

Nano-composites à charges lamellaires et matrice polymère

Compte-Rendu d'un atelier de prospective sur le sujet

Un atelier de prospective sur les nano-composites, organisé par Roland Seguela et l'équipe des polyméristes de l'INSA-Lyon, sous l'égide du GFP/V2P, du Belgium Polymer Group (BPG), de la Fédération des Polyméristes Lyonnais et de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux (ARAMM), a rassemblé plus d'une centaine de personnes à Lyon les 20 et 21 mars 2003. Cet atelier avait pour objectif de faire le point sur la situation des nano-composites à matrice polymère et à charges lamellaires, en présentant les récentes avancées dans le domaine et en précisant les enjeux et les problèmes qui se posent encore aujourd'hui au niveau de la recherche et du développement industriel. La dimension nanométrique des charges semble apporter à ces nouveaux matériaux un profil de propriétés spécifiques mais qui n'est pas toujours exploitées de façon optimale.

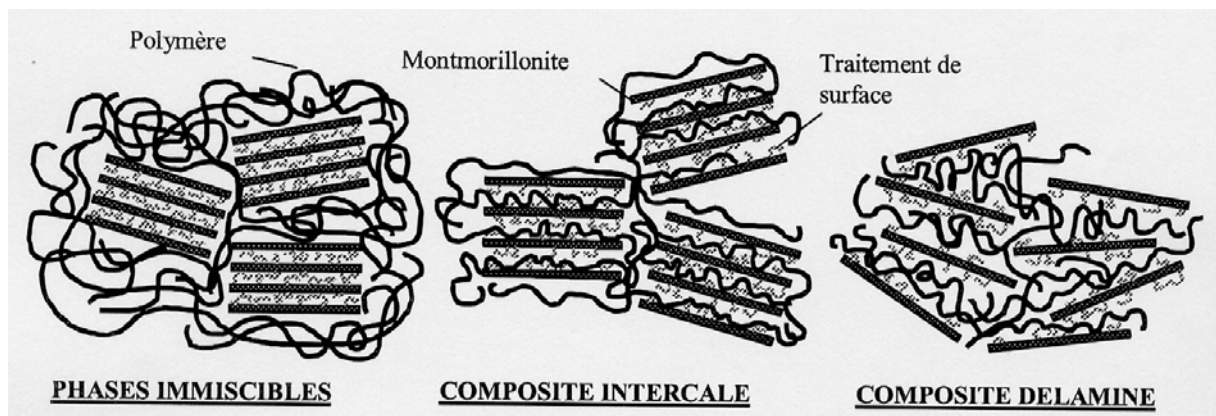
Huit conférences plénières ont porté sur **l'élaboration et la mise en œuvre des nano-composites, leur caractérisation, la modélisation de leur comportement ainsi que sur leurs propriétés et leurs domaines d'application**. Dans une table ronde très animée, industriels et universitaires ont confronté leurs points de vue sur le sujet, et évoqué concrètement les **perspectives de développement industriel et le positionnement européen au plan mondial**. Enfin, des communications par posters ont enrichi cet atelier par des résultats de recherche récents émanant de diverses équipes actives sur ce thème et participant à l'atelier.

Les points clés de l'élaboration et de la mise en œuvre des nano-composites

Les nano-composites considérés sont constitués d'une **dispersion de plaquettes ou lamelles argileuses dans une matrice polymère**. La charge la plus utilisée est la **montmorillonite**, constituée d'un ensemble de feuillets (type « millefeuilles »). Les dimensions des feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nm en longueur et largeur, ce qui leur confère un **coefficient de surface très élevé** (de 100 à 1000 m²/g), et un très fort facteur de forme (longueur/épaisseur >100). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur les propriétés des nanocomposites.

Les principaux **enjeux de l'élaboration** des nano-composites concernent l'**exfoliation** des charges (la séparation des feuillets individuels), leur **dispersion** dans la matrice, et enfin la maîtrise de l'**interaction charge-polymère**. Suivant l'état d'exfoliation et de dispersion dans la matrice, on peut distinguer trois types de structures :

- une structure **non exfoliée**, lorsque les feuillets restent agglomérés sous forme de paquets ;
- une structure **intercalée**, avec des feuillets incomplètement séparés et des liaisons polymères partielles entre feuillets ;
- une structure **exfoliée** (ou délaminée) avec des feuillets individuels bien séparés et correctement dispersés et des liaisons polymère-feuillet fortes.



