



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par **Lucie FRAICHARD**
Le 21 décembre 2012

NANOTALCS FONCTIONNALISÉS VERS DE NOUVEAUX COMPOSITES CONDUCTEURS

JURY

<i>M. VERELST</i>	<i>Professeur à l'Université Paul Sabatier / CEMES, Toulouse</i>	<i>Président</i>
<i>J. BRENDLE</i>	<i>Professeur à l'Université de Haute Alsace / IS2M, Mulhouse</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>J. DUCHET-RUMEAU</i>	<i>Professeur à l'INSA de Lyon / IMP, Lyon</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>L.-C. HOANG</i>	<i>Research Scientists / Lafarge, Lyon</i>	<i>Examineur</i>
<i>M.-J. MENU</i>	<i>Professeur à l'Université Paul Sabatier / CIRIMAT, Toulouse</i>	<i>Examineur</i>
<i>F. MARTIN</i>	<i>Professeur à l'Université Paul Sabatier / GET, Toulouse</i>	<i>Examineur</i>
<i>C. SILVESTRE</i>	<i>Primo Ricercatore / ICTP, Napoli</i>	<i>Invité</i>
<i>M. GREENHILL-HOOPER</i>	<i>Senior Business Development Manager / IMERYS</i>	<i>Invité</i>
<i>J. CREPIN-LEBLOND</i>	<i>Development manager / IMERYS</i>	<i>Invité</i>

Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : Institut Carnot CIRIMAT
Directeurs de thèse : Marie-Joëlle MENU et François MARTIN

*A mes parents,
ma famille,
mes colocs,
ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.*

Ce travail a été réalisé en collaboration entre l'Institut Carnot CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), le laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse) et la société IMERYS Talc.

La liste des personnes que je souhaite remercier est longue, et réussir à exprimer toute ma gratitude envers ces personnes avec les mots justes me semble aujourd'hui bien plus délicat que de rédiger une thèse.

Je remercie en premier lieu tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : Mr Marc Verelst pour avoir accepté la présidence de ce jury, Mme Jocelyne Brendlé et Mme Jannick Duchet-Rumeau pour avoir été les rapporteurs, Mr Lê-Chiên Hoang pour avoir été examinateur.

Je remercie mes deux directeurs de thèse, Marie-Joëlle Menu et François Martin de m'avoir encadrée au cours de cette thèse. Je remercie particulièrement Marie-Joëlle pour sa disponibilité et sa prévenance en toutes circonstances (manips au labo, fringales, ...) et en profite pour lui faire part de mon admiration pour ses qualités humaines. Je remercie également Marie Gressier qui avec Marie-Joëlle forment un duo dont je ne pouvais rêver mieux. Toutes les deux dynamiques, souriantes, jamais à court d'idées, jamais défaitistes... Vous étiez surtout très complémentaires et j'ai énormément appris de toutes les deux. Je remercie également Jean-Pierre Bonino pour ses conseils et ses encouragements au laboratoire mais aussi en musique au bord d'un terrain de rugby !

Je remercie également Mike Greenhill-Hooper, Jérôme Crépin-Leblond et Caroline Abler pour leur enthousiasme vis-à-vis de mes travaux et je leur suis très reconnaissante pour la qualité des nombreux conseils, leur attention, et bien évidemment pour les connaissances et leur expérience de la recherche industrielle qu'ils ont su me transmettre, et qui j'en suis sûre me seront bénéfiques dans les années futures.

Je remercie l'Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri de Napoli: Clara Silvestre, Sossio Cimmino, Donatella Duraccio et Antonella Marra pour m'avoir permis dans la dernière ligne droite d'obtenir des résultats remarquables. Je remercie tout particulièrement Antonella qui m'a permis de goûter la meilleure pizza (j'en rêve encore !), la meilleure

mozzarella, la meilleure sfogliatella, le meilleur baba et de m'avoir fait découvrir Napoli et surtout sa vie nocturne.

Je remercie toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour m'aider dans mes recherches. Je remercie Emmanuel Flahaut sans qui les nanotubes seraient restés pour moi mystérieux et n'auraient jamais pu pousser en bouclette sur le talc. Je remercie l'équipe PhyPol du CIRIMAT : Eric Dantras, Antoine Lonjon, et surtout Pauline Van Durmen pour son aide précieuse et sa bonne humeur (Extrusion et mesures de Spectroscopie Diélectrique Dynamique). Je remercie Abdérahmane Brahmi (ATG/ATD) et aussi Marie-Claire Barthelemy pour leur disponibilité et leur gentillesse. Je remercie également le personnel administratif : Nicole, Nabila, Christiane, Sandrine, Muriel et Isabelle pour leur gentillesse et leur efficacité.

Je remercie mes colocataires de bureau : Adriana (merci pour les brigadeiros), Leila (merci pour ta bonne humeur constante), Elisa (qui est devenu une amie, qui est loin pour le moment mais je ne doute pas que nous garderons contact), Benjamin F. (merci pour les papotages et de m'avoir fait découvrir breaking bad) et Patrick Rozier (merci pour les Taquineries pendant ma rédaction).

Je remercie plus particulièrement mes copains du CIRIMAT qui sont devenus mes copains en dehors du labo, Bryan (grâce à toi j'ai fini par aller manger au RU), J-Bao, Fred, Pablo, Flo, Jérèm, Jeannot, Lisa, Benoit, Totof, Dexter, Papy, Eric, Marsal, Guillaume P., Etsuro et Noé. Je vous remercie pour les bonnes rigolades, les bonnes bouffes, les soirées et aussi pour m'avoir permis de garder des supers souvenirs de ces 3 ans !

Je remercie mes " galacs " Céline et Marion pour ces 3 années et demie de fou rire, de déconne, vous avez été comme une deuxième famille puisqu'on a tous partagé ! Je garderai des souvenirs mémorables des soirées déguisées mais aussi des soirées séries/tisanes sous le plaid ! Je remercie Céline pour sa tarte amande caramel, sa capacité à toujours s'endormir à 23h (sauf soirée Pumpelup !!) et sa sonnerie de réveil ! Je remercie Marion pour sa mémoire à toute épreuve, ses tartines chèvre/miel et son soutien pendant notre rédaction à Céline et moi. Malheureusement les mots ne sont pas assez forts pour vous remercier comme il se doit.

Je remercie tous mes amis qui même s'ils ne s'en sont pas forcément rendu compte m'ont aidé et ont permis de remplir ces 3 ans de formidables souvenirs: Jojo (tu as été loin la plus part du temps mais pendant 6 mois je t'ai retrouvée et rien n'avait changé ! Je suis sûre que quoi qu'il arrive on sera toujours proches), Stefzy, Loïc, Jérôme, Greg (les sens'A7 sont toujours là !), Chris (merci pour les bons petits plats et pour les discussions rugbystiques), Vincent (l'accent des îles, québécois, bref ton humour), Anaïs et Damien (pour les repas chez vous ou chez nous) et Julien et Marie (votre enthousiasme pour tout est précieux). Je remercie aussi MBG et Margot qui partagent ma passion du surf et que j'ai retrouvé avec plaisir à Toulouse.

Enfin, je remercie ma famille : mes parents, mon frère, mes cousins et cousines, mes grands-parents (j'ai une pensée pour papy et mamy qui n'ont pas vu l'aboutissement de mon travail mais je sais que vous en auriez été fiers). Je vous adresse toute mon affection et malgré mon éloignement, votre confiance, votre tendresse, votre amour me portent et me guident tous les jours. Merci d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Est-ce un bon endroit pour dire ce genre de choses ? Je n'en connais en tous cas pas de mauvais. Je vous aime.

Table des matières

Introduction générale	13
------------------------------------	-----------

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Les composites à matrice polymère	21
2. Les charges.....	23
2.1 Généralités	23
2.2 Le talc.....	25
2.2.1 Le talc naturel.....	25
2.2.2 Le talc synthétique	28
2.2.3 Fonctionnalisation par greffage chimique.....	29
3. Les composites polymères conducteurs (CPC).....	31
3.1 Propriétés électriques – Théorie de la percolation	32
3.2 Composites polymères/nanotubes de carbone	34
3.2.1 Les nanotubes de carbone	34
3.2.2 Propriétés électriques et mécaniques des composites polymères/NTC	35
3.3 Composites polymères/PCI.....	37
3.3.1 Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	37
3.3.2 Propriétés électriques des composites polymères/PPy	41
4. Les charges minérales conductrices	42
5. Conclusion.....	45

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

1. Matériaux et produits chimiques	49
1.1 Les talcs.....	49
1.1.1 Les talcs naturels.....	49
1.1.2 Les talcs synthétiques	50
1.2 Les nanotubes de carbone	52
1.3 Matrice polymère	52
1.4 Réactifs et solvants.....	52
2. Procédés d'élaboration	53
2.1 Croissance de nanotubes de carbone sur les talcs	53
2.1.1 Synthèse du catalyseur par imprégnation.....	53
2.1.2 Formation des nanotubes de carbone	54
2.1.3 Réaction monotope	55
2.2 Introduction des nanotubes de carbone avant la synthèse hydrothermale	56
2.3 Greffage des aminopropylsilanes sur les talcs	57
2.4 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole	59
2.5 Mise en forme des composites	61
2.5.1 Mélange par voie solvant	61
2.5.2 Extrusion	62
3. Analyses physico-chimiques	65
3.1 Diffraction des rayons X	65
3.2 Granulométrie	65
3.3 Résonance Magnétique Nucléaire ^{29}Si et ^{13}C	66
3.3.1 RMN en solution.....	66
3.3.2 RMN à l'état solide.....	66
3.4 Analyse élémentaire.....	66
3.4.1 Fonctionnalisation par des nanotubes de carbone.....	66
3.4.2 Fonctionnalisation par des aminopropylsilanes et du polypyrrole	67
3.5 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	67
3.6 Mesures de la conductivité électrique	68
3.6.1 Particules de talcs modifiés ou non modifiés.....	68
3.6.2 Composites.....	70
3.7 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	72
3.8 Analyse mécanique – Essai de traction.....	72
3.9 Microscopies électroniques.....	73
3.9.1 Microscopie électronique à balayage.....	74
3.9.2 Microscopie électronique en transmission.....	74

Chapitre III : Fonctionnalisations des talcs

1. Caractérisation des talcs.....	77
1.1 Structure	78
1.2 Morphologie.....	82
1.3 Stabilité thermique	85
1.4 Conductivité électrique	88
2. Fonctionnalisation par des nanotubes de carbone	90
2.1 Utilisation du talc comme support de croissance des nanotubes de carbone.....	91
2.1.1 Préparation du catalyseur et traitement CCVD.....	92
2.1.2 Réaction monotope	98
2.2 Mélange des nanotubes de carbone avec le précurseur des talcs synthétiques.	101
2.2.1 Détermination du taux de nanotubes de carbone	102
2.2.2 Morphologie et structure.....	102
2.2.3 Conductivité.....	105
3. Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole	106
3.1 Greffage chimique d'aminopropylsilanes.....	107
3.1.1 Mise en évidence du greffage covalent et intégrité des silanes	107
3.1.2 Détermination du taux de greffage.....	115
3.2 Polymérisation du polypyrrole.....	118
3.2.1 Mise en évidence de la liaison covalente Dy – PPy.....	119
3.2.2 Détermination de la quantité de PPy.....	123
3.2.3 Stabilité thermique	124
3.2.4 Morphologie.....	126
3.2.5 Conductivité électrique	128
3.3 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole par voie humide	129
3.3.1 Détermination du taux de greffage.....	129
3.3.2 Détermination de la quantité de PPy.....	130
3.3.3 Morphologie.....	130
3.3.4 Conductivité électrique	131
4. Conclusion.....	133

Chapitre IV : Composites polyéthylène/talcs modifiés

1. Etude préliminaire	137
2. Influence de la méthode de dispersion	139
3. Influence de la nature des talcs	141
3.1 Cristallinité et température de fusion	141
3.2 Stabilité thermique	143
3.3 Morphologie.....	144
3.4 Propriétés électriques	146
3.5 Propriétés mécaniques en traction.....	150
4. Influence de l'agent de couplage, le Dynasytan®	152
4.1 Morphologie.....	152
4.2 Propriétés électriques	153
4.2.1 Percolation électrique.....	153
4.2.2 Dépendance en température	155
4.2.3 Stabilité temporelle	156
4.3 Propriétés mécaniques en traction.....	157
5. Conclusion.....	159
Conclusion générale	161
Références	167
Nomenclature.....	175

Introduction générale

Un couteau suisse, un canapé convertible, un vêtement technique et un smartphone, qu'ont-ils en commun ? Rien d'évident au premier abord, mais tous ces objets sont multifonctionnels ! En effet ils sont capables de combiner des propriétés qu'aucun autre produit n'a réussi à réunir auparavant.

Dans le domaine des matériaux, l'élaboration de composites constitue l'illustration la plus emblématique de cette recherche de multifonctionnalité. L'idée est d'assembler au moins deux constituants non miscibles, mais qui une fois combinés permettent d'obtenir un matériau aux propriétés améliorées par rapport à celles des matériaux de départ isolés. Les matériaux composites sont généralement constitués d'une matrice continue et de charges. Ces dernières ont pour rôle d'améliorer les propriétés de la matrice et/ou de lui en apporter de nouvelles.

Parmi les charges utilisées industriellement, le talc naturel est largement incorporé dans les matériaux polymères. En effet, il combine d'excellentes propriétés mécaniques (renfort, isolant thermique) et de lubrification [1][2]. Le groupe IMERYS Talc, qui est le principal producteur mondial de talc, a exploité ces propriétés pour améliorer les performances des polymères utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme l'automobile, l'alimentation, l'électronique, ... Cependant, l'utilisation des matériaux composites à matrice polymère est limitée à cause de leurs propriétés d'isolants électriques (entre 10^{-11} et 10^{-16} S.m⁻¹). En effet, il est indispensable pour certaines applications d'avoir des matériaux antistatiques, en particulier dans les domaines de l'électronique et de l'automobile. Les matériaux conducteurs permettent d'éviter les charges électrostatiques et donc de limiter la prise de poussière. L'absence de poussière est également nécessaire en atmosphère explosive.

Il n'existe actuellement pas ou très peu de charges minérales électriquement conductrices. En effet, certaines pièces plastiques renforcées avec du talc sont actuellement recouvertes avec de la peinture antistatique. Il serait alors intéressant de conférer au talc des propriétés de conductivité électrique. L'ajout d'un talc modifié conducteur apporterait à la fois renfort mécanique et conductivité électrique à la matrice polymère. Cette nouvelle charge multifonctionnelle permettra ainsi au talc d'étendre son domaine d'application.

Malgré les nombreuses qualités du talc, son fort caractère hydrophobe et son inertie chimique sont des inconvénients majeurs à sa fonctionnalisation chimique. En 2006, Martin du GET anciennement LMTG, Bonino du CIRIMAT, Ferret d'IMERYS anciennement RioTinto et al. [3] ont montré qu'il était possible de réaliser des matériaux synthétiques, que nous appellerons talcs synthétiques, très proches structurellement du talc mais nanodivisés avec un caractère plus hydrophile que le talc naturel.

Cette étude est donc consacrée à l'apport de propriétés électriques au talc naturel et synthétique. Pour cela plusieurs voies ont été envisagées. Elles consistent à explorer la modification chimique des talcs par :

- une fonctionnalisation par des nanotubes de carbone, qui possèdent un niveau élevé de conductivité électrique (10^3 S.m^{-1}) mais qui sont difficiles à disperser dans une matrice polymère ;
- une fonctionnalisation par un polymère intrinsèquement conducteur, le polypyrrole qui possède lui aussi une très bonne conductivité électrique (10^2 S.m^{-1}) mais qui reste fragile et qui ne supporte pas des charges mécaniques importantes.

Afin de valider les qualités des charges obtenues, des composites à base de PEBD ont été élaborés, l'objectif étant de vérifier que les charges ont bien transmis leurs propriétés électriques aux composites.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique. Après une présentation des matériaux composites en général et plus particulièrement ceux à matrice polymère organique, elle décrit les charges employées dans les matrices polymères et notamment le talc. Elle introduit également les propriétés physiques des composites polymères conducteurs ainsi que les charges minérales conductrices existantes.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse pour la préparation des talcs synthétiques, les fonctionnalisations chimiques des talcs et l'élaboration des composites. Les techniques de caractérisation physicochimiques et électrochimiques sont également présentées. Enfin, les données expérimentales concernant les talcs synthétiques et naturels modifiés ou non, ainsi que les composites sont répertoriées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la fonctionnalisation des talcs synthétiques et naturels par des nanotubes de carbone ainsi que par un polymère intrinsèquement conducteur, le polypyrrole. La discussion se focalisera ensuite sur l'influence de ces deux modifications sur la structure, la morphologie et les propriétés thermiques et électriques des charges obtenues.

Le dernier chapitre concerne la caractérisation des composites élaborés avec les charges minérales conductrices synthétisées précédemment. Des mesures effectuées par spectrométrie diélectrique dynamique ainsi que des essais de traction sont réalisés pour déterminer respectivement les propriétés électriques et mécaniques des composites. Ces techniques permettent ainsi de valider la faculté des talcs chimiquement modifiés à renforcer mécaniquement une matrice polymère tout en lui conférant des propriétés de conductivité électrique.

La conclusion générale permettra de faire une synthèse des résultats obtenus au cours de cette étude afin d'évaluer si les charges minérales conductrices élaborées confèrent aux composites un niveau de conductivité électrique et des propriétés mécaniques suffisants pour des applications industrielles.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

1. Les composites à matrice polymère	21
2. Les charges.....	23
2.1 Généralités	23
2.2 Le talc.....	25
3. Les composites polymères conducteurs (CPC).....	31
3.1 Propriétés électriques – Théorie de la percolation	32
3.2 Composites polymères/nanotubes de carbone	34
3.3 Composites polymères/PCI.....	37
4. Les charges minérales conductrices	42
5. Conclusion.....	45

Les matériaux composites existaient bien avant que l'homme les nomme ainsi. Les artisans de l'Egypte ancienne fabriquaient également des matériaux composites. Ils ajoutaient des fibres de paille à l'argile fraîche pour augmenter les propriétés mécaniques des briques. Aujourd'hui le marché des matériaux composites est en plein essor dans de nombreux domaines comme l'aéronautique, l'industrie spatiale, la construction, l'industrie du sport, l'électronique et le bâtiment.

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles qui une fois combinés permettent d'obtenir un matériau innovant. Les propriétés respectives des différents constituants se complètent afin de former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques améliorées par rapport aux matériaux de départ isolés. Il est ainsi possible d'obtenir un matériau dont les particularités permettent de répondre à des exigences spécifiques (légèreté, propriétés mécaniques, ...) irréalisables en considérant les matériaux pris un à un [4].

La dénomination matériaux composites est souvent réservée aux matériaux constitués d'une matrice continue, qui sert de liant, et de charges, qui améliorent ses propriétés ou en apportent de nouvelles. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qui peuvent être classés suivant différents critères comme la nature de la matrice. Les composites se répartissent alors en trois grandes familles :

- les Composites à Matrices Organiques (CMO) telles que les polymères organiques ;
- les Composites à Matrices Céramiques (CMC) réservés aux applications à haute température ;
- les Composites à Matrice Métallique (CMM).

Ce premier chapitre commence par une présentation des principales caractéristiques des composites à matrice polymère, puis continue par une description des charges utilisées dans de tels matériaux et plus particulièrement du talc. Les principales propriétés des composites polymères conducteurs sont ensuite détaillées. Enfin, les caractéristiques physiques des charges minérales conductrices sont examinées.

1. Les composites à matrice polymère

La matrice a pour principal objectif de servir de liant aux charges. Elle doit aussi assurer leur protection vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Dans le cas des CMO, un très grand nombre de polymères organiques naturels ou synthétiques peuvent être utilisés comme matrices. Trois catégories de

ces polymères peuvent cependant être distinguées : les élastomères (amorphes), les polymères thermodurcissables (amorphes) et les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes).

Les élastomères sont des polymères naturels ou synthétiques dont la structure particulière confère une importante élasticité (jusqu'à 500% d'allongement par rapport à la taille initiale). A titre d'exemple, nous pouvons citer les élastomères suivants : les silicones, les polyuréthanes, le néoprène, le latex, ...

Les polymères thermodurcissables sont le plus souvent employés en tant que colles ou peintures mais aussi comme matrice de matériaux composites "structuraux". Dans ce dernier cas, ils sont généralement associés à des fibres longues de différentes natures : végétales (lin, chanvre), minérales (verre, carbone, bore), organiques (aramide, Nylon, polyester, acrylique) ou métalliques (acier, tungstène). Ils sont liquides et réticulent sous l'action d'un catalyseur et d'un durcisseur thermiquement activé. La transformation est irréversible et forme un produit infusible et insoluble. En dépit de leurs bonnes tenues mécaniques, ces polymères sont très sensibles aux chocs.

Les polymères thermoplastiques sont des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées, c'est-à-dire monodirectionnelles ou bidirectionnelles. Ils sont en général fusibles et solubles. Les polymères thermoplastiques présentent l'avantage de pouvoir être alternativement ramollis par chauffage et durcis par refroidissement ce qui permet de faciliter leur moulage par viscoplasticité. Cette transformation est par ailleurs réversible, ce qui permet de recycler ce matériau. Les thermoplastiques sont mis en œuvre lorsque la température est voisine de leur température de transition vitreuse pour les thermoplastiques amorphes, et jusqu'à la température de fusion pour les thermoplastiques semi-cristallins. Ces polymères sont principalement utilisés comme adhésifs ou emballages. Mais lorsqu'ils sont renforcés par différents types de charges (poudres, fibres ou plaquettes), leur utilisation se développe fortement comme matrice de composites "structuraux". Actuellement, les polymères thermoplastiques principalement utilisés sont les suivants :

- Les polyoléfines qui comprennent essentiellement les polyéthylènes et les polypropylènes, sont facilement transformables, de faible coût et présentent des propriétés mécaniques et barrière intéressantes. Elles sont souvent utilisées avec un renfort lorsque leur emploi nécessite des propriétés mécaniques, notamment de rigidité, et/ou des tenues mécaniques en température importantes.

- Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est durable, léger et solide, il est aussi résistant au feu, et possède d'excellentes propriétés d'isolation et une faible perméabilité. Il est utilisé dans

de nombreux domaines comme le bâtiment, les emballages, l'électronique, la santé ou les transports.

- Les polyamides sont principalement utilisés sous forme de fibre dans le domaine du textile, mais ils se développent aussi beaucoup vers de nouveaux matériaux polymères techniques. Les polyamides possèdent de bonnes propriétés mécaniques, une résistance importante à la fatigue dynamique et à l'usure, et un bon comportement à la chaleur et au froid ainsi qu'à bon nombre de produits chimiques.

En dépit de leurs propriétés mécaniques intéressantes, ces polymères thermoplastiques possèdent une gamme de température d'utilisation parfois restreinte. En effet, pour certains matériaux, un faible écart de température peut entraîner des variations notables de propriétés. Afin de remédier à cet inconvénient, il est possible d'améliorer leurs propriétés mécaniques en ajoutant des charges de renfort.

2. Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance organique, inorganique ou métallique, qui est ajoutée à un polymère de base (matrice). Ces charges permettent de modifier de manière sensible différentes propriétés : mécaniques, électriques, thermiques ou rhéologiques (écoulement, thixotropie). L'apparence peut également être changée (opacité, couleur, texture) ou l'aspect de surface de la matrice amélioré. Elles peuvent également diminuer le fluage, ou bien, simplement réduire le prix de revient du matériau transformé.

2.1 Généralités

Les charges sont principalement utilisées comme renfort du matériau composite. C'est le constituant qui va supporter la plus grande partie des efforts mécaniques. Elles sont réparties de façon optimale pour assurer la plus grande résistance, elles sont parfois orientées en fonction de la direction des plus grandes contraintes. Cependant, l'intégration de charges dans les matériaux polymères dans l'objectif de leur conférer de nouvelles propriétés ou fonctions spécifiques est un domaine en plein essor [5]. Pour illustration, le tableau I.1 donne quelques exemples d'intégration de charges dans les polymères ainsi que leurs applications.

Charge	Applications
Alumine	Résistance à l'abrasion, résistivité électrique, conductivité thermique
Aluminium	Propriétés mécaniques, résistance à l'impact, conductivité thermique
Noir de carbone	Pigmentation, propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle, conductivité électrique
Argent	Conductivité électrique, conductivité thermique
Mica, Talc	Propriétés mécaniques, isolation thermique, résistance aux agents chimiques, propriété barrière
Silice	Propriétés diélectriques, isolation thermique, propriété barrière et mécaniques

Tableau 1.1. Liste de quelques charges employées dans les polymères ainsi que leurs applications

Ainsi, en fonction de leur nature ou de leur forme, les charges permettent d'améliorer ou d'apporter de nouvelles propriétés à la matrice.

Généralement les charges sphériques ou sphéroïdales ont une faible action interfaciale avec la matrice polymérique et se comportent comme des agents d'extension inertes, qui remplacent par effet de masse un certain volume dans le polymère. Ainsi, les poudres et les farines bon marché ont un intérêt économique. Ces charges réduisent le coût de l'opération de moulage, diminuent le retrait et améliorent quelquefois la résistance mécanique du matériau (en particulier en compression) par rapport à la matrice seule.

Au contraire, les charges fibreuses (verre, carbone ou acier) donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymérique et jouent donc le rôle de renfort de la matrice polymère. Elles améliorent la résistance à la rupture, augmentent la rigidité et assurent une meilleure conservation de ces propriétés à une température élevée. On les appelle souvent charges renforçantes ou charges de renfort.

Les charges minérales peuvent être fibreuses ou lamellaires et permettent souvent l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice. Elles peuvent également augmenter sa résistance à la chaleur et à l'humidité ainsi que diminuer son retrait.

En définitive, le but des charges dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques. Cependant, elles peuvent également améliorer d'autres propriétés physiques, comme les propriétés barrière, la résistance au feu, à l'abrasion ou la tenue en température. Outre l'amélioration de ces propriétés, les caractéristiques généralement recherchées dans les charges sont une masse volumique faible, une

compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Le talc possède toutes ces qualités, c'est pourquoi il est très utilisé comme charge dans les polymères.

2.2 Le talc

La structure du talc naturel ainsi qu'un état de l'art sur ses propriétés et son utilisation en tant que charge sont tout d'abord décrits. L'élaboration de talc synthétique et sa fonctionnalisation sont ensuite présentées.

2.2.1 Le talc naturel

Le talc est un minéral naturel lamellaire largement utilisé dans l'industrie. Par l'étude de sa structure, nous allons voir en quoi ce matériau est intéressant pour son utilisation en tant que charge dans les polymères.

2.2.1.1 Structure et propriétés du talc

La classification chimique des minéraux les organise en neuf familles dont celle des silicates. Le talc est un minéral qui appartient à cette famille et plus particulièrement à celle des phyllosilicates (figure I.1). Ils constituent 97 % de la croûte terrestre. Ce sont des minéraux construits à partir du tétraèdre SiO_4 et de l'agencement de ces tétraèdres les uns par rapport aux autres. On compte six catégories de silicates dont les phyllosilicates qui sont des silicates lamellaires construits par empilement de couches tétraédriques et octaédriques.

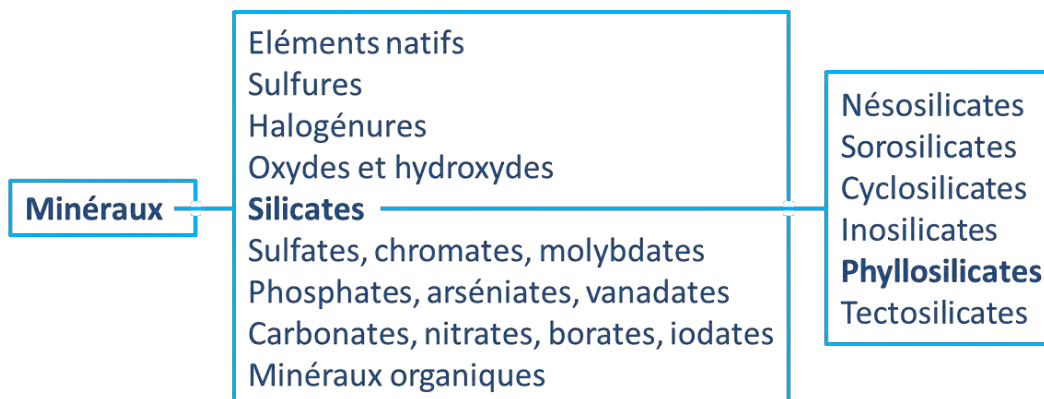


Figure I.1 : Classification chimique des minéraux naturels et des silicates

Les couches tétraédriques des phyllosilicates sont composées d'un atome de silicium, situé au centre d'un tétraèdre d'oxygène. Trois atomes d'oxygène sont partagés avec d'autres tétraèdres et un est partagé avec un octaèdre. Les octaèdres comportent un cation central tel

que l'aluminium, le magnésium ou le fer principalement. L'empilement de ces couches forme des feuillets de différents types :

- TO ou 1:1 : le feuillet est formé d'une couche d'octaèdres et d'une couche de tétraèdres (la kaolinite et la serpentine par exemple).
- TOT ou 2:1 : deux couches de tétraèdres encadrent une couche d'octaèdres (le talc, le mica, les smectites, ...).
- TOT:O ou 2:1:1 : trois couches formant un feuillet TOT et une couche d'octaèdres isolée (la chlorite par exemple).

Le talc est un phyllosilicate de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ dont la structure est de type 2:1 [6]. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique $MgO_4(OH)_2$ prise en sandwich entre deux couches tétraédriques SiO_4 (figure I.2). L'empilement des feuillets élémentaires constitue les particules de talc de forme plaquettaire. La taille d'une particule de talc (constituée par quelques milliers de feuillets élémentaires) varie de 2 micromètres à plus de 100 micromètres en fonction du gisement et du broyage.

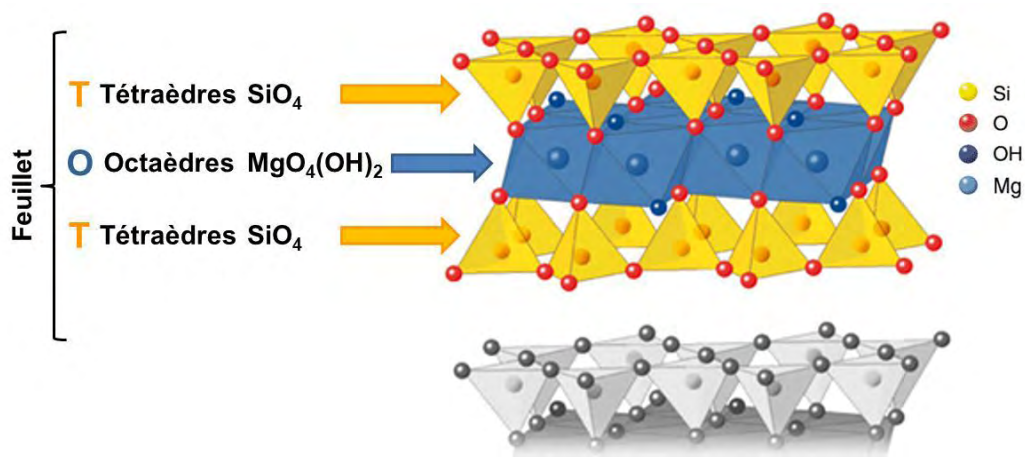


Figure I.2 : Structure du talc

A l'intérieur des feuillets élémentaires, les atomes sont liés par des liaisons covalentes alors que ces feuillets sont liés entre eux par des interactions de van der Waals. L'énergie de surface basale des feuillets est faible, ce qui leur permet de pouvoir glisser facilement lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement tangentiel. Du fait de cette particularité, le talc possède des propriétés lubrifiantes intéressantes. En revanche, l'énergie de surface latérale est très importante et les feuillets ne peuvent pas se briser et restent lamellaires [7]. Compte-tenu de sa structure, le talc est un matériau inerte et hydrophobe. En effet, les surfaces basales des feuillets, qui représentent 90 % de la surface totale [8], sont composées uniquement de

liaisons siloxane (Si-O-Si) qui sont des liaisons particulièrement stables et inertes. Ces liaisons ne possèdent pas de propriétés de donneur d'électrons nécessaires pour la formation de liaison hydrogène avec l'eau [9].

