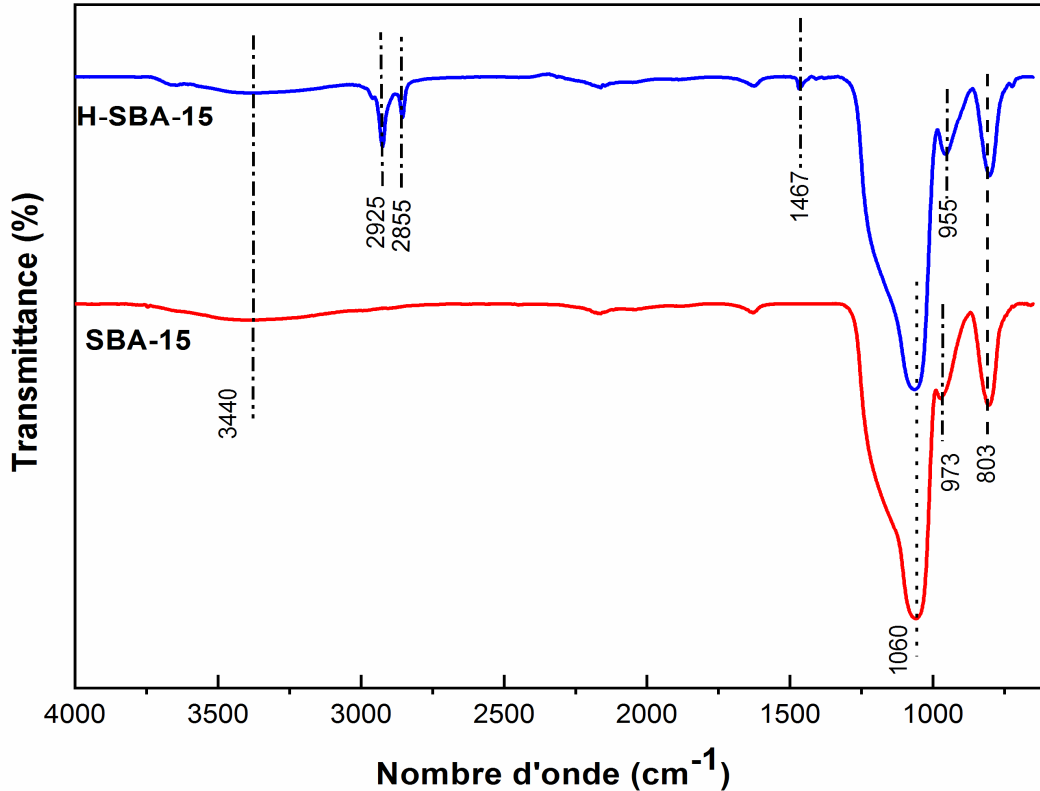
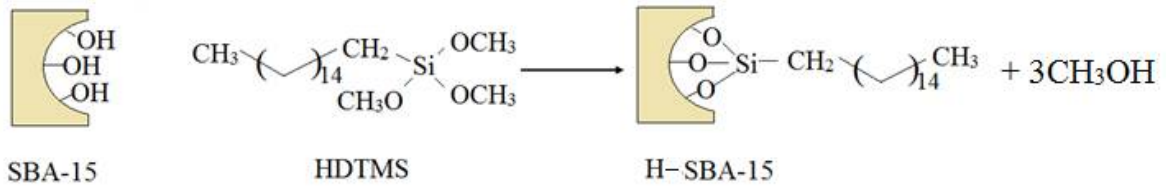


Figure III.2. Spectre IRTF d'H-SBA-15 et de l'SBA-15.

Un diagramme schématique des modifications de la surface du SBA-15 avec le HDTMS est présenté dans la figure III. 3.

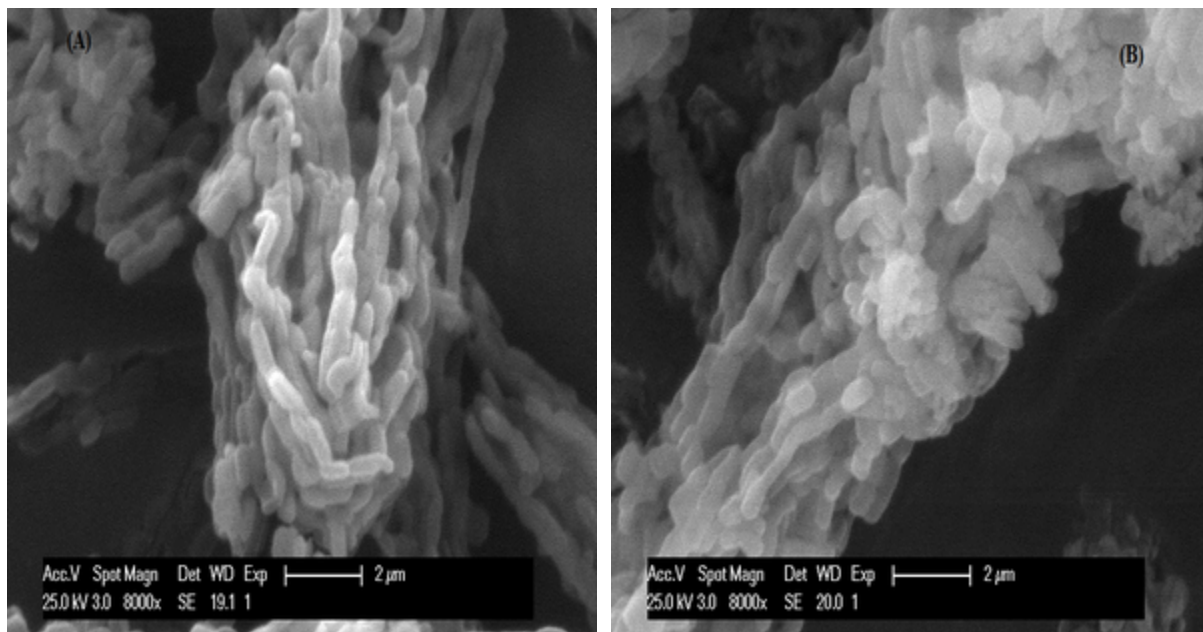


**Figure III.3.** Illustration schématique proposée de la modification de la surface de SBA-15 par l'agent de couplage HDTMS.

### III.1.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.4 (A) et (B) montre respectivement les images MEB de l'SBA-15 et d'H-SBA. On visualise clairement sur la figure III.4 (A) que les particules de SBA-15 présente une morphologie en forme de corde avec des tailles relativement uniformes de 1– 2  $\mu\text{m}$ , qui sont agrégées dans des macrostructures semblables à la forme de blé. C'est la morphologie caractéristique typique de la SBA-15 obtenue par condensation de TEOS autour des micelles adjacentes de surfactant P123 rapportée **Zhao et coll.** [3] et **Lin et coll.** [4].

Après la modification de la surface, les particules d'H-SBA-15 ont montrées une morphologie similaire à celle de l'SBA-15(Figure.4(B)), suggérant la mise en évidence de la stabilité de la structure ordonnée de la silice mésoporeuse SBA-15. Des observations similaires par le MEB ont été obtenues par **Yu et coll.** [1], qui ont utilisé le  $\gamma$ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GOTMS) pour fonctionnaliser la surface du SBA-15.



**Figure III.4.** Images MEB de : (A) SBA-15 et (B) H-SBA-15.

### III.2. Caractérisation des nanocomposites EVA/SBA-15

#### III.2.1. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

- *Spectres IRTF de l'EVA et de différents nanocomposites EVA/SBA-15.*
- *Spectre IRTF de l'EVA.*

La figure III.5 illustre le spectre IRTF de l'EVA. Le spectre IRTF de l'EVA montre les bandes typiques de l'acétate de vinyle (AV) à 1738, 1238, 1126, 1020  $\text{cm}^{-1}$ , et les bandes du segment éthylène à 2917, 2850, 1465, 1371 et 720  $\text{cm}^{-1}$ .

- Les bandes de forte absorption autour de 2917  $\text{cm}^{-1}$  et 2850  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C–H dans  $\text{CH}_2$ ,
- Il existe également une bande d'absorption de haute intensité autour de 1738  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison -C=O du groupe ester.
- Deux pics à 1238  $\text{cm}^{-1}$  et 1020  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement à la vibration de déformation asymétrique et symétrique de la liaison -C-O de groupe =C-O-C.
- Une bande à 1126  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation de groupe -C-O-C.
- Ces pics sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [5-8].

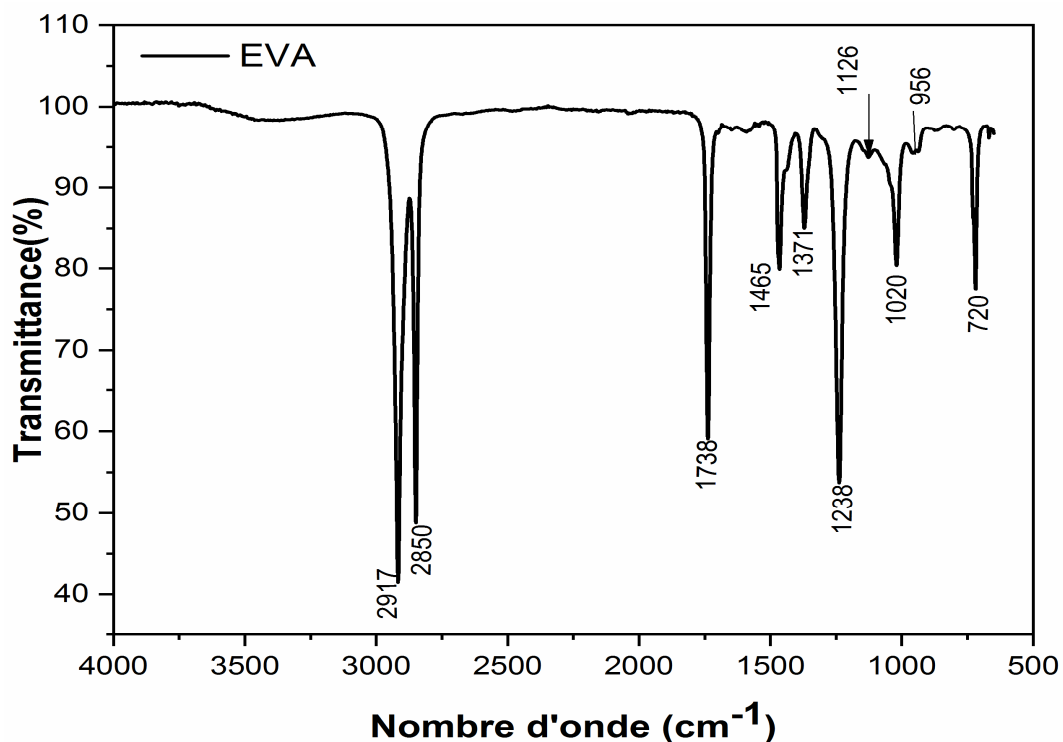


Figure III.5. Spectre IRTF de l'EVA.

### ➤ Spectre IRTF de l'E-AB-MA

Les pics caractéristiques du terpolymère E-AB-MA sont illustrés dans la figure III.6

- Deux pics caractéristiques de la partie éthylène de compatibilisant attribuée à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H autour de  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2917\text{ cm}^{-1}$ , respectivement ;
- Deux bandes à  $1780$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  de l'anhydride maléique.
- La bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation des carbonyles  $\text{C}=\text{O}$  des unités acrylate.
- Deux bandes à  $1027$  et  $1065\text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'élongation asymétrique du C-O-C de cycle anhydride.
- Deux bandes à  $1169$  et  $1217\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la vibration d'élongation du C-O [9].

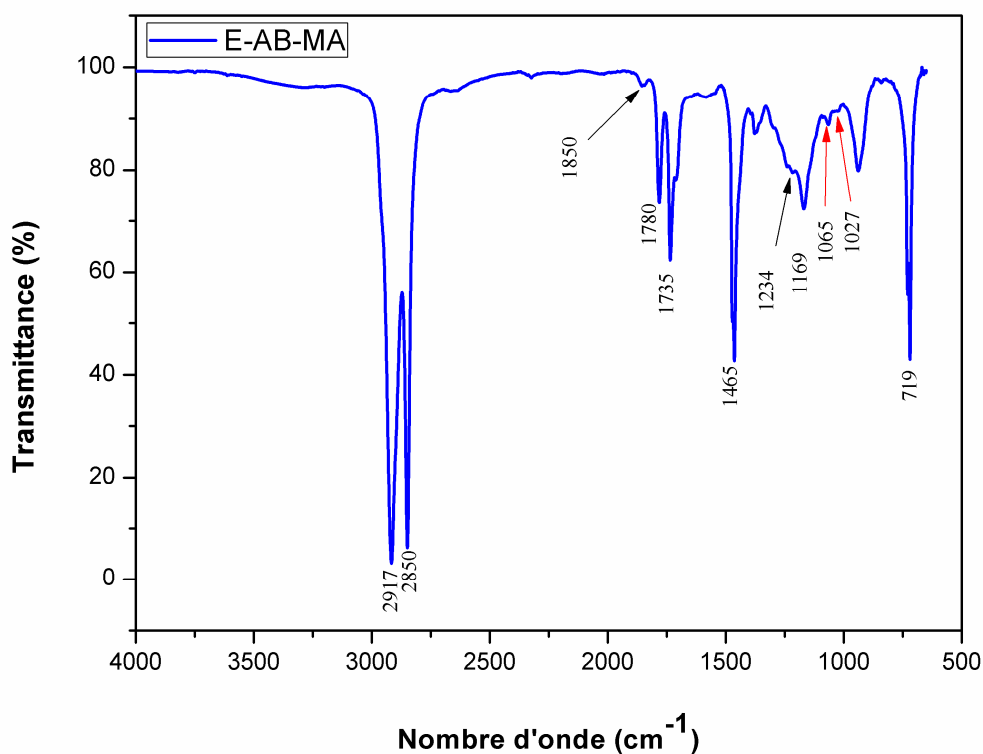


Figure III.6. Spectre IRTF de terpolymère E-AB-MA.

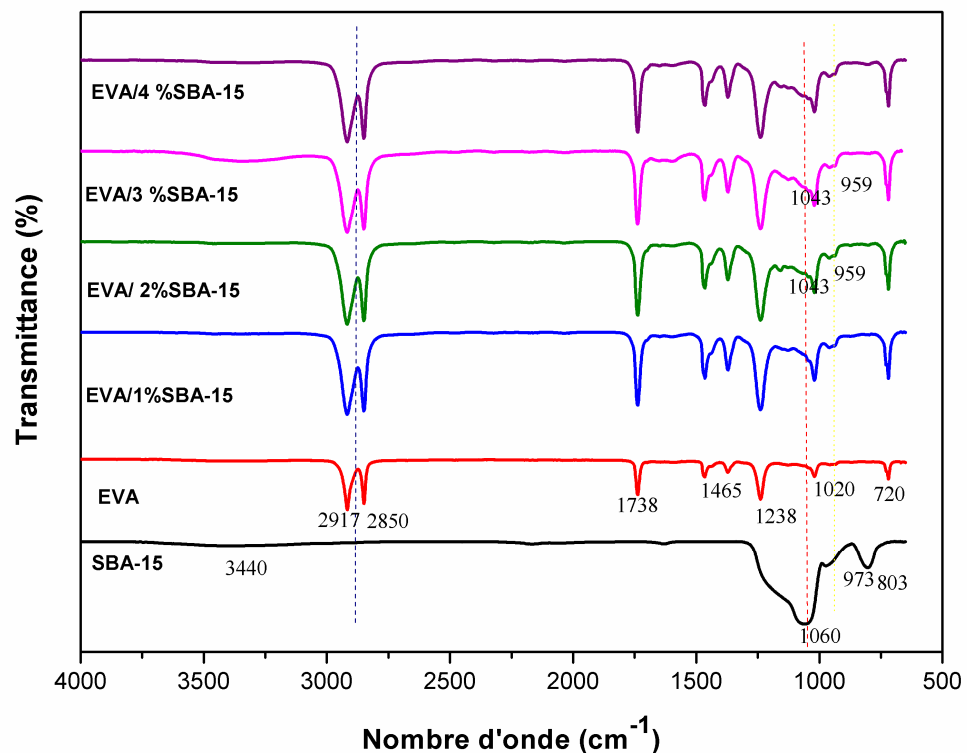
### ➤ Spectres IRTF des nanocomposites EVA/SBA-15.

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour vérifier la présence d'interactions entre les groupes silanols de la silice mésoporeuse SBA-15 et la matrice EVA. La figure III.7 illustre

les spectres IRTF des nanocomposites EVA/SBA-15 contenant un taux qui varie de 1% ; 2% ; 3% et 4% en masse de l'SBA-15, les spectres des nanocomposites EVA/SBA-15 et quelque soit le teneur en silice mésoporeuse montrent de nombreuses caractéristiques pics d'absorption de l'EVA et de l'SBA-15.

- Les vibrations d'élongation  $\text{-C-H}$  des groupes  $\text{-CH}_2$  et  $\text{-CH}_3$  à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2917\text{ cm}^{-1}$  ;
- Une bande de grande intensité à  $1738\text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupe carbonyle de l'ester.
- Les pics observés à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $973\text{ cm}^{-1}$  dans le SBA-15 sont également observés à  $1043\text{ cm}^{-1}$  et  $959\text{ cm}^{-1}$  dans les nanocomposites EVA/SBA-15 quelque soit le taux de la silice.

Il faut noter que la position du pic des groupes  $\text{Si-O}$  de la silice dans les nanocomposites a été déplacée vers des nombres d'onde inférieurs, par rapport aux pics de  $\text{Si-O}$  dans les particules de SBA-15 pure. Cela indique, la présence d'interactions de type dipôle-dipôle entre les groupes  $\text{-OH}$  de la silice mésoporeuse et les groupes  $\text{-C=O}$  dans la matrice EVA dans le cas des nanocomposites EVA/SBA-15 non modifiée chargés par les différents taux de la silice mésoporeuse SBA-15 [10].



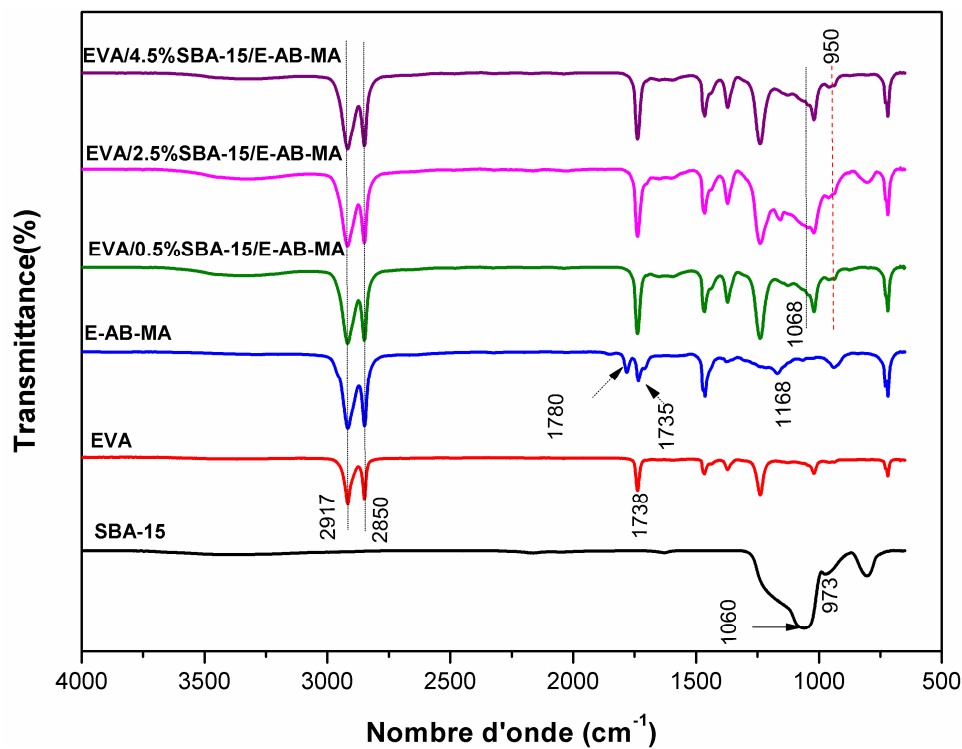
**Figure III.7.** Spectres IRTF de l'SBA-15, de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15.



