

### III.1 Introduction :

Les nano composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases dont l'une en générale est une phase continue et représente la matrice, et l'(les) autre(s) constitue(nt) les charges dispersées à l'intérieur de cette matrice. La particularité des nano composites, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante ce qui permet un contrôle meilleur des propriétés du matériau produit.

Dans cette partie, on introduira les polymères, leurs types, ainsi que leur utilisation.

Ensuite on verra la transition du composite au nano-composite, en décrivant leurs classifications suivant différents types de matrices et fibres existants ainsi que leurs propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nano-composites à matrice polymère et à renforts de (NTC). Enfin, nous traiterons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nano-composites à base (polymère / NTC).

### III.2 Généralités sur les nano-composites:

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique. Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois (fibres de cellulose dans une matrice de lignine) mais aussi synthétiques tels que la gomme d'un pneu qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone ou de la silice. Les NC sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nano charges peuvent être monodimensionnelles (e.g. NTC), bidimensionnelles (e.g. argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (e.g. nano sphères).

Tableau III.1 : Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères

| Avantages  | Inconvénients  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>-Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité)</li><li>-Barrière aux gaz</li><li>-Retardateurs de flammes</li><li>-Expansion thermique</li><li>-Conductivité thermique</li><li>-Résistance chimique</li><li>-Renforcement</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>-Augmentation de la viscosité (processabilité)</li><li>-Difficultés de dispersion</li><li>-Sédimentation</li><li>-Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.</li></ul> |

### **III.3 Classification de nano-composites :**

On peut appliquer la classification classique des nano-composites suivant la nature de la matrice dans l'ordre croissant de la température d'utilisation.

#### **III.3.1 Nanocomposites à matrice céramique :**

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramique sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois à hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendant fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nano grains sont ductiles, les joints entre ces derniers bloquant plus efficacement la propagation des fissures [Weisbuch,2008].

Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles routes de synthèse ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très hautes puretés. Néanmoins, le passage de nano poudres à celui d'un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant des hautes pressions et dans certains cas des hautes températures, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains. Parmi les NC à matrice céramique, on peut citer les renforts de nanoparticules de SiC dans une matrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **III.3.2 Nanocomposites à matrice polymère :**

La deuxième grande famille de NC regroupe les matériaux à matrice polymère. On peut classer les NC à matrice polymère en trois sous-familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

- les NC à renforts de nano feuillets d'argile
- les NC à renforts de nano charges carbonées
- les NC à d'autres types de renforts.

#### **III.3.3 Nanocomposites à renforts de feuillets d'argile (polymer layered silicates)**

Les argiles en feuillets sont composées, comme leur nom l'indique, d'une multitude de feuillets rigides superposés les uns sur les autres. L'une des premières mentions de l'incorporation d'argiles en feuillets dans une matrice polymère date du milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. A l'époque, l'incorporation d'argiles minérales telles que la bentonite ou l'hectorite à des teneurs proches de 50% en masse par rapport au polymère ne produisait pas de très bons résultats. Ceci était due à la mauvaise dispersion des charges dans la matrice, les argiles formant des agglomérats compacts de feuillets empilés les uns sur les autres. En 1976, une première tentative visant à exfolier (séparer les feuillets les uns des autres) eut lieu par un procédé de polymérisation in situ d'1-caprolactame (CL) en présence de montmorillonite (MMT). Cette méthode ne permit cependant pas une dispersion des charges dans la matrice. Il fallut attendre jusque 1987 pour qu'une équipe japonaise découvre un moyen efficace d'exfolier les feuillets d'argile en remplaçant les cations

inorganiques par des cations organiques. Ces argiles ainsi modifiées sont appelées argiles lyophilisées ou encore organo argile. En 1993, la même équipe prépara, pour la première, fois un NC PA6/MMT par polymérisation in situ du CL en présence de MMT. Depuis, plusieurs méthodes de fabrication comprenant entre autres l'extrusion réactive ont été mises au point pour obtenir des NC à matrice polymère et renforts d'argiles en feuillets. De nos jours, plusieurs NC à matrice polymère et à renforts d'argiles en feuillets sont en phase de commercialisation dans le domaine de l'emballage grâce à la faible perméabilité aux gaz induite par l'argile, ou encore dans le domaine de la sécurité en tant que retardateurs de flammes.