La formule chimique théorique du talc est $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ et correspond à une composition idéale. En réalité, la bordure des feuillets comporte des groupements silanol (-Si-OH) sur les surfaces latérales. Grâce à la présence de ces groupements, les surfaces latérales du talc constituent les seuls sites réactifs du matériau. De plus, le talc naturel comporte le plus souvent des substitutions de cations dans les sites tétraédriques (le fer (III) ou l'aluminium (III) en lieu et place du silicium) ou octaédriques (Mg^{2+} remplacé par le Fe^{2+} , Co^{2+} ou Ni^{2+} par exemple) mais aussi les groupements hydroxyle par du fluor [10-12]. Outre ces substitutions, le talc à l'état naturel est souvent associé à d'autres minéraux, tels que la chlorite, mais aussi des serpentines, des carbonates ou des sulfures. La chlorite, principal minéral accompagnant le talc dans le milieu naturel, est un phyllosilicate de type TOT:O, sa structure est très proche de celle du talc : chaque feuillet élémentaire est composé d'un feuillet de type talc et d'une couche de type brucite ($Mg_3(OH)_6$). La présence de chlorite, matériau plus réactif et moins hydrophobe que le talc, a une influence sur les propriétés des échantillons de « talc » naturel [13].

Le talc est utilisé dans des domaines industriels variés tels que la papeterie, les polymères, les peintures, l'alimentation, les céramiques, les engrais ou encore la cosmétique.

La structure lamellaire du talc explique qu'il soit doux au toucher et souvent utilisé comme lubrifiant ; elle lui confère aussi d'intéressantes propriétés barrière et lui permet d'être efficace en tant que renfort thermique ou mécanique. L'objectif de ce travail de thèse est d'utiliser ce matériau pour ses propriétés de renfort, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à cette propriété.

2.2.1.2 Utilisation du talc en tant que charge

Les polymères nécessitent d'être renforcés pour que leurs propriétés mécaniques se rapprochent de celles des métaux. L'incorporation de charges lamellaires inorganiques tels que les argiles ou le talc est alors une solution de renfort largement utilisée dans l'industrie. Les propriétés mécaniques des composites sont améliorées par l'ajout de talc. En particulier, le module de traction, le module de flexion et la résistance à l'impact sont nettement augmentés grâce à l'effet de rigidification imposé par la présence de talc [14]. Cependant, la diminution notable de l'allongement à la rupture est due à la présence de la charge qui crée des défauts aux interfaces. Ceux-ci sont des zones potentielles de fissuration qui conduisent à

une rupture précoce du composite. Le talc est également utilisé comme agent ignifuge et agent anti-blocking, c'est-à-dire qu'il diminue la force nécessaire pour séparer deux films de polymère posés l'un sur l'autre. Il est ainsi plus facile de décoller les deux faces d'un sac plastique pour l'ouvrir. Le talc améliore aussi les propriétés barrière des polymères et diminue la taille des cristallites des polymères semi-cristallins en augmentant le nombre de site de nucléation.

Malgré les nombreuses qualités du talc, sa nature hydrophobe et inerte est une limitation pour les utilisations nécessitant des réactions chimiques mais aussi lors de l'emploi de bains électrolytiques ou sa dispersion en phase aqueuse. Le broyage des particules de talc est une solution qui permet de limiter en partie le caractère hydrophobe et inerte du matériau. En effet, la contribution des surfaces latérales sur lesquelles sont présentes les liaisons silanol est ainsi augmentée [15]. Cependant, les essais mécaniques de broyage, ainsi que des essais chimiques de dissolution, ne peuvent conduire à des tailles de particules inférieures à 2 micromètres, ceci est dû à la structure intrinsèque lamellaire du talc. Une autre alternative consiste à réaliser la synthèse de matériaux, que nous appellerons talcs synthétiques, très proches structurellement du talc mais qui ne possèdent pas les inconvénients précédemment cités et sont surtout nanodivisés, impliquant donc une surface de bordure plus importante et ainsi un caractère plus hydrophile que le talc naturel. De plus, la synthèse conduit à la monominéralité, qui n'existe jamais dans le monde naturel.

2.2.2 Le talc synthétique

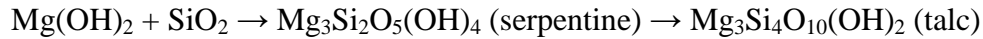
Le talc synthétique est obtenu par synthèse hydrothermale. Il possède ainsi une composition chimique bien définie, une grande pureté, il contient une grande quantité de sites hydrophiles et sa taille peut atteindre l'échelle submicronique.

Dans les années 30, des premiers essais de synthèse du talc par voie hydrothermale à partir d'un mélange de deux oxydes MgO et SiO₂ ont été réalisés. En 1938 et 1939, Jander et coll. ont constaté qu'une synthèse hydrothermale de ces deux oxydes pour des températures allant de 300 °C à 600 °C menait à la formation du talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) et de la serpentine (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) [16-17]. Ils ont alors effectué des synthèses en faisant varier le pourcentage molaire des oxydes et ont obtenu différentes solutions solides :

- Pour MgO > 60%, ils ont obtenu de la serpentine et de l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂)

- Pour 42% < MgO < 60%, de la serpentine et du talc
- Pour MgO < 42%, du talc et de l'oxyde de silicium en excès (SiO₂).

Dans les années 80, Muraishi et coll. ont proposé un mécanisme de cette synthèse. Pour eux la serpentine est un intermédiaire réactionnel dans la formation du talc [18-19].



L'obtention de la serpentine à partir des réactifs ainsi que celle du talc à partir de la serpentine se produirait suivant le même mécanisme : dans un premier temps, la silice solubilisée serait adsorbée par chimisorption (formation de liaisons Si-O-Mg) à la surface de Mg(OH)₂ (ou de la serpentine) puis il se formerait des nanocristaux de serpentine (ou de talc) qui croîtraient au fur et à mesure de la réaction.

Plus récemment, Martin au GET anciennement LMTG, Bonino au CIRIMAT, Ferret chez IMERYS anciennement RioTinto et al. [3, 20-21] se sont inspirés des travaux de Decarreau sur la stévensite, la kérolyte et le talc pour optimiser la synthèse de phyllosilicates de type talc [22]. Ces travaux ont fait l'objet du dépôt de trois brevets. Les synthèses réalisées dans le cadre de cette thèse s'appuient sur le protocole développé dans le cadre de ces brevets. Ces travaux montrent qu'il est possible de synthétiser des phyllosilicates de magnésium de type talc tout en contrôlant leurs propriétés.

En faisant varier les paramètres de synthèse et notamment la température (350 °C, 300 °C, 240 °C, 200 °C et 160 °C), Chabrol et al. [23] ont obtenu des matériaux plus hydrophiles et chimiquement plus réactifs que le talc naturel. Ils ont montré grâce à des analyses DRX, RMN du solide et thermogravimétriques que le rapport surface latérale sur surface basale (surface hydrophile/surface hydrophobe) était différent de celui du talc naturel. Le contrôle de ce rapport permet de disperser plus facilement les particules dans un milieu aqueux et d'obtenir du talc synthétique. Par microscopie électronique, ils ont mis en évidence leur taille nanométrique. Dans ce mémoire, l'expression talc synthétique est réservée à des phyllosilicates synthétiques dont les propriétés se rapprochent de celles du talc naturel suivant les conditions de synthèse.

2.2.3 Fonctionnalisation par greffage chimique

La fonctionnalisation du talc consiste ici à effectuer un greffage covalent d'une molécule organique sur le talc. Selon la fonctionnalité apportée, ces matériaux sont utilisés comme

barrière environnementales (ils peuvent adsorber certains polluants), capteurs chimiques, supports catalytiques ou encore comme charges dans les polymères [24].

Le greffage chimique implique, dans notre cas, la formation de liaisons covalentes entre le talc et un organoalcoxysilane sans modifier la structure en feuillet du talc. Une réaction de condensation a lieu entre les fonctions alkoxysilanes de l'organoalcoxysilane et les fonctions silanol du talc (figure I.3). Cependant, le talc naturel est pratiquement inerte chimiquement. En effet, les fonctions silanol ne sont présentes que sur les faces latérales qui représentent seulement 10 % de la surface totale.

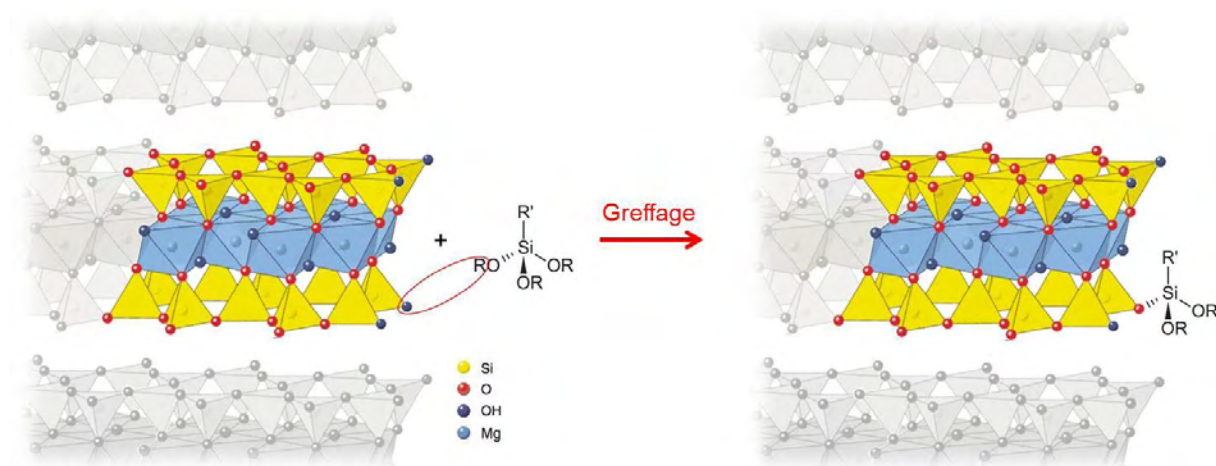


Figure I.3 : Réaction de greffage entre l'organoalcoxysilanes et le talc

Le greffage covalent d'une molécule organique sur le talc naturel est donc limité par la faible quantité de liaisons silanol présentes. Chabrol and al. [23] obtiennent ainsi des taux de greffage de 0,23 et 0,01 millimole d'organosilane par gramme de talc naturel respectivement pour le N-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole (IM2H) et la 2-hydroxy-4-(3-triethoxysilylpropoxy)-diphenylketone (HTDK). Ce taux de greffage est relativement faible par rapport à ceux qu'ils obtiennent sur le talc synthétique. En effet, ils parviennent à greffer sur le talc synthétique le plus hydrophile 1,78 millimole d'IM2H et 0,49 millimole d'HTDK par gramme de talc. Ceci s'explique par le fait que le talc synthétique possède un rapport surface latérale sur surface basale plus important, il contient donc plus de fonctions silanol réactives. Ils mettent également en évidence le lien covalent entre l'organosilane et le talc grâce à des analyses RMN ^{29}Si à l'état solide. Le talc synthétique est donc un candidat très intéressant pour une modification chimique éventuelle. Il est ainsi possible d'obtenir des talcs synthétiques possédant simultanément les caractéristiques classiques du talc et la fonctionnalité apportée par l'organosilane greffé.

3. Les composites polymères conducteurs (CPC)

Les polymères organiques, de par leur nature, ont longtemps été utilisés comme isolants électriques. En effet, leur conductivité électrique est comprise entre 10^{-11} et 10^{-16} S.m⁻¹. Cependant, cette conductivité électrique très faible est une limitation pour bon nombres d'applications. En améliorant cette propriété, les polymères pourraient facilement être utilisés en tant que capteurs, revêtements antistatiques, écrans électromagnétiques, composants électriques ou blindages électromagnétiques [25-26]. Cependant, deux méthodes permettent d'augmenter leur conductivité électrique.

La première consiste à incorporer des charges conductrices dans le polymère qui devient ainsi la matrice. On distingue deux grandes catégories de charges : les charges métalliques et les charges de carbone qui sont sous forme de poudre, de fibre ou de feuillet. Le taux de charge nécessaire pour améliorer les propriétés électriques est souvent supérieur à 10 % en masse, ce qui a tendance à dégrader les propriétés mécaniques et à rendre difficile la mise en œuvre des composites. Concernant les charges métalliques, cette limitation n'est pas la seule à devoir être considérée. En effet, leur instabilité chimique (oxydation) peut entraîner la chute drastique de la conductivité électrique. De plus, si leur coefficient de dilatation thermique est trop élevé par rapport à celui de la matrice, cela peut générer des contraintes et des déformations du composite lors d'une variation de température. Par contre, les charges de carbone et plus particulièrement les nanotubes de carbone présentent une meilleure stabilité chimique et thermique ainsi que des conductivités électriques remarquables.

La seconde méthode, découverte vers la fin des années 1970, consiste à synthétiser une nouvelle classe de polymères conducteurs [27-28]. Dans ces polymères, dits conjugués, la conductivité résulte de la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la chaîne organique par oxydo-réduction (dopage). Ils sont appelés polymères conducteurs intrinsèques (PCI). Malgré les propriétés électriques intéressantes des PCI, leurs propriétés mécaniques (tableau I.2) restent cependant faibles [29].

Polymères intrinsèquement conducteurs	Module élastique (MPa)
PAc	30
PANI	3
PPy	60
PTh	-

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques des polymères intrinsèquement conducteurs

Pour y remédier, Kim et al. [30] et Pei et al. [31] ont montré qu'il est intéressant d'associer les PCI à des polymères usuels, respectivement le Poly(ethylene terephthalate) (PET) et le polyuréthane (PU). Il s'agit alors d'une troisième méthode combinant les deux précédemment décrites puisque les charges sont alors un polymère conducteur et la matrice un polymère usuel.

Les charges présentant les propriétés les plus intéressantes sont les nanotubes de carbone et les polymères intrinsèquement conducteurs. Leurs caractéristiques ainsi que leur incorporation dans une matrice polymère sont étudiées plus en détail par la suite.

3.1 Propriétés électriques – Théorie de la percolation

La variation de la conductivité électrique σ_{dc} en fonction du taux de charges conductrices n'est pas linéaire mais elle présente un saut significatif au-dessus d'un certain taux de charge. Une simple loi des mélanges ne permet pas d'expliquer cette évolution. La théorie de la percolation décrit, pour un système, une transition d'un état vers un autre [32]. Dans le cas des composites conducteurs, il s'agit d'un système isolant vers un système conducteur. Le taux de charge donné pour lequel la conductivité électrique augmente brutalement est appelé seuil de percolation, noté p_c . Pour de faibles valeurs de taux de charge, il existe des amas finis de grains conducteurs isolés les uns des autres : le système est isolant. Lorsque le taux de charge atteint le seuil de percolation, un amas infini de grains conducteurs apparaît, il existe un chemin de conduction continu à travers tout l'échantillon : le système présente alors une conductivité non nulle. Lorsque le taux de charge augmente au-delà du seuil de percolation, l'amas infini se développe et les grains non conducteurs sont isolés les uns des autres, cependant la valeur de la conductivité n'évolue plus. Un exemple est montré dans la figure I.4. où le seuil de percolation, de 11 % en masse, est indiqué par une flèche vers le haut pour le polypyrrole et de 0,08 % en masse, pour les nanotubes de carbone (flèche vers le bas) pour des composites à base de résine époxy.

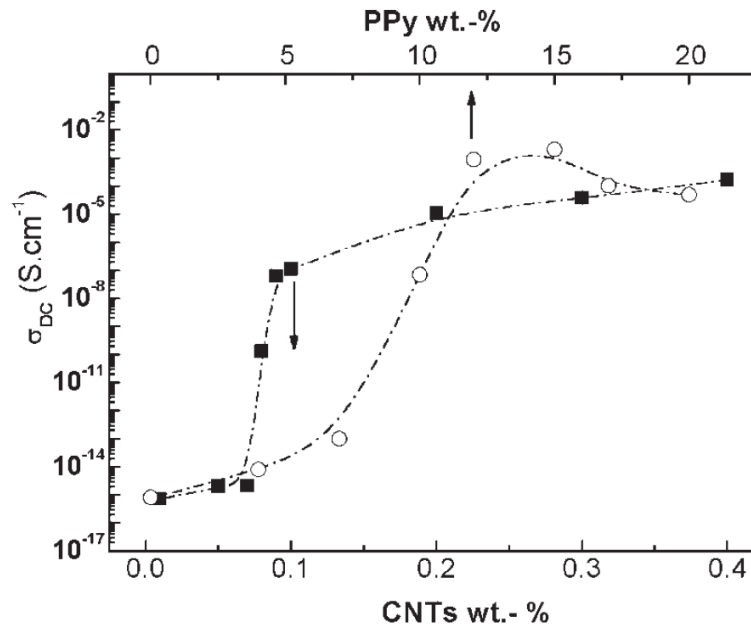


Figure I.4 : Seuil de percolation électrique de σ_{dc} pour différents composites [33]

Cette théorie de la percolation n'a cependant aucune solution analytique, mais de nombreux modèles statistiques décrivent ce phénomène. La valeur du seuil de percolation peut varier en fonction de la nature de la charge ajoutée, de la forme de cette charge et plus particulièrement de son facteur de forme (rapport longueur/largeur). Stauffer [32] a ainsi proposé un modèle qui prend en compte la géométrie des particules conductrices. Ce modèle suit une loi de puissance dans laquelle intervient la dimensionnalité du milieu et permet de décrire la conductivité au-delà du seuil de percolation :

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 && \text{pour } p < p_c \\ \sigma &= \sigma_0 (p - p_c)^t && \text{pour } p > p_c \end{aligned}$$

Où σ est la conductivité du mélange, σ_0 la conductivité des particules conductrices, p la fraction volumique de particules, p_c la fraction volumique au seuil de percolation et t l'exposant critique.

L'exposant critique est déterminé expérimentalement et il décrit la dimensionnalité du système. Ainsi pour un système à 2 dimensions, t est tel que : $1,1 < t < 1,3$; pour un système à 3 dimensions, t est tel que : $1,6 < t < 2$.

L'objectif visé dans la fabrication de composites polymères conducteurs est de trouver un compromis entre la performance des propriétés électriques et celle des propriétés mécaniques.

3.2 Composites polymères/nanotubes de carbone

3.2.1 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) font partie des charges conductrices carbonées telles que le graphite, le noir de carbone et les fibres de carbone. Ils appartiennent à la famille des fullerènes et possèdent une structure cylindrique. Les NTC, qui sont de longs et fins cylindres de carbone, ont été découverts en 1991 par Iijima [34]. Ces macromolécules sont exceptionnelles par leur taille, leur forme, mais surtout par leurs propriétés physiques remarquables. Ce sont des feuillets de graphite enroulés sur eux même qui donnent cette forme de cylindre. Leur diamètre est de quelques nanomètres tandis que leur longueur peut aller jusqu'à une centaine de microns. De cette morphologie particulière, est tiré leur nom.

Les NTC peuvent exister sous deux formes : les simples couches et les multicouches (figure I.5). Les NTC simple paroi, aussi appelés SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTubes), possèdent seulement une couche de graphène enroulée sur elle-même. Leur diamètre est d'environ 1 nm et leur longueur est de plusieurs micromètres. Les NTC multicouches, appelés MWCNT (Multi-Walled Carbon NanoTubes), sont composés de différentes couches concentriques. Ils forment une structure turbostratique, c'est-à-dire un empilement de feuillets graphitiques d'orientation aléatoire autour d'un axe commun. Leur longueur est de plusieurs micromètres et leur diamètre est de 2 à 25 nm suivant le nombre de couches qui sont distantes les unes des autres de 3,4 Å.

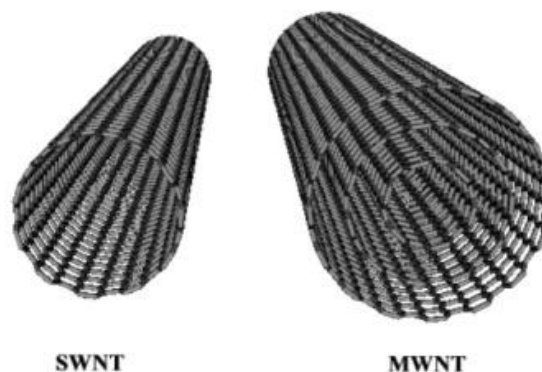


Figure I.5. Structures des nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT) et à parois multiples (MWCNT)

Différentes techniques expérimentales sont utilisées pour synthétiser les NTC. Les trois principales méthodes de synthèse sont l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique catalytique en phase vapeur. La production de NTC par décomposition catalytique se fait à

classiquement à 1000 °C tandis que les autres méthodes de synthèse se font à plus haute température. En effet, pour ces dernières, il est nécessaire d'évaporer le carbone graphite ($T_{\text{sublimation}}(\text{graphite}) = 3200 \text{ °C}$). Suivant la méthode de synthèse, les échantillons de NTC possèdent des puretés et des caractéristiques différentes.

La conductivité électrique d'un NTC est généralement comprise entre 10 et 10^4 S.cm^{-1} . Leur conductivité individuelle est différente de celle d'une pastille de NTC comportant des nanotubes identiques. Ando et al. [35] mesurent des conductivités de $1,8.10^5 \text{ S.m}^{-1}$ sur des NTC à parois multiples isolés. Sur des pastilles de NTC, Fan et al. [36] obtiennent des conductivités de 4.10^3 S.m^{-1} , inférieures aux conductivités des NTC individuels. La différence de conductivité est associée aux résistances de contact tube-tube.

Les NTC sont utilisés pour leurs propriétés de renforcement mécanique et leur stabilité mais surtout pour leurs excellentes propriétés de conductivité électrique et leur facteur de forme supérieur à 300. Ces propriétés physiques et géométriques particulières des NTC en font des matériaux de choix en tant que charges de renfort et conductrices.

3.2.2 Propriétés électriques et mécaniques des composites polymères/NTC

L'étude des propriétés électriques des composites se résume essentiellement à la détermination du seuil de percolation. De nombreuses études ont ainsi été réalisées sur les propriétés électriques des composites polymères thermoplastique/NTC et plus particulièrement polyéthylène (PE)/NTC.

Haggenmueller et al. [37] ont établi une comparaison entre les valeurs de la conductivité obtenue sur des composites à matrice PE basse et haute densité, comportant des NTC à simple paroi et élaborés dans des conditions identiques. Les seuils de percolation obtenus avec les NTC sont estimés à 0,5 % en masse pour les deux matrices. Le facteur de forme élevé des NTC est à l'origine de la valeur très faible du seuil de percolation. La conductivité électrique du composite atteint 10 S.m^{-1} . Cependant, cette très bonne conductivité électrique et ce très faible taux de percolation n'est pas retrouvé dans les autres études. L'utilisation de NTC à simple paroi peut expliquer ces résultats, mais ces NTC préparés par ablation laser sont difficilement productibles en grande quantité. McNally et al. [38] ont incorporé des NTC à parois multiples (MWCNT) dans une matrice PE de densité moyenne par mélange en voie fondue en utilisant une mini-extrudeuse bi-vis. La conductivité électrique du composite de 10^{-2} S.m^{-1} est nettement plus élevée que celle du PE qui est de $10^{-18} \text{ S.m}^{-1}$. Cependant, le seuil de percolation de 7,5% en masse, est relativement élevé en raison de la diminution du facteur de forme des MWCNT due à leur rupture pendant l'extrusion.

L'orientation des nanotubes semble également un paramètre prépondérant pour le seuil de percolation. Haggemueller et al. [37] et McNally et al. [38] ont également montré que l'alignement des SWCNT augmente le taux de charge indispensable pour rendre le composite conducteur. En effet, cet alignement diminue les contacts entre NTC et donc un nombre plus important de NTC est nécessaire à la percolation électrique.

Un récapitulatif des différentes valeurs de seuil de percolation et de la conductivité électrique maximale obtenues en fonction du types de matrice et de NTC utilisés, est présenté dans le tableau I.3.

Matrice	Type de NTC	Méthode de préparation	Seuil de percolation p_c (% massique)	Conductivité électrique maximale ($S.m^{-1}$)	référence
PEBD	SWCNT	Ablation par laser	0,5	10	[37]
PE moyenne densité	MWCNT	CCVD	7,5	10^{-3}	[38]
PEBD	MWCNT	CCVD	2,0	10^{-1}	[39]
PEBD	MWCNT	CCVD	2,5	10^{-2}	[40]
PEBD	MWCNT	CCVD	9,6	10^{-4}	[41]
PEBD	MWCNT	-	8,1	10^{-4}	[42]

Tableau I.3 : Seuils de percolation de composites PE/NTC

Au-dessus du seuil de percolation, les valeurs de conductivité atteintes sont classiquement de l'ordre de 10^{-3} à $10 S.m^{-1}$. Cependant, Yuan et al. [41] obtiennent des valeurs de conductivité électrique maximale plus faibles ($10^{-4} S.m^{-1}$). Les auteurs justifient ces valeurs plus faibles, par la tendance des NTC à être enrobés par le polymère, ce qui diminue les contacts entre les nanotubes de carbone. L'exposant critique de la percolation dans le composite PEBD/MWCNT, déterminé par Gorrasi et al. [39], prend une valeur de l'ordre de 2, ce qui correspond à une percolation à 3D.

Une des problématiques de l'élaboration de composites PE/NTC telle qu'elle apparaît dans la littérature est la dispersion inhomogène des NTC dans la matrice et éventuellement l'orientation de ces derniers. L'influence des NTC sur les propriétés mécaniques des composites est une autre problématique également très étudiée.

McNally et al. [38] ont ainsi mesuré les propriétés mécaniques de leurs composites PE/NTC. Ils ont montré que le module élastique a légèrement augmenté par rapport au PE lorsque le taux de charge de nanotubes est faible (0,5 % en masse) et que la limite d'élasticité a également légèrement augmenté lorsque le taux de charge de nanotubes est porté à 10% en

masse, ce qui indique un léger renforcement des MWNT. Cependant, l'allongement à la rupture a nettement diminué. La ténacité du PE a été considérablement réduite et l'ajout de NTC à un taux de charge supérieur à 0,1% en masse donne des échantillons de plus en plus fragiles. Cela suggère que l'adhérence entre le PE et les MWCNT est trop faible pour avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques. Xiao et al. [43] ont également montré que le module de Young augmente lorsque le taux de charge de nanotubes atteint 10% en masse, ce qui indique également un renforcement des MWNT. Cependant, la déformation à rupture diminue nettement lorsque le taux de charge en NTC augmente. Cette rupture prématurée des composites peut être expliquée par la présence d'agrégats de NTC qui se comportent comme initiateurs de fissures.

A ce jour, la préparation des composites polymères/NTC est une problématique cruciale puisqu'elle influence la dispersion des NTC qui conditionne les propriétés mécaniques et électriques des composites. Obtenir une dispersion homogène des NTC constitue ainsi un challenge en recherche dans le domaine des matériaux composites polymères/NTC.

3.3 Composites polymères/PCI

3.3.1 Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques ont connu un véritable essor depuis leur découverte à la fin des années 70. Les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [27], ont montré qu'il est possible après certaines modifications qu'un polymère puisse être conducteur électrique. En effet, ils ont réussi à augmenter la conductivité du polyacéthylène (PAC) de 10^{-7} S.m^{-1} à 10^4 S.m^{-1} en le dopant. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000. Malgré sa forte conductivité, au maximum de l'ordre de 10^7 S.m^{-1} , le PAC n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui justifient sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité au dioxygène de l'air. Les chercheurs se sont donc intéressés au développement de nouvelles familles de PCI stable à l'air. Ainsi, de nombreux polymères conducteurs ont été étudiés comme la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh). Ils sont présentés sur la figure I.6.

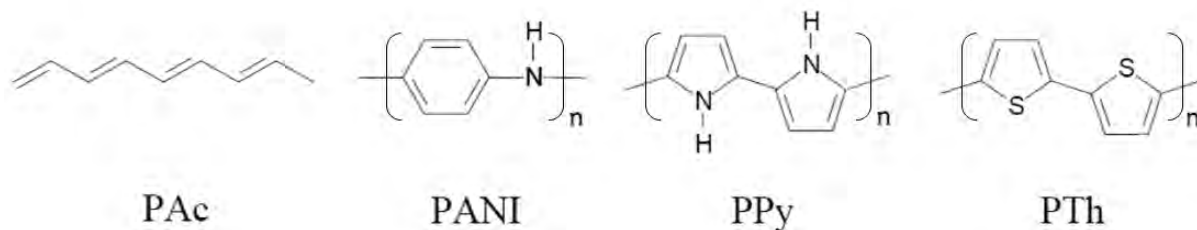


Figure I.6 : Formule topologique des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué

Les propriétés des polymères conducteurs intrinsèques sont répertoriées dans le tableau I.4.

Polymères intrinsèquement conducteurs	Température de décomposition ($^{\circ}\text{C}$)	Conductivité électrique maximale ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
PAc	420	10^4
PANI	250	10^4
PPy	170	10^4
PTh	250	10^2

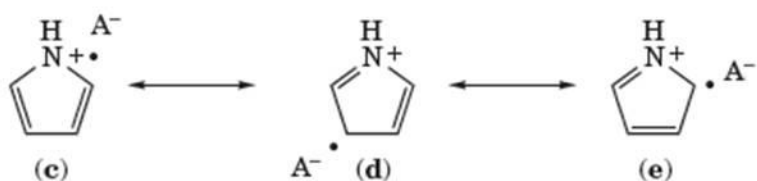
Tableau I.4 : Propriétés des polymères intrinsèquement conducteurs[29]

Parmi eux, le polypyrrole semble être un excellent candidat étant donné sa forte stabilité chimique et thermique. La figure I.7 présente le mécanisme de polymérisation du pyrrole.

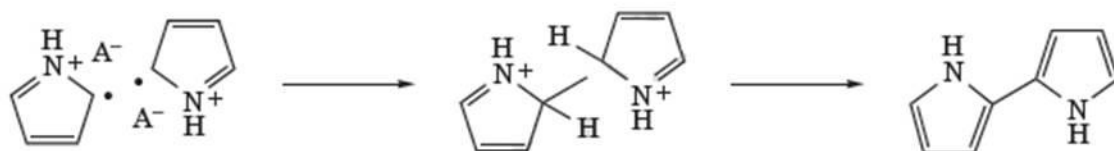
1. Oxydation du monomère



2. Formes de résonance



3. Couplage des radicaux



4. Propagation de la chaîne

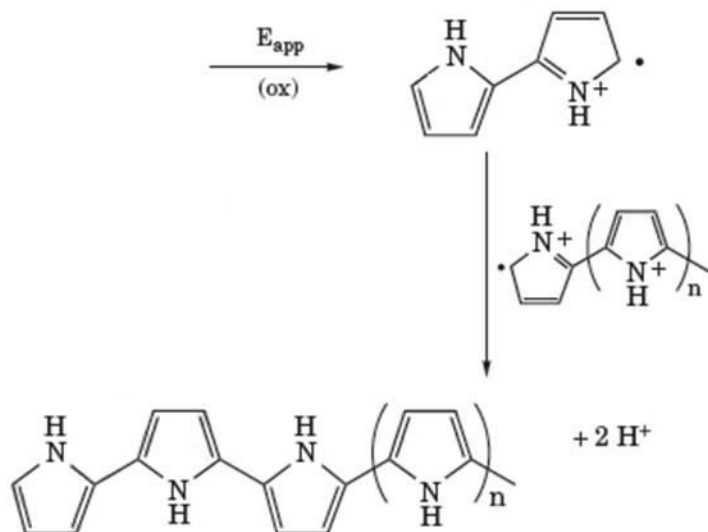


Figure I.7 : Étapes de la polymérisation oxydative du polypyrrole [44]

Les monomères pyrrole sont tout d'abord oxydés afin de former les radicaux correspondant, il s'agit de l'étape d'initiation. Ces radicaux réagissent ensuite entre eux et forment la chaîne polymérique. Ceci est l'étape de propagation, elle continue jusqu'à ce que le monomère soit épuisé. Lorsque les bouts de chaînes réactifs sont désactivés par couplage, la polymérisation s'arrête, c'est l'étape de la terminaison.

Pour qu'un polymère soit conducteur, il doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit par exemple comporter alternativement des liaisons simples et des liaisons multiples. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent la conjugaison. Il doit, de plus, être dopé, ce qui consiste à effectuer une réaction d'oxydation ou de réduction. Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives (figure I.8). Le dopage de type n correspond à une réduction, c'est-à-dire à un ajout d'électrons transformant les chaînes en polyanions. Le dopage de type p, à l'inverse, correspond à une oxydation, c'est-à-dire à un retrait d'électrons transformant les chaînes en polycations. Le polymère est donc une chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante, entourée de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur ou d'un oxydant accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie, par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système.