### ➤ Spectres IRTF des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA

La figure III.8 illustre les spectres IRTF des nanocomposites EVA/SBA-15 non modifiée et compatibilisés avec 2% en masse de terpolymère E-AB-MA, les spectres des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA, et quelque soit le taux de l'SBA-15 montrent de nombreuses pics d'absorption caractéristiques de L'EVA, de terpolymère et de l'SBA-15. Parmi ces pics :

- Les vibrations d'élongation  $-C-H$  des groupes  $-CH_2$  et  $-CH_3$  à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2917\text{ cm}^{-1}$  ;
- Une bande de grande intensité à  $1738\text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement carbonyle de l'ester de L'EVA.
- Les pics de transmittance observés à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $973\text{ cm}^{-1}$  dans le SBA-15 sont également observés à  $1068\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  dans les nanocomposites EVA/SBA-15 quelque soit le taux de la silice.



**Figure III.8.** Spectres IRTF de l'SBA-15, de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA en fonction du taux du SBA-15.

De plus,

- Les spectres de nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA indiquent que la bande caractéristique d'anhydride maléique et d'unité acrylate de l'agent compatibilisant n'est

pas présente dans le spectre. Cela pourrait être dû, d'une part à la création des interactions d'ordre physique entre les deux phases organique (matrice) et inorganique (SBA-15) qui sont de nature complètement différente, l'EVA est partiellement hydrophile à cause de la présence de segment d'acétate de vinyle (18%), tandis que la silice à un caractère très hydrophile, d'autre part, le terpolymère possède une tête hydrophile (maléique anhydride) et une queue hydrophobe (la partie éthylène de terpolymère). Cette structure lui permet d'entrer en réaction avec les deux composants.

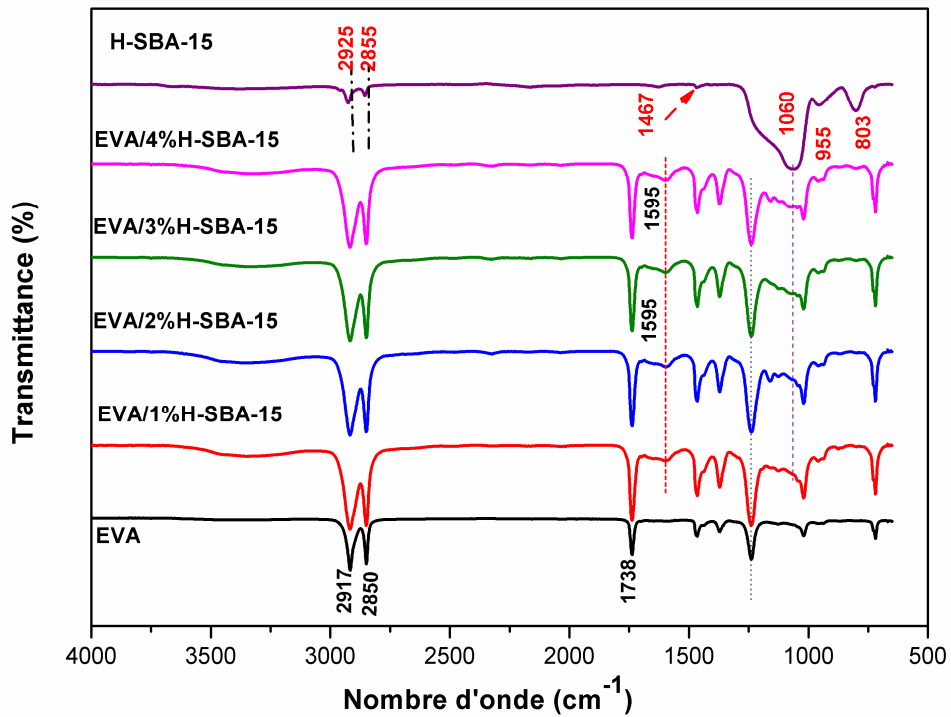
- L'absence des bandes caractéristiques situées à  $1780\text{ cm}^{-1}$  et  $1735\text{ cm}^{-1}$  des groupes anhydride maléique et d'unités acrylate de l'agent compatibilisant pourrait être expliquée aussi par le fait que la concentration de 2 % en masse de terpolymère E-AB-MA est trop faible pour détecter ces pics par IRTF

### ➤ *Spectres IRTF des nanocomposites EVA/H-SBA-15*

Les spectres IRTF des nanocomposites EVA/H-SBA-15 sont représentés dans la figure III.9. On a observé

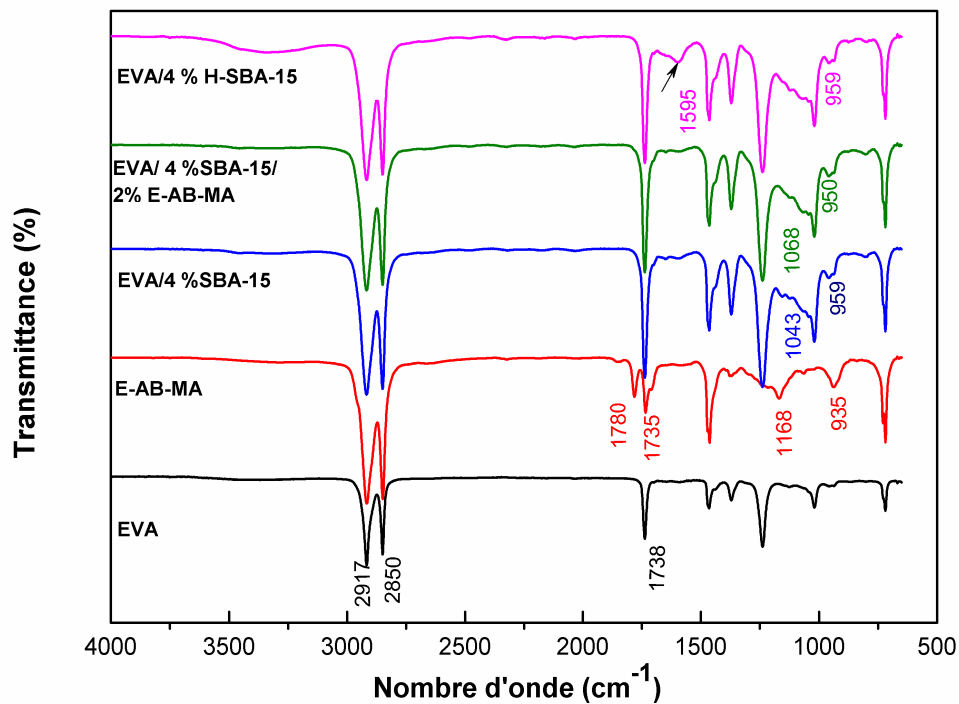
La présence des pics caractéristiques des différents composants déjà existés dans le mélange y compris celle de la matrice (EVA), de la silice (SBA-15), ainsi que la partie alkyl de l'agent de couplage à base de silane (hexadecyl).

L'apparition d'une nouvelle bande centrée à  $1595\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration Si-C. Cette nouvelle bande confirme la présence des interactions entre la silice mésoporeuse fonctionnalisée et la matrice polymérique (EVA) à travers des liaisons covalentes.



**Figure III.9.** Spectres IRTF de l’H-SBA-15, de l’EVA et de ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 en fonction du taux de l’H-SBA-15.

La figure III.10 englobe les spectres IRTF de nanocomposites à base de l’EVA et 4% en masse de la silice mésoporeuse SBA-15, de l’H-SBA-15 et SBA-15 / 2% E-AB-MA.



**Figure III.10.** Spectre IRTF de l’EVA, de l’E-AB-MA et des nanocomposites EVA/4% SBA-15, EVA/4% SBA-15/E-AB-MA et EVA/4% H-SBA-15.

### III.2.2. Caractérisations thermiques

#### III.2.2.1. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

##### ❖ Effet du taux de la silice mésoporeuse non modifiée

Les résultats de la caractérisation par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15 élaborés avec différents taux de l'SBA-15 sont exposés dans la figure III.11.

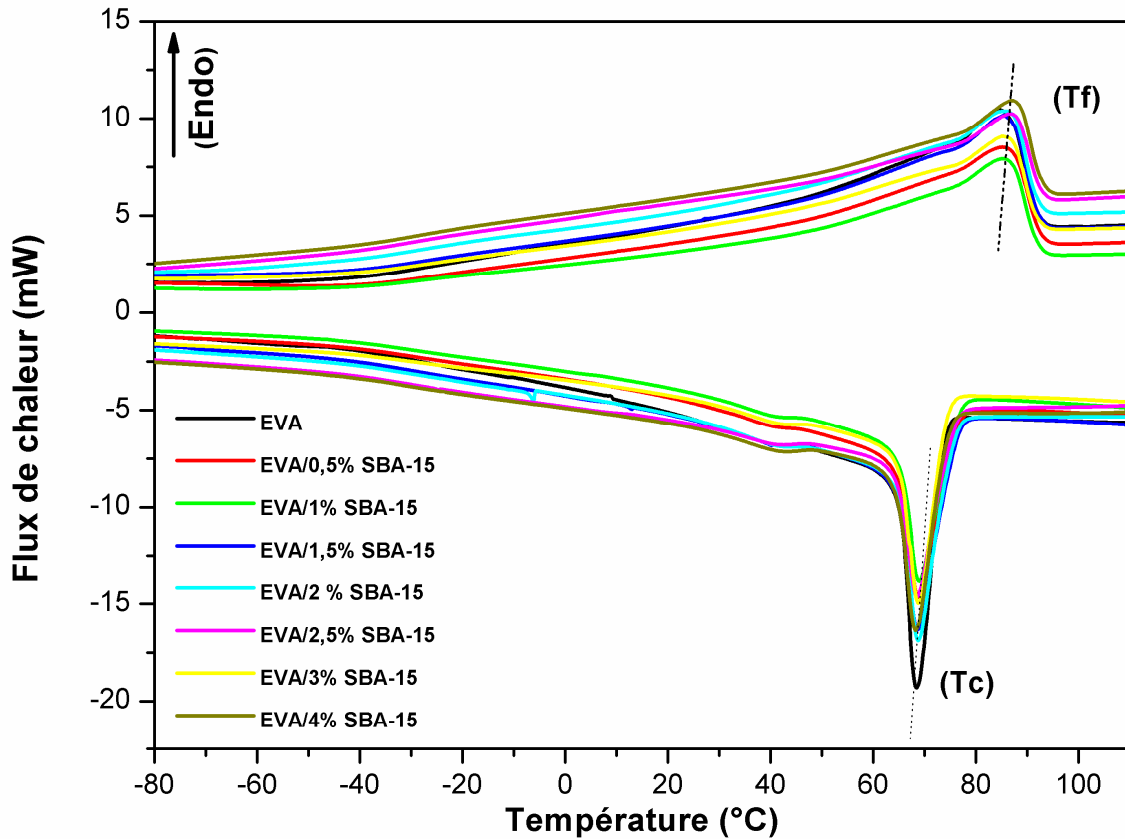
La température de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et le degré de cristallinité ( $\chi_c$ %) de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15 sont répertoriés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux de l'SBA-15.

Échantillons	Caractéristiques thermiques		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
EVA pure	84	77	26
EVA/0.5 % SBA-15	85	70	24
EVA/1 % SBA-15	86	66	22
EVA/1.5 % SBA-15	85	74	26
EVA/2 % SBA-15	86	70	25
EVA/2.5 % SBA-15	87	72	25
EVA/3 % SBA-15	86	69	24
EVA/4 % SBA-15	87	64	23

On a remarqué que l'ajout de la silice mésoporeuse SBA-15 à la matrice EVA a légèrement augmenté la température de fusion ( $T_f$ ) dans le cas des nanocomposites EVA/SBA-15. Par exemple, la température de fusion de la matrice EVA est autour de 84 °C,

mais pour les nanocomposites EVA/SBA-15, la valeur de la température de fusion varie de 85 à 87°C. Cependant, le degré de cristallinité ( $\chi_c\%$ ) a été légèrement réduit pour le nanocomposite EVA/SBA-15 par rapport à la matrice EVA pure, la principale raison de cette diminution peut être due à la présence de la liaison hydrogène entre les groupes silanol de la silice mésoporeuse SBA-15 et les groupes carbonyle de l'EVA.



**Figure III.11.** Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15.

### ❖ *Effet du taux de la silice mésoporeuse non modifiée en présence de compatibilisant*

Les thermogrammes des nanocomposites à base de l'EVA préparés avec différents taux de l'SBA-15 en présence de l'agent compatibilisant (E-AB-MA) sont illustrés dans la figure III.12 et les résultats sont récapitulés dans le tableau III.2.

À partir de thermogramme DSC des nanocomposites (EVA/SBA-15) compatibilisés, on a observé une réduction de la cristallinité par rapport à la matrice EVA pure. Cette réduction est notée pour les nanocomposites contenant l'SBA-15 et le SBA-15 en présence du

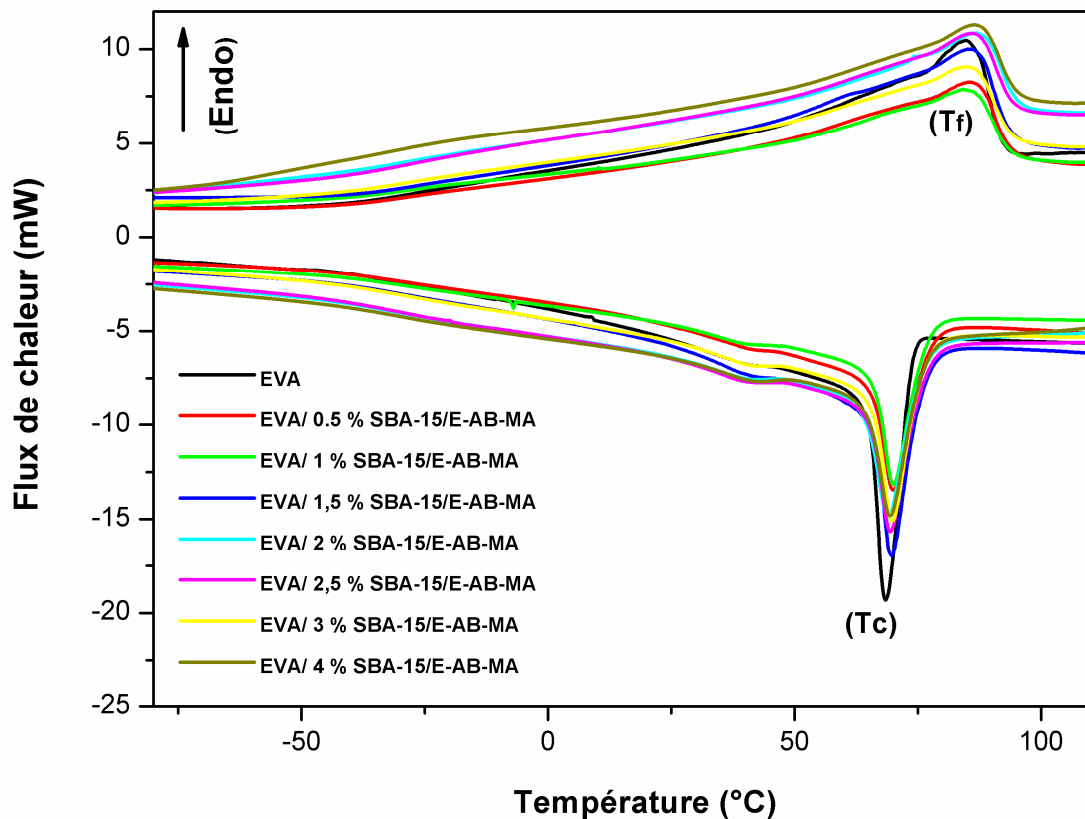
compatibilisant E-AB-MA, avec une réduction maximale par rapport à l'EVA de 11.5 % et 30 % pour les nanocomposites EVA/SBA-15 et EVA/SBA-15/E-AB-MA respectivement, (en cas de 4% en masse de la charge non modifiée).

**Tableau III.2.** Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux en SBA-15 en présence de compatibilisant (2% E-AB-MA).

Échantillons	Caractéristiques thermiques		
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
EVA	84	77	26
EVA/0.5 % SBA-15/E-AB-MA	85	62	21
EVA/1 % SBA-15 /E-AB-MA	85	61	21
EVA/1.5 % SBA-15 /E-AB-MA	85	63,5	22
EVA/2 % SBA-15 /E-AB-MA	87	55	19
EVA/2.5 % SBA-15 /E-AB-MA	86	56	20
EVA/3 % SBA-15 /E-AB-MA	85	70	25
EVA/4 % SBA-15 /E-AB-MA	86,5	52	18

La réduction de la cristallinité de l'échantillon contenant 4% en masse de SBA-15 en présence de terpolymère E-AB-MA comme compatibilisant peut être due à la quantité élevée de la silice amorphe d'une part, et à la présence de quelques interactions entre les composants coexistant dans le mélange.

Dans ce cas, une couche de polymère amorphe en jouant à l'interface son rôle d'agent de couplage réduit l'effet de nucléation de la silice mésoporeuse dans l'EVA pure. L'augmentation de la compatibilité entre la matrice et la silice mésoporeuse en présence de compatibilisant restreint la mobilité des chaînes EVA. La réduction de la cristallinité de l'EVA/4 % SBA-15/E-AB-MA est d'environ 30 %.



**Figure III.12.** Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/SBA-15 en fonction du taux de l'SBA-15 en présence de l'E-AB-MA.

❖ *Effet du taux de la silice mésoporeuse modifiée (H-SBA-15)*

Les Thermogrammes des nanocomposites à base de l'EVA préparés avec différents taux en SBA-15 modifiée sont tracés dans la figure III.13 (A) et (B), et ces résultats sont répertoriés dans le tableau III.3.