### **III.3.4 Nanocomposites à renforts de nano charges carbonées:**

Les matériaux polymères contenant des nano charges carbonées forment la deuxième grande famille de NC à matrice polymère. Les fibres de carbone sont bien connues pour leur pouvoir renforçant, déjà depuis quelques décennies. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nano charges carbonées avec un pouvoir renforçant similaire, voire meilleur, que celui des fibres de carbone avec en plus tous les avantages que leur confère leur aspect nanométrique. On peut ainsi citer les nanofibres de carbone, les fullerènes, les NTC et les derniers en date les feuillets de graphène exfoliés. Parmi cette classe de charges, les NTC présentent un grand intérêt notamment grâce à leur grand facteur de forme et leurs excellentes propriétés mécaniques. C'est donc sans grande surprise que la plupart des études sur les NC à matrice polymère et à renforts de matériaux carbonés portent sur l'incorporation de NTC.

### **III.4 Les renforts:**

Le but des renforts dans les nano-composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Les renforts dispersés dans la matrice polymère sont sous formes de particules:

- Les phyllo silicates (Montmorillonite, beidellite, saponite...)
- La silice. Le graphite.
- Le noir de carbone.
- Les nanotubes de carbone.

### **III.5 Propriétés des nano composites (polymère/NTC):**

#### **III.5.1 Propriétés mécaniques:**

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères ne tient pas uniquement aux excellentes propriétés des nanotubes. En effet, la liaison interfaciale entre les charges et la matrice ainsi que la dispersion des charges sont également à prendre en compte. Ainsi la

contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [Andrews 2002]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de (1,5 GPa à 1,9 GPa) ainsi que la contrainte à la rupture de (60 MPa à 68 MPa) avec (2%) de (NTC) [Kim2007]. Avec ce même taux de charge une augmentation de (214%) du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [Liu 2004]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de (89% et 56%) respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à (10%) de charges.

### **III.5.2 Conductivité thermiques:**

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de (40%) de la conductivité thermique d'une résine époxy ou du polyuréthane chargée à (0,5%) en masse de (CNTs).

### **III.5.3 Comportement au feu:**

L'utilisation de nano charges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nanocomposites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur, ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites (PP/NTC) contenant (1%) et (2%) en volume de (NTC) ne représentait respectivement que (27%) et (32%) du pic de débit calorifique du polypropylène seul. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites (PP/PP-g-AM) (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de (5%) en masse de (NTC) dans une matrice polyamide montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé.

### **III.5.4 Propriétés optiques et photovoltaïques:**

Avant la fin de la première moitié de ce siècle, la conversion directe de la lumière du soleil en électricité grâce au photovoltaïque devrait franchir le seuil qui le rendra compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. L'oxyde d'indium-étain (90 % indium, 10 %étain) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication d'électrodes transparentes Appliqué en couches minces sur une pellicule de plastique transparent, il confère à cette pellicule des propriétés conductrices tout en préservant sa transparence.

Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes

peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les téléphones cellulaires ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (NTC) dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques.

### **III.5.5 Propriétés électriques:**

Le noir de carbone était, la charge conductrice la plus communément employée pour améliorer les propriétés électriques des polymères. Cependant, pour atteindre une conductivité électrique notable, un taux de noir de carbone proche de (15%) en masse doit être introduit.

Cette quantité importante de charges affecte fortement les propriétés mécaniques du polymère par la création des défauts. L'utilisation de plus en plus abondante des (NTC) s'explique par la faible quantité de charge à introduire pour l'amélioration significative des propriétés électriques.

Un taux de charges inférieur à (5%) en masse suffit à l'obtention d'un polymère conducteur. Zhang et al [Zhang 2006], ont de cette manière amélioré la conductivité électrique de films de polyéthylène en incorporant (5%) en masse de (NTC). La conductivité électrique passe alors de (10-14 S/cm) pour le polymère vierge à (10-3 S/cm) pour le polymère chargé, soit (1011) fois plus conducteur observent également une conductivité électrique de (10-3 S/cm) pour le polycarbonate chargé à seulement (2%) en masse de (NTC).

Une faible quantité de nanotubes, parfois proche de (0,5%), suffit à apporter des propriétés antistatiques voire conductrices aux polymères.