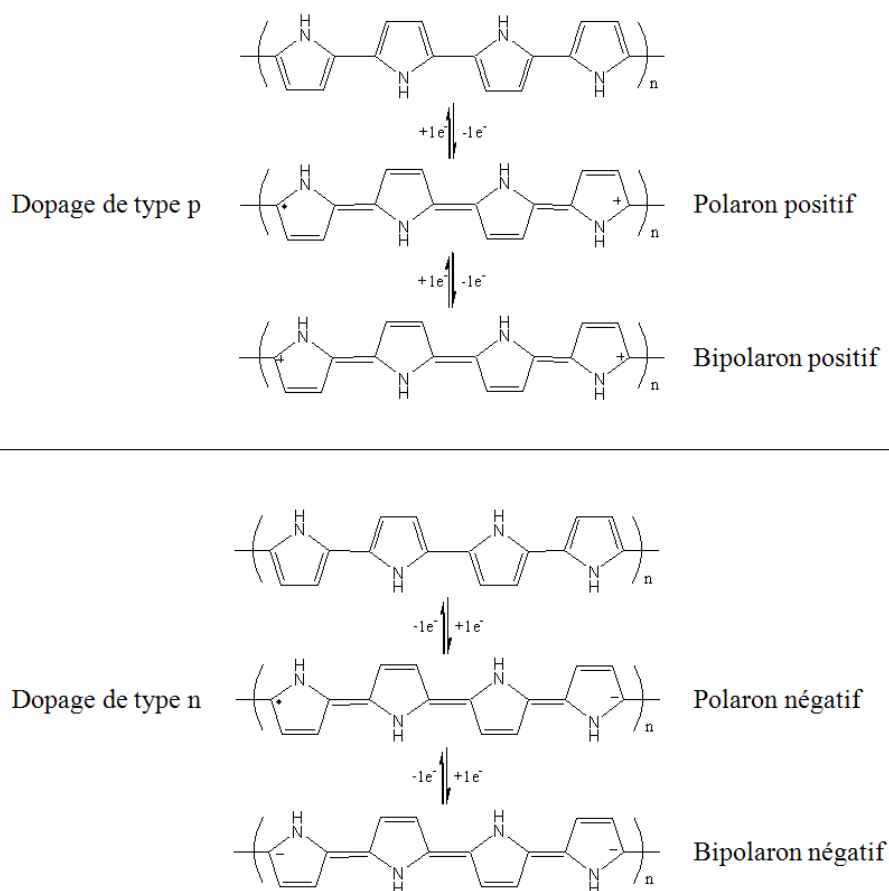


Figure I.8 : Structures chimiques du polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron

De nombreux paramètres influent sur la qualité des résultats de la polymérisation : le solvant, le contre-ion, la température de synthèse, la concentration des réactifs, l'oxydant, le temps de réaction et le séchage [45-47]. La diversité et l'importance des différents paramètres intervenant lors de la polymérisation montrent qu'il sera indispensable de les définir précisément et de les contrôler de façon à obtenir des résultats reproductibles ou pour pouvoir établir des comparaisons. En effet, malgré l'abondante littérature relative à la synthèse du PPy, les résultats obtenus sont souvent impossibles à comparer en raison de la grande diversité des conditions de synthèse utilisées.

Les principales limitations concernant l'utilisation du polypyrrole sont dues à ses propriétés mécaniques faibles. Il est de plus insoluble comme beaucoup de polymères conducteurs et infusible car sa décomposition a lieu avant sa fusion, ce qui limite considérablement sa processabilité.

3.3.2 Propriétés électriques des composites polymères/PPy

Une première méthode pour améliorer les propriétés mécaniques du polypyrrole consiste à l'incorporer dans des polymères usuels, il joue alors le rôle de charge. On peut ainsi préserver sa conductivité électrique sans limiter ses applications. L'étude des propriétés électriques des composites correspondants implique donc la détermination du seuil de percolation. De nombreuses études ont ainsi été réalisées sur les propriétés électriques des composites polymères/PPy [48-49]. Les articles majeurs qui correspondent le plus à mon travail sont détaillés dans la suite.

Le protocole le plus classique d'incorporation des charges dans un polymère se fait par voie fondu. L'utilisation d'un mélangeur mécanique ou d'une extrudeuse est alors nécessaire. Omastova et al. [50] ont ainsi incorporé différentes quantités de polypyrrole dans une matrice polypropylène avec un mélangeur en voie fondu. Le polypyrrole a été synthétisé chimiquement et possède une conductivité de quelques $S.m^{-1}$. Le seuil de percolation est situé entre 5 % et 10 % en masse de polypyrrole et la conductivité maximale obtenue est $10^{-5} S.m^{-1}$. Cette valeur reste faible par rapport à la conductivité électrique du polypyrrole. Une autre méthode de préparation d'un composite à base de polypyrrole consiste à polymériser le pyrrole en présence du polymère thermoplastique dissout. Shi et al. [51] parviennent ainsi à obtenir un seuil de percolation de 3% en masse de polypyrrole dans le polylactide (PLA). La conductivité maximale atteinte est de $10^{-1} S.m^{-1}$. En utilisant une méthode comparable, Lee et al. [52] ont également élaboré un composite ayant une conductivité électrique maximale de $100 S.m^{-1}$ dans une matrice de polycarbonate. Cependant, le seuil de percolation d'un tel

composite est de 15 % en masse de polypyrrole ce qui est relativement élevé. Barrau et al. [33] ont montré que le polypyrrole peut également être introduit dans une matrice polymère thermosable. Ils ont ainsi obtenu des composites conducteurs avec un seuil de percolation de 11% et une conductivité électrique maximale de 1 S.m^{-1} . Le tableau I.5 reprend les différentes valeurs de seuil de percolation p_c et de conductivité électrique maximale obtenues pour les exemples décrits ici.

Composite	Seuil de percolation p_c (% massique)	Conductivité électrique maximale (S.m^{-1})	référence
PP/PPy	5-10	10^{-5}	[50]
PLA/PPy	3	10^{-1}	[51]
PC/PPy	15	100	[52]
Résine époxy/PPy	11	1	[33]

Tableau I.5 : Seuils de percolation de composites polymères/PPy

Ainsi, le seuil de percolation du polypyrrole sous forme de particules est donc d'environ 10% en masse. Il peut être diminué lorsque le pyrrole est polymérisé en présence de la matrice polymère dissoute. De plus la conductivité électrique des composites varie considérablement. Les conditions de la polymérisation oxydative du pyrrole influencent nettement la conductivité des particules obtenues, entre 10^{-1} S.m^{-1} et 10^4 S.m^{-1} . Ceci impacte logiquement la conductivité électrique des composites.

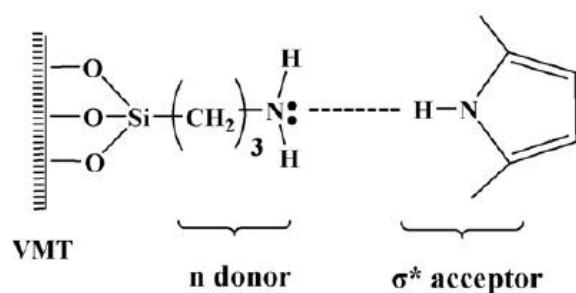
Les composites polymères/PPy sont très prometteurs et peuvent dans certains cas atteindre un niveau de conductivité électrique supérieur à celui obtenu avec des nanotubes de carbone. Cependant, les conductivités électriques des composites contenant du PPy sont très dispersées. Compte tenu de ces résultats bibliographiques, il y a un réel intérêt à explorer l'élaboration du PPy et des composites polymères/PPy. De plus, les propriétés mécaniques des composites polymères/PPy restent du niveau de la matrice puisque le PPy ne les améliore pas. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de les améliorer.

4. Les charges minérales conductrices

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques et donc la processabilité du polypyrrole, une méthode consiste à préparer des hybrides polypyrrole-substrat inorganique. La préparation d'hybride polypyrrole-silice est sans aucun doute à l'origine de cette stratégie puisque ce domaine est très documenté dans la bibliographie [53-55]. Cependant les résultats obtenus sont souvent hétérogènes. En effet, le polypyrrole n'englobe

pas toujours les particules de silice. Afin d'obtenir des hybrides présentant une surface riche en polypyrrole, Perruchot et al. [56] ont élaboré des hybrides polypyrrole-silice, cette dernière étant au préalable modifiée chimiquement par un agent de couplage. La préparation des particules de silice fonctionnalisées par l'aminopropyltriéthoxysilane est maintenant bien maîtrisée, elle s'effectue, par exemple, à température ambiante dans un mélange eau/éthanol sous agitation 16h. Les particules sont ensuite lavées pour enlever l'excès de silane physisorbé. La polymérisation du pyrrole est réalisée sur les particules de silice modifiées, en présence de FeCl_3 comme oxydant et du p-toluène sulfonate de sodium comme sel pour l'échange d'ion. La conductivité électrique de l'hybride polypyrrole-silice modifiée atteint 2,7 à $3,7 \text{ S.m}^{-1}$ tandis que celle de l'hybride polypyrrole-silice non modifiée reste faible est inférieure à 10^{-4} S.m^{-1} . L'explication proposée par les auteurs, basée sur des analyses élémentaires et XPS, est que le polypyrrole recouvre les particules de silice, dans le cas où les particules de silice sont fonctionnalisées par l'agent de couplage, alors que dans l'autre cas, le polymère et la silice ne sont pas toujours associés. L'intérêt de l'agent de couplage a été confirmé plus récemment par Yang et al. [57] dans le cadre d'une étude cherchant à améliorer les propriétés mécaniques et thermique du polypyrrole. Pour cela, ils ont polymérisé du pyrrole en présence de particules de vermiculite modifiée par un silane (VMT-SAW-PPy) ou non modifiée (VMT-PPy). Ils proposent le mécanisme de polymérisation présenté sur la figure I.9.

Principal reaction



Secondary reaction

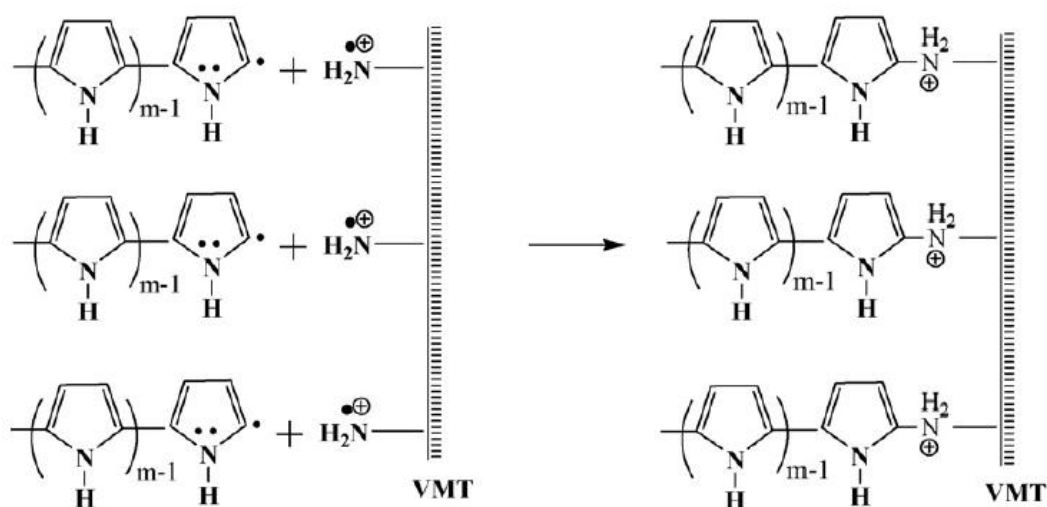


Figure I.9 : Mécanisme de polymérisation proposé par Yang et al. [57]

Il en résulte un hybride PPy-VMT où les particules de vermiculite sont recouvertes de polypyrrole. Les analyses au microscope électronique en transmission (figure I.10) montrent une morphologie cœur-coquille où le polypyrrole se trouve à la surface des particules de VMT.

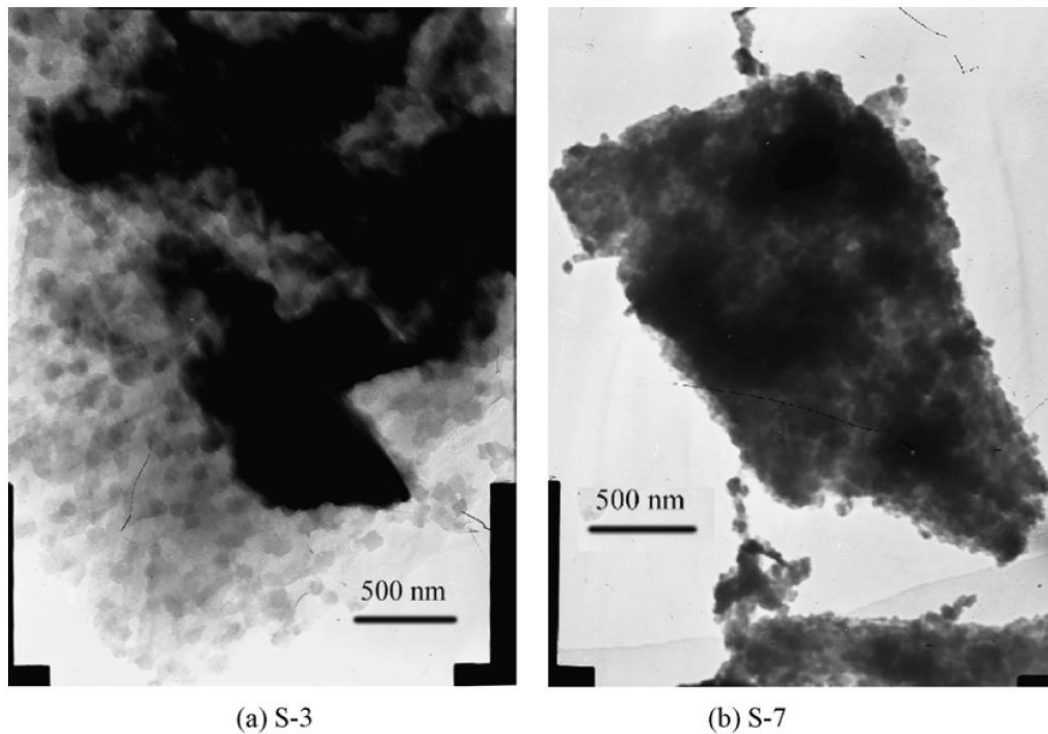


Figure I.10 : Clichés MET des composites VMT-PPy(a) et VMT-SAW-PPy(b) [57]

La préparation des particules de VMT greffées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane s'effectue dans le toluène à reflux et sous agitation pendant 10 h. Les particules sont ensuite lavées à l'éthanol et séchées. La polymérisation du pyrrole est réalisée en présence des particules de vermiculite modifiées par l'aminosilane, du peroxydisulfate d'ammonium comme agent oxydant et du p-toluène sulfonate de sodium pour l'échange d'ion. La conductivité électrique de ce matériau atteint 5.10^3 S.m^{-1} montrant une faible dépendance à la température. De plus, les hybrides obtenus sont très stables thermiquement, ils ne se dégradent pas avant 270 °C.

L'élaboration d'hybrides polypyrrole-substrat inorganiques semble être une excellente stratégie pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du polypyrrole tout en conservant sa conductivité électrique élevée.

5. Conclusion

L'étude bibliographique nous a permis de définir les composites. Ces derniers sont composés de différents constituants : la matrice et les charges, qui améliorent ou apportent de nouvelles propriétés mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques. Parce qu'il combine d'excellentes propriétés mécaniques (renfort, isolant thermique) et de lubrification,

le talc est très utilisé en tant que charge. Il améliore également les propriétés barrière des polymères et diminue la taille des cristallites des polymères semi-cristallins. Le talc est aussi utilisé comme agent ignifuge et agent anti-blocking, c'est-à-dire qu'il diminue la force nécessaire pour séparer deux films de polymère posés l'un sur l'autre. A ce jour, les composites mettant en œuvre du talc sont des isolants électriques. Le challenge que nous visons dans cette étude est d'améliorer la conductivité électrique de charges à base de talcs naturels et synthétiques.

Les travaux porteront sur différents moyens de fonctionnaliser le talc afin d'aboutir à des charges conductrices. L'utilisation de nanotubes de carbone pour atteindre cet objectif est la première voie envisagée. La seconde voie consiste à enrober les particules de talc par du polypyrrole. En effet, nous avons vu lors de l'étude bibliographique, que les nanotubes de carbone ainsi que le polypyrrole sont deux charges déjà couramment utilisées pour l'amélioration des propriétés électriques des polymères sans toutefois avoir été réalisées sur les charges talqueuses. L'obtention de charges inorganiques conductrices n'a d'intérêt que si les propriétés électriques perdurent lorsqu'elles sont introduites dans une matrice isolante.

Ainsi, consécutivement à ces travaux de modification des talcs, ces charges inorganiques conductrices sont incorporées dans une matrice thermoplastique afin de valider leur capacité à améliorer les propriétés électriques de la matrice. En effet, l'étude bibliographique nous a montré que de nombreux paramètres pouvaient influencer les propriétés électriques des composites. En particulier, la détermination du seuil de percolation est un aspect à ne pas négliger. Il est de plus primordial d'évaluer les propriétés mécaniques des composites obtenus afin de s'assurer de la conservation des propriétés de renfort des talcs fonctionnalisés.

Avant d'explorer ces différentes voies d'étude, les matériaux ainsi que les techniques expérimentales utilisés sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentales

1. Matériaux et produits chimiques	49
1.1 Les talcs.....	49
1.2 Les nanotubes de carbone	52
1.3 Matrice polymère	52
1.4 Réactifs et solvants.....	52
2. Procédés d'élaboration	53
2.1 Croissance de nanotubes de carbone sur les talcs	53
2.2 Introduction des nanotubes de carbone avant la synthèse hydrothermale	56
2.3 Greffage des aminopropylsilanes sur les talcs	57
2.4 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole	59
2.5 Mise en forme des composites	61
3. Analyses physico-chimiques	65
3.1 Diffraction des rayons X	65
3.2 Granulométrie	65
3.3 Résonance Magnétique Nucléaire ^{29}Si et ^{13}C	66
3.4 Analyse élémentaire	66
3.5 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	67
3.6 Mesures de la conductivité électrique	68
3.7 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	72
3.8 Analyse mécanique – Essai de traction.....	72
3.9 Microscopies électroniques.....	73

1. Matériaux et produits chimiques

Cette partie décrit les produits et matériaux utilisés dans cette étude, dont certains sont fournis par leur fabricant IMERYYS Talc. Les différents procédés de synthèse et d'élaboration des charges conductrices et des composites sont également présentés ainsi que les moyens expérimentaux d'analyse mis en œuvre et leurs objectifs.

1.1 Les talcs

Deux types de talcs sont utilisés dans ce travail : des talcs naturels issus de carrières du groupe IMERYYS Talc et des talcs synthétiques préparés avec l'Equipe de Recherche Technologique ERT 1074 du GET. Ces différents talcs possèdent une réactivité et des morphologies différentes.

1.1.1 Les talcs naturels

Dans notre cas, deux talcs naturels différents par leur structure, morphologie et origine sont étudiés. Le premier, nommé TN1 est extrait de la carrière de talc en Ariège (Groupe Trimouns). Le deuxième talc naturel utilisé est un échantillon fourni par le Groupe IMERYYS Talc, il est d'origine chinoise et est nommé TN2.

Données expérimentales :

Les talcs naturels sont caractérisés par diffraction des rayons X, RMN CP-MAS ^{29}Si , analyse thermogravimétrique, granulométrie laser et par mesure de conductivité électrique. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

- **TN1**

DRX (d en nm) : 0,936 (001) ; 0,457 (020) ; 0,312 (003) ; 0,153 (060) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -98 (Q^3) ;

ATG (Composition minéralogique en % massique) : 97,0 (Talc) ; 1,0 (Chlorite) ;

ATG (Δm en %) : 4,6 (Δm_1) ;

Granulométrie par diffraction laser (d_x en μm) : 227 (d_{95}) ; 55,4 (d_{75}) ; 24,4 (d_{50}) ; 11,3 (d_{25}) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : $< 10^{-8}$;

- **TN2**

DRX (d en nm) : 0,938 (001) ; 0,458 (020) ; 0,312 (003) ; 0,153 (060) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -98 (Q^3) ;

ATG (Composition minéralogique en % massique): 97,0 (Talc) ; 2,0 (Chlorite) ; 0,5 (Dolomite) ;

ATG (Δm en %) : 4,1 (Δm_1) ;

Granulométrie par diffraction laser (d_x en μm) : 13,4 (d_{95}) ; 8,4 (d_{75}) ; 5,8 (d_{50}) ; 4,0 (d_{25}) ;

Conductivité électrique (σ en $S.m^{-1}$) : $< 10^{-8}$.

1.1.2 Les talcs synthétiques

Les talcs synthétiques sont obtenus par synthèse hydrothermale à partir d'un précurseur amorphe. Il est obtenu par le mélange d'une solution acide de chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2, 6H_2O$) (0,075 mole dans 100 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹) avec une solution aqueuse de métasilicate de sodium pentahydraté ($Na_2SiO_3, 5H_2O$) (0,1 mol dans 250 mL d'eau), amenant ainsi à un rapport Si/Mg de 4/3 qui correspond au rapport existant entre ces deux éléments dans le talc naturel. Le produit formé, appelé précurseur, est récolté par centrifugation (3500 tr.min⁻¹ pendant 15 min). Il contient des ions sodium et chlorure résiduels qui se combinent pour former du chlorure de sodium. En effet, les quantités de sels de départ sont calculés afin qu'il y ait autant d'ions Na^+ que de Cl^- . Le chlorure de sodium est éliminé par trois cycles de lavage (centrifugation à 3500 tr.min⁻¹ pendant 15 min / rinçage à l'eau). Le précurseur subit ensuite un traitement hydrothermal dans un réacteur (figure II.1). Pour cela, 100 g de produit sont placés dans un autoclave en Titane ou en Astelloy (suivant la température de la synthèse) pendant 48 h. La synthèse hydrothermale est alors réalisée à 2 températures différentes : 220 °C et 300 °C. La pression à l'intérieur de l'autoclave est autogénérée par la quantité d'eau contenue dans le précurseur. Pour les synthèses à 220 °C et 300 °C, la pression est de respectivement 45 bars et 90 bars. Le gel est ensuite collecté après refroidissement de l'autoclave à température ambiante. Enfin, le produit est soit séché à l'étuve à 120 °C pendant 24 h puis broyé à l'aide d'un broyeur mécanique, soit séché par lyophilisation pendant 48h, le broyage n'est alors pas nécessaire. Il peut également être conservé humide selon les réactions de fonctionnalisation envisagées. 20 g de talc synthétique sont obtenus après la synthèse hydrothermale dans un réacteur de 1 litre.

Les talcs synthétiques obtenus par synthèse hydrothermale sont nommés TSX, X correspondant à la température de synthèse hydrothermale.



Figure II.1 : Réacteur de la synthèse hydrothermale en titane et son équipement de contrôle de la pression et de la température

Données expérimentales :

Les talcs synthétiques sont caractérisés de la même façon que les talcs naturels.

▪ TS220

DRX (d en nm) : 1,020 (001) ; 0,454 (020) ; 0,318 (003) ; 0,152 (060) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -86 (Q^2) ; -95 (Q^3) ;

ATG (Δm en %) : 5,7 (Δm_1) ; 3,6 (Δm_2) ; 3,3 (Δm_3) ;

Granulométrie par diffraction laser (d_x en μm) : 99,9 (d_{95}) ; 49,3 (d_{75}) ; 22,8 (d_{50}) ; 8 (d_{25}) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : $4,5 \cdot 10^{-6}$;

▪ TS300

DRX (d en nm) : 0,965 (001) ; 0,456 (020) ; 0,316 (003) ; 0,152 (060) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -85 et -88 (Q^2) ; -98 (Q^3) ;

ATG (Δm en %) : 5,9 (Δm_1) ; 2,0 (Δm_2) ; 3,9 (Δm_3) ;

Granulométrie par diffraction laser (d_x en μm) : 82 (d_{95}) ; 42 (d_{75}) ; 21,4 (d_{50}) ; 8,8 (d_{25}) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : $8,7 \cdot 10^{-7}$.

1.2 Les nanotubes de carbone

Deux types de nanotubes de carbone sont utilisés dans ce travail. Le premier est synthétisé au laboratoire CIRIMAT par CCVD (dépôt chimique en phase vapeur). Le second provient de la société Arkema.

1.3 Matrice polymère

Le Polyéthylène Basse Densité (PEBD) utilisé dans ce travail a été commandé chez la compagnie Goodfellow (référence ET316310) sous forme de granulés de 5 mm. C'est un polymère à haut degré de ramification des chaînes dont la densité est de 0,92 et le module de tension est compris entre 0,1 et 0,3 GPa. La température de fusion du PEBD est de 116 °C, cette faible température permet son extrusion à 140 °C.

1.4 Réactifs et solvants

Pour effectuer les modifications chimiques sur les talcs, différents produits sont utilisés comme réactifs, dispersants ou initiateurs. Ces produits sont commercialisés par différents fournisseurs (voir tableau II.1) :

- le nitrate de cobalt(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) est utilisé pour la croissance des nanotubes de carbone ;
- les aminopropylsilanes sont utilisés pour fonctionnaliser les talcs : le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) et le Dynasylan® HYDROSIL 1151, composé d'environ 40% de (3-aminopropyl)silanetriol et d'eau ; ces molécules sont greffées sur les talcs.
- le pyrrole (Py), le p-toluenesulfonate de sodium (p-TS) et le chlorure de fer(III) (FeCl_3) sont utilisés comme réactifs pour la polymérisation du polypyrrole (PPy) ;
- l'acétone, l'éthanol et le toluène sont utilisés comme solvants. Ils ne sont pas purifiés préalablement excepté le toluène qui est distillé en présence de sodium pour certaines réactions.

	CAS ou Identification	M (g.mol ⁻¹)	Densité	Pureté (%)	Fournisseur
Agents de couplage					
APTMS	13822-56-5	179,29	1,03	97	Sigma aldrich
Dynasytan®	58160-99-9	137,21	1,06		Evonik
Réactifs					
Py	109-97-7	67,09	0,96	99	Acros
p-TS	657-84-1	194,18		95	Sigma aldrich
FeCl₃	10025-77-1	270,3		≥ 99	Sigma aldrich
Co(NO₃)₂	10026-22-9	291,03		≥ 98	Sigma aldrich
Solvants					
Acétone	67-64-1	58,08	0,79	99	VWR
Ethanol	64-17-5	46,07	0,81	96	VWR
Toluène	108-88-3	92,14	0,87	99,8	VWR

Tableau II.1 : Caractéristiques des réactifs et solvants

2. Procédés d'élaboration

2.1 Croissance de nanotubes de carbone sur les talcs

La méthode de synthèse CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition – dépôt chimique en phase vapeur) utilisée dans cette étude, est basé sur la décomposition catalytique de l'éthylène (C₂H₄) qui contient du carbone, sur des particules métalliques obtenues par réduction d'un précurseur imprégné sur un support.

2.1.1 Synthèse du catalyseur par imprégnation

La première étape de la synthèse de nanotubes de carbone est l'imprégnation du talc par du nitrate de cobalt, suivie d'une calcination et d'une réduction sous dihydrogène. L'imprégnation consiste à dissoudre le nitrate de cobalt dans de l'eau distillée afin d'obtenir un pourcentage massique cobalt/talc de 1,6 % ou 3,3 %. Le talc est ensuite rajouté petit à petit à la solution sous forte agitation. Pour homogénéiser la suspension une agitation aux ultrasons de 30 minutes et une agitation magnétique d'une heure sont nécessaires. L'eau est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. A la fin du séchage le produit se décolle des parois. Il est

broyé au mortier puis calciné à 250°C sous air pendant 3 heures. L'étape de réduction sous dihydrogène est effectuée dans un four tubulaire. Le débit de H₂ est mesuré à l'aide d'un débitmètre massique et celui de N₂ avec un débitmètre à bille. Le cycle thermique réalisé est le suivant :

- montée sous H₂ (5 L.h⁻¹) de 20°C à 600°C à 10°C/min puis de 600°C à 700°C à 5°C/min,
- palier de 3 heures à 700°C sous H₂ (5 L.h⁻¹),
- arrêt du four et refroidissement sous N₂ à 10,8 L.h⁻¹ pendant les 30 premières minutes puis à 1,8 L.h⁻¹ et sortie du four à une température inférieure ou égale à 80°C.

Après l'étape de réduction sous dihydrogène, les talcs synthétiques sont notés TSXR-Y, X correspond à la température de synthèse hydrothermale et Y au pourcentage massique de cobalt/talc. Cette modification est aussi effectuée sur le talc naturel TN1, pour donner les talcs modifiés TN1R-Y.

Données expérimentales :

Après cette étape de réduction sous dihydrogène, seuls les talcs TS220R-1,6, TS220R-3,3 et TN1R-1,6 sont caractérisés par diffraction des rayons X et mesure de conductivité électrique.

▪ TS220R-1,6

DRX (*d* en nm) : talc : 1,020 (001) ; 0,454 (020) ; 0,318 (003) ; 0,152 (060) ;

cobalt : 0,205 (002) ; 0,177 (200) ;

Conductivité électrique (σ en S.m⁻¹) : 4,3.10⁻⁶ ;

▪ TS220R-3,3

DRX (*d* en nm) : talc : 1,020 (001) ; 0,454 (020) ; 0,318 (003) ; 0,152 (060) ;

cobalt : 0,204 (002) ; 0,177 (200) ;

Conductivité électrique (σ en S.m⁻¹) : 6,3.10⁻⁵ ;

▪ TN1R-1,6

DRX (*d* en nm) : talc : 0,936 (001) ; 0,457 (020) ; 0,312 (003) ; 0,153 (060) ;

cobalt : 0,205 (002) ; 0,177 (200) ;

Conductivité électrique (σ en S.m⁻¹) : < 10⁻⁸.

2.1.2 Formation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont obtenus après décomposition catalytique de l'éthylène. Les débits des gaz sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques, sauf celui de N₂ qui est mesuré par un débitmètre à bille. Le cycle thermique, réalisé dans un four tubulaire, est le suivant :

- montée sous H_2 (5 L.h^{-1}) de 20°C à 600°C à 10°C/min puis de 600°C à 700°C à 5°C/min ,
- palier de 1 heure à 700°C sous C_2H_4 (3 L.h^{-1}) dilué dans N_2 ($10,8 \text{ L.h}^{-1}$),
- arrêt du four et refroidissement sous N_2 à $10,8 \text{ L.h}^{-1}$ pendant les 30 premières minutes puis à $1,8 \text{ L.h}^{-1}$ et sortie du four à une température inférieure ou égale à 80°C .

Après l'étape de CCVD, les talcs sont notés TSX-Y pour les talcs synthétiques et TN1-Y pour le talc naturel, X correspond à la température de synthèse hydrothermale et Y au pourcentage massique de cobalt.

Données expérimentales :

Après cette étape de CCVD, les talcs sont caractérisés par mesure de conductivité électrique (tableau II.2).

<i>Talcs modifiés</i>	<i>Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)</i>
<i>TNS220-1,6</i>	$6,8.10^{-6}$
<i>TS220-3,3</i>	$4,9.10^{-4}$
<i>TS300-1,6</i>	$1,1.10^{-4}$
<i>TS300-3,3</i>	$9,3.10^{-2}$
<i>TN1-1,6</i>	2,5
<i>TN1-3,3</i>	4,1

Tableau II.2 : Conductivités électriques des talcs fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone

2.1.3 Réaction monotope

Une réaction monotope, ou one-pot, est une réaction en plusieurs étapes successives effectuées dans le même contenant, sans isolement de produits intermédiaires. Elle permet ainsi d'améliorer l'efficacité de la réaction. Dans l'objectif d'améliorer le protocole, l'étape de réduction et le traitement CCVD sont effectués en une seule étape. Le cycle thermique, réalisé dans un four tubulaire, est le suivant :

- montée sous H_2 (5 L.h^{-1}) de 20°C à 600°C à 10°C/min puis de 600°C à 700°C à 5°C/min ,
- palier de 4 heures à 700°C dont 3 heures sous H_2 (5 L.h^{-1}) puis 1 heure sous C_2H_4 (3 L.h^{-1}) dilué dans N_2 ($10,8 \text{ L.h}^{-1}$),
- arrêt du four et refroidissement sous N_2 à $10,8 \text{ L.h}^{-1}$ pendant les 30 premières minutes puis à $1,8 \text{ L.h}^{-1}$ et sortie du four à une température inférieure ou égale à 80°C .