À partir des thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/H-SBA-15, on a observé :

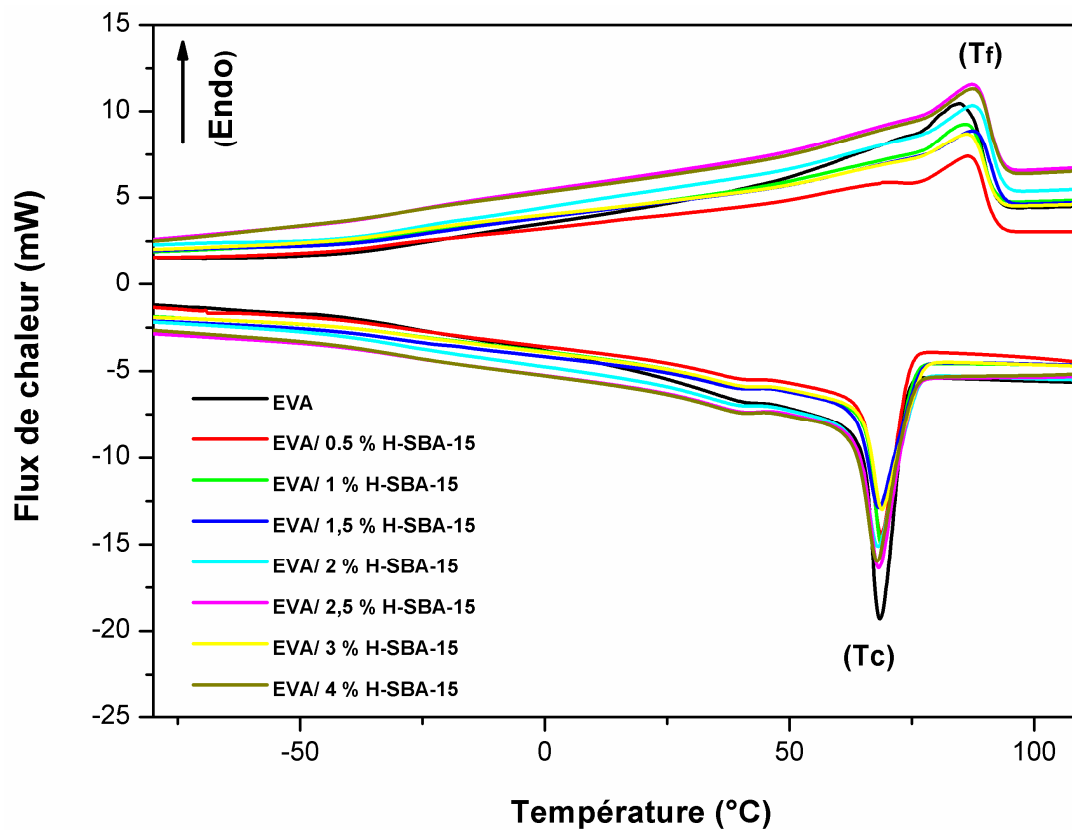
- Une légère augmentation de la température de fusion des nanocomposites d'environ 3°C
- Une réduction de la cristallinité par rapport à la matrice EVA pure, avec une réduction par rapport à l'EVA de 11.5 % pour EVA/H-SBA-15, (4% en masse de la charge).

Ainsi l'augmentation de la compatibilité entre la matrice et la charge restreint la mobilité des chaînes EVA et gêne légèrement d'avantage la cristallisation de la matrice. Des résultats similaires ont été obtenus [11-14]

On conclut qu'aucune tendance claire n'a été trouvée liée la cristallinité à l'augmentation du taux de la silice mésoporeuse.

**Tableau III.3.** Résultats de la DSC des nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.

Échantillons	Caractéristiques thermiques		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
EVA	84	77	26
EVA/0.5 % H-SBA-15	86	57.4	20
EVA/1 % H-SBA-15	86	65	22
EVA/1.5 % H-SBA-15	87	56,5	20
EVA/2 % H-SBA-15	87,5	57	20
EVA/2.5 % H-SBA-15	87	63	22
EVA/3 % H-SBA-15	86	60	21
EVA/4 % H-SBA-15	87,5	61	22



**Figure III.13.** Thermogrammes DSC des nanocomposites EVA/H-SBA-15 en fonction du taux d'H-SBA-15.

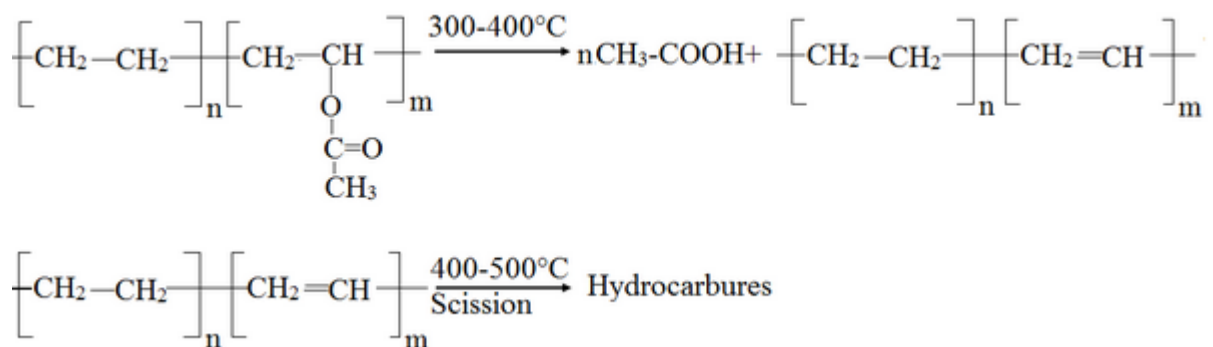


**III.2.2.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)**

La stabilité thermique de l'EVA est un paramètre important à prendre en compte, par exemple durant le processus de transformation, ou dans les applications d'isolation électrique.

La stabilité thermique des nanocomposites EVA/SBA-15 est liée d'une manière générale à la dispersion des nanoparticules de la silice mésoporeuse SBA-15 et leurs distributions au sein de la matrice polymère et aussi l'adhésion interfaciale établie entre les composants individuels. Il a été cité dans de nombreuses études, que l'EVA pure présente un processus de décomposition thermique en deux étapes [15-17].

La première étape est associée au processus de désacétylation des segments d'acétate de vinyle avec élimination de l'acide acétique et la formation de doubles liaisons carbone-carbone dans le squelette du polymère, cette étape débute vers 300°C et se termine vers 400°C avec un maximum à 353°C. Tandis que la deuxième étape de décomposition est associée à la scission de la chaîne principale, cette étape débute vers 400°C jusqu'à atteindre la dégradation thermique complète à 500°C [18-20]. Le mécanisme de décomposition de l'EVA en deux étapes a été également démontré par **Zanetti et coll.** [19].



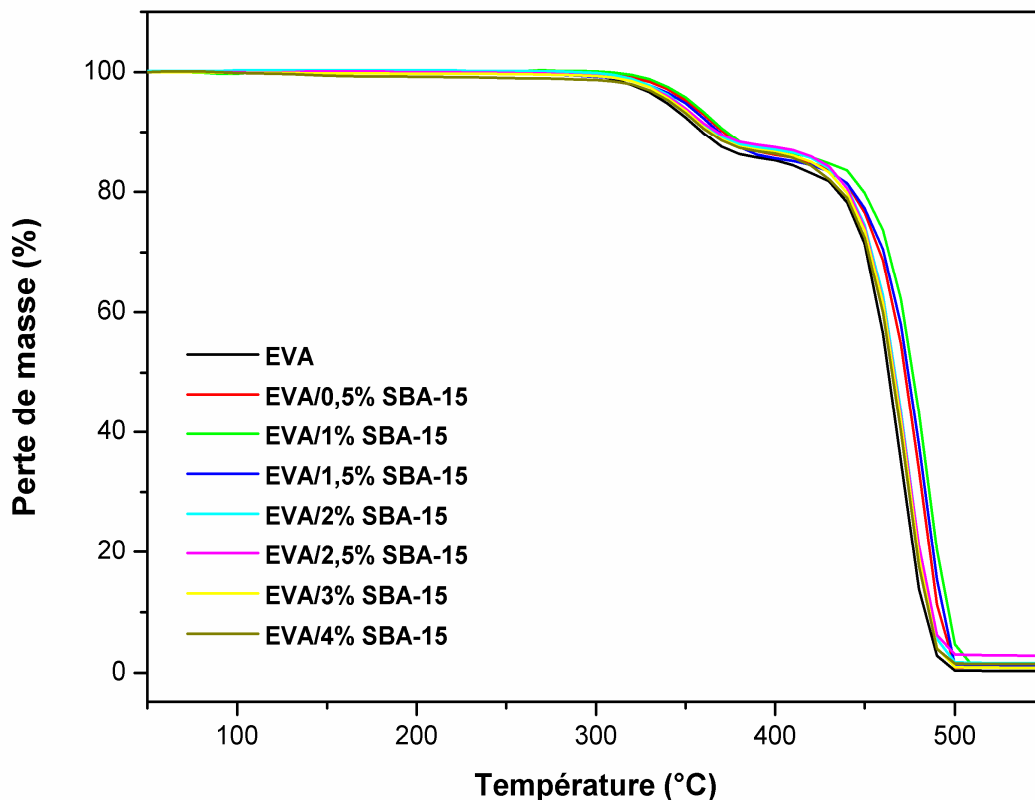
**Figure III.14.** Mécanisme de décomposition thermique de l'EVA [19].

Les figures III.15, III.16 et III.17 illustrent l'évolution relative de la perte de masse des nanocomposites EVA/SBA-15, EVA/SBA-15/E-AB-MA et EVA/H-SBA-15, respectivement, à différents taux de l'SBA-15.

La stabilité thermique de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 est exprimée par les températures de décomposition qui correspond à la perte de masse à 5, 10 et 50 %. Les températures de décomposition  $T_{d,5}$ ,  $T_{d,10}$  des segments d'acétate de vinyle associés à la première étape de la décomposition à 5 et 10 % de pertes de masse. Comme prévu, l'introduction du SBA-15 dans la matrice d'EVA pourrait améliorer sa stabilité thermique.

En effet, l'incorporation de la silice mésoporeuse à différents taux a amélioré la stabilité thermique des nanocomposites EVA/SBA-15 par rapport à la matrice EVA pure.

La figure III.15 montre également que les nanocomposites chargés avec un taux faible en SBA-15 présentent une meilleure stabilité en comparaison avec les nanocomposites qui contiennent un taux de SBA-15 plus élevé. **Garcia et coll.** [21] ont rapporté que les composites polypropylènes isotactique (iPP)/ silice mésoporeuses SBA-15, illustrant des valeurs de  $T_{max}$  et  $T_{10\%}$  supérieures à celles de la matrice iPP, l'amélioration de la performance thermique de iPP est liée à la présence de particules mésoporeuses et dépend de leur teneur.



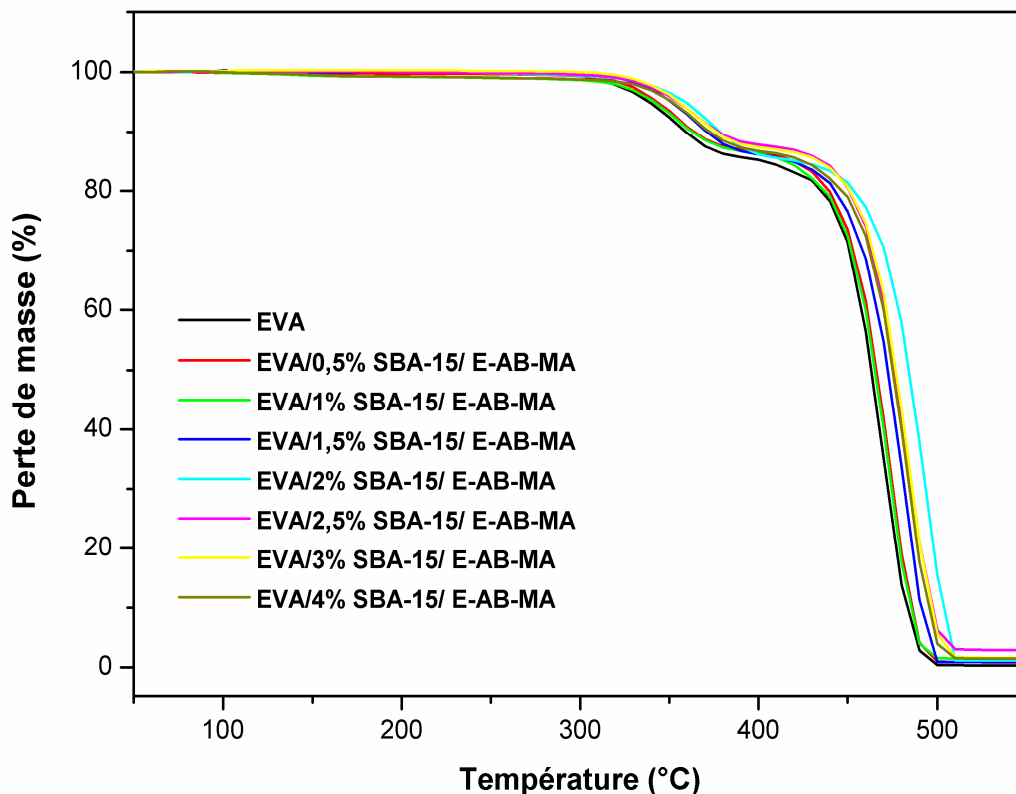
**Figure III.15.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15.

Par exemple, Les températures de décomposition  $T_{d,5}$ ,  $T_{d,10}$  et  $T_{d,50}$  qui correspondent à 5, 10 et 50% de perte de masse des nanocomposites EVA/SBA-15 contenant 1 % en masse de SBA-15 non modifiée est passé de 338°C ; 358°C et 461°C pour l'EVA pure à 353°C, 372°C et 477 °C pour le nanocomposite EVA/1% SBA-15. De plus, il convient de noter que la silice mésoporeuse retarde le processus de dés-acétylation lors de la première étape de décomposition. L'amélioration observable de la stabilité thermique des nanocomposites est attribuée à la stabilité thermique exceptionnelle, à l'épaisseur des parois de la silice

mésoporeuse SBA-15, à la dispersion plus fine des nanoparticules notamment à des faibles taux de la silice mésoporeuse.

Les températures de décomposition  $T_{d,5}$ ,  $T_{d,10}$  et  $T_{d,50}$  des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15 sont rassemblées dans le tableau III. 4.

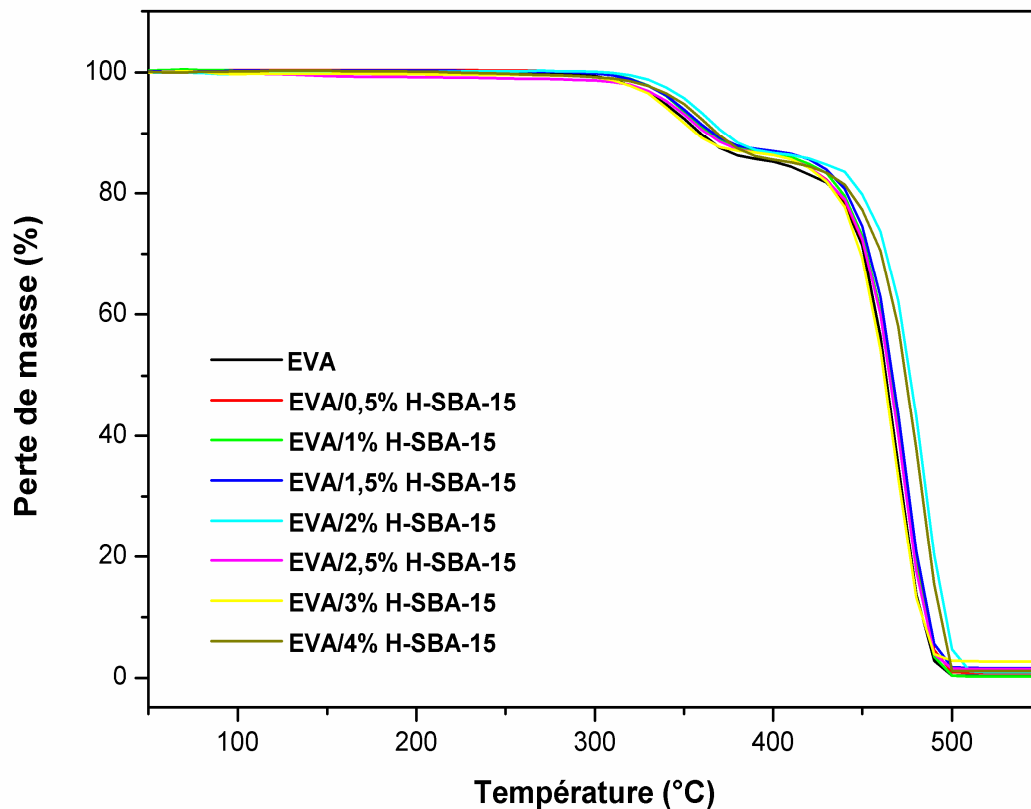
L'introduction du terpolymère E-AB-MA en tant qu'agent compatibilisant à un effet positif sur la stabilité thermique des nanocomposites contenant des taux du SBA-15 élevé. Il a été prouvé que les agents compatibilisant à base d'anhydride maléique jouent un rôle important dans la diminution de la tension superficielle des nanocharges et la réduction de la taille des agglomérats de la silice et aussi dans l'amélioration de l'adhésion entre les phases du mélange. La figure III.16 illustre les courbes de la perte de masse des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA en fonction de la température à différents taux du SBA-15 non modifiée. Les courbes ATG des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA sont semblables et décalées à des températures de dégradation plus élevées par rapport à l'EVA (voir tableau III. 4).



**Figure III.16.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux de l'SBA-15 en présence de l'agent compatibilisant (E-AB-MA).

Pour les nanocomposites à base de l'EVA qui contient de la silice mésoporeuse modifiée (H-SBA-15) (Figure III.17), la stabilité thermique de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 montre un profile de perte de masse similaire aux nanocomposites qui contient de l'SBA-15 non modifiée en absence et en présence de compatibilisant. La figure montre clairement que l'ajout de la silice mésoporeuse modifiée a améliorée la stabilité thermique des nanocomposites élaborés en comparaison avec la matrice EVA pure.

Il a été remarqué ainsi, que l'ajout de 2% en masse d'H-SBA-15 a amélioré la stabilité thermique de l'échantillon EVA/2% H-SBA-15 par rapport aux autres nanocomposites EVA/H-SBA-15. Cette amélioration pourrait être due au fait que la fonctionnalisation de la surface du SBA-15 a mené à une grande compatibilité interfaciale entre la silice mésoporeuse modifiée et la matrice EVA. Les températures de décomposition  $T_{d,5}$ ,  $T_{d,10}$  et  $T_{d,50}$  qui correspond à 5, 10 et 50% de perte de masse des nanocomposites EVA/H-SBA-15 contient différents taux en H-SBA-15 sont récapitulées dans le tableau III.4.



**Figure III.17.** Thermogramme ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.

**Tableau III.4** .Températures de décomposition thermique à 5%,10% et 50% de perte de masse déterminées par ATG de l'EVA et ses nanocomposites EVA /SBA-15.