### **III.5.6 Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère:**

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créé lors de la phase d'élaboration du matériau composite. C'est l'interface (matrice/renfort) qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique. Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les (CNTs) est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des (CNT) à l'intérieur de la matrice. De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface [Wei 2006]. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des (CNT) avant leur insertion dans la matrice.

### **III.6 Techniques de mise en œuvre:**

Les nano composites polymères/nanotubes de carbone (NTC) peuvent être mis en œuvre Suivant plusieurs procédés :

### III.6.1 : La polymérisation in-situ:

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nano composites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota par la polymérisation d' $\epsilon$ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein [Blumstien, 1965].

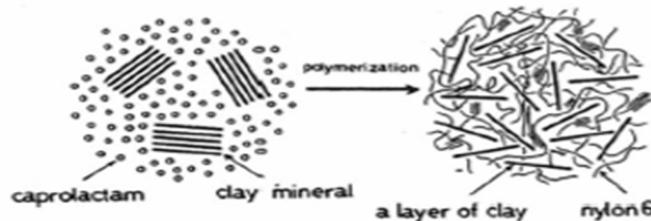


Figure III.1: Illustration schématique de la préparation de Nano composites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement. Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un  $\alpha, \omega$ -amino acide ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-1-\text{NH}_2+$ ) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de  $n$  les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du  $\epsilon$ -caprolactame. Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [Sinha,2003]. Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation. Lan et al.[al,Pinnavaia,1995 ] montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des Nano composites à structure exfoliée. Des Nano composites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ [Sinha,2003], ont développé une méthode appelée « polymerization-filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une suppression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

### III.6.2 : L'intercalation en solution:

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes

et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [Theng,1979], ce qui favorise la formation du Nano composite. Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

### III.6.3 La préparation en phase fondue:

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existents. Ils ont démontré (cf. figure II.6) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser. [Chaoui,2006]

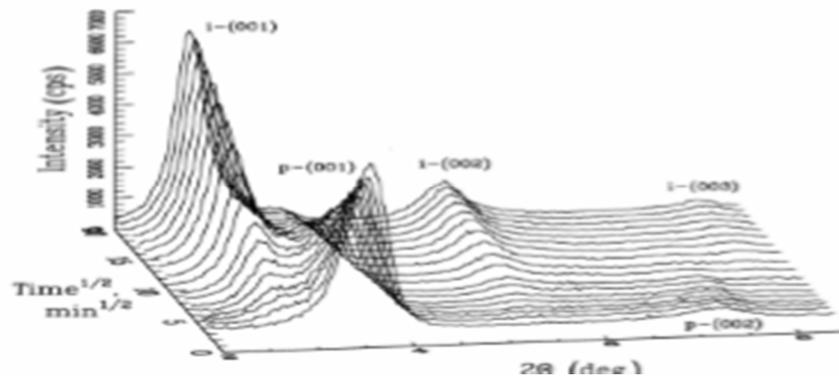


Figure III.2 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile

### III.6.4 Les polymères:

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques. [Weiss,2010]

### **III.7.1 : Représentation schématique de la polymérisation:**

La chimie macromoléculaire peut se représenter de façon stylisée et schématique sous la forme d'un jeu de construction en deux ou trois dimensions où les macromolécules en présence sont représentées sous la forme de billes reliées les unes aux autres. Chacune des billes peut être liée à deux ou quatre autres, suivant sa constitution. Celles-ci possèdent des propriétés physico-chimiques intrinsèques pouvant également être schématisées. La bille peut être simple ou plus complexe en fonction de ses propriétés propres. Des groupements chimiques fonctionnels peuvent être représentés par de petits bras attachés sur la bille monomère et leur fonction spécifique peut être, elle aussi, représentée. Par exemple, un groupement fonctionnel acide sera représenté par un bras portant un signe négatif (-) à son extrémité. La liaison covalente fonctionnelle du monomère est elle aussi schématisée dans la bille du monomère. D'autres monomères plus complexes peuvent être représentés de la même façon. La chimie macromoléculaire des polymères en odontologie cosmétique fait appel à la polymérisation en chaîne et plus particulièrement à la polymérisation radicalaire où la croissance du polymère a lieu par addition des molécules de monomère en fin de chaîne.

### **III.7.2 : Polymérisation radicalaire:**

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photo polymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère.

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec la monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère.