Cette modification monotope est uniquement effectuée sur les talcs naturels TN1 et TN2. Les talcs modifiés sont appelés TN1M-Y et TN2M-Y, Y correspondant au pourcentage massique de cobalt.

Données expérimentales :

Après cette modification monotope, les talcs sont caractérisés par mesure de conductivité électrique (tableau II.3).

<i>Talcs modifiés</i>	<i>Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)</i>
<i>TN1M-1,6</i>	<i>45</i>
<i>TN1M-3,3</i>	<i>41</i>
<i>TN2M-1,6</i>	<i>30</i>
<i>TN2M-3,3</i>	<i>2,9</i>

Tableau II.3 : Conductivités électriques des talcs fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone

2.2 Introduction des nanotubes de carbone avant la synthèse hydrothermale

Cette fonctionnalisation consiste à incorporer des nanotubes de carbone dans le précurseur avant la synthèse hydrothermale. Le protocole d'élaboration est le même que celui d'un talc synthétique à l'exception de l'incorporation des nanotubes de carbone pendant la préparation du précurseur. Deux types de nanotubes de carbone, synthétisé au laboratoire et commercial, sont utilisés pour cette modification. Afin d'obtenir des talcs synthétiques contenant 1,7 % et 4,2 % massique de nanotubes de carbone, on introduit respectivement 0,25 g et 0,63 g de nanotubes de carbone dans la solution aqueuse contenant 42,4g (0,1 mol) de métasilicate de sodium pentahydraté ($Na_2SiO_3, 5H_2O$) dans 250 mL d'eau. Cette solution est placée dans un bain à ultrason pendant 15 min pour disperser les nanotubes de carbone. Cette solution est ensuite mélangée à la solution acide contenant 30,5 g (0,075 mol) de chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2, 6H_2O$) dans 100 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . On obtient alors le précurseur par précipitation. Les étapes de lavage sont identiques à celles décrites dans le paragraphe II.1.1.2 et la synthèse hydrothermale est alors réalisée à $220 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48h. Le produit de la synthèse est ensuite séché par lyophilisation pendant 48h.

Les talcs synthétiques modifiés obtenus par synthèse hydrothermale sont nommés TS220L-Y pour les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire et TS220C-Y pour les nanotubes de carbone commerciaux, Y correspondant au pourcentage théorique massique de nanotube de carbone.

Données expérimentales :

Les nanotubes de carbone sont seulement introduits dans le précurseur des talcs synthétiques TS220. Ces matériaux sont caractérisés par analyse élémentaire (afin de déterminer le pourcentage massique de NTC), diffraction des rayons X et mesure de conductivité électrique.

- **TS220L-1,7**

Pourcentage massique de NTC (w_{NTC}) : $1,45 \pm 0,12$ (AE) ;

DRX (d en nm) : 1,012 (001) ; 0,453 (020) ; 0,319 (003) ; 0,152 (060) ;

Conductivité électrique (σ en $S.m^{-1}$) : $5,0.10^{-3}$;

- **TS220L-4,2**

Pourcentage massique de NTC (w_{NTC}) : $3,23 \pm 1,23$ (AE) ;

DRX (d en nm) : 1,048 (001) ; 0,455 (020) ; 0,320 (003) ; 0,152 (060) ;

Conductivité électrique (σ en $S.m^{-1}$) : $2,7.10^{-2}$;

- **TS220C-1,7**

Pourcentage massique de NTC (w_{NTC}) : $1,83 \pm 0,16$ (AE) ;

DRX (d en nm) : 1,043 (001) ; 0,452 (020) ; 0,316 (003) ; 0,152 (060) ;

Conductivité électrique (σ en $S.m^{-1}$) : $3,9.10^{-5}$;

- **TS220C-4,2**

Pourcentage massique de NTC (w_{NTC}) : $4,22 \pm 0,39$ (AE) ;

DRX (d en nm) : 1,039 (001) ; 0,453 (020) ; 0,318 (003) ; 0,152 (060) ;

Conductivité électrique (σ en $S.m^{-1}$) : $4,5.10^{-4}$.

2.3 Greffage des aminopropylsilanes sur les talcs

Les aminopropylsilanes sont choisis pour leur capacité à créer des liaisons covalentes avec les talcs par leur fonction alcoxysilane et avec le polypyrrole par leur fonction amine. Ces aminopropylsilanes sont greffés sur les talcs synthétiques élaborés à différentes températures et également sur les talcs naturels.

Le greffage de l'APTMS sur les talcs est réalisé de la façon suivante : 1,5 g de talc synthétique ou naturel et 2,5 g d'APTMS (14 mmol) sont portés à reflux dans 50 mL de toluène anhydre pendant 48 h sous atmosphère d'azote. Le produit est ensuite centrifugé à 3000 tr/min pendant 12 min, lavé une fois avec 50 mL d'éthanol. Le cycle de lavage est répété trois fois avec de l'acétone puis le produit est séché sous vide pendant 2 h.

Le greffage du Dynasytan® est réalisé de la façon suivante : 5 g de talc synthétique ou naturel et 3,5 mL de Dynasytan® (11 mmol) dans 40 mL d'eau ultra pure sont agités pendant 72h à température ambiante. Le produit est ensuite centrifugé à 3000 tr/min pendant 12 min, lavé avec 50 mL d'eau. Ce cycle de lavage est répété trois fois puis le produit est séché par lyophilisation.

La notation des matériaux greffés est la suivante : TSX-AP et TSX-Dy pour les matériaux greffés respectivement avec l'APTMS et le Dynasytan®, X représentant la température de synthèse hydrothermale des talcs synthétiques. Lorsque le greffage est effectué sur les talcs naturels TN1 et TN2, on utilise les notations TN1-AP ou TN2-AP et TN1-Dy ou TN2-Dy.

Données expérimentales :

Tous les talcs synthétiques, TS220 et TS300, et tous les talcs naturels, TN1 et TN2, sont greffés avec l'APTMS et le Dynasytan®. Ces matériaux greffés sont caractérisés par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique afin de déterminer le taux de greffage. Seuls les talcs synthétiques greffés sont caractérisés par RMN CP-MAS ^{29}Si et ^{13}C .

▪ **TS220-AP**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : $1,3 \pm 0,1$ (AE) ; 1,7 (ATG) ;

Pourcentage massique (w_{AP}) : 24 ± 2 (AE) ; 31 (ATG) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 11 (C_1) ; 25 (C_2) ; 44 (C_3) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -68 (T^3) ; -97 (Q^3) ;

▪ **TS300-AP**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : $0,5 \pm 0,1$ (AE) ; 0,7 (ATG) ;

Pourcentage massique (w_{AP}) : 8 ± 1 (AE) ; 13 (ATG) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 10 (C_1) ; 24 (C_2) ; 43 (C_3) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -59 (T^2) ; -67 (T^3) ; -89 (Q^2) ; -98 (Q^3) ;

▪ **TN1-AP**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : 0,2 (AE) ;

Pourcentage massique (w_{AP}) : 4 (AE) ;

▪ **TN2-AP**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : 0,2 (AE) ;

Pourcentage massique (w_{AP}) : 2,8 (AE) ;

▪ **TS220-Dy**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : $0,9 \pm 0,2$ (AE) ; 1,6 (ATG) ;

Pourcentage massique (w_{Dy}) : 12 ± 2 (AE) ; 21 (ATG) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 10 (C_1) ; 25 (C_2) ; 43 (C_3) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -60 (T^2) ; -66 (T^3) ; -95 (Q^3) ;

- **TS300-Dy**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : $0,4 \pm 0,3$ (AE) ; 1,2 (ATG) ;

Pourcentage massique (w_{Dy}) : 5 ± 4 (AE) ; 16 (ATG) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 10 (C_1) ; 23 (C_2) ; 42 (C_3) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -58 (T^2) ; -67 (T^3) ; -89 (Q^2) ; -98 (Q^3) ;

- **TN1-Dy**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : 0 (AE) ;

Pourcentage massique (w_{Dy}) : 0 (AE) ;

- **TN2-Dy**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : 0 (AE) ;

Pourcentage massique (w_{Dy}) : 0 (AE) ;

- **TS220H-Dy**

Taux de greffage (τ en mmol.g^{-1}) : $1,2 \pm 0,2$ (AE) ;

Pourcentage massique (w_{Dy}) : 17 ± 3 (AE).

2.4 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole

Le pyrrole est tout d'abord purifié par la méthode « trap to trap » (26°C , 5.10^{-2} mbar) sous vide partiel. C'est-à-dire qu'il est transféré en phase vapeur d'un tube Schlenk à un autre précédemment immergé dans de l'azote liquide afin d'éviter toute perte de produit. Cette méthode à froid permet d'éviter toute dégradation du pyrrole.

La polymérisation du pyrrole est réalisée en présence des talcs naturels et synthétiques ayant subi ou non un greffage d'aminopropylsilane. La préparation des hybrides talc-polypyrrole est effectuée de la façon suivante : 6,99 g de para-toluènesulfonate de sodium (36 mmol) sont dissouts dans 100 mL d'eau. Cette solution est agitée avec l'Ultra-Turrax® à 10 000 tr.min^{-1} et maintenue à 0°C pendant les étapes suivantes. 2 g de talc sont ajoutés à cette solution et dispersés pendant 10 min avec l'Ultra-Turrax® à 10 000 tr.min^{-1} . 1 mL de pyrrole est ensuite ajouté et le mélange est agité pendant 5 min. Une solution composée de 4,87 g de chlorure de fer (III) (18 mmol) et 50 mL d'eau est ajoutée goutte à goutte pour initier la polymérisation. La solution prend rapidement une teinte verte puis devient noire. Elle est encore agitée pendant 1 h à l'Ultra-Turrax® avant d'être mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h. Les particules sont ensuite lavées sur Büchner avec trois fois 200 mL

d'eau ou des cycles de centrifugation/lavage avec 200 mL d'eau sont répétés trois fois si la filtration n'est pas possible. Elles sont enfin séchées par lyophilisation.

Les talcs synthétiques greffés et fonctionnalisés par le polypyrrole sont notés TSX-Dy-PPy, X correspondant à la température de synthèse hydrothermale. La fonctionnalisation par le polypyrrole est aussi effectuée sur les talcs non greffés, pour donner les hybrides TS220-PPy, TS300-PPy, TN1-PPy et TN2-PPy.

Données expérimentales :

Tous les talcs synthétiques et naturels non modifiés sont fonctionnalisés par du polypyrrole. En revanche, seuls les talcs synthétiques TS220 et TS300 greffés avec du Dynasylan® le sont. Ces matériaux sont caractérisés par analyse élémentaire afin de déterminer le pourcentage massique de polypyrrole, par RMN CP-MAS ^{29}Si et ^{13}C et par mesure de conductivité électrique. Seul le talc synthétique fonctionnalisé TS220-PPy est caractérisé par analyse thermogravimétrique afin de déterminer la température de dégradation du PPy. Les mesures sur les autres talcs fonctionnalisées sont en cours.

▪ **TS220-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 19,3 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 127 large (C_6, C_7, C_9, C_{10}) ; 143 large (C_8, C_{11}) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -96 (Q^3) ;

Température de dégradation du PPy (T_d en $^\circ\text{C}$) : 280 (ATG) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 84 ;

▪ **TS300-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 20,1 (AE) ; ($w_{p\text{-TS}}$) 14,0 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 22 large (C_{12}) ; 127 large (C_6, C_7, C_9, C_{10}) ; 141 large (C_8, C_{11}) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -98 (Q^3) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 91 ;

▪ **TN1-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 19,8 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 21 large (C_{12}) ; 128 large (C_6, C_7, C_9, C_{10}) ; 141 large (C_8, C_{11}) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 89 ;

▪ **TN2-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 15,0 (AE) ; ($w_{p\text{-TS}}$) 11,7 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 21 large (C_{12}) ; 126 large ($C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}$);

Température de dégradation du PPy (T_d en $^{\circ}\text{C}$) : 280 (ATG) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 98 ;

▪ **TS220-Dy-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 12,9 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 9 (C_1) ; 21 large (C_2, C_{12}) ; 42 (C_3) ; 128 large ($C_4, C_5, C_6, C_7, C_9, C_{10}$) ; 141 large (C_8, C_{11}) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -67 (T^3) ; -89 (Q^2) ; -96 (Q^3) ;

Température de dégradation du PPy (T_d en $^{\circ}\text{C}$) : 280 (ATG) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 36 ;

▪ **TS300-Dy-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 16,3 (AE) ; ($w_{p\text{-TS}}$) 12,6 (AE) ;

RMN CP-MAS ^{13}C (δ en ppm) : 20 large (C_2, C_{12}) ; 108 large (C_5, C_6) ; 127 large (C_4, C_7, C_9, C_{10}) ; 140 large (C_8, C_{11}) ;

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ en ppm) : -98 (Q^3) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 85 ;

▪ **TS220H-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 12 (AE) ; ($w_{p\text{-TS}}$) 8,6 (AE) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 3,3 ;

▪ **TS220H-Dy-PPy**

Pourcentage massique : (w_{PPy}) 19 (AE) ; ($w_{p\text{-TS}}$) 17,9 (AE) ;

Conductivité électrique (σ en S.m^{-1}) : 1,1.

2.5 Mise en forme des composites

Deux méthodes sont utilisées pour disperser les particules dans une matrice thermoplastique, le PEBD. Une première méthode consiste à effectuer le mélange par voie solvant. La seconde, plus classique, s'effectue par voie fondue, il s'agit de l'extrusion. Elle disperse les particules par cisaillement à une température supérieure à la fusion de la matrice.

Les composites élaborés sont notés PE/X%Charge, X correspondant à la fraction volumique de charge présente dans le composite et « Charge » le nom de la charge utilisée.

2.5.1 Mélange par voie solvant

Les composites préparés possèdent des taux de charges compris entre 0 % et 40 % en volume. Pour chaque composition, 6 g de composite sont préparés. Les charges sont

dispersées dans 60 mL de toluène avec l'Ultra-Turrax® à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 10 min. Le PEBD est ensuite ajouté et le mélange est porté à reflux pendant 20 min sous agitation magnétique. Après la dissolution complète du PEBD, le reflux est arrêté et la solution est de nouveau agitée à l'Ultra-Turrax® à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 20 min. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif puis sous vide pour enlever toutes traces de toluène. A la fin du séchage le produit se décolle des parois et se présente sous forme de grains.

2.5.2 Extrusion

Le principe de base de l'extrusion est le mélange du composite par voie fondu. Pour cela, une ou deux vis sans fin tournent à l'intérieur d'un fourreau cylindrique chauffant. L'extrusion est utilisée pour fabriquer des produits finis ou des semi-produits de section constante (films, plaques, tubes, profilés...) par passage au travers d'un outillage appelé filière.

La réalisation des composites est effectuée dans un micro-compounder Thermo Scientific HAAKE MiniLab II. Il s'agit d'une extrudeuse équipée de deux vis modulaires contrarotatives, conique avec un canal de recirculation. La vitesse des vis est de 30 tr/min. Au cours de cette étape la température du mélange est maintenue à 140 °C. A la sortie de l'extrudeuse, le jonc est refroidi à l'air ambiant et découpé en granulés. Pour leur caractérisations, des films d'épaisseur comprise entre 150 µm et 300 µm sont réalisés par pressage à chaud à partir des granulés.

Données expérimentales :

Les talcs synthétiques et naturels fonctionnalisés avec du polypyrrole TS220H-PPy, TS220H-Dy-PPy, TS300-PPy, TS300-Dy-PPy, TN1-PPy et TN2-PPy et les talcs naturels fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone TN1M-1,6, TN2M-1,6 et TN2M-2,9 ont été sélectionnées pour être incorporés dans la matrice PEBD. Le PEBD et les composites à différents taux de charge sont caractérisés par analyse calorimétrique différentielle, analyse mécanique en traction et par mesure de conductivité électrique (tableau II.4). Les analyses thermogravimétriques sur les composites, qui permettent de déterminer la température de dégradation du PPy, sont en cours.

➤ **PEBD**

Cristallinité (χ en %) : 45 ;

Température de fusion (T_f en °C) : 116 ;

Conductivité électrique ($\sigma(10^{-1}$ Hz) en $S.m^{-1}$) : $5,6.10^{-14}$;

Module élastique (E en MPa) : 187 ± 17 ;

Elongation à rupture (ε_r en %) : 295 ± 81 ;

➤ **Composites**

Charge	Composite	Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)	Seuil de percolation (% volumique)
TN1M-1,6	PE/40%TN1M-1,6	$5,3.10^{-7}$	
TN2M-1,6	PE/40%TN2M-1,6	$3,0.10^{-6}$	
TN2M-3,3	PE/40%TN2M-3,3	$4,4.10^{-13}$	
TS220-Dy-PPy	PE/40%TS220-Dy-PPy	$3,2.10^{-1}$	10,1
	PE/28%TS220-Dy-PPy	$7,5.10^{-2}$	
	PE/26%TS220-Dy-PPy	$1,4.10^{-1}$	
	PE/24%TS220-Dy-PPy	$5,4.10^{-2}$	
	PE/22%TS220-Dy-PPy	$6,6.10^{-3}$	
	PE/20%TS220-Dy-PPy	$1,9.10^{-2}$	
	PE/14%TS220-Dy-PPy	$8,4.10^{-4}$	
	PE/5%TS220-Dy-PPy	$2,5.10^{-13}$	
TS220-PPy	PE/40%TS220-PPy	$6,7.10^{-1}$	13,6
	PE/28%TS220-PPy	2,4	
	PE/26%TS220-PPy	2	
	PE/24%TS220-PPy	2,3	
	PE/22%TS220-PPy	1,1	
	PE/20%TS220-PPy	6,7	
	PE/14%TS220-PPy	$1,4.10^{-1}$	
	PE/5%TS220-PPy	$1,7.10^{-12}$	
TS300-Dy-PPy	PE/40%TS300-Dy-PPy	$1,8.10^{-2}$	
	PE/28%TS300-Dy-PPy	$1,2.10^{-6}$	
TS300-PPy	PE/40%TS300-PPy	$7,5.10^{-2}$	
	PE/28%TS300-PPy	$4,6.10^{-5}$	
TN1-PPy	PE/40%TN1-PPy	$1,6.10^{-1}$	
TN2-PPy	PE/40%TN2-PPy	$4,1.10^{-1}$	10,1
	PE/16%TN2-PPy	8,2	
	PE/10%TN2-PPy	$2,6.10^{-3}$	
	PE/8%TN2-PPy	$5,4.10^{-13}$	
	PE/7%TN2-PPy	$2,4.10^{-13}$	
	PE/6%TN2-PPy	$5,2.10^{-13}$	
	PE/5%TN2-PPy	$4,2.10^{-13}$	
	PE/2%TN2-PPy	$2,6.10^{-13}$	

Tableau II.4 : Conductivités électriques des composites

▪ **PE/28%TS220-Dy-PPy**

Module élastique (E en MPa) : 1197 ± 81 ;

Elongation à rupture (ϵ_r en %) : 3 ± 1 ;

▪ **PE/28%TS220-PPy**

Module élastique (E en MPa) : 745 ± 19 ;

Elongation à rupture (ϵ_r en %) : 9 ± 1 ;

▪ **PE/40%TS300-Dy-PPy**

Cristallinité (χ en %) : 40 ;

Température de fusion (T_f en °C) : 112 ;

▪ **PE/28%TS300-Dy-PPy**

Module élastique (E en MPa) : 671 ± 53 ;

Elongation à rupture (ϵ_r en %) : 5 ± 1 ;

▪ **PE/28%TS300-PPy**

Module élastique (E en MPa) : 680 ± 27 ;

Elongation à rupture (ϵ_r en %) : 5 ± 1 ;

▪ **PE/40%TN1-PPy**

Cristallinité (χ en %) : 45 ;

Température de fusion (T_f en °C) : 113 ;

▪ **PE/40%TN2-PPy**

Cristallinité (χ en %) : 38 ;

Température de fusion (T_f en °C) : 113

▪ **PE/10%TN2-PPy**

Module élastique (E en MPa) : 378 ± 19 ;

Elongation à rupture (ϵ_r en %) : 55 ± 19 ;

3. Analyses physico-chimiques

3.1 Diffraction des rayons X

La détermination de la structure cristalline des talcs synthétiques et naturels est effectuée par diffraction de rayons X au laboratoire CIRIMAT. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye à technologie Microstrip©. Les mesures sont effectuées dans un domaine angulaire allant de 10 ° à 100 °, avec un pas de mesure de 0,015° et un temps de comptage de 0,13 seconde par pas. Ce temps équivaut à un temps de comptage d'environ 22s/pas pour un détecteur ponctuel. La source de rayonnement est un tube de rayons X équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Les radiations parasites (raies K_{β} et fluorescence) sont absorbées sélectivement par un filtre en Ni situé à l'entrée du détecteur.

3.2 Granulométrie

Les distributions en taille des poudres ont été déterminées par granulométrie laser. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion de la lumière : lorsqu'un faisceau rencontre une particule, il se produit un phénomène de diffraction. L'angle et l'intensité du rayonnement diffracté sont fonction du diamètre des particules (théorie de Fraunhofer). Ainsi, l'analyse du motif de diffraction sur un échantillon représentatif du lot de particules permet de déterminer leur distribution en taille. Cependant, la théorie à la base de cette technique repose sur plusieurs hypothèses fortes dont notamment le fait que les particules sont sphériques. Pour des particules de formes irrégulières, le diamètre mesuré est un diamètre équivalent qui correspond au diamètre de la particule sphérique présentant un motif de diffraction comparable.

Dans le cadre de notre étude, les granulométries sont mesurées dans le laboratoire de recherche du groupe IMERYS Talc. L'appareil utilisé est un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 qui permet d'analyser une gamme de taille allant de 0,02 μm à 2000 μm . L'appareil fournit une distribution volumique de la taille des particules. Plusieurs diamètres peuvent être déduits des mesures : les diamètres d_{95} , d_{75} , d_{50} et d_{25} (95%, 75%, 50% ou 25% des particules observées ont un diamètre inférieur au diamètre considéré).

3.3 Résonance Magnétique Nucléaire ^{29}Si et ^{13}C

3.3.1 RMN en solution

Les spectres RMN ^{13}C et ^{29}Si des silanes sont enregistrés sur un appareil Bruker Avance 300 ($\nu = 75,5$ MHz pour ^{13}C et 59,63 MHz pour ^{29}Si) du service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Les produits à analyser sont mélangés au solvant deutéré CDCl_3 .

3.3.2 RMN à l'état solide

Les spectres RMN ^{29}Si MAS (Magic Angle Spin) sont enregistrés sur un appareil Bruker Avance II 400 ($B_0 = 9,4\text{T}$) au Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241 de Toulouse. Les échantillons sont placés dans un rotor cylindrique en Zircon de diamètre 7 mm et mis en rotation avec une fréquence de 4 kHz. Les spectres RMN CP-MAS ^{13}C et ^{29}Si sont obtenus sur le même appareil avec des fréquences de 79,393 et 100,484 MHz pour respectivement le carbone et le silicium.

3.4 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est utilisée pour déterminer la quantité de matière organique que contiennent les talcs naturels et synthétiques modifiés. Par dosage, cette analyse donne le pourcentage massique des atomes d'azote, de carbone et d'hydrogène. Pour chaque fonctionnalisation, 3 analyses élémentaires sont effectuées afin de vérifier que le produit obtenu est homogène.

Les analyses élémentaires sont réalisées sur des microanalyseurs organiques conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse du laboratoire du CNRS (SCA) de Solaize.

3.4.1 Fonctionnalisation par des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ne sont constitués que de carbone, et le talc n'en possède pas. Le pourcentage de carbone obtenu par analyse élémentaire w_{AE} , donne donc directement le pourcentage massique de nanotubes de carbone dans les talcs modifiés:

$$w_{\text{AE}} = w_{\text{C}} \quad \text{Relation 1}$$

avec w_{C} (en %) le pourcentage de carbone dans le matériau obtenu par analyse élémentaire.

3.4.2 Fonctionnalisation par des aminopropylsilanes et du polypyrrole

La quantité de molécules organiques est représentée par deux valeurs : le taux de greffage, exprimé en millimole d'aminopropylsilane par gramme de talc et le pourcentage massique de molécules organiques dans les talcs greffés. Les aminopropylsilanes et le polypyrrole étant composés d'atome d'azote, de carbone et d'hydrogène ces trois atomes sont dosés. Les relations suivantes sont utilisées pour le calcul des taux de greffage τ_{AE} , et des pourcentages massiques w_{AE} :

$$\tau_{AE} = \frac{w_{\text{atome}}}{100 \times M_{\text{atome}}} \times \frac{10^3}{n} \quad \text{Relation 2}$$

$$w_{AE} = \frac{w_{\text{atome}}}{100 \times M_{\text{atome}} \times n} \times M_{\text{sil}} \times 10^2 \quad \text{Relation 3}$$

avec w_{atome} (en %) le pourcentage massique d'atome dans le matériau obtenu par analyse élémentaire, M_{atome} (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) la masse molaire de l'atome, n le nombre d'atomes dans le fragment organique greffé et M_{sil} (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) la masse molaire de la molécule greffée.

3.5 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

La décomposition sous air des talcs naturels et synthétiques non modifiés et modifiés est étudiée par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD). Ces analyses sont réalisées dans le laboratoire du CIRIMAT, à l'aide d'une thermobalance SETARAM 92-16-8 qui permet de coupler ces deux analyses. Les mesures sont effectuées de la température ambiante à 1200 °C avec une vitesse de montée de 5 °C.min⁻¹ sous un flux d'air de 1,5 L.h⁻¹. La mesure ATG consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température et ainsi de déterminer les différentes pertes de masse. L'analyse ATD, quant à elle, permet de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence en platine et ainsi de déterminer si les réactions, qui ont lieu au sein de l'échantillon, sont exothermiques ou endothermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée comme technique complémentaire à l'analyse élémentaire. En effet, les pourcentages massiques et les taux de greffage des talcs modifiés peuvent également être évalués à partir des ATG. Les taux de greffage τ_{ATG} (en $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de talc), et les pourcentages massiques w_{ATG} , sont estimés en mesurant les pertes de masse associées à ces phénomènes grâce aux relations suivantes :

$$\tau_{\text{ATG}} = \frac{\Delta m \times 10^3}{100 \times M_{\text{org}}} \quad \text{Relation 4}$$

$$w_{\text{ATG}} = \frac{\Delta m \times M_{\text{sil}}}{M_{\text{org}}} \quad \text{Relation 5}$$

avec Δm (en %) la perte de masse, M_{sil} (en g.mol^{-1}) la masse molaire de la molécule greffée et M_{org} (en g.mol^{-1}) la masse molaire du fragment organique décomposé.

3.6 Mesures de la conductivité électrique

La conductivité électrique est mesurée à différentes étapes de la synthèse des composites. Elle est tout d'abord mesurée après la fonctionnalisation des talcs, puis après leur incorporation dans la matrice polymère.

3.6.1 Particules de talcs modifiés ou non modifiés

La conductivité électrique des particules de talcs modifiés et non modifiés est mesurée au laboratoire CIRIMAT par une méthode à deux points. Le montage est composé d'une matrice cylindrique creuse et isolante et de deux pistons en cuivre servant d'électrode. La poudre du matériau étudié est insérée entre ces deux pistons qui sont comprimés l'un contre l'autre par une presse afin de compacter la poudre. Les deux électrodes sont reliées à un multimètre Keithley 175 qui permet de mesurer la résistance de la poudre en fonction de la pression appliquée. La résistance est relevée pour quatre pressions : 0, 5 10 et 15 bars. Ce dispositif de mesure est présenté dans la figure II.2. La conductivité électrique σ est alors donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{s} \quad \text{Relation 6}$$

où R est la résistance (en Ω), e l'épaisseur de la pastille (en m) et s la surface de la pastille (en m^2). L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 4\%$ et cet appareillage permet de mesurer des conductivités électriques entre $1.10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$ et 100 S.m^{-1} .

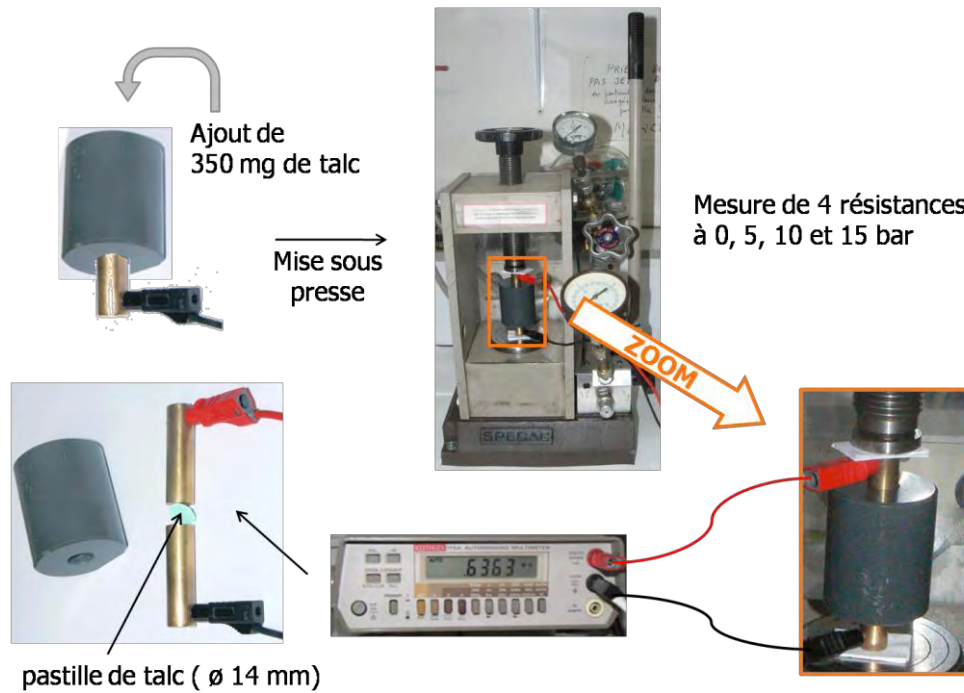


Figure II.2 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique à 2 points

Les poudres n'étant pas compactes au départ, la conductivité mesurée augmente lorsque la pression appliquée sur les pistons de cuivre augmente. En traçant la conductivité en fonction de la pression, on obtient une courbe asymptotique qui tend vers la conductivité du matériau. On obtient à la fin de cette mesure, une pastille de poudre compactée de 14 mm de diamètre.

Afin de vérifier les valeurs de conductivité électrique obtenues avec la première méthode, une seconde méthode est également utilisée sur quelques échantillons. C'est la méthode quatre points de Van der Pauw [58]. La conductivité des pastilles est déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre points composé d'un générateur Keithley 2400 et d'une matrice 4 points. Ce type de générateur permet de mesurer des résistances au maximales de 10^{14} Ohm. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en cuivre. Ce dispositif de mesure est représenté dans la figure II.3. Les fils de cuivre sont reliés électriquement à la pastille par de la laque d'argent. Cette technique de mesure permet d'accéder au rapport U/I . La conductivité est ensuite déterminée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{1}{e \cdot K_f} \quad \text{Relation 7}$$

où I est l'intensité du courant appliqué (en A), U la tension collectée (en V), e l'épaisseur de la pastille (en m) et K_f le facteur de forme.

Le facteur de forme est calculé en fonction de la position des 4 points et de la dimension de l'échantillon. L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 3 \%$.