SBA-15 Échantillons	SBA-15			SBA-15/2%E-AB-MA			H-SBA-15		
	Température de décomposition (°C)								
	T <sub>d, 5</sub>	T <sub>d, 10</sub>	T <sub>d, 50</sub>	T <sub>d, 5</sub>	T <sub>d, 10</sub>	T <sub>d, 50</sub>	T <sub>d, 5</sub>	T <sub>d, 10</sub>	T <sub>d, 50</sub>
EVA pure	338	358	461	338	358	461	338	358	461
EVA/0.5 %	351	370	472	343	364	466	344	365	465
EVA/1%	353	372	477	341	363	465	344	364	465
EVA/1.5 %	349	368	473	350	371	472	345	366	467
EVA/2%	345	366	467	359	378	483	353	372	476
EVA/2.5 %	344	367	466	354	377	476	341	362	465
EVA/3%	343	464	465	355	375	477	336	356	461
EVA/4%	341	362	464	351	373	474	348	368	473

### III.2.3. Caractérisation mécanique

La figure III.18 illustre le comportement en traction des nanocomposites EVA/SBA-15 avec différents taux de l'SBA-15 avec ou sans agent compatibilisant E-AB-MA et des nanocomposites EVA/H-SBA-15.

La littérature a prouvé que les propriétés mécaniques des nanocomposites polymère-silice mésoporeux dépendent fortement de la teneur en silice mésoporeuse et de l'adhérence de l'interface particule-matrice [22]. Le module d'Young d'un matériau reflète sa rigidité.

Dans notre étude, le module d'Young des échantillons EVA/SBA-15 augmente avec l'augmentation de la teneur en SBA-15, à cause de l'augmentation de la rigidité dans le nanocomposite (voir Figure III.18 (a)). Pour le composite EVA/SBA-15/E-AB-MA, en outre, l'anhydride maléique de terpolymère E-AB-MA devrait agir en tant qu'agent de compatibilité, améliorant l'adhérence interfaciale entre la silice mésoporeuse et la matrice EVA, un diagramme schématique proposé représente les interactions possibles entre le terpolymère E-AB-MA et les groupes silanols de la surface du SBA-15 non modifiée est présenté dans la figure III.19. Le polymère alentour des particules devient plus rigide que le volume lointain de matériau en raison de la restriction de mouvement due à l'augmentation des interactions à l'interface de la charge (similaire au caoutchouc lié dans les caoutchoucs vulcanisés renforcés de noir de carbone) ce qui augmente encore la rigidité des nanocomposites. Selon certains auteurs [23], l'incorporation de groupes hydroxyles dans la matrice polymère comme le polypropylène fonctionnalisé par l'hydroxyle joue un rôle clé dans le remplissage des pores du SBA-15-L (Large pore) dans lequel le polymère assure des interactions interfaciales avec les pores du SBA-15-L par liaison hydrogène. Le bon remplissage des pores du SBA-15-L donne des propriétés mécaniques améliorées, telles que la rigidité et la dureté.

Pour l'EVA/H-SBA-15, la compatibilisation due à la modification organique de la charge par le silane devrait produire le même effet que le compatibilisant E-AB-MA. Cependant, à faibles taux de l'H-SBA-15 charge (1 et 2 %), les nanocomposites EVA/H-SBA-15 possède des valeurs de module d'Young plus élevées par rapport aux valeurs de module d'Young des nanocomposites chargés de l'SBA-15.

La figure III.18 (b), présente l'allongement à la rupture de différents nanocomposites. D'après les données du tableau III.5, il est clair que l'effet n'est pas très important, bien que la tendance globale semble être une légère diminution avec l'augmentation de la teneur en

charge. Cette réduction a été attribuée au fait que les charges diminuent généralement la ductilité des polymères [24,25].

La même remarque pourrait être dite pour la contrainte à la rupture. En ce qui concerne les nanocomposites EVA/SBA-15, une diminution maximale de 15% a été trouvée pour le nanocomposite EVA/4% SBA-15, alors que pour les nanocomposites EVA/H-SBA-15 une augmentation maximale de 16,5 % a été trouvée dans le cas de nanocomposite EVA/1,5% H-SBA-15. Pour les nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA, les valeurs ont été variées d'une augmentation de 6 % à une diminution de 9 % (tableau III.5). Un facteur qui pourrait affecter les propriétés est la dispersibilité de la silice mésoporeuse, lorsque le taux de cette dernière a augmenté, la dispersion est devenue plus mauvaise, comme cela sera montré plus tard par les images MEB. Ceci explique les valeurs de contrainte plus faibles trouvées pour la silice mésoporeuse non modifiée avec et sans compatibilisant à un taux de 4% en masse. Des observations similaires ont été obtenues par **Gaidukovs et coll.**[13]

La modification de la surface des SBA-15 à l'aide d'un agent de couplage silane (H-SBA15) s'est avérée être le moyen le plus efficace pour obtenir une dispersion plus fine, et améliorer ainsi la compatibilité entre la silice hydrophile et la matrice hydrophobe [1] conduisant à une augmentation des valeurs de la contrainte à la rupture.

Cette amélioration pourrait être due au fait que la modification organique de la surface de la silice mésoporeuse a favorisé l'inter-diffusion et l'enchevêtrement des chaînes polymères dans les pores, conduisant ainsi à une compatibilité et une interaction d'interface plus élevées entre la charge et la matrice polymère.

Les courbes de contrainte-déformation pour la matrice EVA et ses nanocomposites contenant 2 % en poids de silice mésoporeuse sont présentées dans la figure III.18 (c). Les courbes se superposent pour les nanocomposites chargés et sont parallèles à la courbe de la matrice non chargée mais à des valeurs légèrement plus élevées en raison de l'augmentation de la rigidité. Ainsi, l'ajout de la charge ne modifié pas le comportement du matériau, sauf qu'elle peut augmenter sa rigidité tout en conservant pratiquement la ductilité (allongement à la rupture) et la résistance mécanique (contrainte de traction).

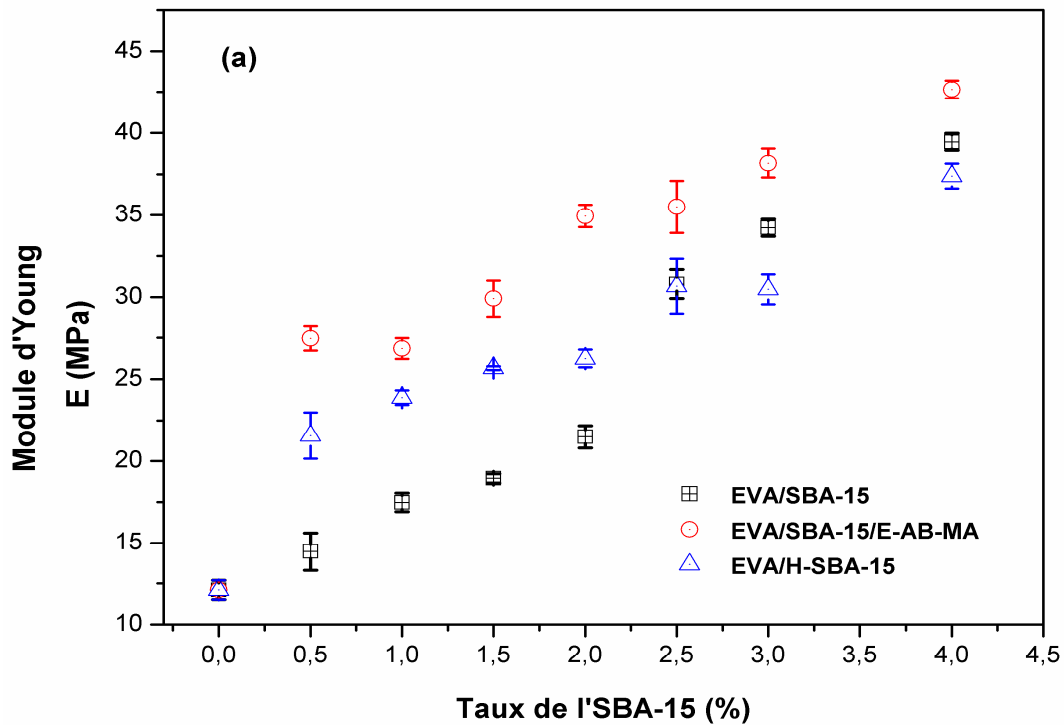
La cristallinité est l'un des principaux facteurs qui influencent les propriétés mécaniques des polymères [26], mais pour ces nanocomposites, la cristallinité (voir tableaux III.1-III.3) a légèrement diminué par rapport à la matrice non chargée.

## Chapitre III : Résultats et discussions

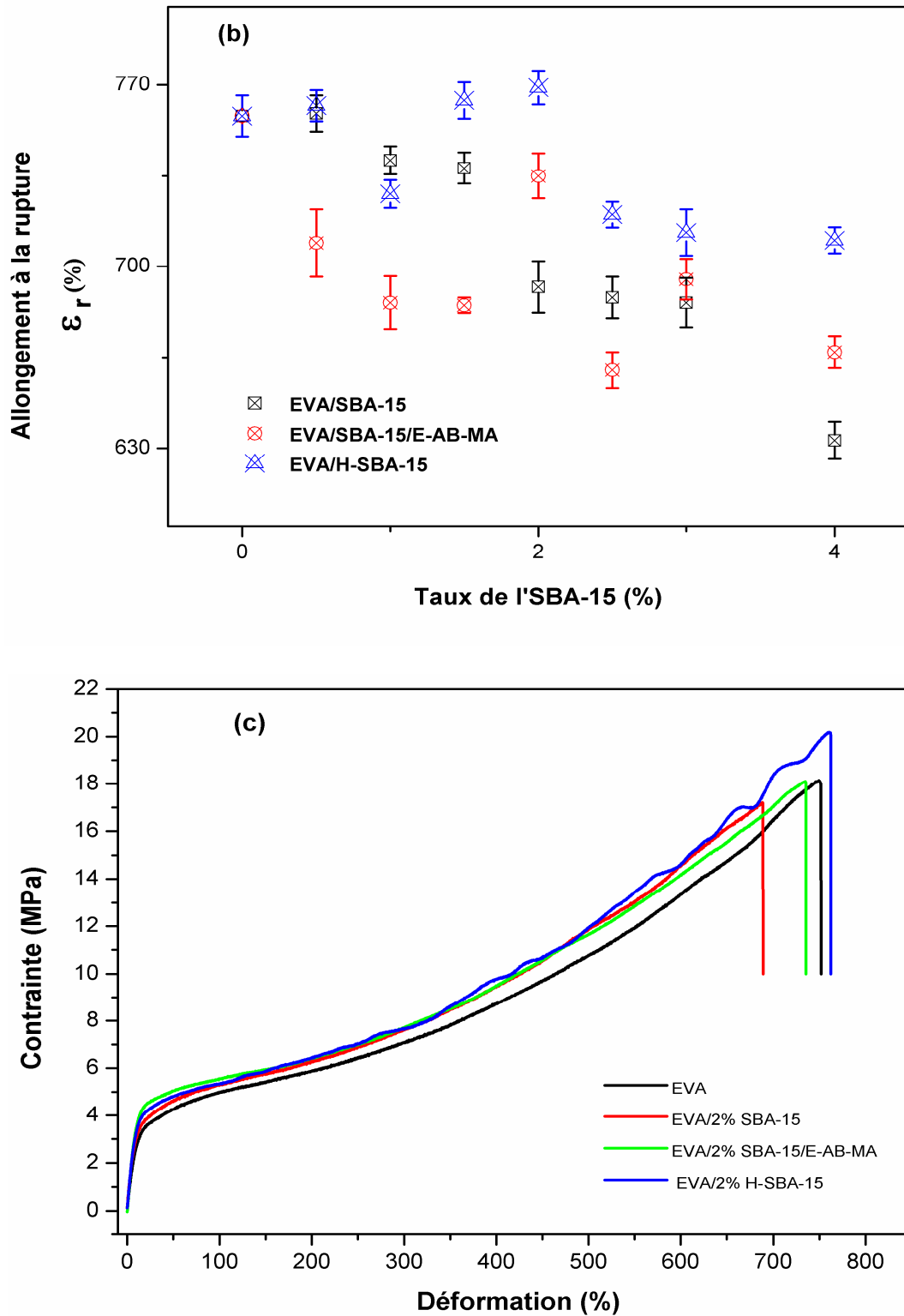
Ainsi, l'augmentation du module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement dans ces nanocomposites n'est pas due à la cristallinité mais à l'effet des taux de la silice mésoporeuse SBA-15.

**Tableau III.5.** Propriétés mécaniques du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux en SBA-15.

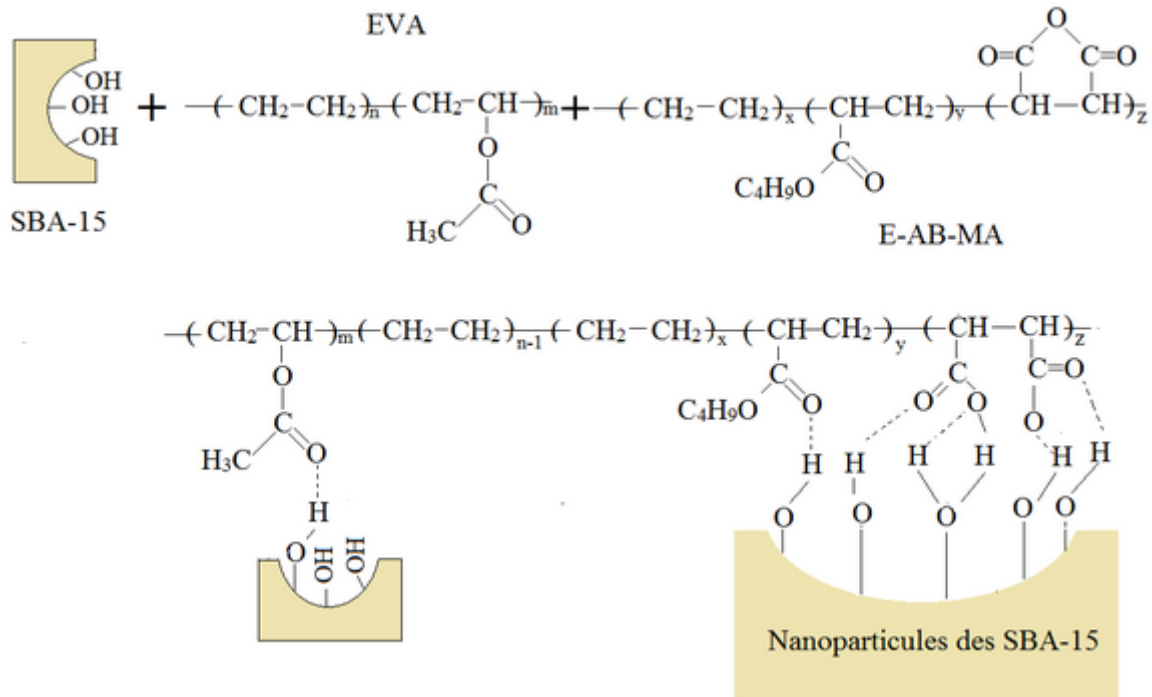
SBA-15 Échantillons	SBA-15 non modifiée			H-SBA-15			SBA-15/E-AB-MA		
	Module d'Young E (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon_r$ (%)	Résistance à la traction $\sigma_r$ (MPa)	Module d'Young E (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon_r$ (%)	Résistance à la traction $\sigma_r$ (MPa)	Module d'Young E (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon_r$ (%)	Résistance à la traction $\sigma_r$ (MPa)
EVA	12.1 ±0.6	758±8	18.1±0.5	12.1 ±0.6	758±8	18.1±0.5	12.1 ±0.6	758±8	18.1±0.5
EVA/0.5 %	16.6±1,1	759±4	18.6±0.5	21.5±0,7	762±6	20.1±0.7	27.4±0.6	709±13	17.8±0.6
EVA/1%	17.5±0.8	741±6	18.5±0.4	23.8±0.4	728±5	18.5±0.7	26.8±0.6	686±9	18,2±0.7
EVA/1.5 %	18.9±0,2	738±7	18.9±0.5	25,6±0,1	764±6	21,1±0.8	29.9±1.1	685±3	16,6±0.5
EVA/2%	21.4±0.6	692 ±10	17.5±0.4	26.2±0.5	769±7	20.2±0.3	34.9±0.6	735±9	18.1±0.5
EVA/2.5 %	30,7±0,8	688±3	17.4±0.5	30,6±1,6	720±5	18.3±0.6	35.5±1.6	660±7	16.3±0.8
EVA/3%	34.2±0.7	686±10	15.7±0.9	30.4±0.9	713±9	19.1±0.4	38.1±0.9	695±8	19.2±0.3
EVA/4%	39.4±0.6	633±7	15.4±0.2	37.4±0.7	710±5	18.1±0.5	42.6±0.5	667±6	16.4±0.8







**Figure III.18.** Propriétés mécaniques de l'EVA et des nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15 : (a) Module d'Young, (b) Allongement à la rupture, et (c) Courbes contrainte-déformation d'EVA/SBA-15 avec un taux de 2 % en masse de SBA-15.



**Figure III.19.** Illustration schématique proposée d'une vue moléculaire des interactions possibles dans le système EVA/SBA-15/E-AB-MA.

### III.2.4. Caractérisation morphologique

La figure III.20 présente les micrographies MEB de la matrice EVA pure et des surfaces fracturées des échantillons EVA/SBA-15. L'image MEB de la matrice EVA pure a montré une surface lisse (figure III.20(a)). Les nanoparticules de l'SBA-15 étaient bien dispersées dans la matrice EVA contenant 2% en masse de SBA-15 avec ou sans agent compatibilisant (absence de agglomérats), les figures III.20 (b) et III.20(c), montrent que la silice mésoporeuse est incorporée dans la matrice EVA.

La micrographie MEB du nanocomposite EVA/2% H-SBA-15 (figure III.20 (d)) montre la formation de certains ponts. Cela indique la formation de fortes interactions entre les deux phases, et une morphologie de phase bien interconnectée existe dans le système hybride en raison d'une bonne adhérence interfaciale résultant de la modification de surface de SBA-15, ce qui conduit à l'élaboration d'un composite avec une résistance à la traction la plus élevée.

Dans le cas des nanocomposites EVA/SBA-15 contiennent 4 % en masse (figure III.20(e)), les particules de la silice mésoporeuse forment des agrégats en raison de taux élevée du SBA-15.

Le compatibilisant E-AB-MA a eu un impact positif un peu limité sur la morphologie du système EVA/4 % SBA-15/E-AB-MA (voir figure III.20(f)), la présence des agrégats a diminué, en conséquence, l'augmentation de la résistance à la traction avec une valeur inférieure à celle de la matrice [27].