Représentation des trois états morphologiques d'un nano-composite chargé montmorillonite

L'exfoliation des charges est liée notamment à la structure cristalline de l'argile et à la présence d'ions dans celle-ci. On observe des comportements différents suivant la localisation du cation dans la structure. D'une manière générale, plus la charge électrostatique de l'argile est importante plus l'exfoliation est difficile et plus les plaquettes ont tendance à rester sous forme de paquets. La préparation de l'argile a également un impact sur son exfoliation. Le mode de séchage influence sur sa capacité à se disperser. La première et principale étape de la dispersion consiste à séparer suffisamment les feuillets pour diminuer les forces électrostatiques et de Van der Waals. Il existe différentes méthodes pour favoriser la séparation des feuillets élémentaires. La principale, de nature mécanique, est le cisaillement s'opérant lors de la mise en œuvre du compound polymère-charge.

Pour favoriser l'interaction polymère-charge, on effectue un traitement des charges avec des ions organiques (surfactants) qui se collent sur la surface des feuillets et les rendent organophiles. On utilise principalement des **ions ammonium organiques**, qui présentent malheureusement une résistance thermique insuffisante aux températures parfois élevées des procédés de mise en œuvre : l'identification de surfactants ou autres agents de traitement efficaces et plus résistants thermiquement est l'un des objectifs de la recherche actuelle.

Il existe différentes **méthodes d'élaboration et de mise en œuvre** des nano-composites. La « voie directe » consiste à intercaler les chaînes de polymères entre les feuillets d'argile. Elle peut être réalisée **en solution ou en milieu fondu**. Dans le cas de polymères peu polaires comme les polyoléfines, on fait souvent intervenir un **agent de compatibilisation** entre la matrice et les charges, qui peut être, par exemple, du polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique. L'élaboration du nano-composite peut également être réalisée par intercalation du monomère entre les feuillets puis polymérisation in situ. L'exfoliation se passe alors durant la polymérisation du monomère qui conduit à la séparation des nano-plaquettes. La fixation sur la surface des feuillets de molécules organiques participant à la réaction de polymérisation est aussi une stratégie décrite dans la littérature pour accroître la liaison polymère – nanocharge. Le **cisaillement lors de la mise en œuvre** est un outil de dispersion et favorise l'exfoliation des charges. Ainsi, en jouant sur le profil de vis d'une extrudeuse on peut obtenir différents types de dispersion. Le cisaillement a également une influence sur l'orientation des plaquettes, facteur déterminant pour les propriétés mécaniques ou barrières du composite.

Les nano-composites ont un comportement rhéologique particulier. La formation d'un gel peut intervenir avec environ 2% de charges seulement. La présence d'agrégats fractals et de structures de type mousse permettrait d'expliquer certaines caractéristiques du comportement

de ces systèmes. Dans le domaine linéaire, la sensibilité à la déformation de ces systèmes augmente avec le taux de charges et le comportement polymère de la matrice disparaît rapidement. On passe d'un comportement liquide à « pseudo-solide » avec une très forte sensibilité à la dispersion des particules. Le cisaillement modifie la structure du nano-composite par l'orientation des plaquettes. La viscosité de la matrice joue également un rôle non négligeable sur la dispersion des charges.

Caractérisation et modélisation des nano-composites

Actuellement, il n'existe **pas de modèle mécanique adapté** pour les nano-composites en raison notamment des effets d'interface amplifiés et de la présence de phénomènes d'agrégation. Les rôles de la morphologie et du mode de répartition au sein de la matrice sont mal connus et il est difficile de prévoir leurs propriétés mécaniques ou thermiques en fonction du degré d'exfoliation.

D'après les travaux réalisés à ce jour, on observe, à l'état vitreux, une évolution régulière du module avec la fraction de renfort et une faible influence de la taille « nano » des charges. Dans ce domaine vitreux, on arrive à des prédictions correctes avec les approches mécaniques classiques. Par contre, à l'état caoutchoutique, le module dépend de la dispersion des renforts, des interactions charge/matrice et des propriétés du réseau de charges. Dans ce cas il y a peu de modèles mécaniques adaptés. La modélisation doit prendre en compte le nombre de contacts, qui dépend de la forme des particules et de la mise en œuvre, et la nature des liens entre les charges (interactions charge/matrice et charge/charge). Plusieurs approches sont en cours de développement pour étudier l'effet de ces différents paramètres.