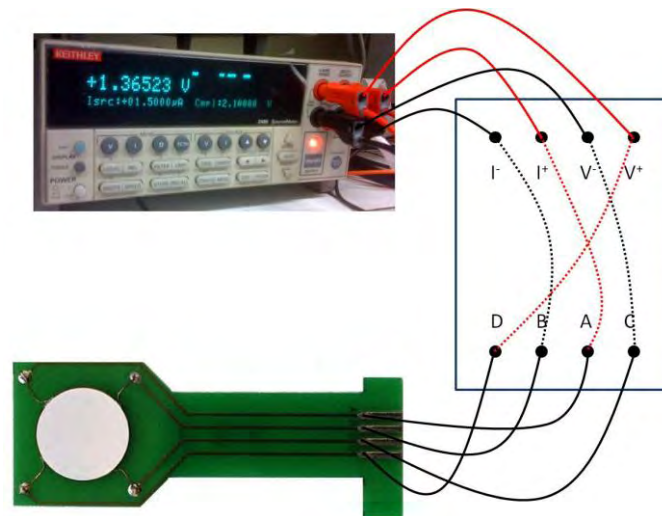


Figure II.3 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique à 4 points

3.6.2 Composites

Dans les solides *désordonnés* tels que les composites, la conductivité électrique complexe s'exprime par l'équation suivante :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad \text{Relation 8}$$

La partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité complexe est associée aux pertes électriques d'origine ohmique et diélectrique dans le milieu. La partie imaginaire $\sigma''(\omega)$ est liée au courant de déplacement, c'est-à-dire à la polarisation du matériau qui est déphasée de 90° par rapport au champ électrique appliqué. La partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité complexe est donc dépendante et augmente avec la fréquence.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_o + \sigma_{ac}(\omega) \quad \text{Relation 9}$$

L'étude du comportement en fréquence et en température de la conductivité $\sigma'(\omega)$ permet de remonter au mécanisme de transport de charges électriques intervenant dans les solides désordonnés plus ou moins conducteurs. σ_o représente la conductivité électrique à fréquence nulle, c'est-à-dire la conductivité de courant continu σ_{dc} et σ_{ac} représente la conductivité de courant alternatif dépendant de la fréquence. Ce qui permet d'écrire :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad \text{Relation 10}$$

On observe deux types de comportement distincts de $\sigma'(\omega)$ de part et d'autre d'une fréquence critique ω_c :

- $\omega < \omega_c$, dans ce domaine de fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc}$

- $\omega > \omega_c$, dans ce domaine de fréquence, la conductivité est fonction croissante de la fréquence $\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}$

Dans un solide désordonné, le comportement observé pour σ_{dc} est due au transport de charges entre états localisés et σ_{ac} obéit à une loi de puissance de la fréquence $\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s$. A est une constante dépendante de la température et s un exposant compris entre 0 et 1, fonction à la fois de la température et de la fréquence. La partie réelle de la conductivité complexe s'écrit alors :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad \text{Relation 11}$$

Dans les matériaux contenant des charges libres susceptibles d'être mises en mouvement par un champ électrique, la conductivité électrique est indépendante de la fréquence à basse fréquence. Lorsque l'on extrapole la mesure à très basse fréquence : 10^{-2} Hz, la tension et l'intensité ne présentent pas de différence de phase, $A\omega^s$ tend vers 0 et la conductivité dynamique réelle mesurée est égale à la conductivité statique ou en courant continu. Cette remarque permet d'affirmer que pour un solide désordonné, la mesure de la conductivité dynamique à basse fréquence (10^{-1} Hz) est adaptée pour accéder à la conductivité statique ($\sigma'(10^{-1}\text{Hz}) \approx \sigma_{dc}$).

La conductivité électrique des composites est mesurée dans l'équipe Physique des polymères du CIRIMAT, par une méthode de spectrométrie diélectrique dynamique (SDD). Ces mesures sont effectuées sur un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS 4000 équipé d'un analyseur de fréquence gain/phase Solartron 1260 couplé à une interface active basse et haute fréquence (Broadband Dielectric Converter) (figure II.4). Les gammes en fréquences utilisées vont de 10^{-1} à 10^6 Hz et les mesures sont réalisées à température ambiante ou entre -150 °C et 100 °C avec un pas de mesure de 5 °C.



Figure II.4 : Spectromètre diélectrique dynamique

3.7 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Des analyses calorimétriques sont menées pour caractériser la température de fusion (T_f) et le taux de cristallinité (χ_c) de plusieurs composites à différents taux de charge. Cette technique consiste à mesurer l'écart de température entre un échantillon étalon et l'échantillon à analyser subissant le même cycle de température, afin de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une unité de masse de la substance considérée. Les mesures sont réalisées à l'Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri de Naples (ICTP) grâce au dispositif Mettler Toledo DSC 822e. Un premier balayage, qui permet de déterminer T_f et χ_c , est effectué de -150°C à 170°C avec une vitesse de rampe en température de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Puis un refroidissement est effectué de 170°C à -150°C avec une vitesse de rampe en température de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de déterminer la/les température(s) de cristallisation (T_c). Enfin une deuxième montée est finalement réalisée de -150°C à 170°C avec une vitesse de rampe en température de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.8 Analyse mécanique – Essai de traction

Les essais de traction sont réalisés à l'Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri de Naples, Italie. L'appareil utilisé est un INSTRON 4505 (figure II.5) de capacité 100 kN. Les éprouvettes sont découpées dans des films obtenus par moulage du matériau. Elles ont une

forme d'haltère et sont fixées dans des mors à vis par contact intermédiaire avec des pièces métalliques qui jouent le rôle de talons.

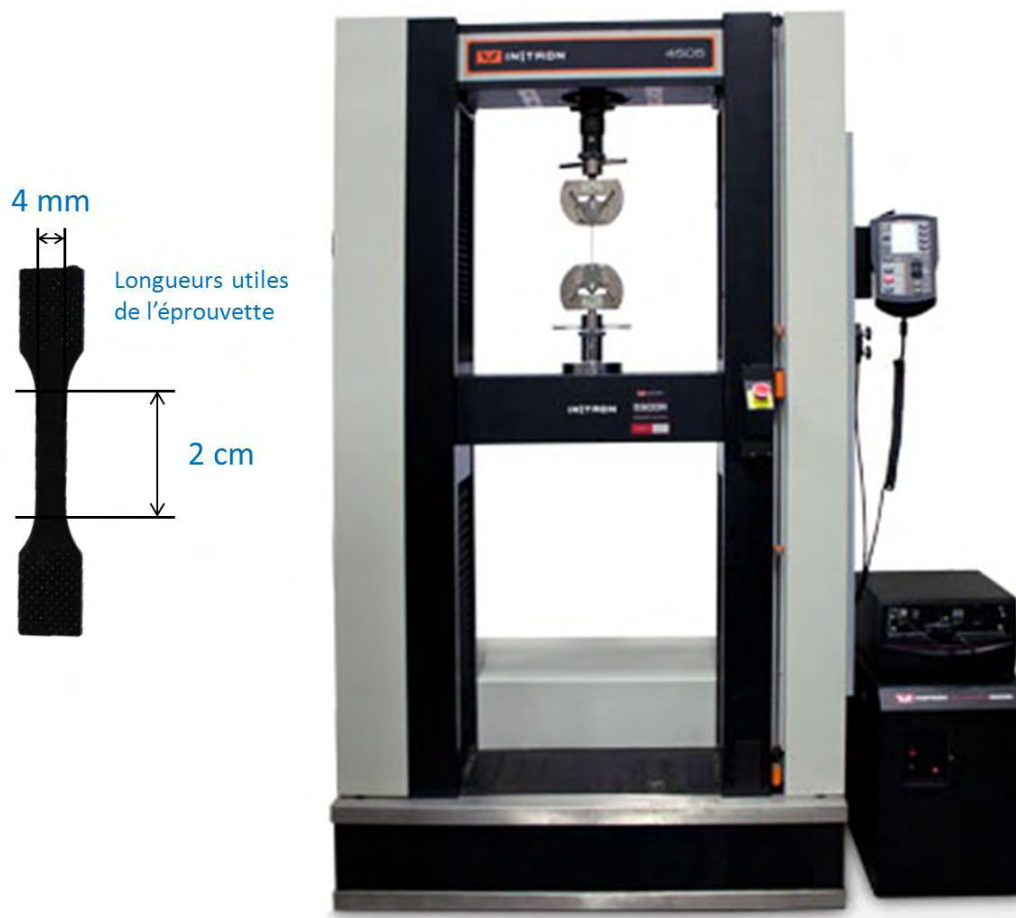


Figure II.5 : Haltère et appareil de traction INSTRON 4505

Les mesures sont effectuées à température ambiante (25°C) et avec une vitesse de traverse de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un nombre de tests suffisant est effectué afin d'obtenir 10 essais reproductibles pour chaque composition. Des courbes contrainte-déformation obtenues ont permis d'évaluer l'amélioration des propriétés mécaniques du PEBD par l'ajout des charges préparées.

3.9 Microscopies électroniques

L'observation de la morphologie des talcs naturels et synthétiques non modifiés et modifiés, ainsi que les composites, est effectuée par différents types de microscopie électronique. Les particules ainsi que les composites doivent tout d'abord être préparés et métallisés avant d'être observés.

3.9.1 Microscopie électronique à balayage

L'étude des différents échantillons est réalisée par microscopie électronique à balayage au laboratoire CIRIMAT. L'appareil utilisé est un Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM-6400. Cet appareil permet d'obtenir des vues d'ensemble des particules et des composites. Le bombardement électronique est effectué grâce à une tension d'accélération pouvant varier entre 0,2 et 40 kV, les images étant généralement réalisées sous 20 kV. L'analyse des échantillons est réalisée au moyen de deux modes d'imagerie résultant soit de la détection des électrons secondaires soit de celle des électrons rétro-diffusés pour mettre en évidence un contraste chimique. Avant l'observation, les particules sont dispersées dans de l'éthanol et placées dans un bain à ultrason pendant 10 min puis elles sont déposées sur un plot. Le séchage est réalisé à l'air et à température ambiante. L'échantillon est ensuite métallisé pendant 1 min 30 avant l'observation. Pour la caractérisation des composites, il est important de pouvoir analyser le cœur de l'échantillon. Afin d'éviter toutes déformations plastiques et altérations de la morphologie, l'échantillon est cryofracturé dans de l'azote liquide. L'échantillon est collé avec du scotch au carbone sur un plot puis métallisé avec de l'argent pendant 1 min 30 s avant l'observation.

Afin d'obtenir des observations à plus fort grossissement, un microscope à effet de champ (MEB-FEG) de type JEOL-6700 F est également utilisé. Ces analyses sont réalisées au service commun de microscopie électronique TEMSCAN de l'université Paul Sabatier. En opérant à 3 kV, cet appareil permet de visualiser des échantillons à une échelle plus fine, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Avant l'observation, les particules sont dispersées dans de l'éthanol et placées dans un bain à ultrason pendant 10 min puis elles sont déposées sur un plot. Le séchage est réalisé à l'air et à température ambiante. L'échantillon est ensuite métallisé avec du platine pendant 30 s avant l'observation.

3.9.2 Microscopie électronique en transmission

Les observations en microscopie électronique en transmission (MET) sont réalisées au service commun de microscopie électronique TEMSCAN de l'université Paul Sabatier avec un appareil JEOL 2010 opérant à 200 kV. Avant l'observation, les particules sont dispersées dans l'éthanol. Une goutte est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone puis séchée à l'air et à température ambiante.

Chapitre III :

Fonctionnalisations

des talcs

1. Caractérisation des talcs.....	77
1.1 Structure	78
1.2 Morphologie.....	82
1.3 Stabilité thermique	84
1.4 Conductivité électrique	88
2. Fonctionnalisation par des nanotubes de carbone	90
2.1 Utilisation du talc comme support de croissance des nanotubes de carbone.....	90
2.2 Mélange des nanotubes de carbone avec le précurseur des talcs synthétiques.	101
3. Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole	106
3.1 Greffage chimique d'aminopropylsilanes	107
3.2 Polymérisation du polypyrrole.....	118
3.3 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole par voie humide	129
4. Conclusion.....	133

Le but de ce travail de thèse est de modifier des particules de talc afin d'apporter des propriétés de conductivité électrique à une matrice polymère thermoplastique. Pour atteindre cet objectif, la conductivité électrique des charges obtenues doit être dans la gamme de semi-conduction (figure III.1) afin d'obtenir un composite avec des propriétés électriques intéressantes.

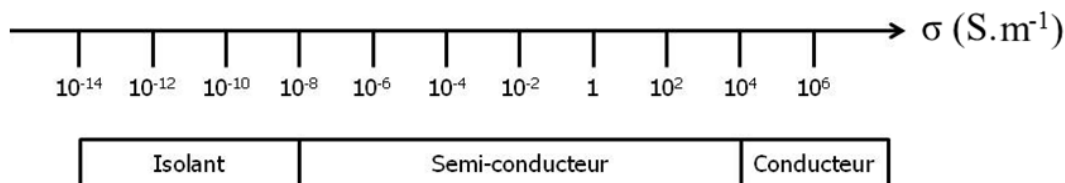


Figure III.1 : Echelle de conductivité

Deux approches ont été envisagées pour apporter des propriétés de conductivité électrique à des talcs initialement isolants. La première consiste à fonctionnaliser les talcs par des nanotubes de carbone et la seconde par un polymère intrinsèquement conducteur. La structure et la morphologie des talcs naturels et des talcs synthétiques étant très différentes, nous avons étudié leurs influences sur les fonctionnalisations envisagées.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie la caractérisation des talcs étudiés soit deux talcs naturels et deux talcs synthétiques. Dans une seconde partie, nous étudierons la fonctionnalisation des talcs par des nanotubes de carbone. Et enfin, nous explorerons la fonctionnalisation des talcs par un polymère intrinsèquement conducteur, le polypyrrole. Ces résultats seront décrits dans une troisième partie.

1. Caractérisation des talcs

Chabrol et al. [23, 59] ont étudié une large gamme de talcs synthétiques obtenus à cinq températures de synthèse différentes (160 °C, 200 °C, 240 °C, 300 °C et 350 °C). A partir d'analyses DRX, RMN du solide, thermogravimétriques et de microscopie électronique, ils ont mis en évidence que la température et la durée de synthèse sont des facteurs importants qui influencent la structure des matériaux obtenus. Plus la température et la durée sont élevées, plus le matériau possède une structure proche de celle du talc naturel. En s'appuyant sur ces travaux, deux talcs synthétiques sont sélectionnés afin d'obtenir les matériaux multifonctionnels souhaités : les talcs synthétiques TS220 et TS300, qui sont obtenus par traitement hydrothermal à respectivement 220 °C et 300 °C pendant 48 h. En plus des deux

talcs synthétiques TS220 et TS300, cette étude a été réalisée sur deux talcs naturels, TN1 et TN2. Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons la structure, la morphologie et la stabilité thermique de ces talcs naturels et synthétiques.

1.1 Structure

Différentes techniques de caractérisation ont été employées afin de déterminer la structure et la composition des talcs. La figure III.2 représente le diagramme de diffraction des rayons X des deux talcs synthétiques obtenus à 220 °C et 300 °C et des deux talcs naturels français et chinois (respectivement TS220, TS300, TN1 et TN2).

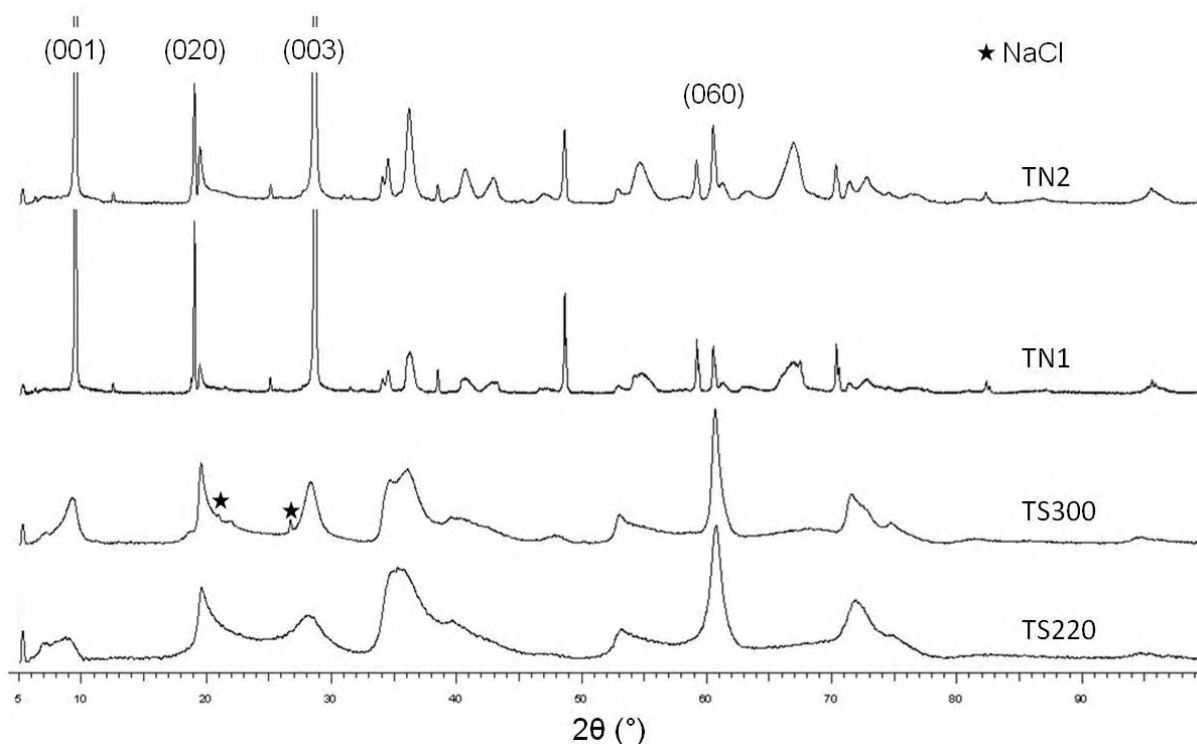


Figure III.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des deux talcs synthétiques TS220 et TS300 et des deux talcs naturels TN1 et TN2

Les diffractogrammes des deux talcs synthétiques obtenus à 220 °C et 300 °C montrent les raies de diffraction (001), (020), (003) et (060) caractéristiques de la structure du talc naturel [23,60-62]. Cependant, la largeur des raies indique une faible cristallinité comparée à celle du talc naturel. Le talc synthétique élaboré à 300 °C montre des raies plus fines et plus intenses que le talc élaboré à 220 °C mais la cristallinité reste tout de même inférieure à celle du talc naturel. Les matériaux obtenus possèdent donc une structure très proche de celle du talc naturel. Ce dernier est un phyllosilicate de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ dont la structure est de type 2:1 (figure III.3). Le feuillet élémentaire est composé d'une couche

centrale d'octaèdres d'oxyde-hydroxyde de magnésium ($\text{MgO}_4(\text{OH})_2$) prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres d'oxyde de silicium (SiO_4). L'empilement des feuillets élémentaires sur une épaisseur de quelques micromètres pour les talcs naturels constitue les particules de talc de forme plaquettaire.

La distance inter-réticulaire $d(001)$ est de 0,96 nm pour le TS300 (interstratification de feuillet stévensitique) et proche de 1 à 1,2 nm pour le TS220, montrant très clairement une grande proportion de feuillet de stévensite en interstratification avec des feuillets de type talc, mais aussi du précurseur ayant non complètement réagit lors de la synthèse hydrothermale. Ces valeurs, légèrement plus grande que celle du talc naturel (0,936 nm) [63], proviennent de l'interstratification de feuillet de type talc et de feuillet de type stévensite mais aussi l'effet de la taille nanométrique des particules. La stévensite est un composé connu pour avoir une structure similaire à celle du talc naturel mais avec des lacunes de magnésium dans les sites octaédriques compensées par la présence de cations Mg^{2+} entre les feuillets. La synthèse hydrothermale aboutirait donc à un interstratifié talc/stévensite ayant des compositions plus importantes en stévensite quand la température de la synthèse est faible. La présence de « défauts » dans la structure du talc peut être mise en évidence par RMN ^{29}Si à l'état solide.

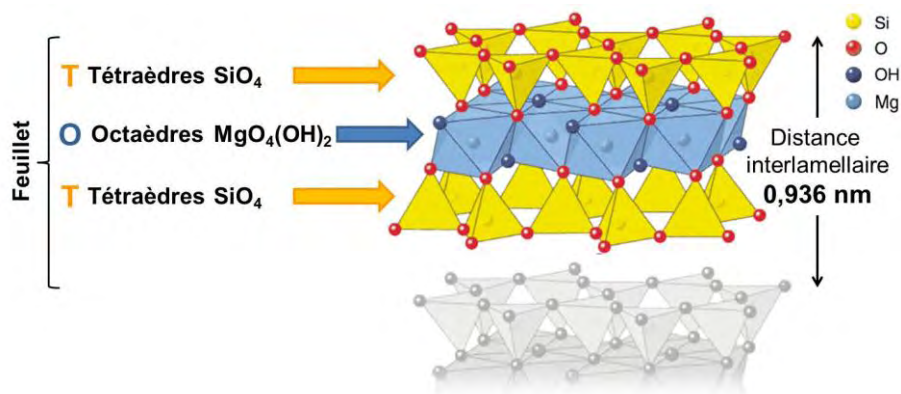


Figure III.3 : Structure du talc naturel

Les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des deux talcs synthétiques et des deux talcs naturels sont représentés sur la figure III.4.

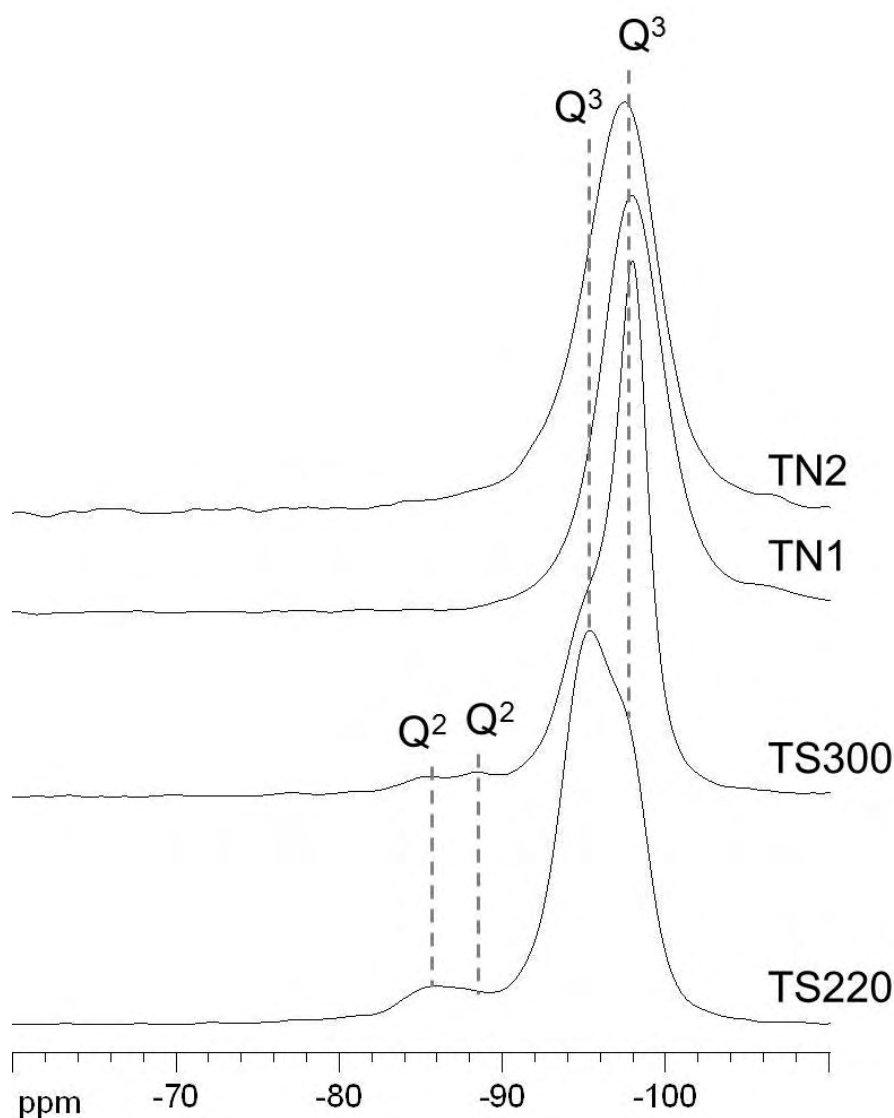


Figure III.4 : Comparaison entre les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs synthétiques TS220 et TS300 et des talcs naturels TN1 et TN2

L'interprétation des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si s'appuie sur les travaux de Chabrol et al. [23]. Les atomes de silicium sont notés selon la notation conventionnelle Q^n où Q signifie que l'atome silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et n correspond au nombre de liaisons siloxane (Si-O-Si). Il a été démontré que les déplacements chimiques des silicates sont fortement influencés par l'environnement chimique des atomes de silicium et peuvent être corrélés au degré de polymérisation des tétraèdres SiO_4 [64]. Dans le cas du talc naturel, les atomes de silicium présents dans les couches tétraédriques sont dans un environnement de type Q^3 (figure III.5). Ainsi les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs naturels TN1 et TN2 ne comportent qu'un seul pic à -98 ppm. Le spectre RMN CP-MAS ^{29}Si du talc synthétique TS220 montre un pic à -95 ppm avec un épaulement à -97 ppm. Le spectre RMN CP-MAS

^{29}Si du talc synthétique TS300 présente l'inverse, un pic à -97 ppm avec un épaulement à -95 ppm. Ces pics correspondent à des environnements de type Q^3 différents. On observe également un pic à -86 ppm pour TS220 et deux pics à -85 ppm et -88 ppm pour TS300 qui correspondent à des environnements Q^2 [64-65].

La présence d'un pic à -97 ppm confirme la présence d'atomes de silicium qui sont dans le même environnement que dans le talc naturel ($\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{OMg})$). Sur la base des travaux de Rhouta et coll., le pic à -95 ppm peut être attribué à la présence de stévensite dans le matériau [66]. L'atome de silicium se trouve alors dans un environnement de type Q^3 mais avec une lacune (symbolisée \square) de magnésium dans le site octaédrique ($\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{O}\square)$). Le pic principal du spectre RMN CP-MAS ^{29}Si du talc synthétique TS220 étant à -95 ppm, et celui de TS300 à -97 ppm, le talc synthétique TS220 possède une plus grande proportion de stévensite que le talc TS300.

L'analyse RMN CP-MAS ^{29}Si permet de confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X : la quantité de stévensite dans l'interstratification augmente lorsque la température de synthèse est plus faible.

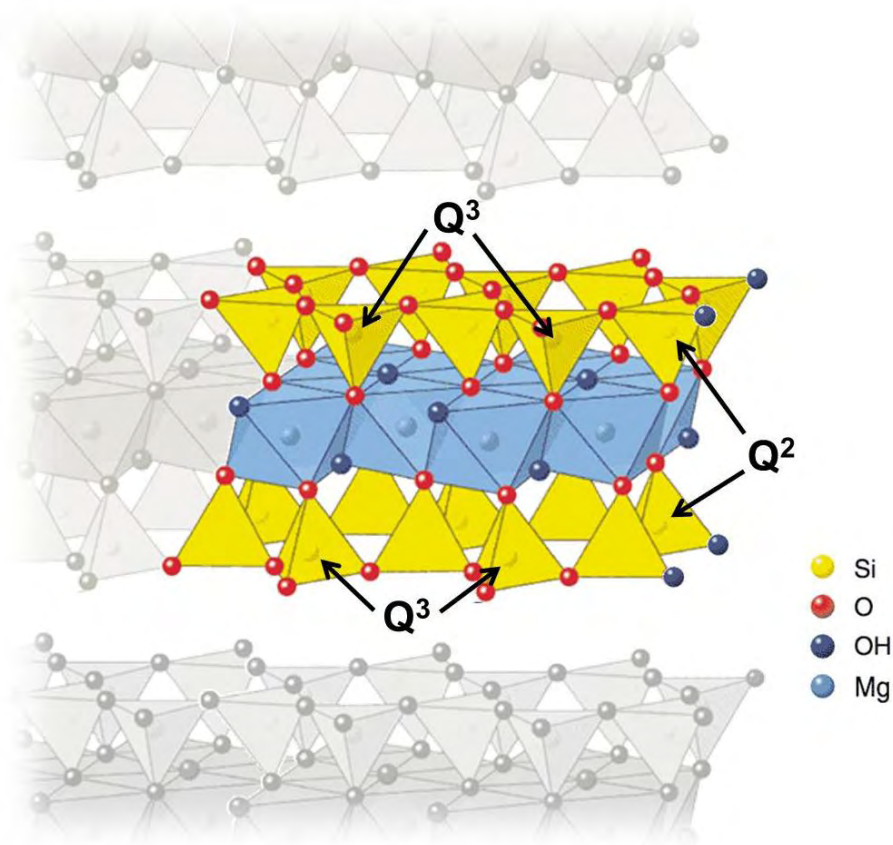


Figure III.5 : Représentation schématique de l'environnement Q^n des atomes de silicium dans les talcs

Enfin, le pic à -86 ppm pour TS220, et les pics à -85 ppm et -88 ppm pour TS300 sont attribués à des atomes de silicium liés à un groupement hydroxyle qui se trouvent donc dans un environnement de type Q^2 (figure III.5). Ces atomes de silicium sont présents sur le bord des plaquettes ($Si^*(OSi)_2(OMg)(OH)$), la lacune de magnésium ($Si^*(OSi)_2(O\square)(OH)$) peut influencer comme précédemment le déplacement chimique [62]. Ces deux pics n'apparaissent pas sur le spectre du talc naturel car le facteur de forme important des particules rend les effets de bord négligeables par rapport à la contribution des surfaces basales. Pour les talcs synthétiques, l'intensité des pics Q^2 diminue lorsque la température de synthèse passe de 220°C à 300 °C. La contribution des (Si-OH) situés sur les bords des plaquettes est donc plus importante pour les talcs synthétiques TS220 et TS300 que pour les talcs naturels. Ceci indique que la taille des plaquettes de talc synthétique est différente de celle des plaquettes de talc naturel. Une observation par microscopie électronique a été réalisée afin de confirmer la différence entre la morphologie des talcs naturels et des talcs synthétiques.

1.2 Morphologie

La technique de granulométrie laser permet de déterminer la taille des particules de talc en suspension dans de l'eau. Des mesures, présentées sur la figure III.6, ont été effectuées sur les talcs synthétiques TS220 et TS300 ainsi que sur les talcs naturels TN1 et TN2.

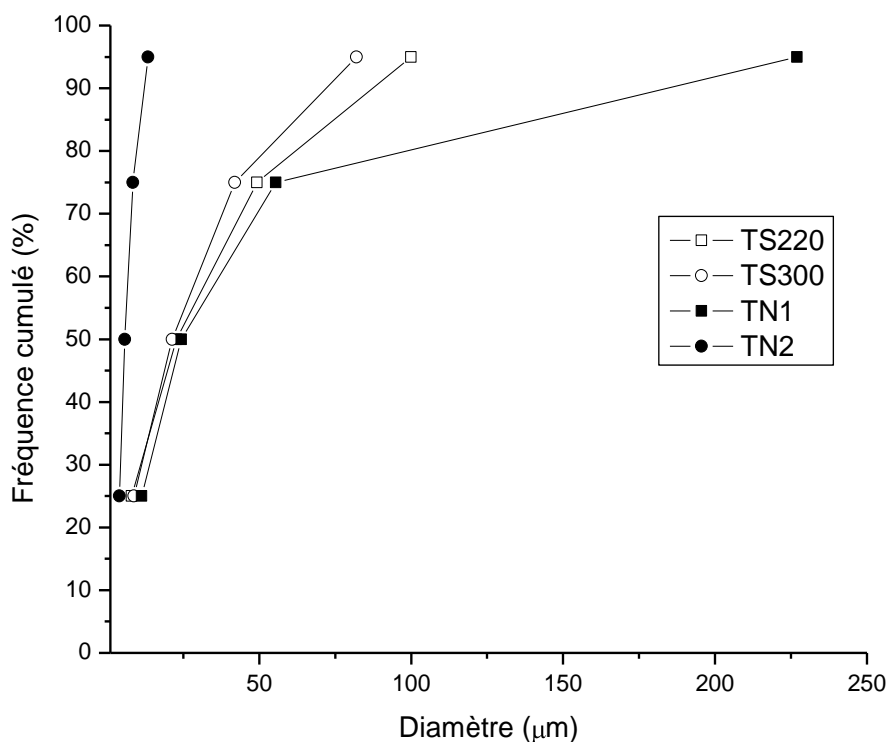


Figure III.6 : Distributions granulométriques en volume des talcs TS220, TS300, TN1 et TN2

Les distributions granulométriques des différents talcs montrent que la taille des particules est comprise entre 10 μm et 230 μm pour TN1 et entre 4 μm et 14 μm pour TN2. Le talc naturel TN2 a donc été broyé beaucoup plus finement que le talc naturel TN1. Concernant les talcs synthétiques, la taille des particules de TS220 et TS300 est comprise entre 8 μm et 100 μm . Après la synthèse hydrothermale, ils ont été séchés à l'étuve à 120 °C pendant 24 h puis broyé à l'aide du même broyeur mécanique que celui utilisé pour le talc naturel TN1. La taille des particules de talc synthétique est donc comparable à celle des particules de talc naturel TN1. Cependant il est intéressant d'avoir d'autres informations sur la morphologie des particules. Des analyses de microscopie électronique peuvent apporter ces renseignements complémentaires.