La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire. La polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

### **III.8 : Structure des polymères:**

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

### III.8.1 : Polymère linéaire:

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique

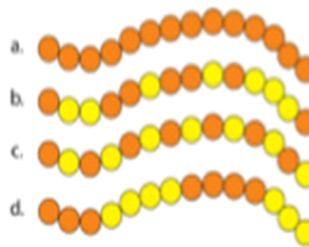


Figure III.3 : polymères linéaires

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

### II.8.2 : Polymère ramifiés:

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

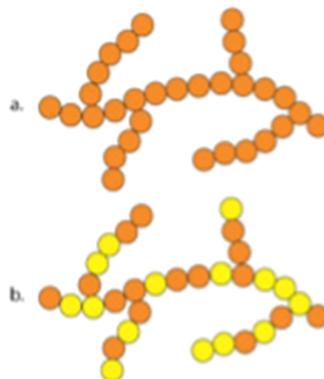


Figure III.4: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

### III. 8.3 : Polymère réticulés:

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

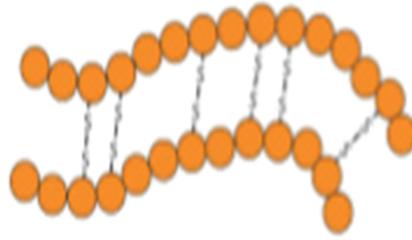


Figure III.5 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

### III.8.4 : Polymère amorphes et polymères cristallisés:

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide, sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.[Weiss,2010]

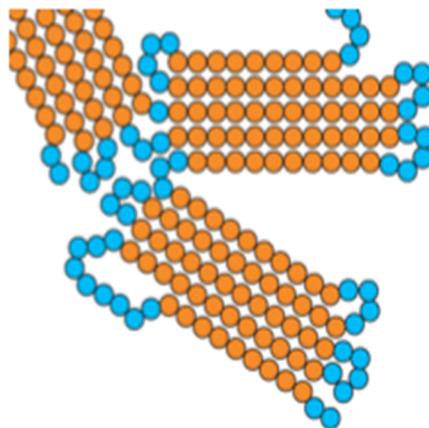


Figure III.6 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin

### III.9 : Classification des polymères:

La classification des polymères peut se faire en adoptant un point de vue physique ou chimique. Ils peuvent donc être classés suivant des critères tels que: L'origine, L'architecture ou Les propriétés du matériau.

#### III.9.1 : Classification suivant l'origine:

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique.

**III.9.1.1 : Les polymères naturels:**

Ils sont très nombreux et existent dans la nature. On les divise généralement suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.

**III.9.1.2 : Les polymères artificiels:**

Leur constituant de base est d'origine naturelle mais ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères.

**III.9.1.3 : Les polymères synthétiques:**

Ils sont constitués de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Cependant, les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.[Zidour,2012]

**III.9.2 : Classification suivant les propriétés:**

Il existe trois grandes familles de polymères suivant les propriétés des matériau

**III.9.2.1 : Les polymères métalliques:**

Les polymères métalliques ou les matrice métallique ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'un composite à matrice métallique. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. L'utilisation de matériaux composites à des températures supérieures à (300°C). Les plus employées sont les métaux légers et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel. Voici quelques composites à matrices métalliques:

Tableau III.2: les composites à matrice métallique.

| <i>Symbole</i> | <i>Définition</i>                     |
|----------------|---------------------------------------|
| <i>CMAI</i>    | <i>composite à matrice aluminium</i>  |
| <i>CMM</i>     | <i>composite à matrice métallique</i> |
| <i>CMMg</i>    | <i>composite à matrice magnésium</i>  |
| <i>CMTi</i>    | <i>composite à matrice titane</i>     |
| <i>PAN</i>     | <i>polyacrylonitrile</i>              |
| <i>PCS</i>     | <i>polycarbosilane</i>                |
| <i>PTCS</i>    | <i>polytitanocarbosilane</i>          |

**III.9.2.2 : Les polymères céramiques:**

Dans les années 80, la disponibilité de nombreux nouveaux matériaux céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise. Lorsque les températures d'utilisation

sont supérieures à (1000°C), on a recours aux polymères céramiques. Ces matériaux sont développés essentiellement dans le domaine aérospatial en tant que structure thermique en raison de leur haute résistance thermomécanique spécifique.