La caractérisation microstructurale est essentielle pour la compréhension des relations entre la structure et les propriétés des nano-composites. Plusieurs techniques sont utilisées aujourd'hui pour la caractérisation de ces matériaux :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) : elle n'a qu'une faible résolution (quelques nanomètres) mais elle est bien adaptée aux études de surface, à l'examen de fractures par exemple. Elle peut aussi être couplée à une analyse élémentaire, via une sonde EDAX .
- La microscopie électronique à transmission (MET) : elle offre une résolution jusqu'à 0.2 nm et permet, entre autres, d'observer directement les feuillettes et leur orientation. La préparation des échantillons est difficile (ultra microtomie) et la taille des échantillons très faible peut entraîner des conclusions non pertinentes.
- La diffraction des rayons X : elle permet de mesurer des distances inter-réticulaires. Cette technique est utilisée pour caractériser le taux d'exfoliation, les structures cristallines, et avoir une estimation de l'épaisseur des plaquettes.
- La diffraction en réflexion : elle apporte une analyse de la surface sur quelques microns. On ne voit que les plans parallèles à la surface.
- La diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS) est bien adaptée au problème des nano-composites en raison du fort contraste électronique entre les charges et la matrice. Cette technique donne de bonnes informations sur l'épaisseur des plaquettes, les distances inter-plaquettes et les textures des charges.

Ces techniques permettent donc de définir des paramètres microstructuraux (exfoliation, intercalation, répartition et orientation des plaquettes, distribution des épaisseurs) et de les relier aux propriétés du matériau. Il faut cependant être prudent dans l'interprétation des

résultats et il est nécessaire de coupler les différentes techniques d'analyse pour valider les conclusions.

Les applications des nano-composites : films barrières et matériaux anti-feu

A ce jour, il ne semble pas que l'utilisation des nano-charges lamellaires dans les composites ait apporté des gains suffisamment importants de propriétés pour envisager le remplacement des matériaux traditionnels (en particulier les films multicouches). On entrevoit plutôt l'utilisation de ces matériaux pour **élargir le domaine d'utilisation des polymères** grâce à l'amélioration simultanée de plusieurs de leurs propriétés. Leur emploi peut être aussi un moyen de **réduire, voire de supprimer, certains additifs à usage restreint** (ignifugeants halogénés, par exemple). Deux applications ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs et des industriels : **les films barrières et les matériaux anti-feu.**

Les films barrières ont pour fonction de faire obstacle au passage des petites molécules liquides ou gazeuses. La perméabilité est le produit du coefficient de diffusion et de la solubilité de ces petites molécules dans le matériau. L'introduction de charges imperméables dans le matériau permet d'augmenter les propriétés barrières mais leur effet est nettement plus marqué si elles ont un **facteur de forme élevé** qui allonge le chemin de diffusion des molécules (augmentation de la tortuosité) et réduit ainsi le coefficient de diffusion. La solubilité diminue avec le taux de charges selon une loi qui dépend de l'orientation. Ainsi, grâce à leur facteur de forme élevé, les nano-composites à charges lamellaires ont des propriétés barrières plus importantes que les micro-composites et il sera possible d'atteindre le même niveau d'imperméabilité avec **des taux de charges beaucoup plus faibles**. On peut diminuer de la perméabilité d'un facteur 2 avec 2% de montmorillonite et d'un facteur 10 avec 8% de montmorillonite. Le facteur de forme des charges est un paramètre important ainsi que leur exfoliation et leur orientation. La formation d'agrégats est défavorable à la réduction de la perméabilité. L'effet prépondérant dans la diminution de la perméabilité semble être la **tortuosité** liée à la présence des charges. Les procédés de mise en œuvre ont un rôle essentiel car ils peuvent permettre l'orientation des plaquettes. Le procédé donnant les meilleurs résultats semble être **l'extrusion/soufflage**.

Il faut noter, qu'à ce jour, il n'est pas possible de réaliser, avec des faibles taux de nanofeuillettes, des nano-composite barrières avec des matériaux qui ne possèdent déjà cette propriété, en jouant uniquement sur l'effet de tortuosité. L'introduction de nano-charges lamellaires dans un matériau polymère ne laisse espérer aujourd'hui une augmentation de ses propriétés barrières que d'un facteur compris entre 2 et 10. Des recherches restent à mener notamment sur **le rôle du compatibilisant et sur l'amélioration des procédés de mise en œuvre**. Par ailleurs, les différents travaux ont jusqu'ici concerné les **barrières « passives »** utilisant l'effet de tortuosité. Une nouvelle approche pourrait s'intéresser à des **barrières « actives »** mettant en jeu des charges traitées, pouvant interagir avec les molécules concernées.