La morphologie des talcs synthétiques et naturels est ainsi déterminée par microscopie électronique à balayage. Les clichés MEB-FEG des talcs synthétiques et naturels sont présentés sur la figure III.7.

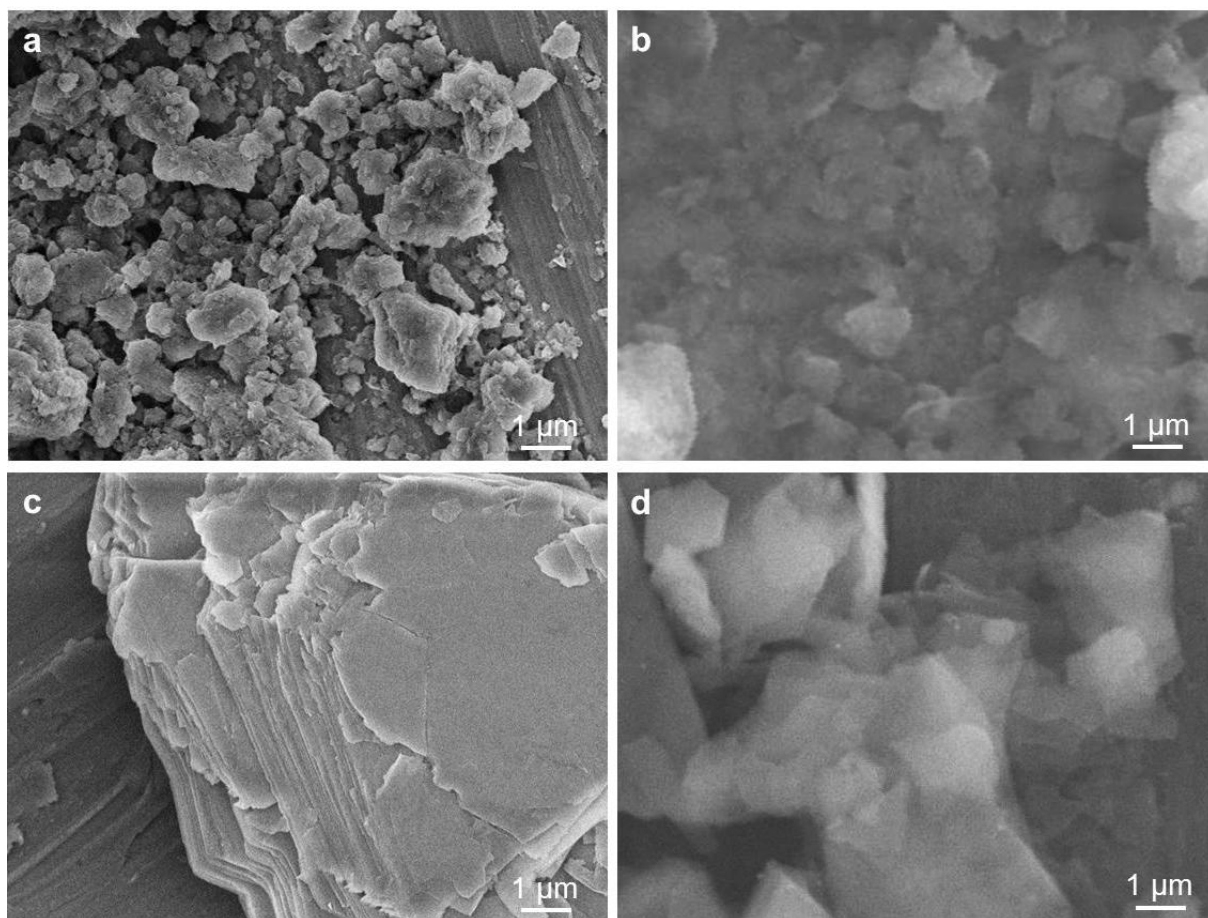


Figure III.7 : Clichés MEB et MEB-FEG de TS220 (a), TS300 (b), TN1 (c) et TN2 (d)

Ces clichés montrent que la forme des particules de talc synthétique est différente de celle du talc naturel. Les particules de talc naturel TN1 sont formées de grands feuillets, dont l'empilement se fait selon un seul axe et conduit à l'obtention de plaquettes avec des surfaces bien planes. Les particules de talc naturel TN2 sont également plaquettaires, mais leur taille est plus petite que celle du talc naturel TN1. Elle est comprise entre 10 μm et 100 μm pour TN1 et entre 1 μm et 10 μm pour TN2. Les particules élémentaires des talcs synthétiques TS220 et TS300 sont beaucoup plus petites et possèdent des contours moins nets dû au caractère « turbostratique » de leurs empilements. Leur taille est de quelques nanomètres. Cependant, elles sont agglomérées pour former des particules beaucoup plus grosses de l'ordre de quelques dizaines, voire centaines de microns. Ce sont ces agglomérats de particules nanométriques qui sont détectés par le granulomètre laser.

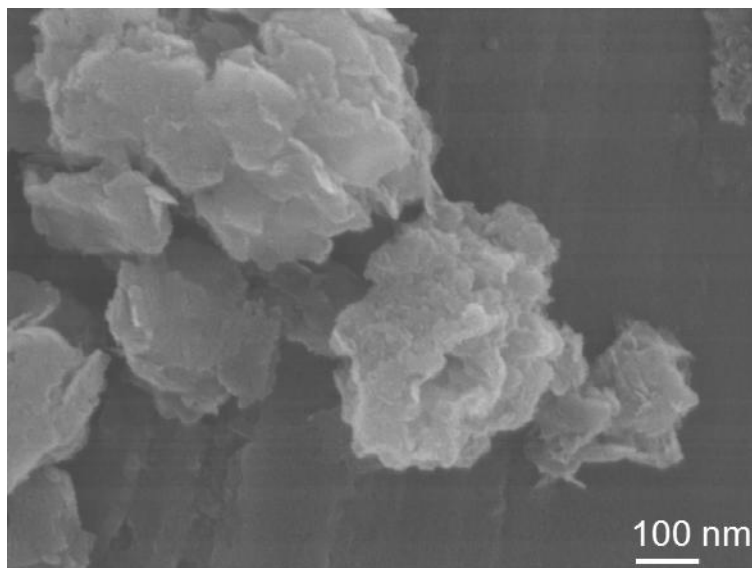
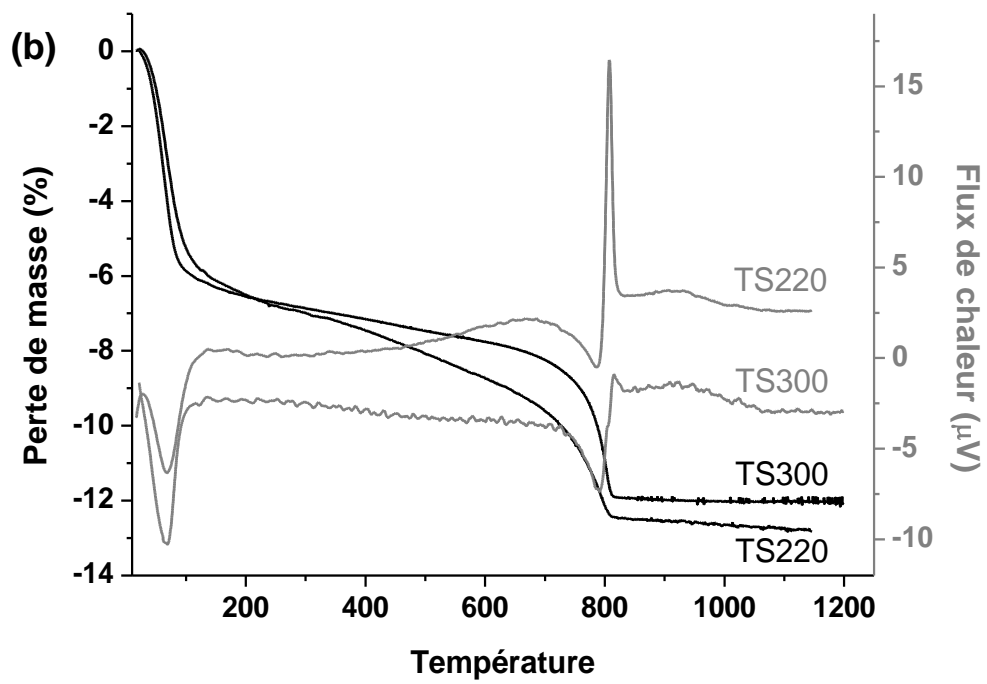
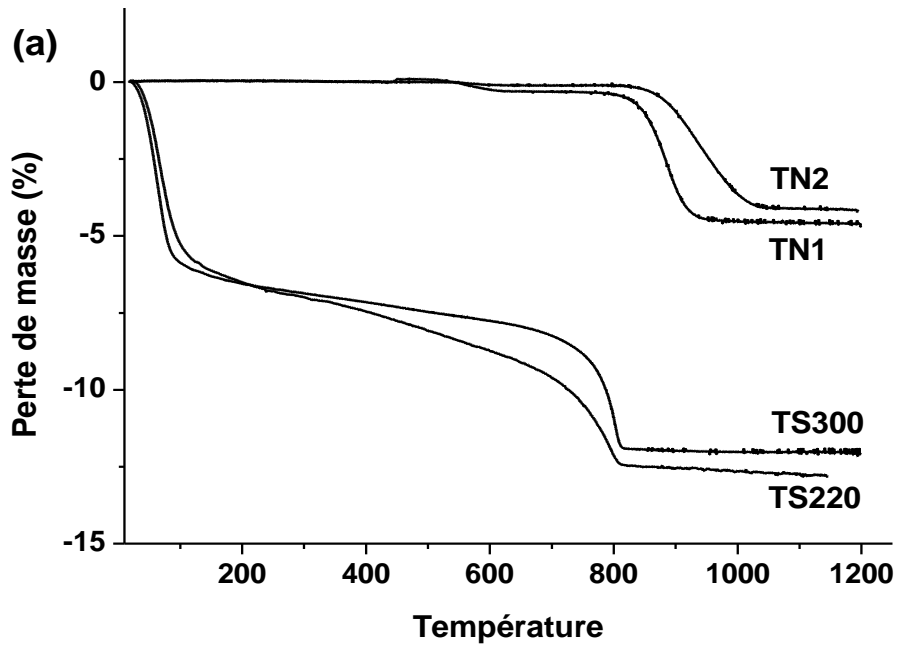


Figure III.8 : Clichés MEB-FEG de TS220

Les feuillets du talc synthétique TS220, présentés sur la figure III.8, s'empilent feuillet sur feuillet dans toutes les directions. Cet assemblage de feuillets les uns sur les autres mais présentant des rotations de feuillet à feuillet s'apparente à un empilement turbostratique que l'on retrouve dans d'autres minéraux comme la smectite. Cet arrangement conduit à la formation d'amas dont la forme est différente des plaquettes précédemment observées.

1.3 Stabilité thermique

Des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées de 20 °C à 1200 °C sur les talcs naturels et sur les talcs synthétiques. La figure III.9 présente les courbes obtenues pour TS220, TS300, TN1 et TN2.



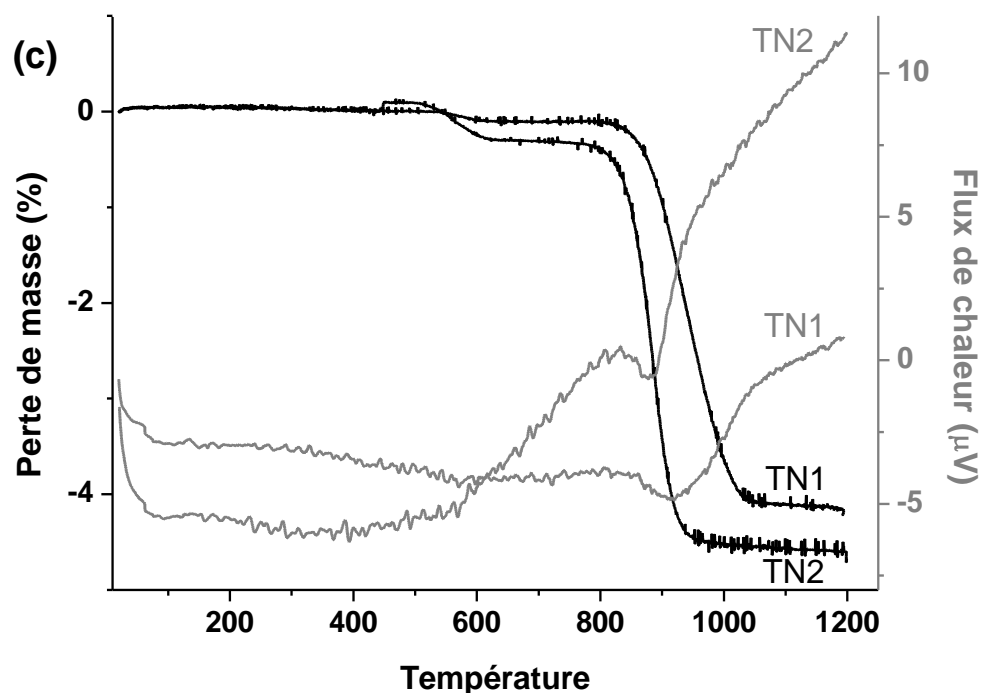


Figure III.9 : Courbes ATG de TS220, TS300, TN1 et TN2 (a), courbes ATG et ATD de TS220 et TS300 (b) et de TN1 et TN2 (c)

Le thermogramme du talc synthétique TS220 présente quatre pertes de masse. La première (Δm_1) se situe entre 20 °C et 110 °C, la seconde (Δm_2) entre 110 °C et 660 °C, la troisième (Δm_3) entre 660 °C et 780 °C et enfin la quatrième (Δm_4) entre 780 °C et 810 °C. L'analyse thermique différentielle permet d'associer un phénomène endothermique aux première et troisième pertes de masse. En revanche, les deuxième et quatrième pertes de masse sont représentées par des pics exothermiques sur la courbe d'analyse différentielle. Le thermogramme du talc synthétique TS300 ne présente que trois pertes de masse. La première (Δm_1) est dans la même gamme de température que pour le TS220. La seconde (Δm_2) se situe entre 110 °C et 780 °C ce qui correspond au (Δm_2) et (Δm_3) du TS220. Et enfin la troisième se (Δm_3) situe entre 780 °C et 810 °C. L'analyse thermique différentielle permet d'associer un phénomène endothermique aux première et deuxième pertes de masse. En revanche, la troisième perte de masse est représentée par un pic exothermique sur la courbe d'analyse différentielle. Les thermogrammes des talcs naturels ne présentent qu'une seule perte de masse au-dessus de 830 °C pour TN1 et au-dessus de 790 °C pour TN2.

La première perte de masse (Δm_1) qui se traduit sur la courbe ATD par un pic endothermique à 70 °C correspond à la perte d'eau physisorbée sur le matériau. Cette eau liée est due à l'augmentation des surfaces latérales sur les talcs synthétiques. Les pertes de masse Δm_1 des talcs synthétiques sont de l'ordre de 6%. Ceci montre le caractère plus hydrophile des

talcs synthétiques par rapport aux talcs naturels. Les thermogrammes des talcs naturels ne présentent pas de perte de masse en dessous de 790 °C. La présence d'eau physisorbée due aux bordures n'est donc pas assez importante pour être détectable par les analyses thermogravimétriques. Ce résultat est connu et explique le fort caractère hydrophobe des talcs naturels [67]. La deuxième perte de masse est associée à la perte de l'eau qui se trouve entre les feuillets et à la déshydroxylation du précurseur restant. Le TS300 ne contient donc que très peu d'eau entre les feuillets ou de précurseur puisque cette deuxième perte de masse n'est pas présente sur le thermogramme de TS300. La deuxième perte de masse de TS300 qui correspond à la troisième de TS220, caractérisée par un pic endothermique à 790 °C, est attribuée à la déshydroxylation des feuillets phyllosilicates qui est suivie par la formation de silice amorphe et la cristallisation d'énstatite (MgSiO_3) d'où la présence du pic exothermique à 815 °C.

Les thermogrammes des talcs naturels sont différents des thermogrammes des talcs synthétiques car ils ne présentent qu'une seule perte de masse entre 790 °C et 1200 °C caractérisée par un large pic endothermique à 910 °C pour TN1 et à 880 °C pour TN2. Cette perte de masse correspond à la déshydroxylation des feuillets du talc et à la formation d'énstatite et de silice qui se produisent de façon simultanée contrairement à ce qui se passe avec les talcs synthétiques. La plus forte température de déshydroxylation observée pour le talc naturel traduit une meilleure stabilité thermique du minéral naturel. La diminution de la température de déshydroxylation a aussi été mise en évidence avec du talc broyé [68]. Ce phénomène a été attribué à la diminution de la taille des particules après le broyage qui permet à la chaleur d'atteindre plus rapidement le cœur des très petites particules. La petite taille des particules augmente également la quantité de liaison silanol pouvant plus facilement réagir entre elles au cours du chauffage. La différence de température de déshydroxylation observée entre les deux talcs naturels peut être expliquée par ces phénomènes puisque le talc TN2 est broyé plus finement que le talc TN1. La différence de température de déshydroxylation observée avec les talcs synthétiques peut également être attribuée à la plus petite taille des particules qui augmente l'accessibilité de la chaleur au cœur des particules et à la présence en quantité plus importante de sites silanol.

1.4 Conductivité électrique

La conductivité électrique des talcs synthétiques TS220, TS300 et du talc naturel TN1 est mesurée avec les méthodes à 2 points et à 4 points. Les résultats pour le talc synthétique TS220 sont présentés sur la figure III.10.

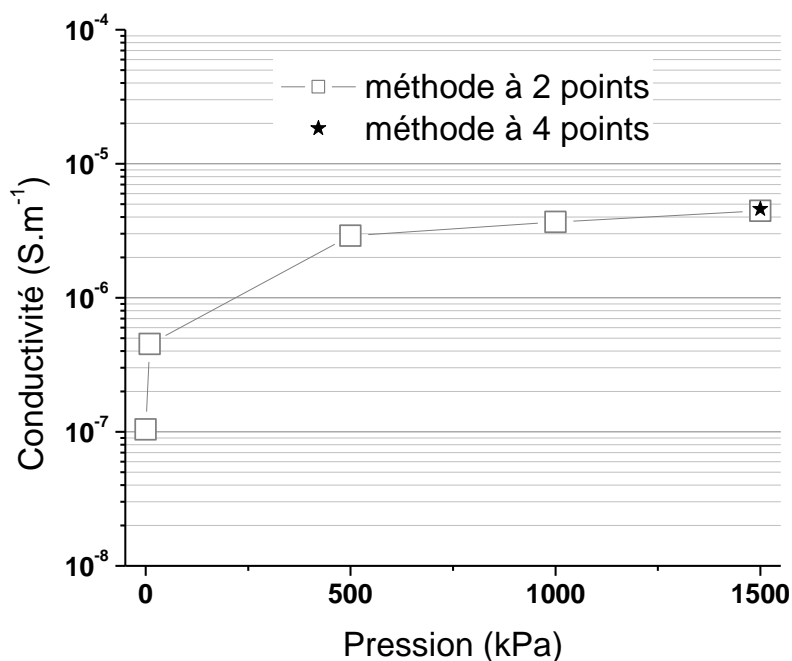


Figure III.10 : Comparaison de la conductivité électrique du talc synthétique TS220 mesurée avec les méthodes à 2 points et à 4 points

La conductivité électrique du talc synthétique TS220 est de $4,5.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ par la méthode à 2 points et de $4,6.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ par la méthode à 4 points. À 2 % près, les deux méthodes de mesures permettent d'obtenir des résultats analogues. La méthode de mesure à deux points étant plus rapide, cette dernière sera utilisée pour toutes les mesures de conductivité électrique des particules de talc. Les valeurs présentées par la suite sont les conductivités électriques mesurées à 1500 kPa. Elles correspondent à la conductivité électrique des poudres compactées.

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les talcs naturels TN1 et TN2 et sur les talcs synthétiques TS220 et TS300. Comme on pouvait le prévoir, les talcs naturels présentent une conductivité électrique inférieure à la limite de détection qui est de 10^{-8} S.m^{-1} . Les talcs synthétiques TS300 et TS220 possèdent une conductivité électrique plus importante, de respectivement $8,7.10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$ et $4,5.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$.

Cette amélioration de la conductivité peut être expliquée par la présence d'une plus grande quantité d'eau physisorbée sur les talcs synthétiques TS220 et TS300 que sur les talcs naturels TN1 et TN2. En effet, comme le montrent les analyses thermogravimétriques, le caractère hydrophobe des talcs synthétiques est plus faible que celui des talcs naturels.

La structure, la morphologie et la stabilité thermique des talcs naturels et synthétiques ont été caractérisés. Les talcs synthétiques peuvent être décrits comme des interstratifiés talc/stévensite avec des tailles de particule élémentaire nettement inférieures à celle du talc. En effet, la taille des particules élémentaire de talc synthétique est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres alors que celle des talcs naturels est de quelques micromètres voir centaines de micromètres. Les différentes analyses réalisées ont mis en évidence une contribution significative des surfaces latérales dans les matériaux synthétiques, cette contribution restant faible pour le talc naturel. Les surfaces latérales contiennent des liaisons silanol hydrophiles et réactives comparativement aux liaisons siloxane présentes sur la surface basale des plaquettes de talc. Ainsi, la petite taille des particules et l'importante quantité de sites silanol présents dans la structure des talcs synthétiques leur confèrent des propriétés intéressantes pour l'utilisation en tant que charges fonctionnalisées. En effet, le caractère hydrophile apporté par les liaisons silanol associé à la petite taille des particules devraient permettre de les disperser plus facilement dans les milieux réactifs aqueux. Le nombre important de liaisons silanol devrait aussi permettre de greffer à la surface des talcs synthétiques une plus grande quantité de molécules apportant la fonctionnalité recherchée.

La température de synthèse hydrothermale des matériaux joue un rôle sur la structure et les propriétés des matériaux. Son augmentation entraîne une diminution de la quantité de stévensite de l'interstratifié, la structure des matériaux synthétiques se rapproche alors de celle du talc naturel. Cependant, les talcs synthétiques grâce à la contribution des surfaces latérales possèdent un caractère hydrophobe plus faible que les talcs naturels. Ainsi, lorsque l'on se rapproche de la structure du talc naturel, les propriétés intéressantes pour la fonctionnalisation et la dispersion des talcs synthétiques sont altérées. Les deux talcs synthétiques TS220 et TS300, obtenus par traitement hydrothermal à respectivement 220 °C et 300 °C pendant 48 h, sont sélectionnés afin de déterminer le meilleur compromis entre leur structure cristalline et leurs propriétés chimiques. En effet, le talc synthétique TS220 possède un fort caractère hydrophile et donc des propriétés de réactivité intéressantes pour la fonctionnalisation. Le talc synthétique TS300 possède une cristallinité proche de celle du talc

naturel mais avec des cristallites nanométriques, et il possède moins d'interstratifié stévensitique que le talc synthétique TS220.

2. Fonctionnalisation par des nanotubes de carbone

La première modification envisagée pour apporter des propriétés de conductivité électrique aux talcs est de les fonctionnaliser par des nanotubes de carbone. En effet, ces derniers en plus d'avoir un niveau élevé de conductivité, possèdent un facteur de forme important ce qui réduit significativement le taux de charge critique [69]. Deux voies, présentées dans la figure III.11, sont alors envisagées : la première consiste à faire croître des nanotubes de carbone à la surface du talc. La deuxième consiste à incorporer et à disperser les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire ou commerciaux dans le précurseur avant la synthèse hydrothermale. L'influence de ces deux modifications sur la structure et la morphologie des talcs ainsi que sur leur conductivité a été étudiée.

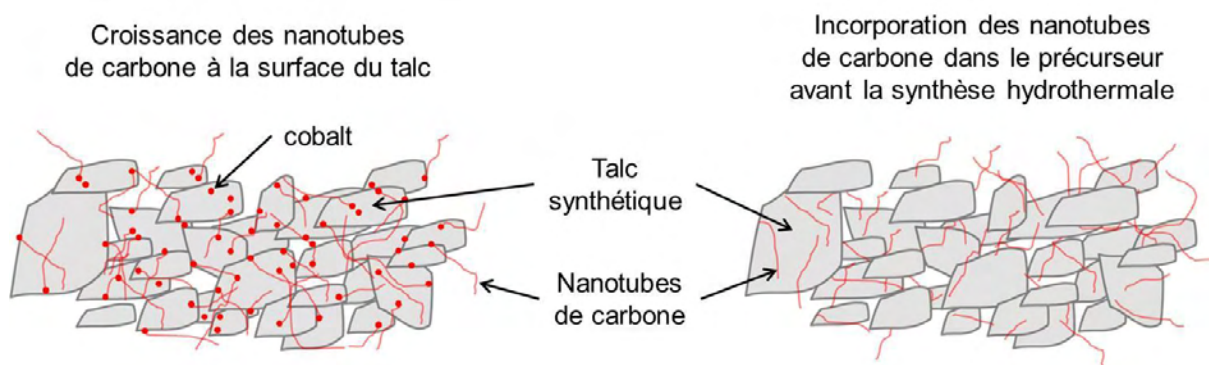


Figure III.11 : Fonctionnalisation des talcs par des nanotubes de carbone : deux voies envisagées

2.1 Utilisation du talc comme support de croissance des nanotubes de carbone

La modification envisagée, présentée figure III.12, consiste à faire croître des nanotubes de carbone sur les particules de talc. La première étape de la synthèse des nanotubes de carbone est la préparation du catalyseur. Le cobalt est le catalyseur le plus classiquement utilisé, notamment par l'équipe NNC du CIRIMAT. Le talc est imprégné avec du nitrate de cobalt(II) en solution aqueuse. L'eau est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le cobalt est ainsi physisorbé à la surface du talc. La poudre obtenue est calcinée à 250°C pendant 3 heures. Le nitrate de cobalt s'est alors décomposé en oxyde de cobalt. Afin

d'obtenir des nanoparticules de cobalt à la surface du talc, le talc imprégné et calciné est ensuite réduit sous dihydrogène à 700°C pendant 3 heures. Nous avons fait varier le pourcentage massique de cobalt introduit lors de cette étape d'imprégnation : 1,6 % et 3,3 % en masse de cobalt. La synthèse des nanotubes de carbone est ensuite effectuée par CCVD. Pour le choix des conditions de CCVD, nous nous sommes basés sur les travaux de Landois et al. [70].

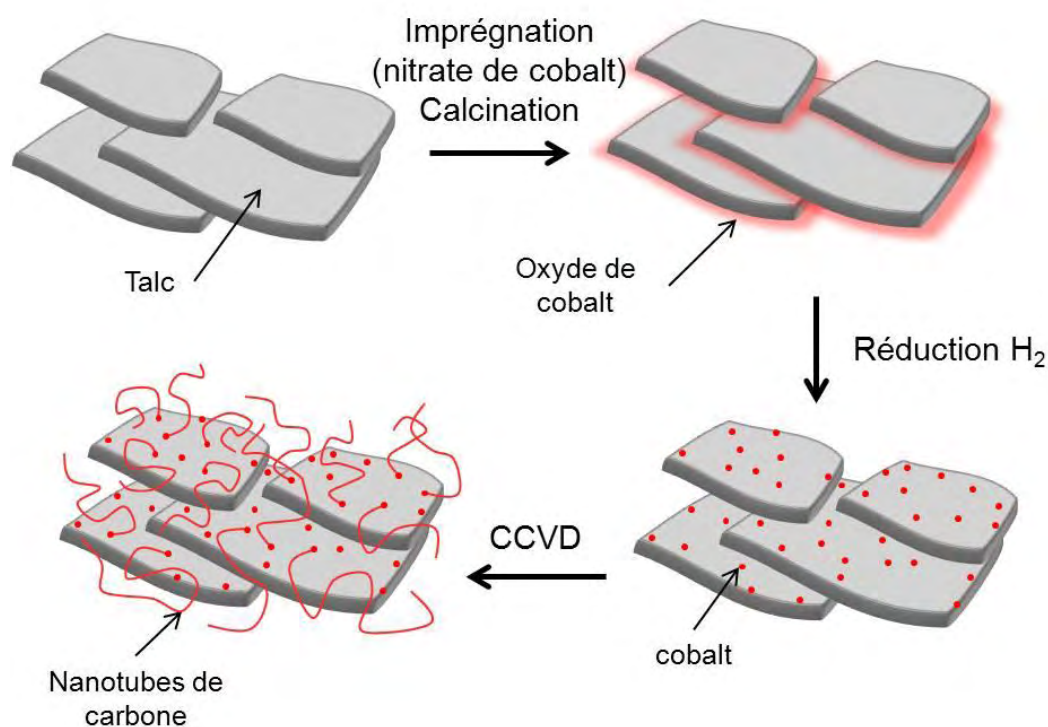


Figure III.12 : Croissance des nanotubes de carbone à la surface du talc

Après l'étape de réduction sous dihydrogène, les talcs synthétiques sont caractérisés et notés TSXR-Y, X correspond à la température de synthèse hydrothermale et Y au pourcentage massique de cobalt. Cette modification a aussi été effectuée sur le talc naturel TN1, pour donner les talcs modifiés TN1R-Y. Après l'étape de CCVD, les talcs sont également caractérisés et notés TSX-Y pour les talcs synthétiques et TN1-Y pour le talc naturel. L'influence du pourcentage massique de cobalt sur la croissance des nanotubes de carbone, la morphologie, la structure et sur la conductivité des talcs obtenus a été étudiée.

2.1.1 Préparation du catalyseur et traitement CCVD

La première étape a pour but de produire des nanoparticules de cobalt qui servent de catalyseur à la croissance des nanotubes de carbone. Ces nanoparticules sont obtenues par réduction du cobalt(II) physisorbé sur le talc. L'obtention de ces nanoparticules est

primordiale pour la croissance des nanotubes de carbone. Il est donc important de caractériser le catalyseur avant d'effectuer l'étape de CCVD.

2.1.1.1 Structure

La diffraction des rayons X permet de vérifier que la structure du talc n'a pas été altérée par la modification et de déterminer sous quelle forme se trouve le cobalt. La figure III.13 représente le diagramme de diffraction des rayons X du talc synthétique TS220, du talc naturel TN1 et des talcs synthétiques modifiés TS220R-1,6, TS220R-3,3 et TN1R-1,6.