### III.9.2.3 :Les polymères organiques:

Généralement, les polymères organiques sont utilisés comme matrices dans les matériaux composites, elles assurent le transfert des charges entre les renforts du composite, de les protéger des chocs, des frottements et de l'environnement extérieur. En outre, elle présente l'avantage d'être chimiquement réactive, ce qui permet de liaisons fortes avec le renfort. Elle apporte aussi la tenue chimique de la structure et enfin d'assurer la forme de la structure. Les polymères organiques sont choisis selon le domaine d'utilisation du matériau composite. Cela a donné différentes matrices utilisées selon la fonction pour laquelle le composite est destiné. Ce qui a donné naissance à un matériau nouveau, modulable et adaptable aux caractéristiques mécaniques exigées. Il existe trois grandes familles de polymères: Polymères thermoplastiques, Polymères thermodurcissables et Élastomères.

### III.9.3 : Classification en fonction de l'architecture:

Il existe deux types de polymères: Les homopolymères et Les copolymères.

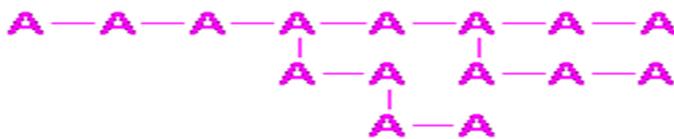
#### III.9.3.1 :Les homopolymères:

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène. Il existe différents types d'homopolymères:

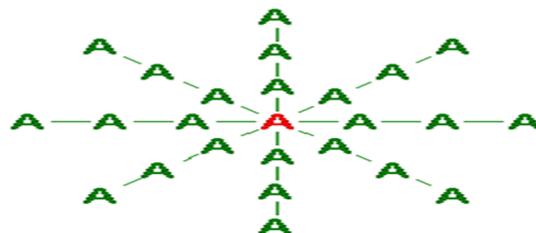
- les homopolymères linéaires.



- les homopolymères branchés.



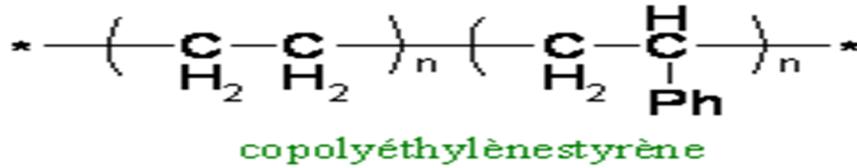
- Les homopolymères étoilés.



Ou (A) est l'unité de l'homopolymère

### III.9.3.2 : Les copolymères:

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.



Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons:

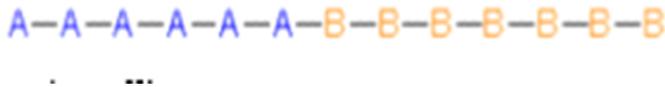
- le mode statistique.



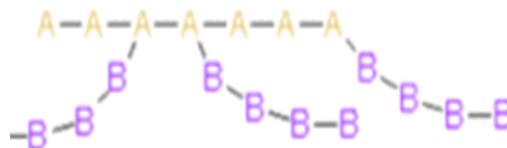
- le mode alterné.



- le mode séquencé.



- le mode greffé.



Ou (A) et (B) seront deux unités différentes du copolymère. Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.[Zidour.2012]

### III.10 : Dispersion des renforts:

#### III.10.1 : Utilisation des ultrasons:

L'usage des ultrasons, est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine. Ce procédé consiste à utiliser les vibrations de la solution dans un bain US pour casser les enchevêtrements de (CNTs) en deux étapes:

Dans un premier temps, la masse appropriée de (CNT) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant (~ 1 heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.

Ensuite la poudre de (CNT) est ajoutée à la base et à nouveau soumise aux ultrasons durant (1 heure).

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère.

Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants.

En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNT). Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base + (CNT) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (figure III.7.).

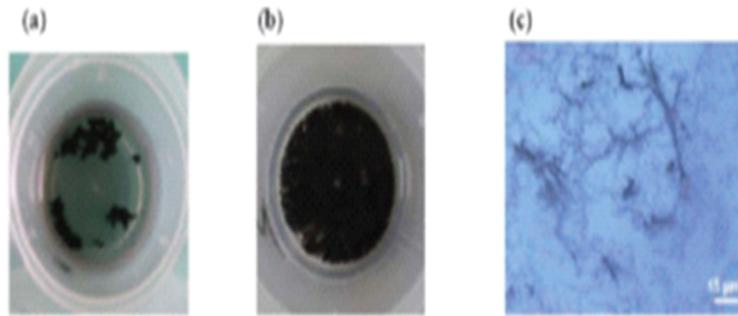


Figure III.7: L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion.