C'est dans la réalisation de **matériaux anti-feu**, notamment pour la limitation des risques après déclaration de l'incendie, que les nano-composites polymères à charges lamellaires apparaissent aujourd'hui avoir des applications très attrayantes. Les ignifugeants couramment utilisés aujourd'hui sont des produits à base d'halogènes et **certain ignifugeants bromés vont être prochainement interdits par la communauté européenne**. Les travaux effectués sur la dégradation et la combustion des polypropylènes et des copolymères éthylène / acétate de vinyle montrent bien que l'introduction de nanocharges lamellaires dans le polymère **modifie le processus de dégradation thermique et réduit la vitesse de combustion ;**

globalement, il y a une diminution importante de la vitesse de dégagement de chaleur ce qui laisse supposer une réduction de la vitesse de propagation de l'incendie. Par ailleurs, l'effet barrière amené par la charge réduit la vitesse de diffusion des gaz issus de la décomposition au sein du matériau. En présence d'oxygène, on observe un ensemble de phénomènes favorables tels que la formation de phases carbonisées et la création d'une pellicule superficielle due à la re-compaction des plaquettes. Cette « céramisation superficielle » fait barrière à l'oxygène et maintient le matériau plus longtemps en place au cours de la combustion.

Malgré tous ces effets très favorables et le fait qu'ils brûlent lentement, les nano-composites ne passent pas aujourd'hui avec succès les tests UL. L'intégralité de leur surface brûle, sur une faible épaisseur, avant qu'ils ne s'éteignent. **Les nano-charges, utilisées seules, ne permettent donc pas d'ignifuger un matériau.** Cependant, en les associant avec des ignifugeants classiques, il est possible **d'améliorer les propriétés d'ignifugation** et le classement du matériau au test UL, tout en **diminuant la proportion d'ignifugeant.**

Table ronde : le point de vue des industriels et des universitaires - Conclusions

La table ronde a permis tout d'abord de dresser un bref historique sur la recherche dans le domaine des nano-composites à partir de quelques chiffres clés concernant les publications et les brevets. Si les premières études sur la dispersion de plaquettes dans des matrices polymères remontent aux années 50, le démarrage effectif des nano-composites à charges lamellaires date des années 1990 avec le dépôt par Toyota en 1993, d'un brevet mentionnant les propriétés mécaniques, thermiques et barrières de ces nouveaux matériaux. Ce n'est que depuis 1998 que le nombre de publications et de brevets augmente de manière très importante pour atteindre 316 publications et 104 brevets en 2002 (contre respectivement 77 et 52 en 1998).

Plus de la moitié des publications concerne la montmorillonite. Parmi les 509 brevets déposés, le Japon est le premier déposateur suivi par les USA et l'Europe. Les matrices les plus citées sont le PA6, le PP, le PET, le PE et le PS. On notera que tant du côté des brevets que des publications, l'Europe arrive en 3^{ème} position derrière la Chine et les USA (publications) ou le Japon et les USA (brevets) et représente moins de 10% du total des brevets déposés par ces 2 pays. **Les participants ont souligné avec inquiétude l'étendue du retard européen traduit par ces chiffres et la tendance forte au déplacement vers l'Asie des indicateurs d'activités scientifiques utilisés dans l'analyse.**

Au cours des discussions, les participants, universitaires et industriels, ont exprimé leur point de vue sur les propriétés spécifiques et les perspectives offertes par ces nano-composites.

Une spécificité de ces matériaux chargés est **la taille des plaquettes d'argile**, qui est du même ordre de grandeur que celle des macromolécules. Le rôle des **interfaces** est fortement augmenté par rapport aux micro-composites et cette particularité pourrait offrir la possibilité de faire de la chimie depuis la surface des nanofeuillets. Il s'avère que l'introduction de faibles quantités de ces charges lamellaires permet d'améliorer simultanément plusieurs propriétés, ce qui est assez remarquable et d'un grand intérêt potentiel pour les industriels. Le **recyclage** devrait également être plus facile que celui des composites courants et n'entraînerait pas de détérioration de la charge.

Des efforts de recherche importants doivent encore être consentis, en particulier pour comprendre tous les mécanismes de renforcement. Il est difficile aujourd'hui d'évaluer le taux d'exfoliation et de le relier directement aux propriétés. **Une approche pluridisciplinaire,**

intégrant les connaissances et savoir-faire de la chimie inorganique et organo-métallique, paraît essentielle.