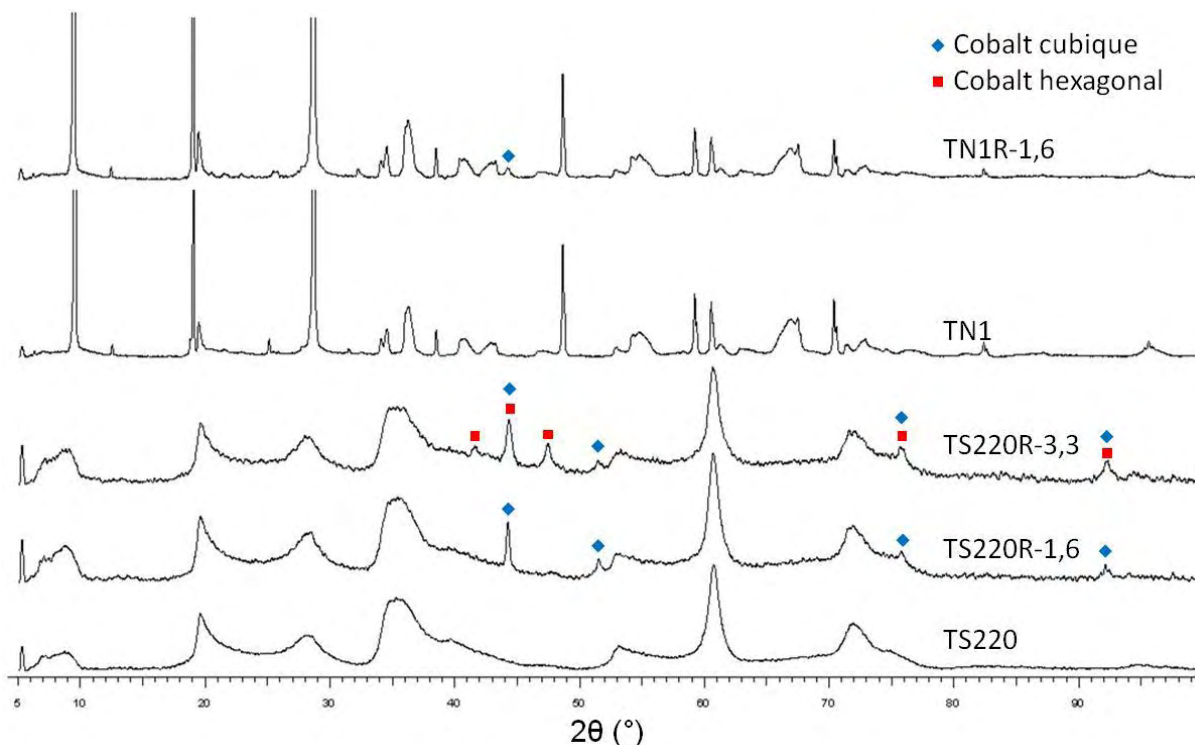


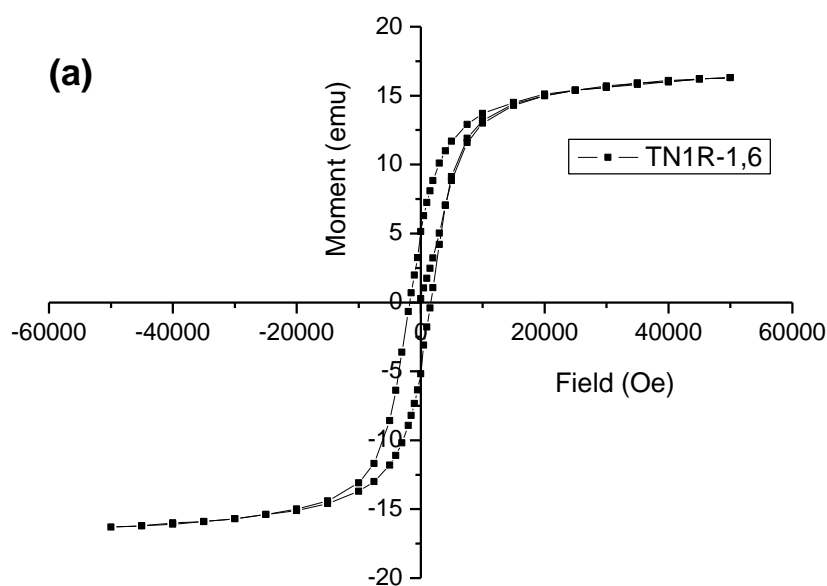
Figure III.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X du talc synthétique TS220, du talc naturel TN1 et des talcs synthétiques modifiés TS220R-1,6, TS220R-3,3 et TN1R-1,6

Les diagrammes de diffraction des rayons X des talcs synthétiques modifiés TS220R-1,6, TS220R-3,3 présentent les mêmes raies de diffraction (001), (020), (003) et (060) que le talc synthétique TS220. Ces raies bien que plus larges sont caractéristiques de la structure du talc ce qui indique une cristallinité plus faible que celles des talcs naturels. De même, le talc naturel modifié TN1R-1,6 présente les mêmes raies de diffraction que le talc naturel TN1. Ce qui permet de dire que le procédé permettant l'obtention des particules de cobalt ne modifie pas la structure des matrices talcs. Les diagrammes de diffraction des rayons X des talcs synthétiques modifiés TS220R-1,6, TS220R-3,3 et du talc naturel modifié TN1R-1,6 mettent clairement en évidence les raies de diffraction du cobalt métallique en plus de ceux de la

matrice. De plus les particules obtenues sont constituées de cobalt métallique de structure cubique ou hexagonale et non d'oxyde de cobalt Co_3O_4 [71] car on retrouve dans les talcs modifiés TS220R-1,6, TS220R-3,3 et TN1R-1,6 les raies de diffractions (111), (200) et (220) caractéristiques du cobalt métallique cubique [72] et dans le talc modifié TS220R-3,3 les raies de diffractions (100), (002) et (101) caractéristiques du cobalt métallique hexagonal[73]. Cependant, si la teneur massique en oxyde est inférieure à 1-2 % (couche fine en surface des particules), cette méthode d'analyse ne permet pas de conclure quant à l'absence d'oxyde de cobalt.

2.1.1.2 Magnétisme

Les talcs obtenus après l'étape de réduction sous dihydrogène contiennent des particules de cobalt métalliques. Ces particules étant magnétiques, les talcs le sont eux aussi. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur le talc naturel modifié TN1R-1,6. Le cycle d'hystérésis de l'aimantation à 2K et la courbe ZFC/FC sont présentés sur la figure III.14.



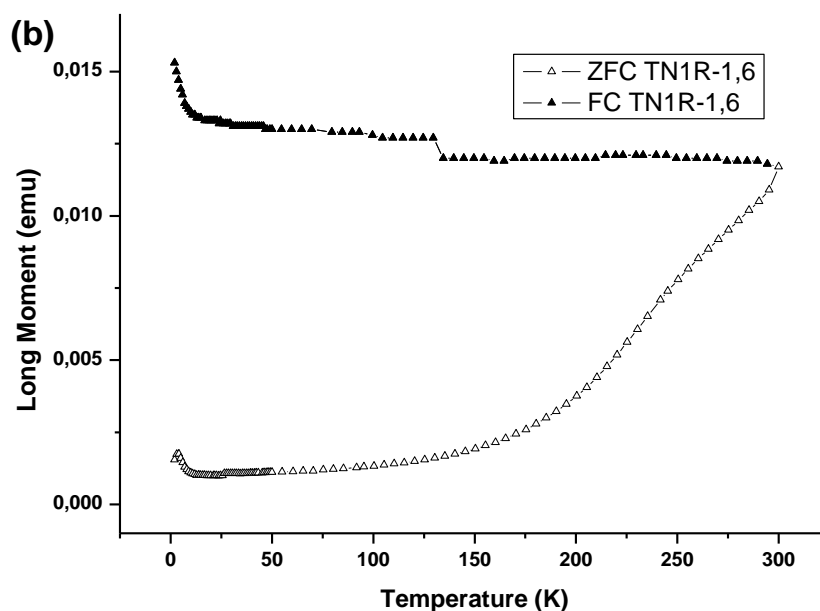


Figure III.14 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation à $T=2K$ (a) et courbe ZFC/FC (b) du composite TN1R-1,6

Le cycle d'hystérésis de l'aimantation à 2K et la courbe ZFC/FC montrent qu'en raison de l'état nanoparticulaire du cobalt qui est un métal ferromagnétique, les particules synthétisées présentent un comportement de type superparamagnétique. Ce phénomène est propre à des particules ferromagnétiques extrêmement petites (< 10 nm environ), c'est-à-dire de quelques dizaines d'atomes magnétiques au plus. Cependant, le cycle d'hystérésis (figure III.14 (a)) effectuée à 2K (spins bloqués) est représentatif du comportement ferromagnétique des particules de cobalt métallique (présence d'un champ coercitif + aimantation rémanente). Si cette courbe avait été tracée à l'ambiante, le cycle aurait été fermé (pas de champ coercitif et d'aimantation rémanente) en accord avec la formation des particules superparamagnétiques (spins non bloqués).

Le processus de réduction des cations de cobalt préalablement ajoutés aux talcs par imprégnation permet d'obtenir des nanoparticules de cobalt sur les particules de talc présentant un comportement superparamagnétique.

2.1.1.3 Morphologie

La morphologie des talcs est observée par microscopie électronique à balayage après l'étape de réduction ainsi qu'après l'étape de CCVD. Les clichés MEB-FEG et MET du talc synthétique TS220 non modifié, après l'étape de réduction et après le traitement CCVD sont présentés sur la figure III.15.

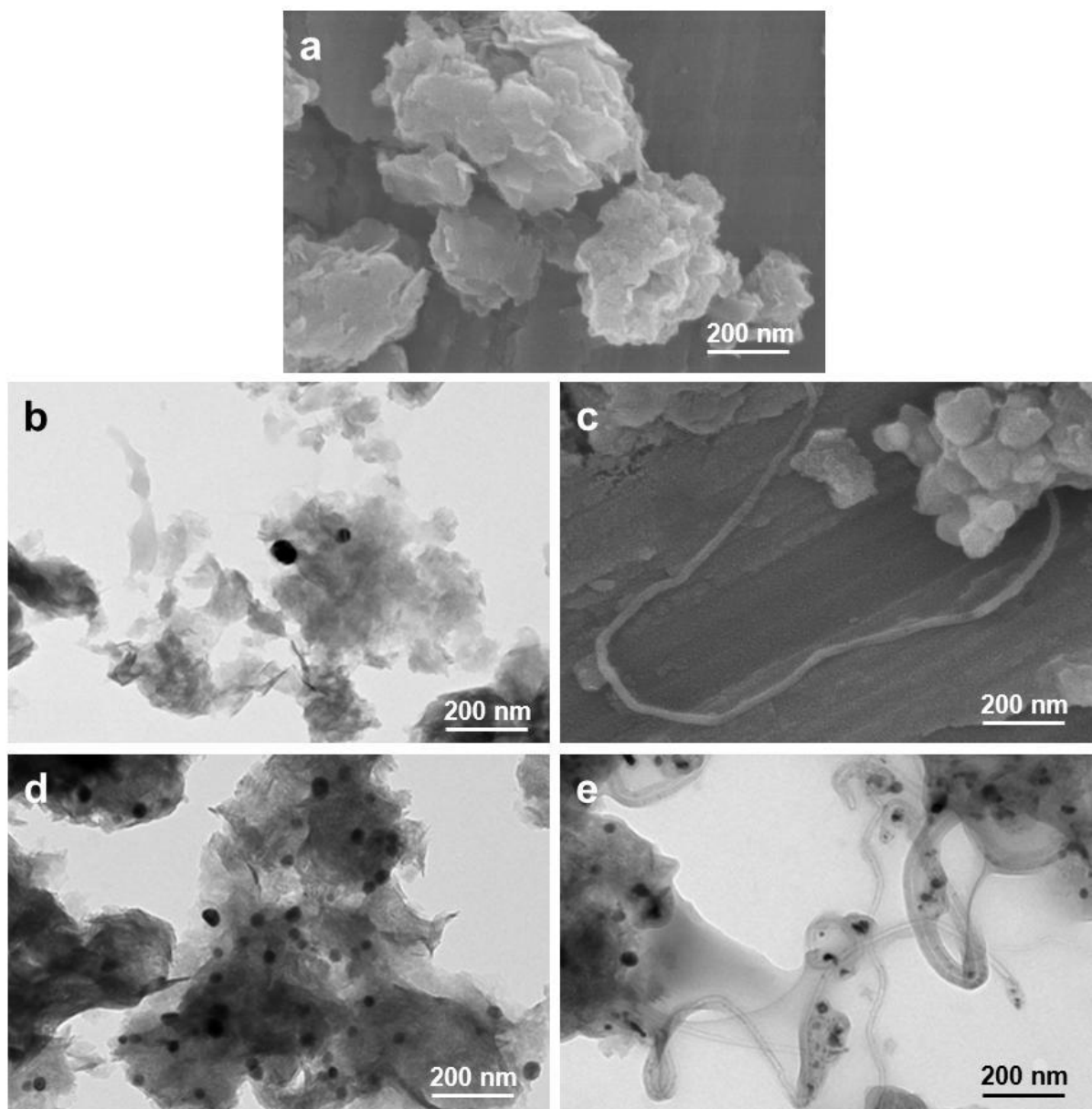


Figure III.15 : Cliché MEB-FEG et MET du talc synthétique TS220 (a) et des talcs synthétiques modifiés TS220R-1,6 (b), TS220-1,6 (c), TS220R-3,3 (d) et TS220-3,3 (e)

L'observation des talcs modifiés par microscopie électronique à transmission permet de confirmer la présence de nanoparticules de cobalt métallique après l'étape de réduction. Lorsque le taux de cobalt est de 1,6 %, l'observation au MET ne permet de mettre en évidence que très peu de particules de cobalt. Pour un taux de 3,3 % de cobalt, les particules métalliques sont beaucoup plus nombreuses. Grâce à ces clichés, il est possible de donner un ordre de grandeur de la taille de ces particules de cobalt. Elles mesurent entre 10 et 80 nm et elles sont dispersées aléatoirement dans le talc synthétique TS220. Après le traitement CCVD, ces clichés montrent la présence de très peu de nanotubes de carbone pour 1,6 % de cobalt. Les nanotubes de carbone sont légèrement plus nombreux sur les particules de talc modifié

contenant 3,3 % de cobalt. La morphologie des talcs synthétiques n'a pas été altérée pendant cette modification. En définitive, peu de nanotubes de carbone se sont développés sur les particules de talc synthétique que le pourcentage massique de cobalt soit de 1,6 % ou de 3,3 %. Il est possible que les particules de cobalt soient peu accessibles sur les talcs synthétiques rendant difficile la croissance des nanotubes de carbone. La croissance des nanotubes de carbone semble délicate sur les talcs synthétiques.

Les mêmes analyses ont été effectuées sur le talc naturel TN1 aux différentes étapes de sa modification. Les clichés MEB-FEG et MET du talc naturel TN1 non modifié, après l'étape de réduction et après le traitement CCVD sont présentés sur la figure III.16.

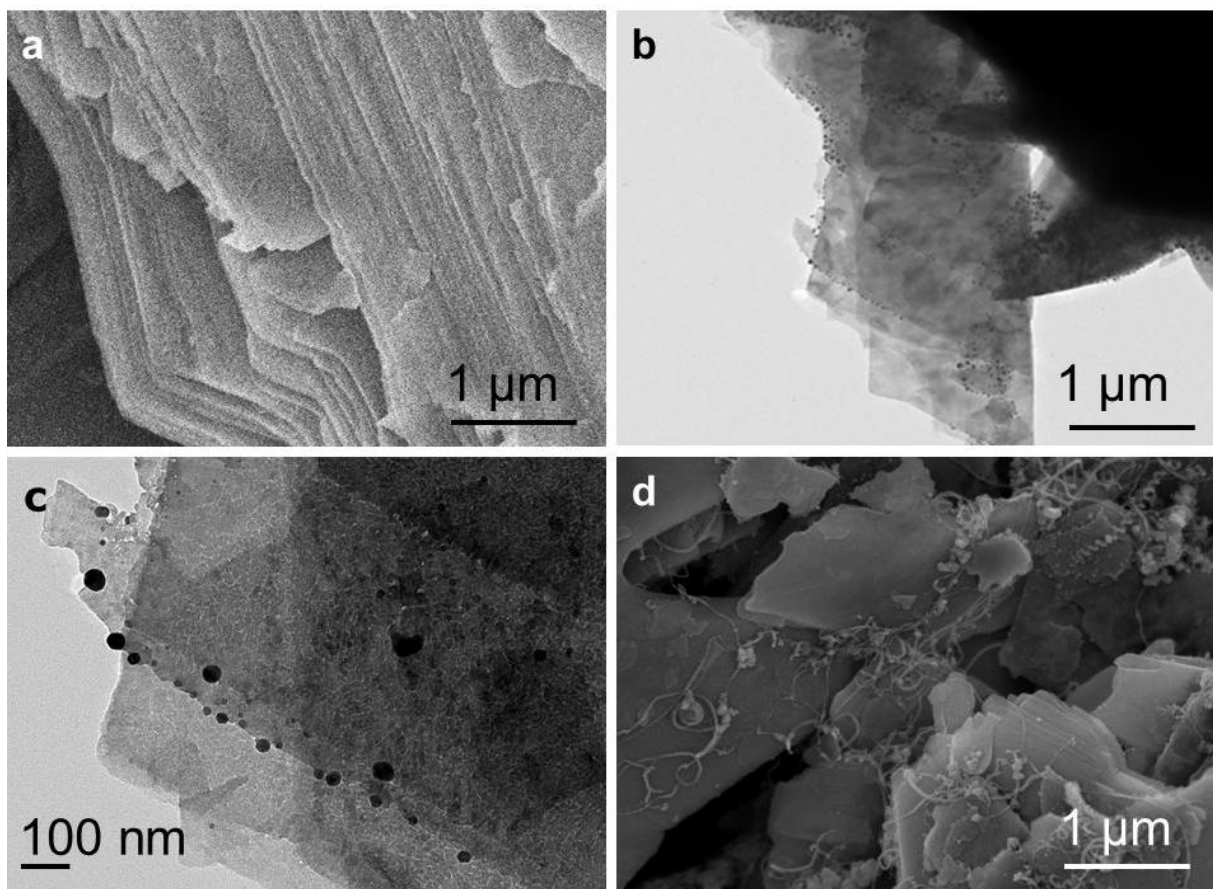


Figure III.16 : Cliché MEB-FEG du talc naturel TN1 (a), cliché MET du talc naturel modifié TN1R-1,6 (b et c) et cliché MEB-FEG du talc naturel modifié TN1-1,6 (d)

Après l'étape de réduction, les particules de cobalt métallique des talcs naturels modifiés mesurent également entre 10 et 80 nm et elles sont principalement localisées sur les faces latérales du talc naturel TN1. Les clichés de TN1-1,6, montrent une quantité considérable de nanotubes de carbone à la surface des particules de talc naturel. On distingue d'ailleurs

nettement la structure en feuillet sur les clichés de TN1-1,6. La morphologie des talcs naturels n'a donc pas été altérée pendant cette modification.

Ces clichés permettent ainsi d'étudier l'influence de cette différence de structure sur la répartition des particules de cobalt. Alors que les particules de cobalt sont dispersées aléatoirement dans le talc synthétique TS220, elles sont principalement localisées sur les faces latérales du talc naturel TN1. Cette répartition particulière peut être expliquée par le fait que le talc naturel possède deux types de surfaces. Un premier dit basal, qui est hydrophobe tandis que le second dit latéral, beaucoup moins étendu, est considéré comme plus hydrophile grâce à ces groupements OH. Il semble donc que la croissance des particules de cobalt, ai lieu dans des zones hydrophiles. Concernant le talc synthétique TS220, les particules de cobalt sont réparties uniformément. Ces résultats sont cohérents car les zones hydrophiles dans les talcs synthétiques sont plus nombreuses. En effet, leur facteur de forme est plus faible, la proportion de face latérale, composé essentiellement de liaisons silanol hydrophiles, est donc beaucoup plus grande. La morphologie des particules de TS220 permet donc une répartition homogène des particules de cobalt. Les nanotubes de carbone se développent davantage sur les particules de talc naturel que sur les talcs synthétiques. Le taux de cobalt ne semble pas influencer sur la croissance de nanotubes de carbone tandis que la structure et la morphologie des talcs sont des paramètres clés.

2.1.1.4 Conductivité

Les mesures à 2 points de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les talcs synthétiques modifiés TS220-1,6 et TS220-3,3 et sur les talcs naturels modifiés TN1-1,6 et TN1-3,3. Les résultats sont présentés dans la figure III.17.

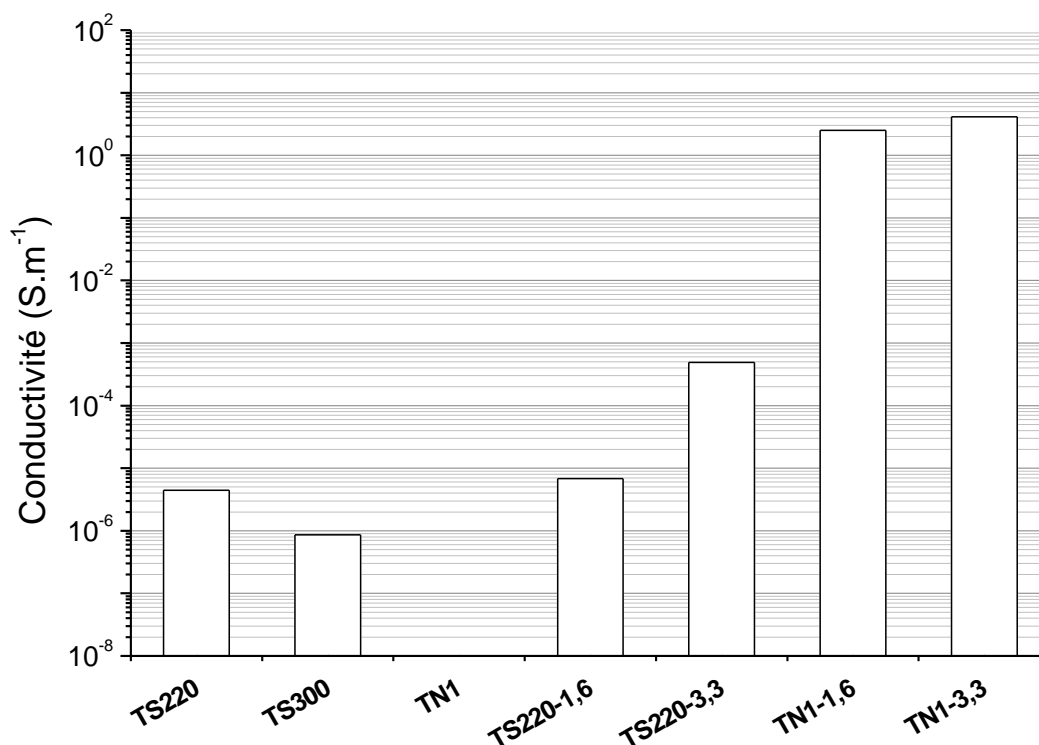


Figure III.17 : Mesures de conductivité électriques des talcs synthétiques TS220 et TS300, du talc naturel TN1 et des talcs synthétiques modifiés TS220-1,6, TS220-3,3, TN1-1,6, et TN1-3,3

Les mesures de conductivité électrique des talcs modifiés confirment l'hypothèse d'une meilleure croissance des nanotubes de carbone sur les talcs naturels. En effet, la conductivité électrique des talcs synthétiques modifiés ne dépasse pas $1.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ tandis que celle des talcs naturels modifiés est de quelques S.m^{-1} . Si le taux de cobalt ne paraît pas être un facteur déterminant pour les talcs naturels, ce n'est pas le cas pour les talcs synthétiques. En effet, pour un taux de cobalt de 3,3 %, la conductivité électrique des talcs synthétiques est nettement plus élevée que pour un taux de cobalt de 1,6 %.

La croissance des nanotubes de carbone sur les talcs naturels et synthétiques conduit à des résultats variés. La conductivité électrique des talcs synthétiques TS220 modifiés est modérément augmentée et ne dépasse pas 10^{-3} S.m^{-1} . Cette modification est en revanche très efficace sur les talcs naturels puisque leur conductivité électrique est de quelques S.m^{-1} . Afin d'améliorer le protocole, l'étape de réduction et le traitement CCVD ont été effectués en une seule étape.

2.1.2 Réaction monotope

Les résultats les plus prometteurs ayant été obtenus avec le talc naturel TN1, cette modification monotope n'a été effectuée que sur les talcs naturels TN1 et TN2. Les talcs

modifiés sont appelés TN1M-Y et TN2M-Y, Y correspondant au pourcentage massique de cobalt. Le cycle thermique alors réalisé est le suivant :

- montée sous H_2 (5 L.h^{-1}) de 20°C à 600°C à $10^\circ/\text{min}$ puis de 600°C à 700°C à $5^\circ/\text{min}$,
- palier de 4 heures à 700°C dont 3 heures sous H_2 (5 L.h^{-1}) puis 1 heure sous C_2H_4 (3 L.h^{-1}) dilué dans N_2 ($10,8 \text{ L.h}^{-1}$),
- refroidissement (arrêt du four) sous N_2 à $10,8 \text{ L.h}^{-1}$ pendant les 30 premières minutes puis à $1,8 \text{ L.h}^{-1}$ et sortie du four à une température inférieure ou égale à 80°C .

2.1.2.1 Morphologie

Les clichés MEB-FEG et MET du talc naturel modifié en une étape TN1M-1,6 sont présentés sur les figures III.18.

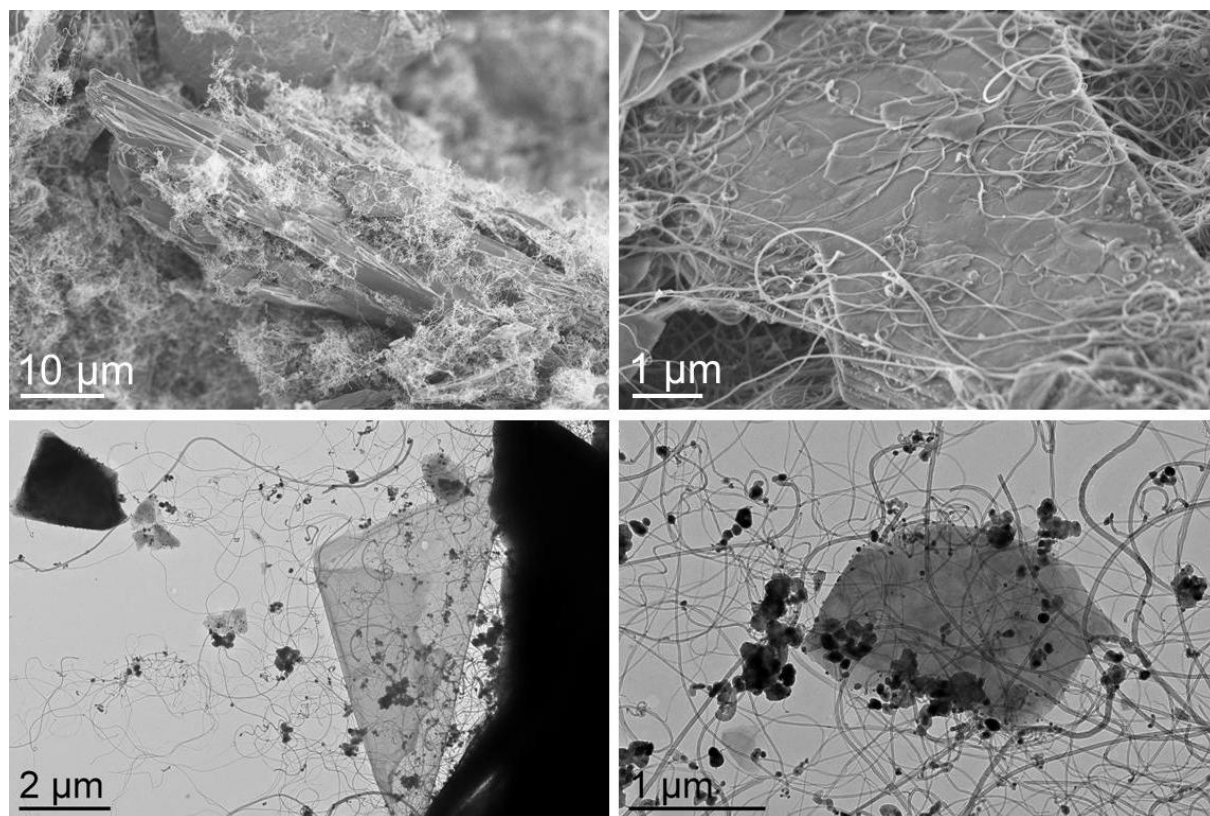


Figure III.18 : Clichés MEB-FEG et MET du talc naturel modifié TN1M-1,6

Les clichés du talc naturel TN1M-1,6 modifié en une étape sont comparables à ceux du talc TN1-1,6 modifié en deux étapes. Ils montrent une quantité considérable de nanotubes de carbone à la surface des particules de talc naturel. Comme pour la modification en deux étapes, on distingue nettement la structure en feuillet du talc naturel. Leur morphologie n'a donc pas été altérée pendant cette modification. Il est ainsi possible de réaliser les deux étapes de réduction et de traitement CCVD successivement.

2.1.2.2 Conductivité

Les mesures à 2 points de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les talcs naturels modifiés en une étape TN1M-1,6, TN2M-1,6, TN1M-3,3 et TN2M-3,3. Les résultats sont présentés dans la figure III.19.

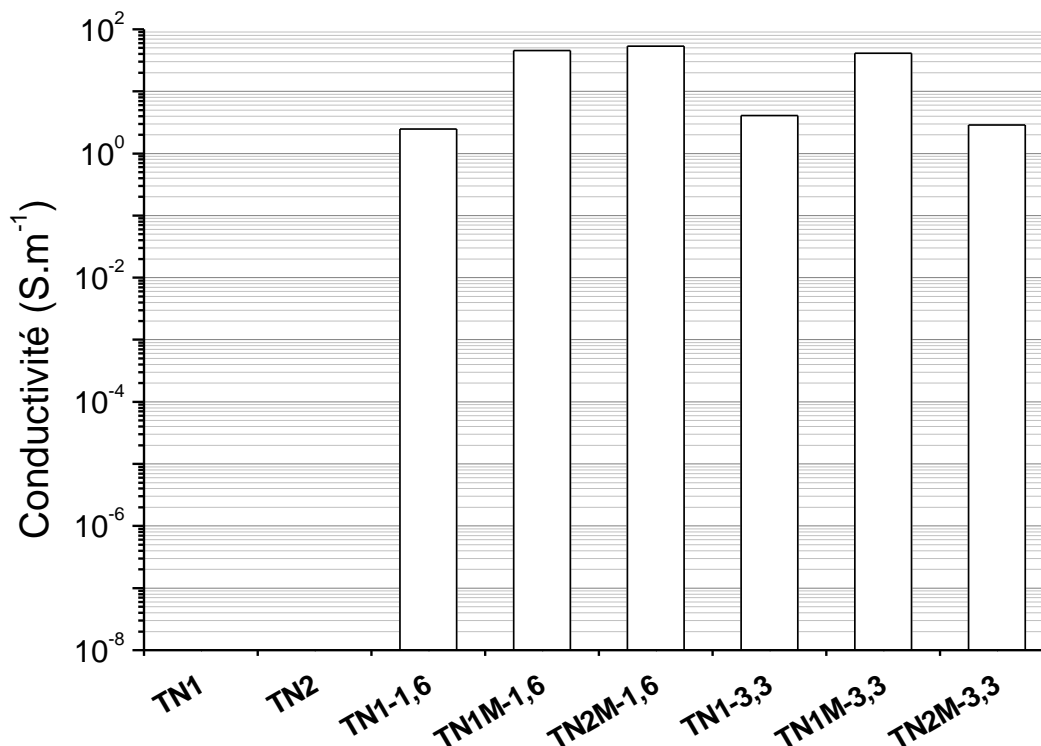


Figure III.19 : Mesures de conductivité électriques des talcs naturels TN1 et TN2 et des talcs modifiés TN1-1,6, TN1M-1,6, TN2M-1,6, TN1-3,3, TN1M-3,3 et TN2M-3,3

La conductivité électrique des talcs modifiés TN1-1,6 et TN1-3,3 est de respectivement 2,5 S.m⁻¹ et 4,1 S.m⁻¹. La même modification effectuée en une étape donne les talcs modifiés TN1M-1,6 et TN1M-3,3 dont la conductivité électrique est de respectivement 4,5.10¹ S.m⁻¹ et 4,1.10¹ S.m⁻¹. Ces mesures montrent que, non seulement l'étape de refroidissement entre l'étape de réduction sous dihydrogène et le traitement CCVD n'est pas nécessaire, mais que supprimer cette étape améliore la conductivité électrique des talcs modifiés. Cette modification en une étape a également été effectuée sur le talc naturel TN2 avec les taux de cobalt de 1,6 et 3,3. Les conductivités électriques de TN2M-1,6 et TN2M-3,3 sont de respectivement 5,3.10¹ S.m⁻¹ et 3,3 S.m⁻¹. Ces mesures confirment donc que les talcs naturels sont d'excellents supports pour la croissance de nanotubes de carbone et constituent ainsi des charges talqueuses conductrices.

Seuls les talcs naturels permettent la croissance en nombre de nanotubes de carbone à leur surface. La conductivité électrique des talcs naturels ainsi fonctionnalisés a alors été remarquablement améliorée. Nous disposons désormais de charges conductrices qui possèdent des propriétés électriques intéressantes pour l'élaboration de composites à base de PEBD.

2.2 Mélange des nanotubes de carbone avec le précurseur des talcs synthétiques

Les talcs synthétiques n'étant pas des bons candidats pour la croissance de nanotubes de carbone, nous avons envisagé une autre modification utilisant les nanotubes de carbone pour améliorer leur conductivité électrique. Cette voie, présentée sur la figure III.20, consiste à incorporer des nanotubes de carbone dans le précurseur avant la synthèse hydrothermale.