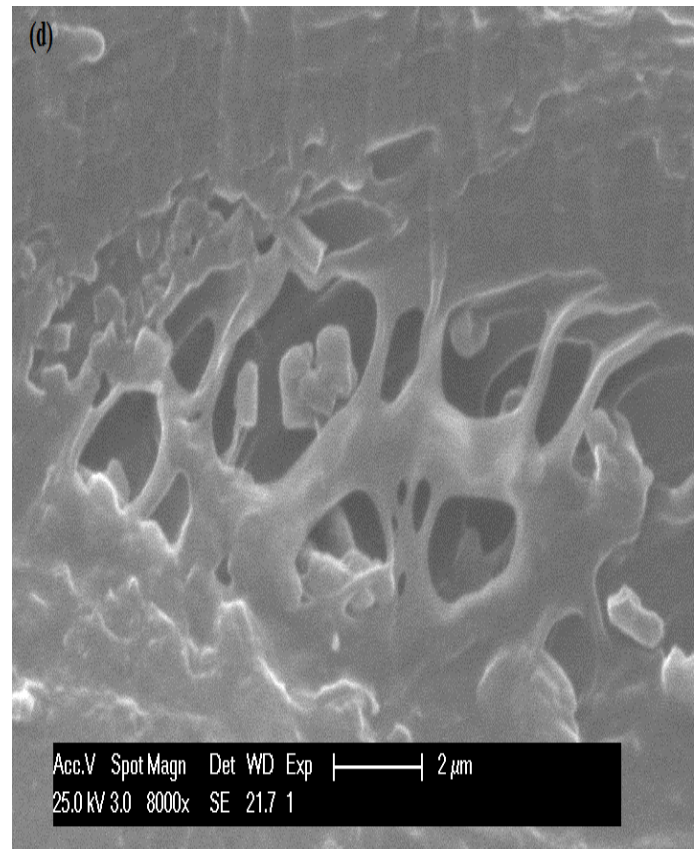
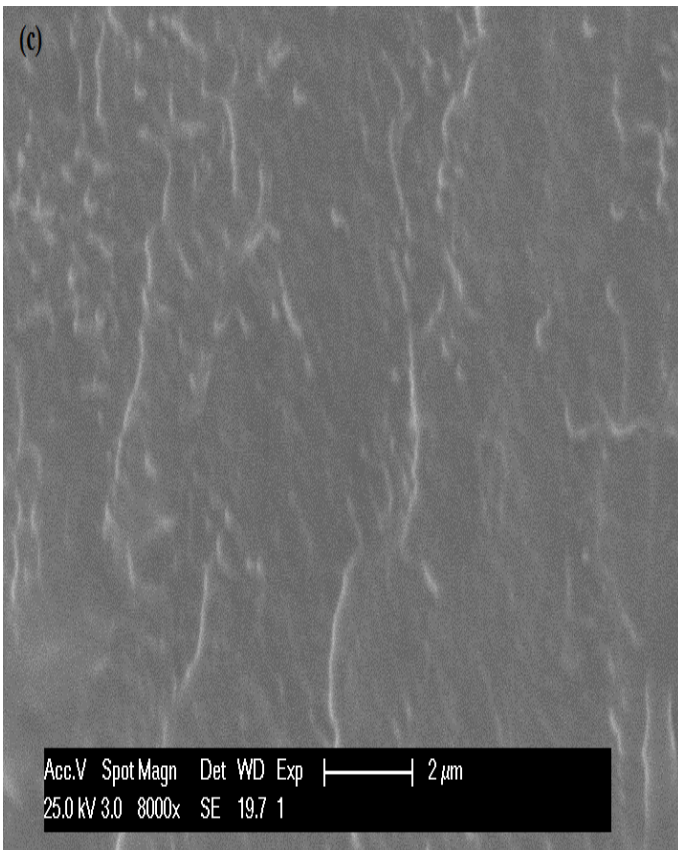
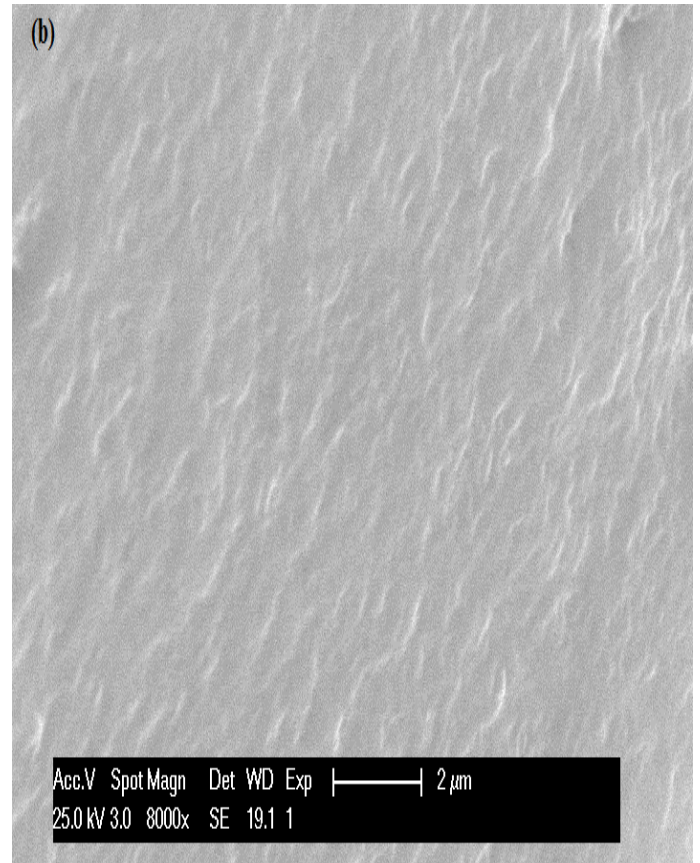
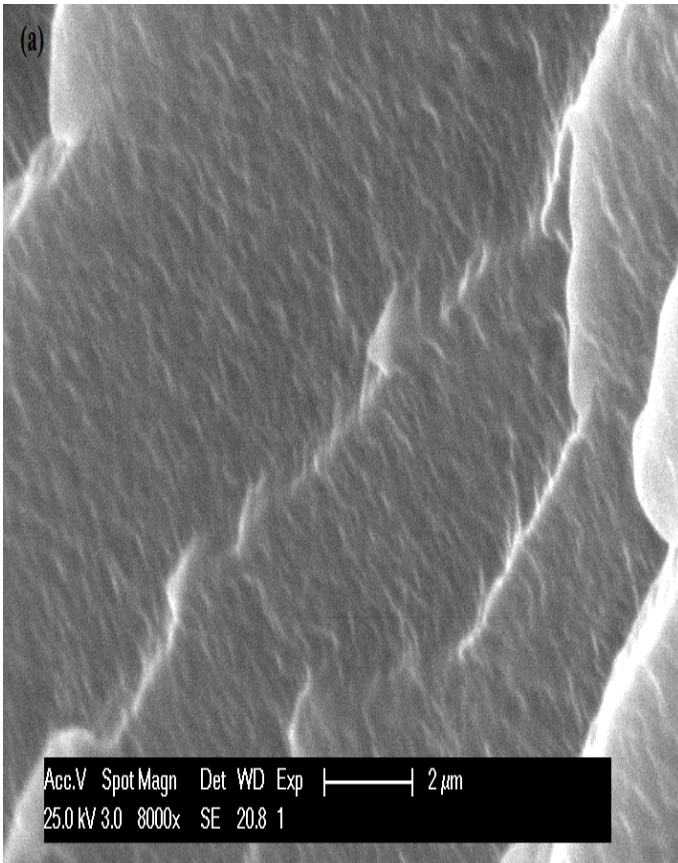
L'image MEB du nanocomposite EVA/H-SBA-15 contient 4% de SBA-15 organiquement modifiée (fonctionnalisée), (voir figure III.20(g)) montre la formation de passerelles et une adhérence interfaciale, mais il convient de noter que la quantité de ces ponts était inférieure par rapport à celle dans le cas du nanocomposite EVA contenant 2% de H-SBA-15.

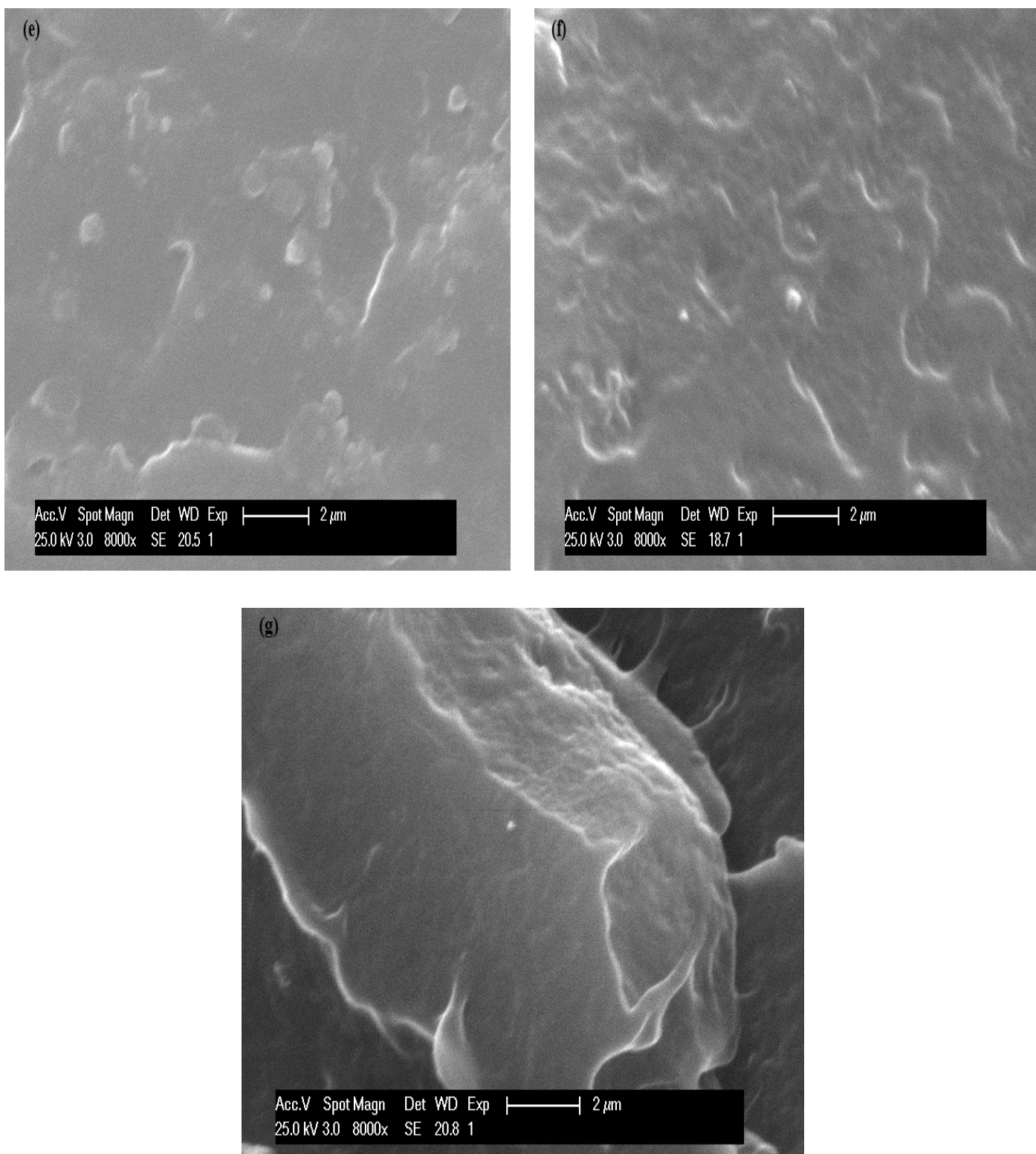
Ainsi, cet échantillon possède la valeur la plus élevée de la résistance à la traction par rapport aux composites EVA/SBA contient 4% de la charge mais inférieure aux valeurs des nanocomposites contenant 2% en masse de l'SBA-15.

Étant donné que les surfaces fracturées (figure III.20 (c), (f)) ne présentent pas la formation de fibrilles larges, distinctes et ininterrompues, ce comportement indique que le compatibilisant E-AB-MAH induit uniquement des interactions par des liaisons hydrogène et dipôle-dipôle, mais pas la formation d'une structure en réseau au sein du nanocomposite EVA/SBA-15. Certains auteurs [28] ont prouvé la formation de fibrilles et d'une structure en réseau.

En addition, les ponts et les ramifications peuvent être observés dans le système EVA/HSBA-15 et des gouttelettes dispersées se forment dans le nanocomposite EVA/SBA-15 en l'absence de compatibilisant E-AB-MA et de SBA-15 modifiée par HDMTS.

La dispersion plus fine de l'H-SBA-15 et l'adhésion interfaciale entre l'H-SBA-15 et la matrice EVA peut expliquer l'amélioration des propriétés mécaniques des échantillons chargés de l'H-SBA-15.





**Figure III.20.** Micrographies MEB de: (a) EVA, (b) EVA/2%SBA-15, (c) EVA/2% SBA-15/E-AB-MA, (d) EVA/2 % H-SBA- 15, (e) EVA/4 % SBA-15, (f) EVA/4 % SBA-15/E-AB-MA, et (g) EVA/4 % H-SBA-15.

### III.2.5. Etude Rhéologique

La rhéologie des nanocomposites polymère-silice mésoporeuse est influencée par la nature de la structure formée, et dépend aussi des phases dispersées et continues, des interactions entre ces phases et du niveau d'interpénétration des chaînes polymères organiques dans les canaux poreux de la silice mésoporeuse.

Par conséquent, le rhéomètre peut être envisagé comme un instrument essentiel pour caractériser l'état de dispersion des particules et expliquer comment ces dernières influencent l'écoulement des matériaux [29].

#### ❖ *Effet du taux de SBA-15 sur le comportement viscoélastique des nanocomposites EVA/SBA-15*

Les paramètres rhéologiques des nanocomposites EVA/SBA-15 sont illustrés dans les figures III.21, III.22, et III.23.

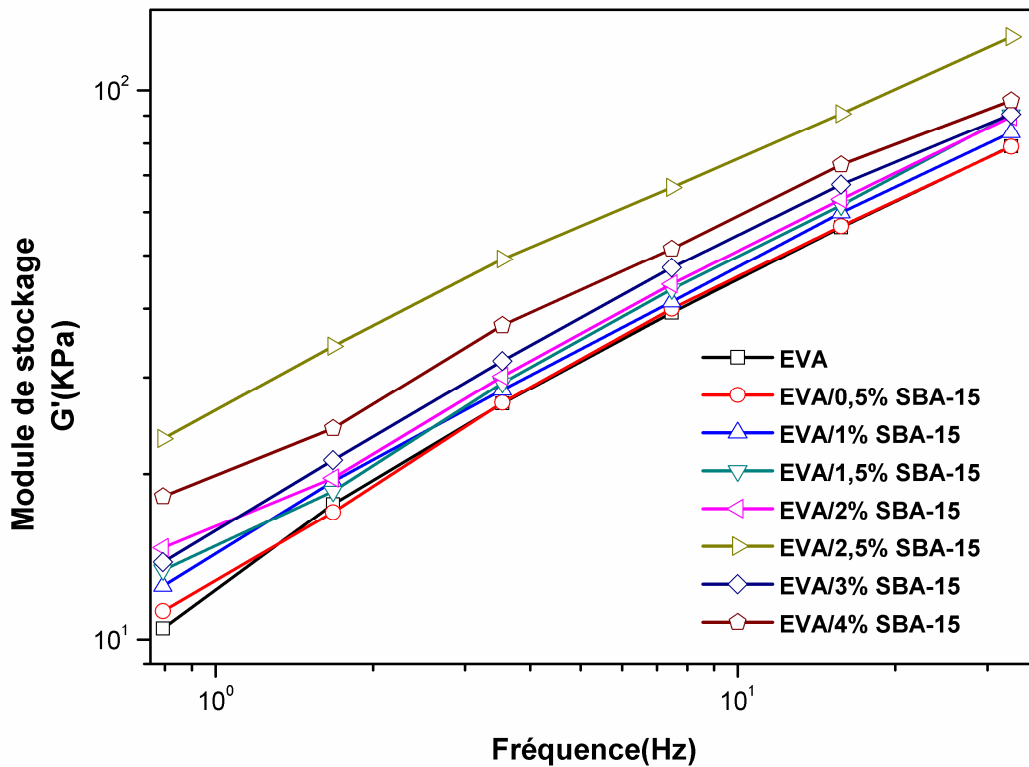
Les figures montrent clairement que le module de stockage  $G'$  (Figure III.21) et le module de perte ( $G''$ ) (Figure III.22) de la matrice EVA et de ses nanocomposites augmentent avec l'augmentation de la fréquence et du taux de la silice mésoporeuse non modifiée.

Ces résultats ont été observés par **Cassagnau et coll.** [12], dans l'étude du comportement rhéologique des nanocomposites EVA/silice non poreux préparés par mélange en solution et à état fondu. Selon **Galgali et coll.** [30], ce comportement est le comportement caractéristique d'un solide élastique qui est lié à des interactions fortes charge-charge et charge-polymère. Ces interactions sont formées par des liaisons hydrogène entre les groupements silanols sur la surface des nanoparticules primaires.

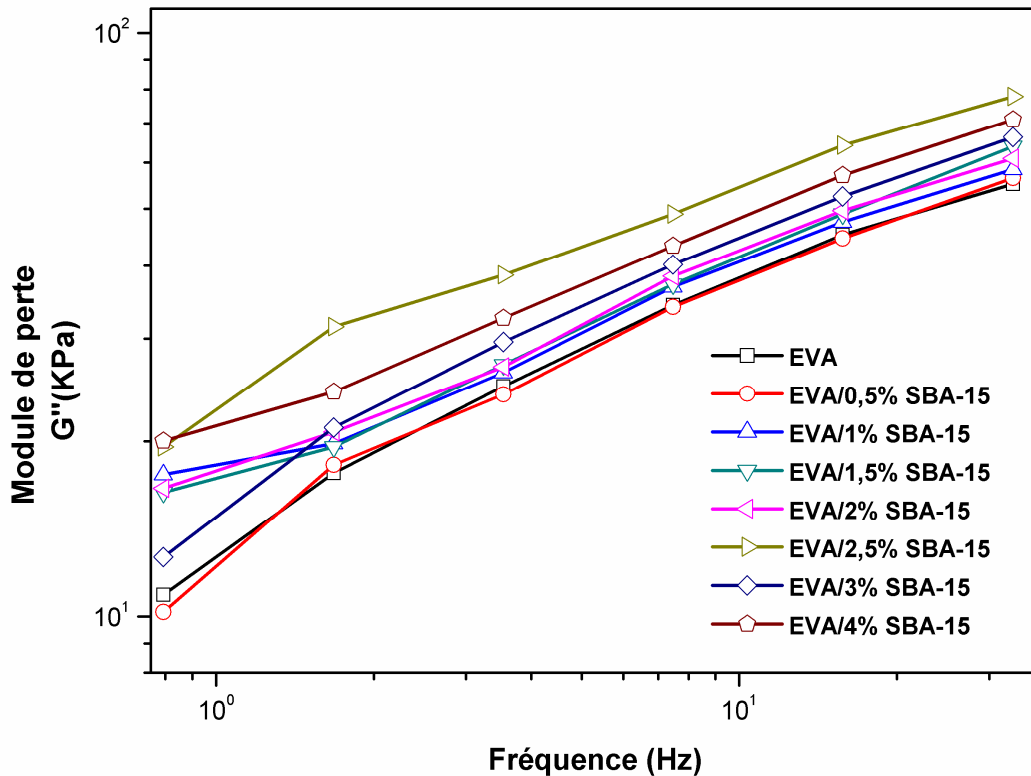
Une amélioration importante de  $G'$  et  $G''$  peut être facilement détectée même pour un taux de silice relativement faible (2,5 % en masse) en particulier avec la diminution de la fréquence. Ces observations sont en accord avec la littérature traitant les propriétés rhéologiques des nanocomposites à base des polymères [31- 33].