Des agrégats sont encore présents Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.

- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.

- l'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «désagglomérer» les(NTC).

- Des recherches [Lu 1996], [Gu 2008] ont montré que l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des (NTC). Malgré ces points négatifs, l'utilisation d'ultrasons reste bien souvent nécessaire pour disperser les (NTC) lorsque ceux-ci sont en suspension dans un solvant (avant de mélanger ce dernier à la matrice polymère). Les ultrasons permettent en effet de séparer les amas de tubes, allant même jusqu'à les individualiser. L'étude réalisée par [Liao 2004] montre l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des (NTC).

### III.10.2 Dispersion mécanique par tricylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire. Son utilisation pour disperser les (CNT) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNT) dans une résine époxy. Ils ont

pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons).

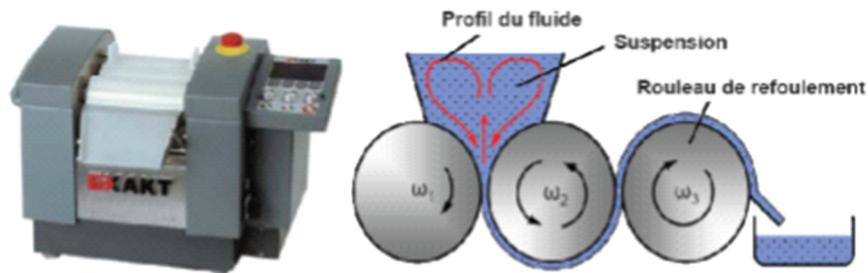


Figure II.8: a gauche. Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).  
a droite. Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min). Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que: [Bozlar 2009]

$$\omega_2 = 1/3 \omega_3$$

$$\omega_1 = 1/3 \omega_3$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre (5 et 130  $\mu\text{m}$ ). La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) et la distance (pression exercée sur le fluide). L'avantage que nous voyons à ce procédé est qu'il permet une grande cadence de fabrication. Ce procédé a été récemment utilisé par les membres de l'équipe de K. Schulte à Hambourg [Goj 2004] et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) [Tho 2005] pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.

### III.11 Les domaines d'application des composites:

#### III.11.1 : Les composites dans la construction civile:

L'utilisation de composites dans la construction civile est un nouveau créneau, qui commence à intéresser nos bâtisseurs. Le nombre de dégâts causés par les séismes à travers le monde a poussé les chercheurs à s'intéresser aux composites. Le handicap majeur de l'utilisation des matériaux composites et les nanocomposites dans la construction civile, reste leur cout, qui est encore excessif. L'utilisation des composites renforcés de fibres de carbone, en complément des composites à fibre de verre (TD et TP) pourra se développer dans le secteur de la construction civile lorsque leur prix deviendra inférieur à 6 $\text{€}$ /kg . Les

nanocomposites apportent au bâtiment la souplesse des formes, la résistance aux contraintes climatiques, et les composites et les nanocomposites renforcés de fibres de carbone la résistance aux séismes. L'utilisation des nanocomposites dans le bâtiment ne pourra se développer que si les prescriptions techniques actuelles sont mieux adaptées à leur spécificité.

### **III.12 : conclusion:**

Les nano composites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

La maintenance des ouvrages de génie civil consiste à les protéger en assurant une meilleure étanchéité ou en limitant la corrosion, à les réparer en cherchant à compenser les pertes de rigidité ou de résistance dues à la fissuration, à les renforcer en améliorant les performances et la durabilité des ouvrages les matériaux composites, en particulier à la base de nanocharge, de par leur rigidité spécifique, présentent un grand intérêt pour la réparation. De plus, malgré leur prix élevé, ils présentent un avantage économique car ils peuvent être mis en œuvre directement sur les structures par moulage au contact, procédé appelé aussi polymérisation in situ ou stratification directe. Ceci permet de réduire considérablement les coûts liés à la manipulation des matériaux.

Enfin, nous avons vu les nanocomposites à matrice polymère et les nanocharges de nanotube de carbone et leur technique de fabrication et la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice polymère.