Si la **montmorillonite** est la charge la plus utilisée et la plus étudiée aujourd'hui, elle présente des limitations, dues en particulier aux impuretés. D'autres charges naturelles comme la stevensite, la saponite ou les hydrotalcites sont potentiellement intéressantes et mériteraient d'être examinées avec plus d'attention. Enfin, et surtout, il devient urgent de s'intéresser à des **charges exfoliables synthétiques** qui seront forcément mieux définies que les charges naturelles et qui pourront peut-être amener d'autres gains de propriétés grâce à la présence de groupements réactifs. Le problème de coût des composés synthétiques est certes limitatif par rapport à une charge naturelle brute ; il l'est beaucoup moins lorsque l'on prend en compte le traitement de la charge naturelle pour lui conférer les propriétés requises.

Il semble que la principale application actuelle pour les nano-composites soit le **gainage de câbles électriques**. Dans cette application, les nano-charges sont utilisées en synergie avec des micro-charges et permettent de réduire leur quantité et d'améliorer le compromis entre la tenue au feu et les propriétés mécaniques. Un certain nombre de sociétés proposent des produits commerciaux. Basell/GM, Nanocore, Ubbe et Honeywell ont été cités ; La société française Multibase a des produits en phase de développement. Actuellement, la production annuelle de ces nano-composites est estimée à seulement quelques milliers de tonnes, principalement pour la câblerie et l'emballage. La production pourrait cependant atteindre, en 2010, **500 000 tonnes/an**. Des **marchés de niche** pour ces matériaux ont été identifiés, notamment dans **l'ingénierie et la haute technologie**. Le profil de propriétés de ces composites permet une conception différente des pièces, avec par exemple une diminution des épaisseurs. Cependant, l'élaboration des nano-composites, au niveau industriel, semble assez difficile. Il y a peu de techniques qui permettent une synthèse à grande échelle, notamment pour des taux de charges importants. Le procédé d'avenir semble être **l'élaboration in situ par voie directe en milieu fondu**.

D'une manière générale, si l'intérêt du concept a bien été vérifié, les résultats communiqués par les équipes de recherche et les industriels, ne permettent pas de considérer que l'on ait abouti, avec les produits actuels, à des innovations de rupture. Le gain obtenu par l'utilisation des nanocomposites réside surtout dans **l'amélioration globale d'un profil de propriétés** (optimisation d'une propriété particulière sans dégrader les autres), ainsi que dans la **diminution de l'utilisation de certains produits à usage restreint** (tels les additifs halogénés anti-feu).

Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'il s'agit de produits très récents et que ce domaine fait l'objet aujourd'hui d'une recherche extrêmement active. Des techniques de caractérisation nouvelles permettront certainement de mieux comprendre le comportement de ces produits et de mieux les qualifier. Enfin, de nombreuses voies apparaissent pour accroître leurs performances et pallier leurs déficiences actuelles ; quelques années sont nécessaires pour les explorer et pouvoir porter un jugement pertinent sur l'intérêt réel du concept des nano-composites polymères à charges lamellaires.

Christelle Gallet, Jean-Claude Prévôt, Jean-Claude Daniel

Liste des conférences

Henry Van Damme (ESPCI Paris) : Nanostructuration de la matière. Analogie avec les matériaux naturels

Jacques Yvon (Ecole de Géologie de Nancy) : Nano-plaquettes naturelles et synthétiques et modification.

Jean-François Gérard (LMM-INSA de Lyon) : Méthodes d'élaboration des nanocomposites, différentes voies.

Jean-François Tassin (Université du Maine, Le Mans) : Rhéologie des suspensions nanofeuillets/polymères.

Philippe Dubois (Belgium Polymer Groupe / Université de Mons) : Historique et chiffre clés sur les nano-composites.

Gérard Vigier (GEMPPM – INSA de Lyon) : Caractérisations structurales / Etats de dispersion.

Rémy Dendievel (Université de Grenoble) : Comportement mécanique des nano-composites et modélisation.

Eliane Espuche (LMPB – Université UCBL) : Propriétés barrières des nano-composites.

Giovanni Camino (Politecnico Turin/ Alessandria) : Tenue thermique et au feu des nano-composites.

Contacts

Multibase : ZI du Giers, 38380 Saint Laurent du Pont. Tel : 04 76 67 12 12 – Fax : 04 76 67 12 82.
Site Internet : www.multibase.com

Basell / Général Motor : www.basell.com / www.GM.com

Ube Industries : Ube City, Japon. Site Internet : www.ube-ind.co.jp

Nanocor : Arlington Heights, USA. Site Internet : www.nanocor.com

Honeywell : Site Internet : www.honeywell-plastics.com