À des fréquences élevées, les liaisons hydrogène peuvent être détruites par les forces de cisaillement, et les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  se rapprochent de celles de la matrice pure, mais une augmentation de  $G'$  et de  $G''$  avec le taux de la silice mésoporeuse est encore plus évident particulièrement lorsque des nanoparticules à grande surface spécifique sont utilisées. En outre, l'augmentation de module de stockage  $G'$  et le module de perte  $G''$  des nanocomposites à base d'EVA contiennent SBA-15 non modifiée, peuvent être la conséquence

d'établissement de quelques interactions de type hydrogène entre les groupes silanols présent sur la surface du SBA-15 et les segments de vinyle acétate (VA) qui représentent la partie polaire de la matrice EVA, d'une part. Et d'autre part, les enchevêtrements des chaînes moléculaires en raison de l'interpénétration des chaînes polymériques à l'intérieur de mésopores de la silice, de cette façon, les interactions physiques entre les agglomérats créent un réseau occupe le volume qui est capable de bloquer l'écoulement de macromolécules d'EVA, conduit à une relaxation plus lente des chaînes de polymère. L'augmentation de  $G'$  et  $G''$  implique aussi que la résistance du polymère est améliorée [12].



**Figure III.21.** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15.

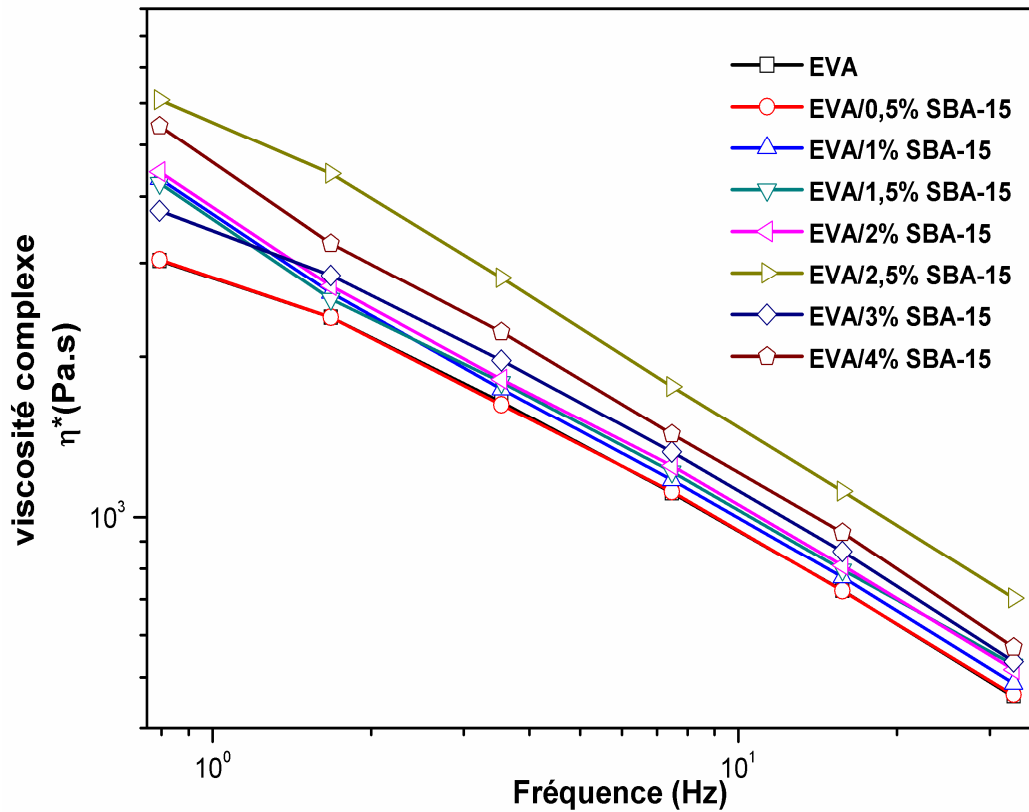


**Figure III.22.** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15.

La figure III.23 présente la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de l'EVA et de ses nanocomposites EVA/SBA-15 contiennent différents taux du SBA-15 non modifiée. Habituellement l'existence des nanoparticules de la charge augmente la viscosité de la phase continue, cette augmentation croît avec la croissance du taux de la charge et en réduisant la taille des agglomérats [34]. Il faut noter que, les nanocomposites élaborés sont devenus plus visqueux avec l'incorporation du SBA-15 non modifiée à différents taux par rapport à la matrice EVA non chargée.

D'autre part, la viscosité complexe des nanocomposites EVA/SBA-15 diminue avec l'augmentation de la fréquence pour tous les échantillons, en raison des forces de cisaillement fortes des nanocomposites EVA/SBA-15 à l'état fondu. Le nanocomposite (EVA/SBA-15) contient 2,5% de la silice mésoporeuse non modifiée exhibe un comportement plus visqueux en comparaison avec les autres nanocomposites chargés.





**Figure III. 23.** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15 à différents taux du SBA-15.

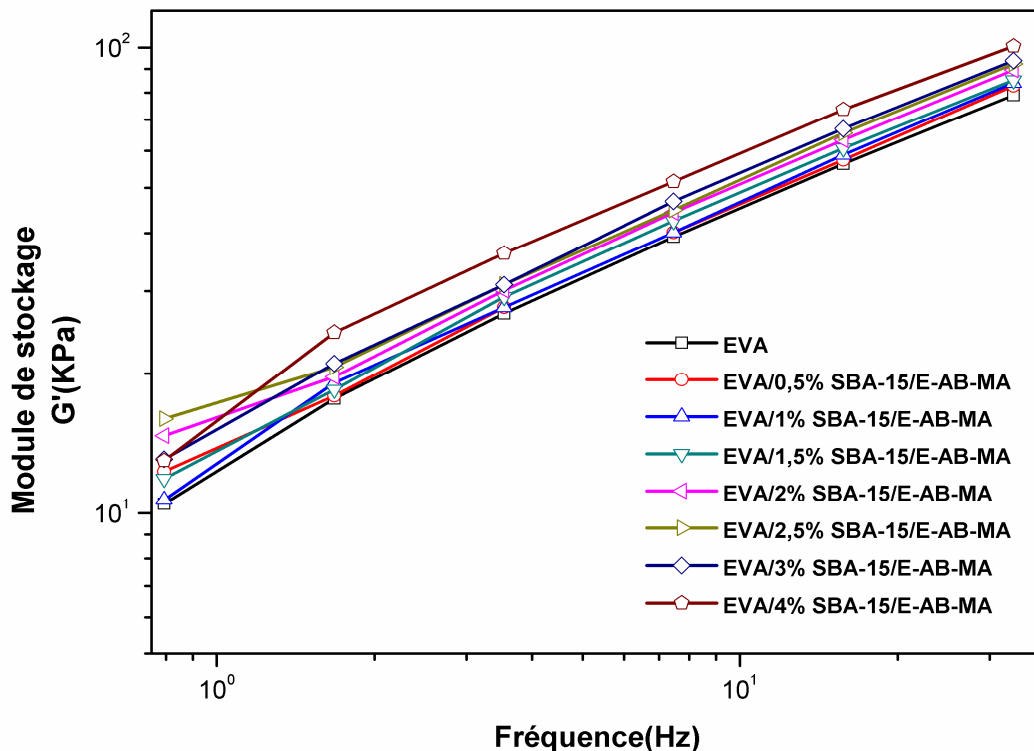
❖ *Effet du taux de SBA-15 non modifiée sur le comportement viscoélastique des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA*

Les Figure III. 24, III.25 et III.26 représentent la variation des paramètres rhéologiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\eta^*$ ) de la matrice pure EVA et de différents nanocomposites EVA/SBA-15 en présence de terpolymère d'E-AB-MA en tant que compatibilisant.

Le comportement rhéologique des nanocomposites à base de l'EVA chargé de la SBA-15 est fortement gouverné par l'adhésion interfaciale et la qualité des interactions créées entre les nanoparticules SBA-15 et les chaînes polymères, d'un côté, et d'une autre part, par les interactions particule-particule (les silices en générale ayant une forte tendance à s'agglomérer).

La figure III.24 montre que l'ajout de compatibilisant a influé les paramètres rhéologiques des nanocomposites EVA/SBA-15 non modifiée. On voit clairement que le module de stockage  $G'$  de tous les nanocomposites EVA/SBA-15 en présence de terpolymère d'E-AB-MA augmente avec l'accroissement de la fréquence.

En plus, les enchevêtrements des chaînes macromoléculaires augmentent en raison de l'interpénétration des segments de polymère à l'intérieur de mésopores de la silice. Les interactions physiques entre les agglomérats de la silice mésoporeuse diminuent, ce qui favorise de plus les interactions polymère-charge conduisent à la formation d'un réseau capable d'empêcher l'écoulement libre de la matrice EVA chargée de la silice mésoporeuse non modifiée et par conséquent, une relaxation moins rapide des chaînes macromoléculaire de polymère a été obtenue.



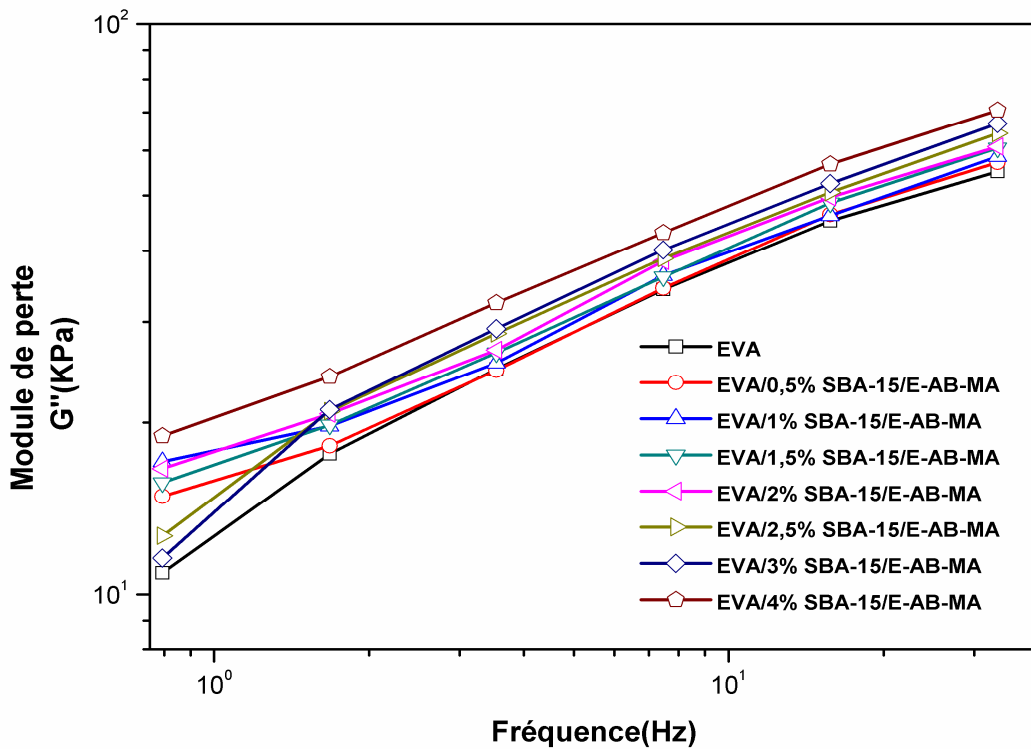
**Figure III.24.** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.

En effet, la rigidité associée avec les particules de la silice mésoporeuse en présence de compatibilisant qui sont dispersés d'une façon uniforme dans la matrice EVA conduit à une augmentation du module élastique (de Stockage). Le module de perte  $G''$  de ces matériaux a suivi presque la même tendance que le module de stockage  $G'$ , et augmente aussi à cause de la friction entre les particules de la silice mésoporeuse et les chaînes de l'EVA quand ces dernières sont dispersées d'une manière homogène dans la matrice EVA en présence de compatibilisant.

Dans ce cas, le terpolymère d'E-AB-MA qui joue un rôle important en tant que compatibilisant, capable de générer des interactions de type hydrogène entre les constituants

de mélange, diminué la taille des agglomérats et réduit les fortes interactions particule-particule. L'augmentation de  $G'$  et  $G''$  implique également que la résistance des nanocomposites EVA à base de silice mésoporeuse non modifiée en présence de ce type de compatibilisant a été améliorée.

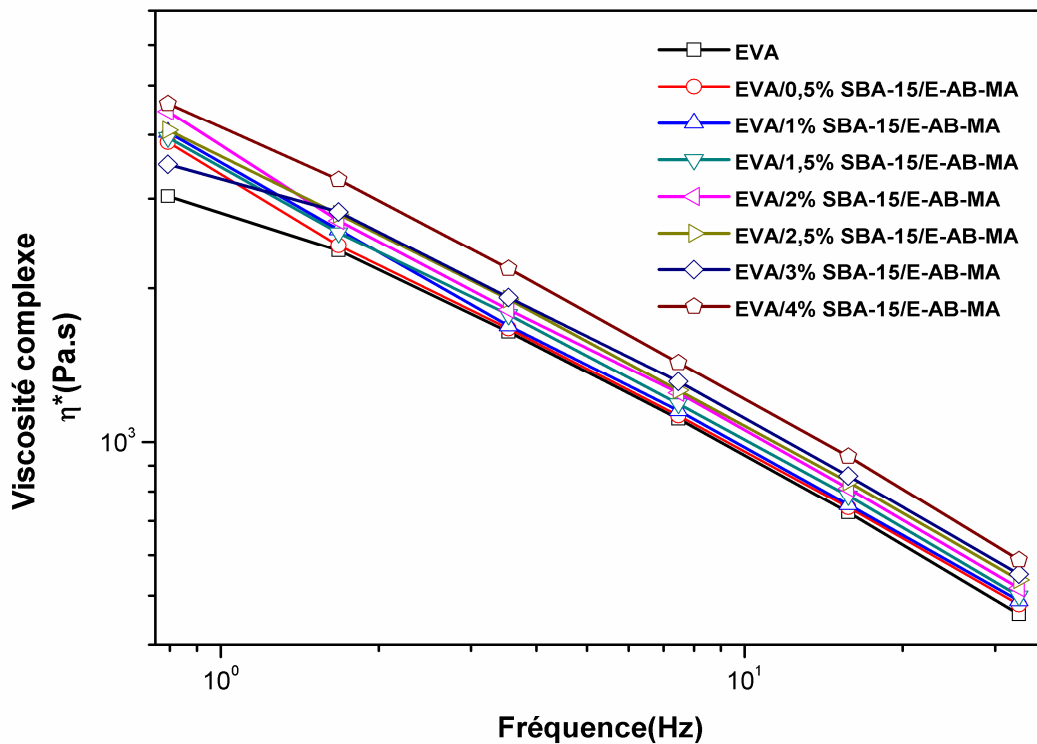
Il faut noter que l'échantillon contient 4% en masse de la silice mésoporeuse non modifiée en présence de compatibilisant atteint des valeurs de  $G'$  et  $G''$  plus importantes par rapport aux autres nanocomposites. Ces valeurs sont probablement dues à la présence d'une adhésion interfaciale entre les nanoparticules de la silice et la matrice en présence de compatibilisant, d'une part et aussi à la concentration très élevée de la silice mésoporeuse dans le système.



**Figure III.25.** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.

Une amélioration de la viscosité complexe des nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA (figure III.26), par rapport à la matrice pure a été obtenue à faible fréquence. Cette viscosité diminue avec l'augmentation de la fréquence pour tous les échantillons, en raison du fort comportement de cisaillement des nanocomposites polymère à l'état fondu. Alors d'une façon générale, on voit que les paramètres rhéologiques sont directement reliée à l'état de

dispersion et distribution des nanocharges et aussi à la qualité des interactions créées, qui dépend de la nature du compatibilisant.

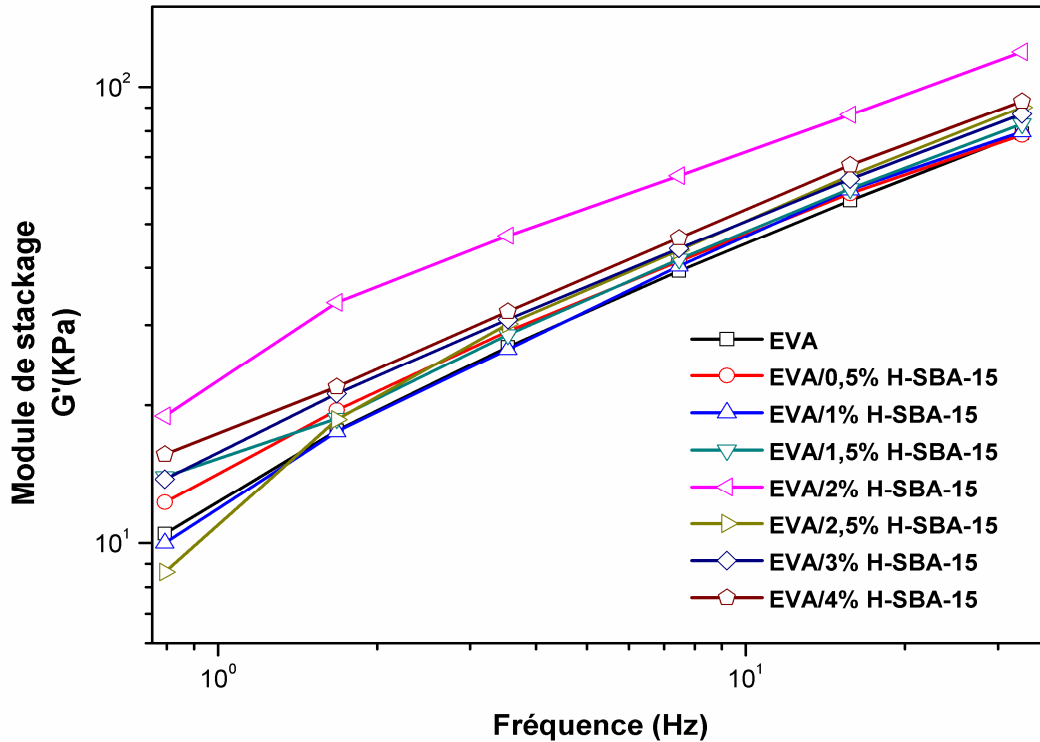


**Figure III.26.** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/SBA-15/E-AB-MA à différents taux du SBA-15.

### ❖ *Effet de taux de l'H-SBA-15 sur le comportement viscoélastique des nanocomposites EVA/H-SBA-15*

Les résultats de la variation du taux de la silice mésoporeuse modifiée (H-SBA-15) sur les paramètres rhéologiques tels que le module de stockage ( $G'$ ), le module de perte ( $G''$ ), et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) des différents nanocomposites EVA/H-SBA-15 en fonction de la fréquence sont présentés dans les figures III. 27, III.28 et III.29.

La figure montre que l'ajout de la silice mésoporeuse modifiée (H-SBA-15) a un effet remarquable en augmentant le module de stockage  $G'$  (figure III.27) et de perte  $G''$  (figure III.28). Une augmentation très remarquable du module de stockage  $G'$  et de module de perte  $G''$  pour toutes les nanocomposites élaborés en présence de la silice mésoporeuse fonctionnalisée, cette amélioration est le résultat d'un attachement fort et de la liaison entre les constituants de nanocomposite (matrice et charge fonctionnalisée).



**Figure III.27.** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.

La modification chimique de la silice mésoporeuse améliore sa compatibilité avec la matrice EVA, et de fortes interactions ont eu lieu entre les deux composants. Ces interactions empêchent le mouvement libre des chaînes macromoléculaires et par conséquent leur écoulement à l'état fondu, cela conduit à une augmentation de la viscosité complexe des nanocomposites (Figure. III.29). Les figures III.27, III.28, et III.29 montrent que l'échantillon chargé de 2% en masse de la silice mésoporeuse modifiée présente des valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\eta^*$  plus élevées en comparaison avec la matrice EVA et avec les autres nanocomposites EVA/H-SBA-15. Il est connu que la viscosité est fortement liée à la mobilité des chaînes macromoléculaires de polymère. La micrographie MEB du nanocomposite EVA/2% H-SBA-15 (figure III.17 (d)) montre la formation de certains ponts, indique la création des interactions fortes entre les deux phases, une morphologie de phase bien interconnectée a été observé dans le système hybride en raison d'une bonne adhérence interfaciale résultant de la modification de surface de SBA-15, ce qui conduit à l'élaboration d'un composite avec des propriétés rhéologiques importantes.

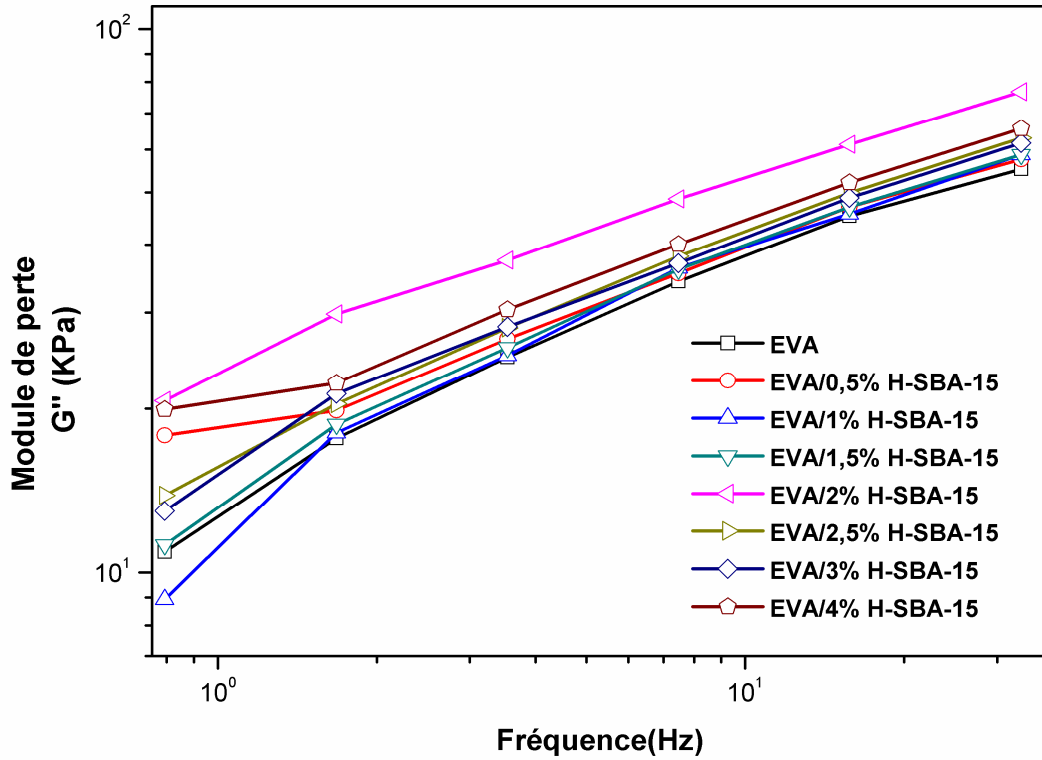


Figure III.28. Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.

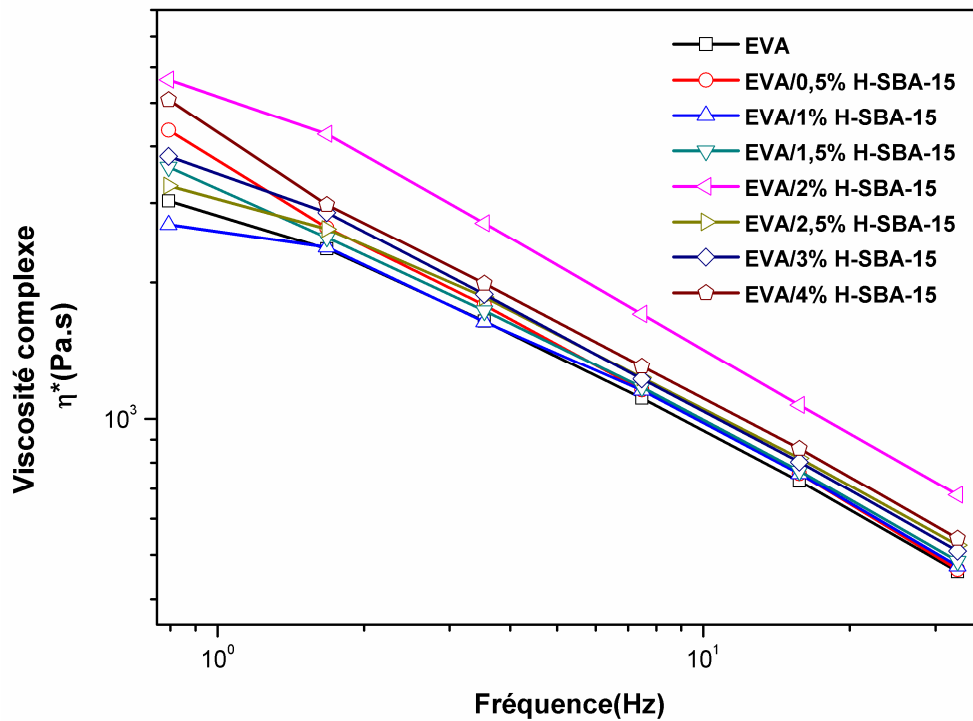
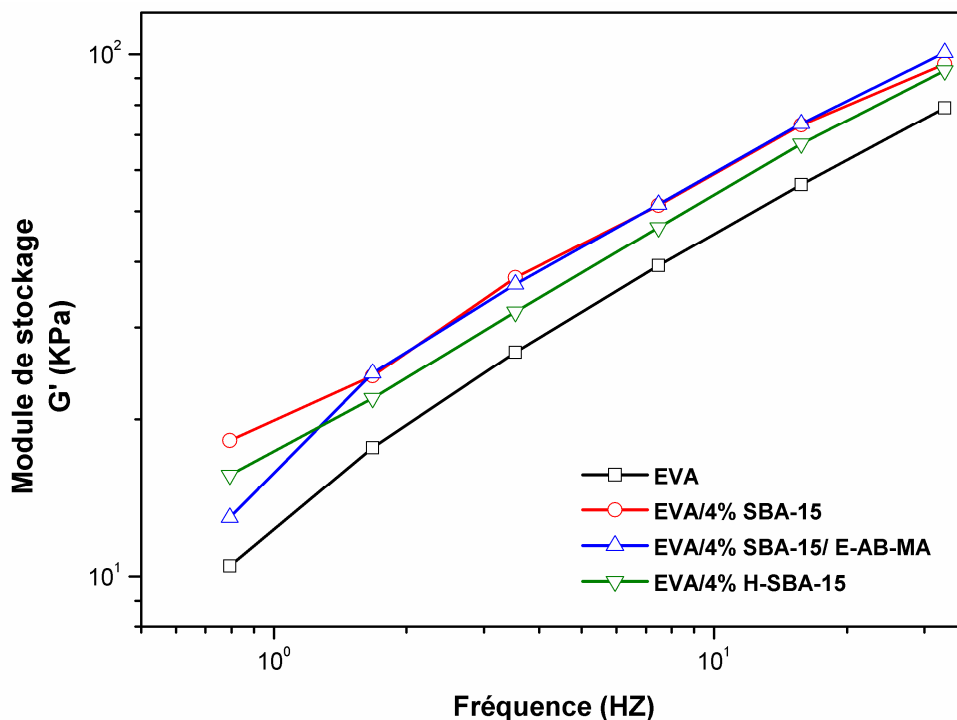


Figure III.29. Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites EVA/H-SBA-15 à différents taux d'H-SBA-15.

Les figures III.30, III.31, et III.32 illustrent une comparaison de la variation des propriétés viscoélastiques de l'EVA et de différents nanocomposites EVA/SBA-15, EVA/SBA-15/E-AB-MA, et EVA/H-SBA-15 à un taux de charge de 4 % en masse.

La figure III.30 et la figure III.31 présentent respectivement le module de stockage ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) résultant des balayages de fréquence dynamique pour l'EVA non chargé et les échantillons chargés avec 4 % de SBA-15.

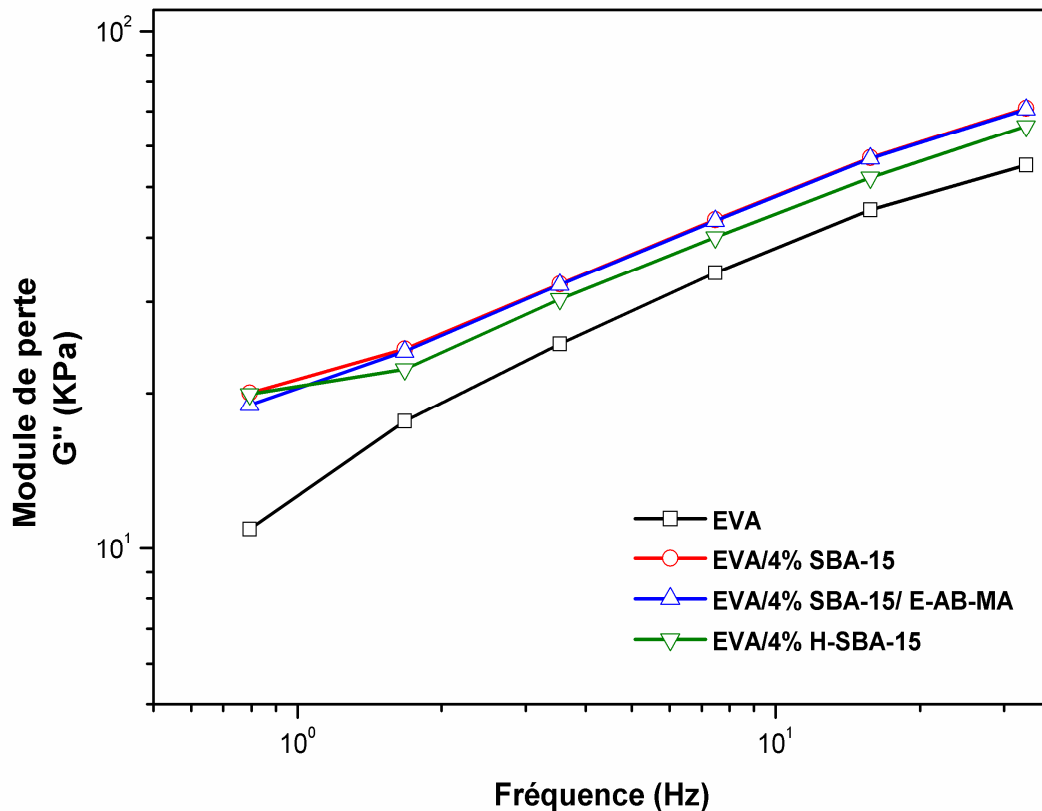
On voit clairement que le module de stockage  $G'$  de tous les nanocomposites augmente avec l'augmentation de la fréquence. De plus, l'enchevêtrement des chaînes moléculaires va être augmenté pour une fréquence plus élevée.



**Figure III.30.** Variation du module de stockage ( $G'$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.

Le comportement rhéologique des nanocomposites est influencé non seulement par l'interaction à l'interface entre les particules SBA-15 et les chaînes polymères, mais aussi par l'interaction particule-particule [10,21], et par le frottement supplémentaire [35]. Ces résultats indiquent que l'ajout de la silice mésoporeuse à des concentrations relativement élevée (4% en masse) mène à une relaxation très lente des chaînes polymères dans les systèmes chargés (EVA/4% SBA-15 non modifiée EVA/4% SBA-15/E-AB-MA) par rapport à la matrice non chargée, cela est probablement dû à :

- La concentration très élevée en SBA-15 non modifiée à grande surface spécifique, qui mène à la formation des interactions physiques (particule-particule) par des liaisons hydrogène entre les groupes silanols présents sur la surface des nanoparticules primaires, ce qui conduit à la formation des agglomérats de tailles importantes capables de retarder l'écoulement libre de la matrice EVA chargée.
- La présence de terpolymère (E-AB-MA) qui joue le rôle d'un compatibilisant en introduisant une liaison entre la phase organique continue et la phase inorganique discontinue par des interactions de type hydrogène, les interactions entre les agglomérats diminuent et les interactions polymère/charge vont être favorisées, ce qui conduit à la formation d'un système compliqué capable d'empêcher l'écoulement et le mouvement libre des chaînes macromoléculaires et par conséquent une relaxation moins rapide de système EVA/SBA-15/E-AB-MA.



**Figure III.31.** Variation du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.

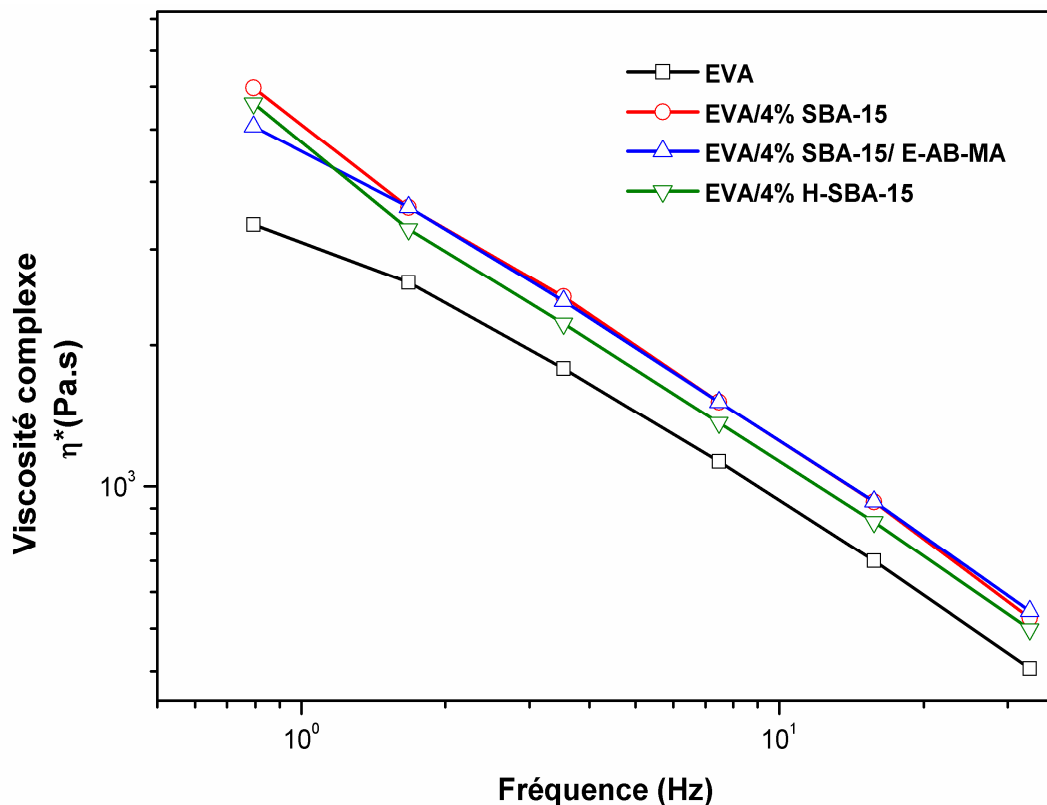
Le module de perte  $G''$  de ces matériaux a suivi une tendance similaire de module de stockage  $G'$ . Cet effet a été observé dans d'autres études portées sur les nanocomposites EVA/silice [11, 12] et EVA/argile [36].



L'augmentation de  $G'$  et  $G''$  des nanocomposites à base de la silice implique également que la résistance des nanocomposites EVA à base de silice mésoporeuse a été améliorée. Des observations similaires ont été prouvées par **Sadeghi et coll.** [11] dans une étude sur les composites à base de l'EVA et la silice non- poreux.

De plus, la viscosité complexe de l'EVA et des différents nanocomposites EVA/SBA-15 chargés de 4% en masse du SBA-15 ont une tendance similaire (figure III.32).

Il faut noter que, l'amélioration de la viscosité a été obtenue avec l'incorporation du SBA-15 non modifiée pour l'échantillon EVA/SBA-15, par rapport à la matrice pure. D'autre part, la viscosité des nanocomposites EVA/SBA-15 diminue avec l'augmentation de la fréquence pour tous les échantillons, en raison du comportement de cisaillement fort des nanocomposites polymères à l'état fondu [29].



**Figure III.32.** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence de l'EVA et ses nanocomposites à un taux de 4 % en masse du SBA-15.

Les figures III.30, III.31, et III.32 montrent également que le  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) du nanocomposite EVA chargé de 4 % en masse de H-SBA-15 (EVA/4% H-SBA-15) ont des valeurs inférieures par rapport aux deux autres nanocomposites, probablement parce que les segments hexadécyle de l'agent de couplage silane introduisent

moins d'interactions entre la silice mésoporeuse SBA-15 et le copolymère EVA. La rigidité de l'échantillon est donc plus faible et le mouvement libre des chaînes n'est pas été influencé. L'inverse a été obtenu dans les cas des deux autres échantillons (EVA/4%SBA-15 et EVA/4%SBA-15/E-AB-MA) lorsque les interactions par la liaison hydrogène sont établies entre les groupes carbonyles du segment d'acétate de vinyle et le silanol de la silice mésoporeuse, ceci défavorise la mobilité libre et la relaxation des chaînes polymères et par conséquent, l'amélioration de module de stockage  $G'$ , le module de perte  $G''$  et la viscosité complexe  $\eta^*$  de ces matériaux.

On conclut d'une manière générale que, le comportement rhéologique des nanocomposites est associé à la forme des particules, la taille des agglomérats, l'état de dispersion, leur concentration et à la qualité des interactions établies entre les composants de système qu'eux-mêmes dépendent de l'agent de couplage et la nature de compatibilisant.

### Références bibliographiques

- [1] Yu, C. B.; Wei, C.; Lv, J.; Liu, H. X.; Meng, L. T. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/Phenolic Resin nanocomposites via in Situ Polymerization. *Expr. Polym. Lett.* 2012, 6 (10), 783–793. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.84>.
- [2] Xu, L.; Wang, L.; Shen, Y.; Ding, Y.; Cai, Z. Preparation of Hexadecyltrimethoxysilane-modified silica nanocomposite hydrosol and superhydrophobic cotton coating. *Fibs. Polym.* 2015, 16 (5), 1082–1091. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-1082-x>.
- [3] Zhao, D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science.* 1998, 279 (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [4] Lin, J.; Wang, X. Preparation, microstructure, and properties of novel low- $\kappa$  brominated Epoxy/mesoporous silica composites. *Europ. Polym. J.* 2008, 44 (5), 1414–1427. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.02.022>.
- [5] Kaci, M.; Kaid, N.; Boukerrou, A. Influence of Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate terpolymer on compatibility of Ethylene Vinyl Acetate copolymer/Olive Husk Flour composites. *Compos. Interf.* 2011, 18 (4), 295–307. <https://doi.org/10.1163/092764411X584487>.
- [6] Khodkar, F.; Ebrahimi, N. G. Effect of irradiation on mechanical and structural properties of Ethylene Vinyl Acetate copolymers Hollow Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119 (4), 2085–2092. <https://doi.org/10.1002/app.32926>.
- [7] Tham, D. Q.; Trang, N. T. T.; Chinh, N. T.; Giang, N. V.; Lam, T. D.; Hoang, T. Sustainable composite materials based on Ethylene-Vinyl Acetate copolymer and organo-modified silica. *Green. Proc. Synth.* 2016, 5 (6). <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0044>.
- [8] Jiang, Z.; Hu, C.; Easa, S. M.; Zheng, X.; Zhang, Y. Evaluation of physical, rheological, and structural properties of vulcanized EVA/SBS modified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134 (21). <https://doi.org/10.1002/app.44850>.
- [9] Nasirtabrizi, M. H.; Ziaei, Z. M.; Jadid, A. P.; Fatin, L. Z. Synthesis and chemical modification of maleic anhydride Copolymers with phthalimide groups. *Int J Ind Chem.* 2013, 4 (1), 11. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-11>.

- [10] Hoang, T.; Truc, T. A.; Thanh, D. T. M.; Chinh, N. T.; Tham, D. Q.; Trang, N. T. T.; Vu Giang, N.; Lam, V. D. Tensile, rheological properties, thermal stability, and morphology of Ethylene Vinyl Acetate copolymer/silica nanocomposites using EVA-g-Maleic Anhydride. *J. Compos. Mater.* 2014, 48 (4), 505–511. <https://doi.org/10.1177/0021998313476319>.
- [11] Sadeghi, M.; Khanbabaei, G.; Dehaghani, A. H. S.; Sadeghi, M.; Aravand, M. A.; Akbarzade, M.; Khatti, S. Gas permeation properties of Ethylene Vinyl Acetate–silica nanocomposite membranes. *J. Memb. Sci.* 2008, 322 (2), 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.077>.
- [12] Cassagnau, P. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state. *Polym.* 2003, 44 (8), 2455–2462. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00094-6).
- [13] Gaidukovs, S.; Zukulis, E.; Bochkov, I.; Vaivodiss, R.; Gaidukova, G. Enhanced mechanical, conductivity, and dielectric characteristics of Ethylene Vinyl Acetate copolymer composite filled with carbon nanotubes. *J. Thermoplas. Compos. Mater.* 2018, 31 (9), 1161–1180. <https://doi.org/10.1177/0892705717734603>.
- [14] Adelnia, H.; Bidsorkhi, H. C.; Ismail, A. F.; Matsuura, T. Gas permeability and permselectivity properties of Ethylene Vinyl Acetate/Sepiolite mixed matrix membranes. *Separ. Purif. Tech.* 2015, 146, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.060>.
- [15] Costache, M. C.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. Thermal degradation of Ethylene–Vinyl Acetate copolymer nanocomposites. *Polym.* 2005, 46 (18), 6947–6958. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.084>.
- [16] Badiie, A.; Ashcroft, I. A.; Wildman, R. D. The Thermo-mechanical degradation of Ethylene Vinyl Acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant. *Inter.J. Adhe. Adhes.* 2016, 68, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008>.
- [17] Yao, B.; Zhang, X.; Yang, F.; Li, C.; Sun, G.; Zhang, G.; Mu, Z. Morphology-controlled synthesis of Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microsphere and its applications in enhancing the thermal properties and flow improving ability of Ethylene-Vinyl Acetate copolymer. *Powd. Tech.* 2018, 329, 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.074>.
- [18] Dutta, S. K.; Bhowmick, A. K.; Mukunda, P. G.; Chaki, T. K. Thermal degradation studies of electron beam cured Ethylene-Vinyl Acetate copolymer. *Polym. Degra. Stab.* 1995, 50 (1), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00125-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00125-6).

- [19] Zanetti, M. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate–EVA nanocomposites. *Polym.* 2001, 42 (10), 4501–4507. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00775-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00775-8).
- [20] Zanetti, M.; Kashiwagi, T.; Falqui, L.; Camino, G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.* 2002, 14 (2), 881–887. <https://doi.org/10.1021/cm011236k>.
- [21] Barranco-García, R.; Gómez-Elvira, J. M.; Ressia, J. A.; Quinzani, L.; Vallés, E. M.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. Variation of ultimate properties in extruded IPP-mesoporous silica nanocomposites by effect of IPP confinement within the mesostructures. *Polym.* 2020, 12 (1), 70. <https://doi.org/10.3390/polym12010070>.
- [22] Wang, N.; Zhang, J.; Fang, Q.; Hui, D. Influence of mesoporous fillers with PP-g-MA on flammability and tensile behavior of Polypropylene composites. *Compos. B: Eng.* 2013, 44 (1), 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.006>.
- [23] Watanabe, R.; Hagihara, H.; Sato, H. Structure–property relationships of Polypropylene-based nanocomposites obtained by dispersing mesoporous silica into hydroxyl-functionalized Polypropylene. Part 2: Matrix–filler interactions and pore filling of mesoporous silica characterized by evolved gas analysis. *Polym. J.* 2018, 50 (11), 1067–1077. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0096-9>.
- [24] Wang, N.; Gao, N.; Fang, Q.; Chen, E. Compatibilizing effect of mesoporous fillers on the mechanical properties and morphology of Polypropylene and Polystyrene blend. *Mater. Desi.* 2011, 32 (3), 1222–1228. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.10.012>.
- [25] Wang, N.; Gao, N.; Jiang, S.; Fang, Q.; Chen, E. Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of Polypropylene. *Compos. B: Eng.* 2011, 42 (6), 1571–1577. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.012>.
- [26] Buchdahl, R. Mechanical properties of polymers and composites – Vols. I and II, Lawrence E. Nielsen, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, Vol. I 255. Vol. II 301. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* 1975, 13 (2), 120–121. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.130130214>.
- [27] Bikiaris, D. N.; Vassiliou, A.; Pavlidou, E.; Karayannidis, G. P. Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on IPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing. *Europ. Polym. J.* 2005, 41 (9), 1965–1978. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.008>.

- [28] Jlassi, K.; Chandran, S.; Poothanari, M. A.; Benna-Zayani, M.; Thomas, S.; Chehimi, M. M. Clay/Polyaniline hybrid through Diazonium chemistry: conductive nanofiller with unusual effects on interfacial properties of Epoxy nanocomposites. *Langm.* 2016, 32 (14), 3514–3524. <https://doi.org/10.1021/acs.langm.5b04457>.
- [29] Zoukrami, F.; Haddaoui, N.; Sclavons, M.; Devaux, J.; Vanzeveren, C. Rheological properties and thermal stability of compatibilized Polypropylene/untreated silica composites prepared by water injection extrusion process. *Polym. Bull.* 2018, 75 (12), 5551–5566. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2344-8>.
- [30] Galgali, G.; Ramesh, C.; Lele, A. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in Polypropylene nanocomposites. *Macromo.* 2001, 34 (4), 852–858. <https://doi.org/10.1021/ma000565f>.
- [31] Sarvestani, A. S. Modeling the Solid-like behavior of entangled polymer nanocomposites at low frequency regimes. *Europ. Polym. J.* 2008, 44 (2), 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.023>.
- [32] Dorigato, A.; Pegoretti, A.; Penati, A. Linear Low-Density Polyethylene/silica micro- and nanocomposites: Dynamic rheological measurements and modelling. *Expr.Polym. Lett.* 2010, 4 (2), 115–129. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.16>.
- [33] Vaziri, H. S.; Omaraei, I. A.; Abadyan, M.; Mortezaei, M.; Yousefi, N. Thermophysical and rheological behavior of Polystyrene/Silica nanocomposites: Investigation of nanoparticle content. *Mater. Design.* 2011, 32 (8–9), 4537–4542. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.022>.
- [34] Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules. *Thèse de doctorat*. 2009, université Ferhat Abbas- Sétif, 197.
- [35] Run, M. T.; Wu, S. Z.; Zhang, D. Y.; Wu, G. A Polymer/mesoporous molecular sieve composite: Preparation, structure and properties. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 105 (2–3), 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.070>.
- [36] Gupta, R. K.; Pasanovic-Zujo, V.; Bhattacharya, S. N. Shear and extensional rheology of EVA/layered silicate-nanocomposites. *J.Non-Newt. Fluid Mech.* 2005, 128 (2–3), 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.05.002>.

# *Conclusion générale*

### **Conclusion générale**

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée et modifiée avec succès par réaction avec l'HDTMS. Trois séries de nanocomposites à base de copolymère d'éthylène acétate de vinyle/silice mésoporeuse de type SBA-15 (EVA/SBA-15) contiennent 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% et 4 % en masse de nanoparticules de l'SBA-15 non modifiée, de l'SBA-15 modifiée (H-SBA-15) et de l'SBA-15 non modifiée en présence de terpolymère d'E-BA-MA en tant que compatibilisant ont été préparées par mélange à l'état fondue dans un mélangeur interne,

A partir de l'analyse IRTF, le greffage chimique de l'HDTMS sur la surface de l'SBA-15 a été prouvé et l'existence d'interactions dipôle-dipôle entre les groupes de surface -OH de la silice mésoporeuse et les groupes -C=O dans la matrice EVA a été détectée.

La formation de liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle entre SBA-15 et la matrice EVA à travers le terpolymère E-AB-MA.

La cristallinité de la matrice EVA a été légèrement diminuée par la présence de l'SBA-15, et dépend de la présence de compatibilisant ainsi que la modification chimique de l'SBA-15.

Cette diminution de la cristallinité n'a pas affecté négativement les propriétés mécaniques des nanocomposites car l'amélioration produite par l'ajout de nanocharge du SBA-15 a compensé la diminution due à la réduction de la cristallinité et a globalement augmenté le module d'Young des matériaux tout en gardant des valeurs élevées pour la ductilité et la résistance à la traction par rapport à la matrice EVA.

L'augmentation du module augmente avec le taux de la silice mésoporeuse tandis que l'allongement à la rupture et la résistance à la traction augmentent ou diminuent légèrement selon le teneur en silice mésoporeuse et la modification de la surface du SBA-15.

La modification de la surface du SBA-15 avec l'hexadécyltriméthoxysilane donne les meilleurs résultats pour les propriétés mécaniques. La formation de liaisons hydrogène, et les interactions dipôle-dipôle entre la silice mésoporeuse et la matrice EVA à travers le terpolymère éthylène-butyle acrylate-anhydride maléique jouent un rôle important dans l'amélioration de la morphologie et les propriétés des nanocomposites.



Le nanocomposite EVA/4% SBA-15 / E-AB-MA présente le module d'Young le plus élevé. Une résistance à la traction plus grande à 3 % en masse du SBA-15 par rapport aux nanocomposites non compatibilisés et la matrice EVA pure.

Les nanocomposites chargés du SBA-15 fonctionnalisée par l'hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS) a montré une amélioration des propriétés mécaniques (module, résistance à la traction et allongement à la rupture) par rapport à la matrice EVA pure et aux nanocomposites chargés de SBA-15 non modifiée.

Les images MEB ont montré que l'amélioration des propriétés mécaniques est due à l'amélioration de l'adhérence interfaciale de la surface du SBA-15 avec la matrice et à la bonne dispersion des particules.

Les images MEB ont illustré aussi une agglomération significative des particules à une concentration en poids de 4% conduisant à une diminution des propriétés mécaniques.

Une augmentation remarquable a été obtenue pour, le nanocomposite EVA/2,5% SBA-15, le nanocomposite EVA/4% SBA-15/E-AB-MA et le nanocomposites EVA/2% H-SBA-15.

L'ajout de SBA-15 améliore la stabilité thermique de toutes les nanocomposites élaborées par rapport à la matrice EVA pure attribué à l'épaisseur des parois de la silice mésoporeuse SBA-15, à la dispersion plus fine des nanoparticules notamment à des faibles taux en silice mésoporeuse.

Une amélioration de la stabilité thermique ( $T_{d,5}$ ) d'environ 15°C dans le cas de nanocomposite EVA/1% SBA-15 non modifié et EVA/2% H-SBA-15

Une amélioration significative de la stabilité thermique ( $T_{d,5}$ ) d'environ 21°C pour le nanocomposite EVA/E-AB-MA/2% SBA-15 non modifié.

Une augmentation de  $G'$ ,  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  a été obtenue avec l'incorporation du l'SBA-15 par rapport à la matrice pure comme conséquence de la création de quelques interactions de type hydrogène entre les groupes silanols présents sur la surface du SBA-15 et les segments d'acétate de vinyle (VA) qui représentent la partie polaire de la matrice EVA, d'une part. Et d'autre part, la présence des enchevêtrements des chaînes moléculaires en raison de l'interpénétration des chaînes polymériques à l'intérieur de mésopores de la silice.

**Abstract:** different series of poly (ethylene-co-vinyl acetate)/mesoporous silica type SBA-15 (EVA/SBA-15) nanocomposites, containing 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% and 4 % SBA-15 nanoparticles were prepared by melt blending an internal mixer. The mesoporous silica SBA-15 was synthesised by a sol-gel method and organo-modified by hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). The terpolymer of ethylene-butyl acrylate-maleic anhydride (E-BA-MA) containing 6% butylacrylate, 3% maleic anhydride was added as compatibilizer at 2 wt% to nanocomposites including unmodified SBA-15. The properties of EVA/SBA-15 nanocomposites were characterised by infrared spectroscopy (FTIR), calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), rheology (Rubber Process Analyser), and by mechanical study. The results confirmed that SBA-15 nanoparticles was successfully organomodified by the HDTMS. The crystallinity of the matrix decreased and Young's modulus increased with the incorporation of the SBA-15 and in the presence of E-BA-MA compatibilizer, whereas elongation at break and tensile strength maintain almost the values of the matrix. An increase in storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and in the complex viscosity ( $\eta^*$ ) was obtained for EVA/2, 5% SBA-15, EVA/4 % SBA-15/E-BA-MA and EVA/2% H-SBA-15 nanocomposites.  $T_{d,5}$  thermal stability was enhanced by 15°C and 21°C, respectively, for EVA/1% SBA-15, EVA/2% H-SBA-15 and EVA/2% SBA-15/E-BA-MA systems as compared to the EVA matrix.

**Keywords:** mesoporous silica, EVA, nanocomposites, mechanical and rheological properties, thermal stability, interfacial compatibility.

**Résumé :** Différents types de nanocomposites à base de poly (éthylène-co-acétate de vinyle)/silice mésoporeuse de type SBA-15 (EVA/SBA-15), contenant 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% et 4 % en masse de nanoparticules de l'SBA-15 ont été préparées par mélange à l'état fondue dans un mélangeur interne. La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée par la méthode sol-gel et organiquement modifiée par l'Hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS). Le terpolymère d'éthylène-acrylate de butyle-anhydride maléique (E-AB-MA) contenant 6 % d'acrylate de butyle, 3 % d'anhydride maléique a été ajouté comme agent compatibilisant à 2 % en masse aux nanocomposites chargés de l'SBA-15 non modifiée. Les propriétés des nanocomposites EVA/SBA-15 ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge (IRTF), calorimétrie (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB), rhéologie (RPA) et par une étude mécanique. Les résultats ont confirmé que les nanoparticules de l'SBA-15 ont été organiquement modifiées avec l'HDTMS. La cristallinité de la matrice a diminué et le module d'Young a augmenté avec l'incorporation de l'SBA-15 et en présence de l'E-AB-MA, alors que l'allongement à la rupture et la résistance à la traction maintiennent quasiment les valeurs de la matrice. Une augmentation de  $G'$ ,  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  a été obtenue pour les nanocomposites EVA/2,5% SBA-15, EVA/E-AB-MA/4% SBA-15 et EVA/2% H-SBA-15. La stabilité thermique ( $T_{d,5}$ ) a été améliorée respectivement, de 15°C et de 21°C pour les systèmes suivants : EVA/1% SBA-15, EVA/2% H-SBA-15 et EVA/2% SBA-15/E-AB-MA par rapport à celle de l'EVA pure.

**Mots clés :** silice mésoporeuse, EVA, nanocomposites, propriétés mécaniques et rhéologiques, stabilité thermique, compatibilité des interfaces.

#### ملخص :

انواع مختلفة من المركبات النانو على أساس بولي ( الإيثيلين-مشارك-فينيل أسيتات)/السيليكا نوع EVA/SBA-15 (SBA-15) تحتوي على 0.5% ، 1% ، 1.5% ، 2% ، 2.5% ، 3% و 4% من كتلة الجسيمات النانومترية SBA-15 تم تحضيرها عن طريق الخلط في حالة ذوبان باستعمال جهاز (mélangeur interne) ، تم تصنيع السيليكا SBA-15 بطريقة (محلول-هلام) sol-gel وتم تعديلها عضويا بواسطة (hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). البوليمر الثلاثي إيثيلين - بيوتيل أكريلات - أنهيدريد ماليك (E-AB-MA) يحتوي على 6% بوتيل أكريلات ، 3% أنهيدريد ماليك تمت إضافته كمادة موائفة ب 2% إلى مركبات النانو المحملة ب SBA-15 غير المعدلة . الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمركبات النانو EVA/SBA-15 تم تحليلها عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). والدراسات التشكيلية (MEB). المميزات الحرارية (DSC, TGA) و الميكانيكية. أكدت النتائج أنه تم دمج HDTMS بنجاح في سطح SBA-15. تتناقص تبلور المصفوفة ويزداد معامل يونج مع دمج SBA-15 وفي وجود البوليمر الثلاثي كموافق ، بينما تحافظ الاستطالة عند الكسر وقوة الشد تقريبا على قيم المصفوفة. زيادة في معامل التخزين ( $G'$ ) ومعامل الخسارة ( $G''$ ) وفي اللزوجة المعقدة ( $\eta^*$ ) للمركبات النانومترية EVA/SBA-15 ، EVA/2,5% SBA-15/E-AB-MA ، EVA/4% SBA-15/E-AB-MA ، و EVA/2% H-SBA-15. تحسن الاستقرار الحراري ( $T_{d,5}$ ) بمقدار 15°C و 21°C للمركبات التالية: EVA/SBA-15 ، EVA/2% H-SBA-15 و EVA/1% SBA-15. مقارنة بالمصفوفة النقية EVA/SBA-15.

**الكلمات المفتاحية :** السيليكا المسامية SBA-15، بولي ( الإيثيلين- مشترك- فينيل أسيتات)، للمركبات النانومترية ، الخواص الميكانيكية والريولوجية ، الاستقرار الحراري . توافق الواجهات