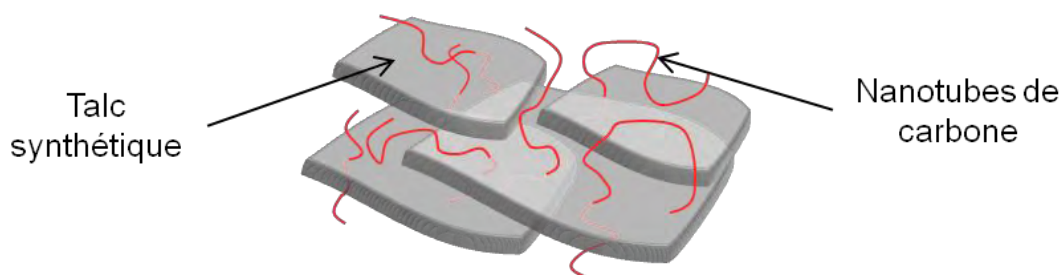


Figure III.20 : Incorporation des nanotubes de carbone dans le précurseur avant la synthèse hydrothermale

Deux types de nanotubes de carbone, l'un synthétisé au laboratoire, l'autre commercial, ont été utilisés pour cette modification. Afin de déterminer l'influence du taux de nanotubes de carbone sur la conductivité des talcs synthétiques obtenus, deux synthèses ont été réalisées avec 1,7 % et 4,2 % en masse de nanotubes de carbone introduits. Ces proportions sont de l'ordre de grandeur des taux de percolation des nanotubes de carbone dans des composites.

Les talcs synthétiques modifiés sont nommés TS220L-Y pour les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire et TS220C-Y pour les nanotubes de carbone commerciaux, Y correspondant au pourcentage théorique massique de nanotube de carbone. L'influence de la variation du taux de nanotube de carbone sur la morphologie, la structure et sur la conductivité des talcs obtenus a été étudiée.

2.2.1 Détermination du taux de nanotubes de carbone

Des analyses élémentaires ont été réalisées pour déterminer le pourcentage massique de nanotubes de carbone dans les talcs modifiés. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

	TS220L-1,7	TS220L-4,2	TS220C-1,7	TS220C-4,2
%m _{AE}	1,5 ± 0,1	3,2 ± 1,2	1,8 ± 0,2	4,2 ± 0,4

Tableau III.1 : Pourcentage massique de nanotubes de carbone des différents talcs synthétiques modifiés TS220L-1,7, TS220L-4,2, TS220C-1,7 et TS220C-4,2, déterminé par analyse élémentaire

Concernant les modifications effectuées avec les nanotubes de carbone commerciaux, les analyses élémentaires montrent que leur pourcentage massique coïncide avec le pourcentage théorique introduit. Concernant les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire, leur pourcentage massique mesuré par analyse élémentaire est légèrement plus faible que le pourcentage théorique introduit. De plus, dans le cas du talc modifié TS220L-4,2, le produit obtenu après la synthèse hydrothermale n'est pas homogène. Les nanotubes de carbone ont clairement sédimenté pendant la synthèse hydrothermale (figure III.21). Les mesures de pourcentages massiques de nanotubes de carbone sont en effet très dispersées. La valeur du pourcentage massique de nanotubes de carbone donnée dans le tableau III.1 est une moyenne effectuée sur 4 échantillons. Pour éviter le même phénomène avec le talc modifié TS220C-4,2, le réacteur a été agité pendant la synthèse hydrothermale. Le produit obtenu après la synthèse hydrothermale est ainsi plus homogène.

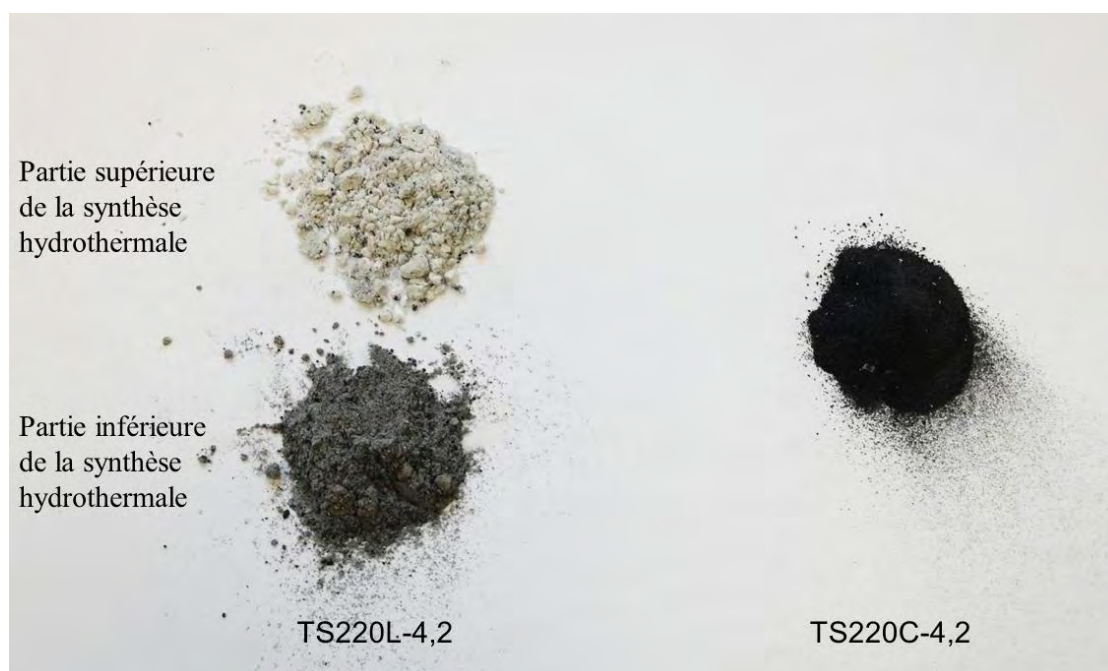


Figure III.21 : Talcs modifiés TS220L-4,2 (a) et TS220C-4,2(b)

2.2.2 Morphologie et structure

La figure III.24 présente les diagrammes de diffraction des rayons X du talc synthétique TS220 et des talcs synthétiques modifiés TS220L-1,7, TS220L-4,2, TS220C-1,7 et TS220C-4,2.

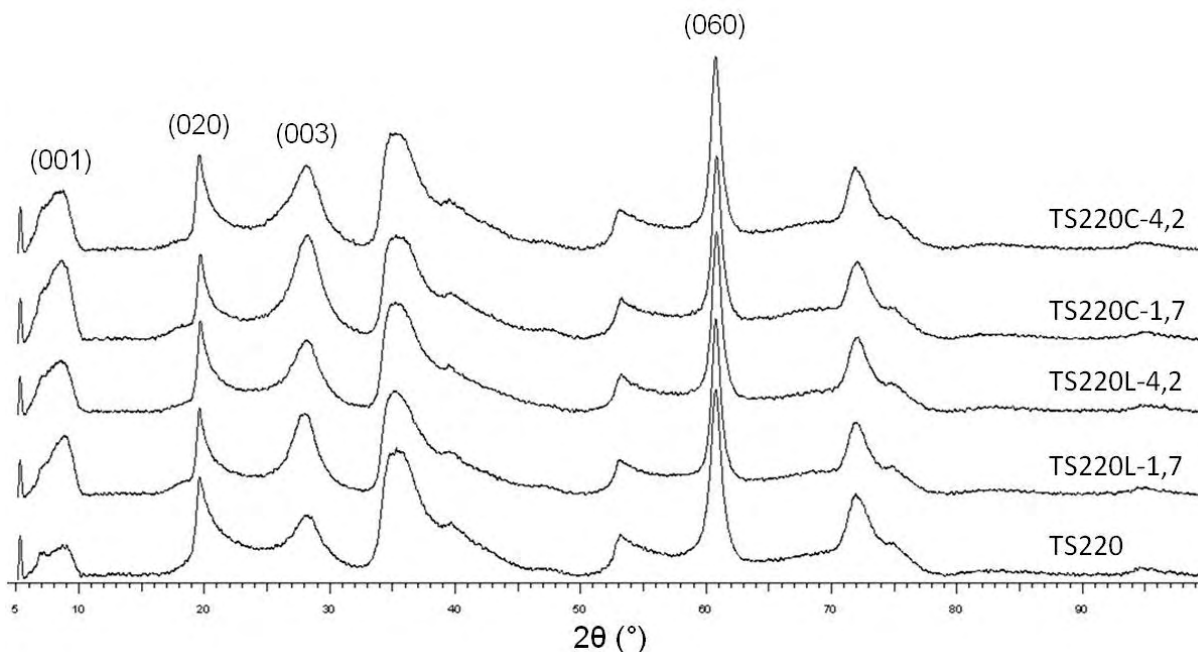


Figure III.24 : Diagrammes de diffraction des rayons X du talc synthétique TS220 et des talcs synthétiques modifiés TS220L-1,7, TS220L-4,2, TS220C-1,7 et TS220C-4,2

Tous les diagrammes de diffraction des rayons X des talcs synthétiques modifiés présentent les raies de diffraction identiques à celles du talc synthétique TS220 non modifiés : raies (020), (003) et (060) caractéristiques de la structure du talc. Cependant, la largeur des raies (001), et leurs positions indiquent des changements lors de l'introduction des NTC. L'augmentation de la distance basale indique qu'une certaine quantité de nanotubes sont vraisemblablement insérés dans certains inter-feuillets. La faible cristallinité observée pour cette raie (001) témoigne de l'effet des NTC sur la cristallisation des talcs synthétiques mais ne modifie pas leur structure globale.

La morphologie des talcs synthétiques modifiés est observée par microscopie électronique en transmission. Les clichés MET de ces talcs sont présentés sur la figure III.22.

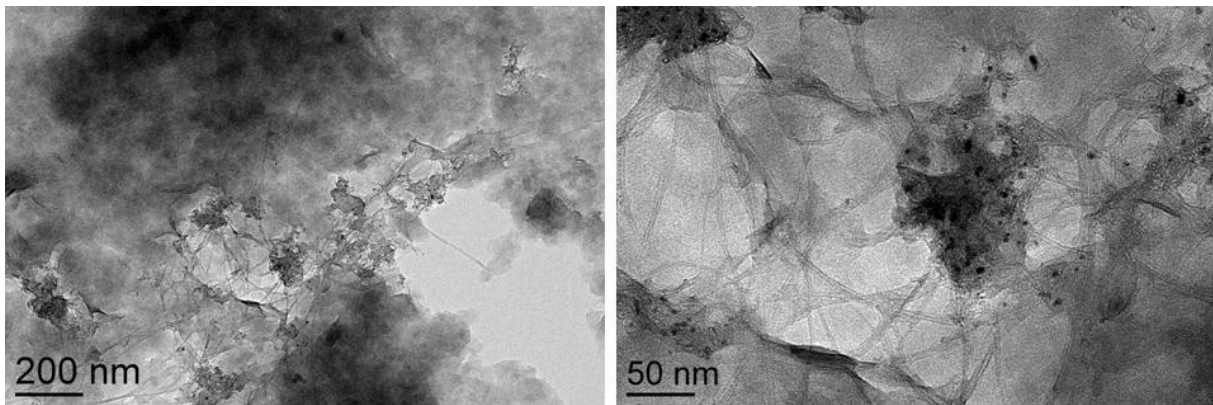


Figure III.22 : Clichés MET du TS220L-4,2

La présence de nanotubes de carbone à l'intérieur de la structure du talc synthétique est confirmée par les clichés MET. Cependant, la morphologie du talc synthétique a été modifiée par les nanotubes de carbone. On ne retrouve pas les amas de feuillets dont la taille est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, caractéristique du talc synthétique TS220. D'autres clichés MEB-FEG et MET, présentés sur la figure III.23, permettent de confirmer les observations précédentes.

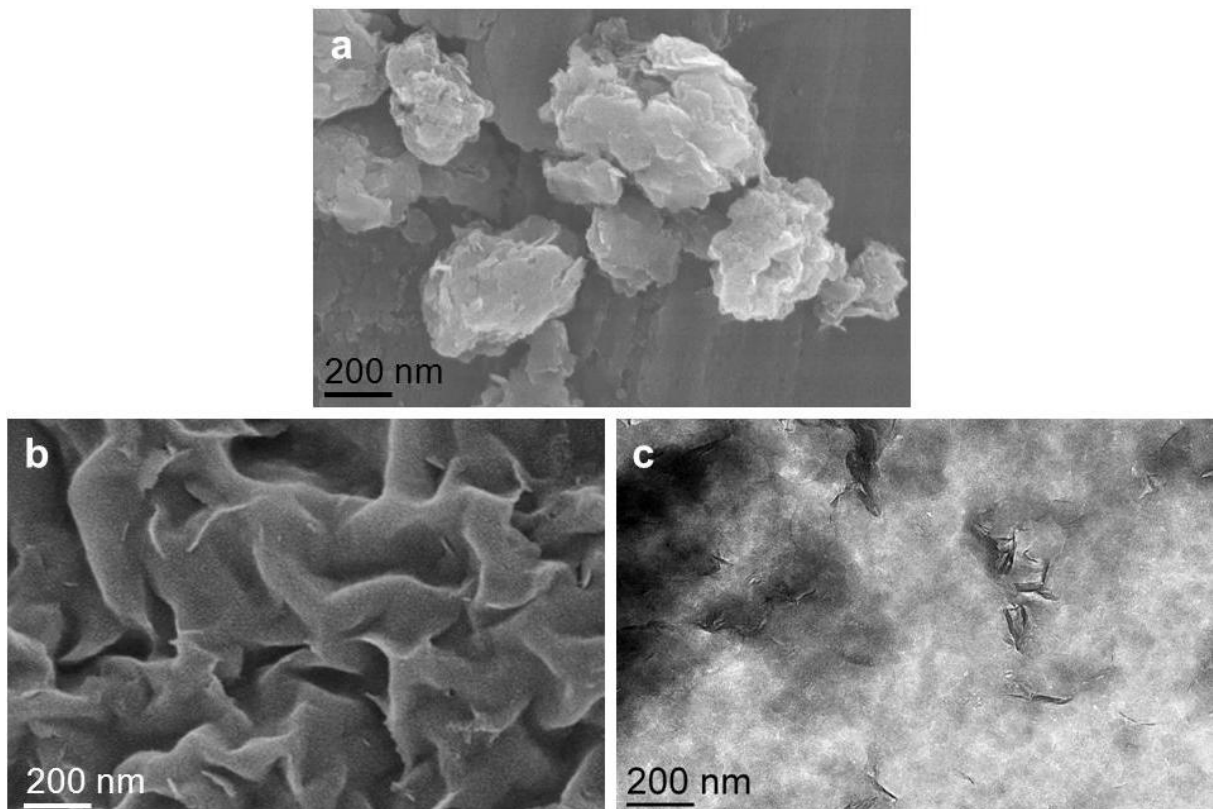


Figure III.23 : Cliché MEB-FEG de TS220 (a), de TS220L-1,7 (b) et cliché MET du TS220L-4,2 (c)

Le cliché MEB-FEG de TS220L-1,7 confirme l'influence des nanotubes de carbone sur la morphologie des talcs synthétisés. En effet, les talcs synthétiques modifiés ne possèdent de particules bien définies, analogues à celle de TS220 mais présentent des feuillets plus ou moins continus comparables aux observations réalisées sur des smectites, qui sont des minéraux ayant des structures très proches des stévensites. La présence de nanotubes de carbone dans le précurseur empêche donc la formation de particule pendant la synthèse hydrothermale. Des analyses de diffraction des rayons X permettent de vérifier si ce talc synthétique modifié possède une structure cristalline comparable à celle du talc TS220, malgré sa structure non particulière.

2.2.3 Conductivité

Les mesures à 2 points de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les talcs modifiés TS220L-1,7, TS220L-4,2, TS220C-1,7 et TS220C-4,2. Les résultats sont présentés dans la figure III.25.

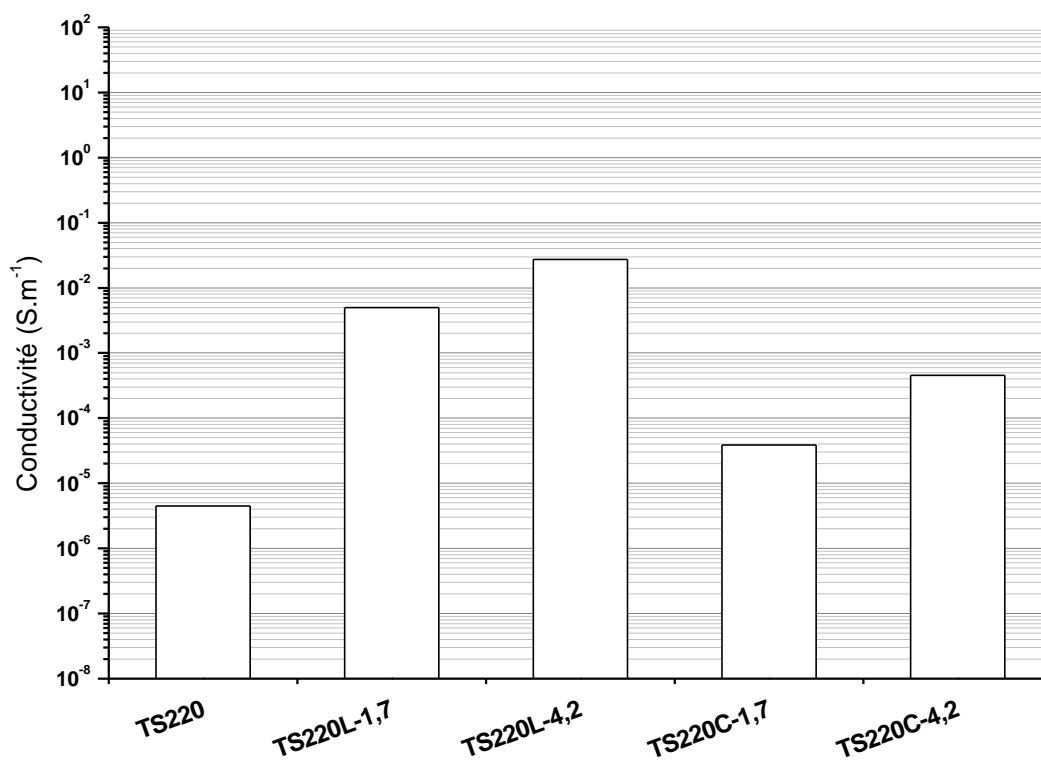


Figure III.25 : Mesures de conductivité électriques de TS220L-1,7, TS220L-4,2, TS220C-1,7 et TS220C-4,2

Les talcs modifiés avec les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire possèdent une conductivité électrique de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ pour un taux de 1,7 % et de $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ pour un taux de 4,2 %. Lorsque le taux de nanotubes de carbone augmente, la conductivité augmente

également. Ce phénomène est également constaté pour les talcs modifiés avec les nanotubes de carbone commerciaux. En effet, ils possèdent une conductivité électrique de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ pour un taux de 1,7 % et de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ pour un taux de 4,2 %. Pour un taux de 4,2 % en nanotubes de carbone, la conductivité électrique du talc synthétique TS220 a été améliorée de 4 décades avec les nanotubes de carbone synthétisés au laboratoire et de seulement 2 décades avec les nanotubes de carbone commerciaux. Bien que la présence de nanotubes de carbone améliore les propriétés électriques des talcs synthétiques, les valeurs de conductivité des talcs modifiés ne sont pas suffisantes pour que ceux-ci soient utilisés pour l'élaboration de composites à base de PEBD.

Les nanoparticules de cobalt métallique présentes à la surface des particules de talc naturel et synthétique ont été obtenues par réduction sous dihydrogène. Bien que ces propriétés ne soient pas recherchées, ce travail a permis de mettre en évidence les propriétés magnétiques de ces particules, rendant les talcs ainsi modifiés également magnétiques. Ces particules de cobalt ont ensuite servi de catalyseur à la croissance de nanotubes de carbone sur les talcs. La conductivité électrique des talcs synthétiques utilisés comme support de croissance des nanotubes de carbone est modérément augmentée et ne dépasse pas 10^{-3} S.m^{-1} . Cette modification est en revanche très efficace sur les talcs naturels. En effet, la conductivité électrique obtenue est de quelques S.m^{-1} , voire de quelques dizaines de S.m^{-1} lorsque l'étape de refroidissement entre la réduction et la CCVD est supprimée. L'incorporation des nanotubes de carbone dans le précurseur avant la synthèse hydrothermale n'a augmenté que modestement la conductivité électrique des talcs synthétiques. En effet, elle n'atteint que 10^{-3} S.m^{-1} . Les propriétés électriques des talcs naturels utilisés comme support de croissance des nanotubes de carbone sont remarquablement améliorées par rapport au talc non modifié.

3. Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole

La seconde stratégie envisagée pour apporter des propriétés de conductivité électrique aux talcs est de les fonctionnaliser par un polymère intrinsèquement conducteur, le polypyrrole. En effet, ce dernier, en plus d'avoir un niveau élevé de conductivité, possède une bonne stabilité chimique et thermique [74-75]. L'objectif est de préparer un hybride talc-polypyrrole ; le polypyrrole englobant les particules de talc. Comme cela a été montré dans la bibliographie, dans le cas de l'hybride silice-polypyrrole [57], il est important d'avoir un lien covalent entre les particules de talc et le polypyrrole pour obtenir des particules conductrices

homogènes. Deux étapes, présentées sur la figure III.26, sont ainsi nécessaires : la première consiste à fonctionnaliser les particules de talc par greffage chimique d'un silane et la seconde à polymériser le pyrrole.

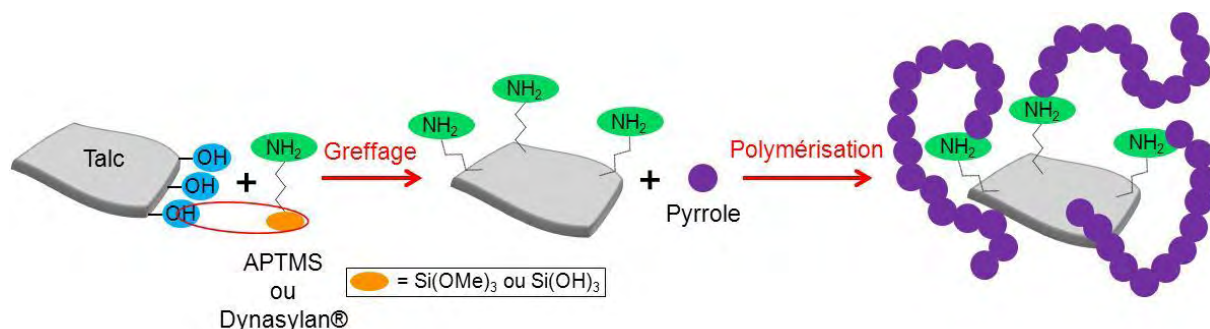


Figure III.26 : Fonctionnalisation des talcs par du polypyrrole : deux étapes envisagées

Dans la suite de ce chapitre, nous évaluerons l'influence de la nature des talcs et du taux de greffage d'aminopropylsilanes sur la structure, la morphologie et la conductivité des talcs modifiés.

3.1 Greffage chimique d'aminopropylsilanes

La première étape de la fonctionnalisation des talcs est le greffage covalent de deux aminopropylsilanes : le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) et le Dynasytan® HYDROSIL 1151, composé d'environ 40% de (3-aminopropyl)silanetriol et d'eau (figure III.27).

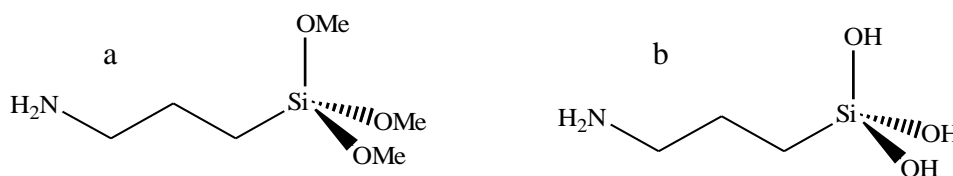


Figure III.27 : Molécules greffées sur les talcs : APTMS (a), Dynasytan® (b)

Ces deux molécules possèdent, en plus de leur fonction amine primaire, un groupement triméthoxysilane ou silanetriol permettant la formation de liaisons covalentes après réaction avec les sites silanol des talcs [59]. Les talcs synthétiques greffés avec l'APTMS et le Dynasytan® sont notés respectivement TSX-AP et TSX-Dy, X correspondant à la température de synthèse hydrothermale. Les aminopropylsilanes ont aussi été greffés sur les talcs naturels TN1 et TN2, pour donner les hybrides TN1-AP ou TN1-Dy et TN2-AP ou TN2-Dy. Nous vérifierons la formation de liaisons covalentes au cours du greffage, puis nous

étudierons l'intégrité des aminopropylsilanes après le greffage. Nous évaluerons également les différents taux de greffage obtenus selon la molécule greffée et la nature des talcs.

3.1.1 Mise en évidence du greffage covalent et intégrité des silanes

Mise en évidence du greffage covalent

Afin de réaliser le greffage covalent de l'APTMS, les talcs ont été portés à reflux dans du toluène (110 °C) pendant 48 heures en présence de l'aminopropylsilane et dans des conditions anhydres. Le greffage des aminopropylsilanes a lieu par condensation des liaisons silanol des talcs avec les fonctions triméthoxysilane de l'APTMS. Selon les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation, et le taux d'hydroxylation du support, le greffage consiste à former différents pourcentages d'espèces T1, T2 ou T3 sur les particules de talc (figure III.28) [76].

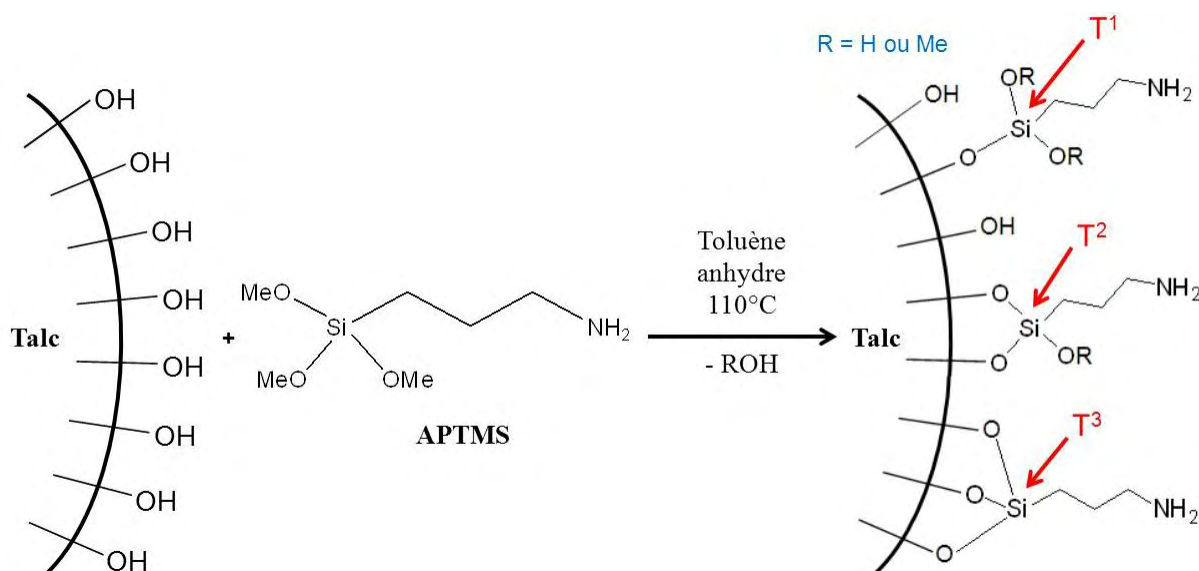


Figure III.28 : Greffage covalent de l'APTMS sur les talcs

Le Dynasytan® est une solution aqueuse à 40 % de (3-aminopropyl)silanetriol. Le spectre RMN ²⁹Si présenté sur la figure III.29 montre l'état de polymérisation des aminopropylsilanes.

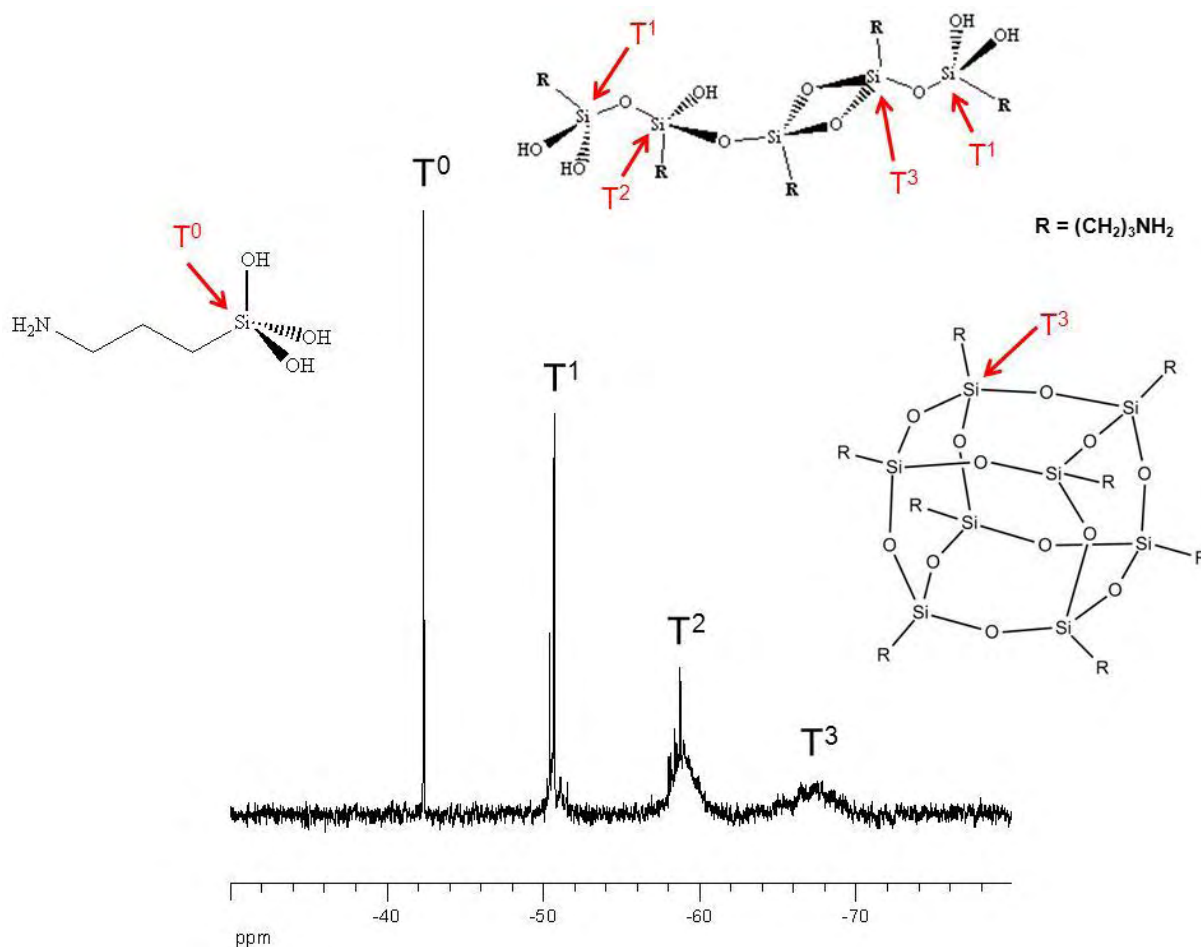


Figure III.29 : spectre RMN ^{29}Si en solution $\{^1\text{H}\}$ découplé du ^1H du Dynasytan®

Le spectre du Dynasytan® présente quatre pics à -42 ppm, -51 ppm, -59 ppm et un dernier large pic à -67 ppm. Les pics à -51 ppm et -59 ppm sont caractéristiques respectivement d'environnements de type T¹ (RSi*(OSi)₁(OH)₂) et T² (RSi*(OSi)₂(OH)). Ceci met en évidence la présence de dimères et d'oligomères légers qui sont des espèces condensées. Cependant, le pic à -42 ppm, caractéristique d'un environnement de type T⁰ (RSi*(OH)₃), montre qu'il reste toujours du (3-aminopropyl)silanetriol. Enfin le dernier large pic à -67 ppm est caractéristique d'un environnement de type T³ (RSi*(OSi)₃). Des oligomères plus conséquents tels que des silsesquioxanes sont donc également présents. Les (3-aminopropyl)silanetriol de ces oligomères étant déjà complètement condensés, ils ne peuvent se greffer au talc et sont donc éliminés lors de l'étape de lavage. De plus, les espèces majoritaires sont celles dont les environnements sont de type T⁰, T¹ et T² qui sont les espèces intéressantes pour la réaction de greffage. Le greffage du Dynasytan® sur les talcs est donc tout à fait réalisable en milieu aqueux (figure III.30). Les talcs sont ainsi agités dans de l'eau à température ambiante pendant 72 heures en présence de l'aminopropylsilanetriol en excès.

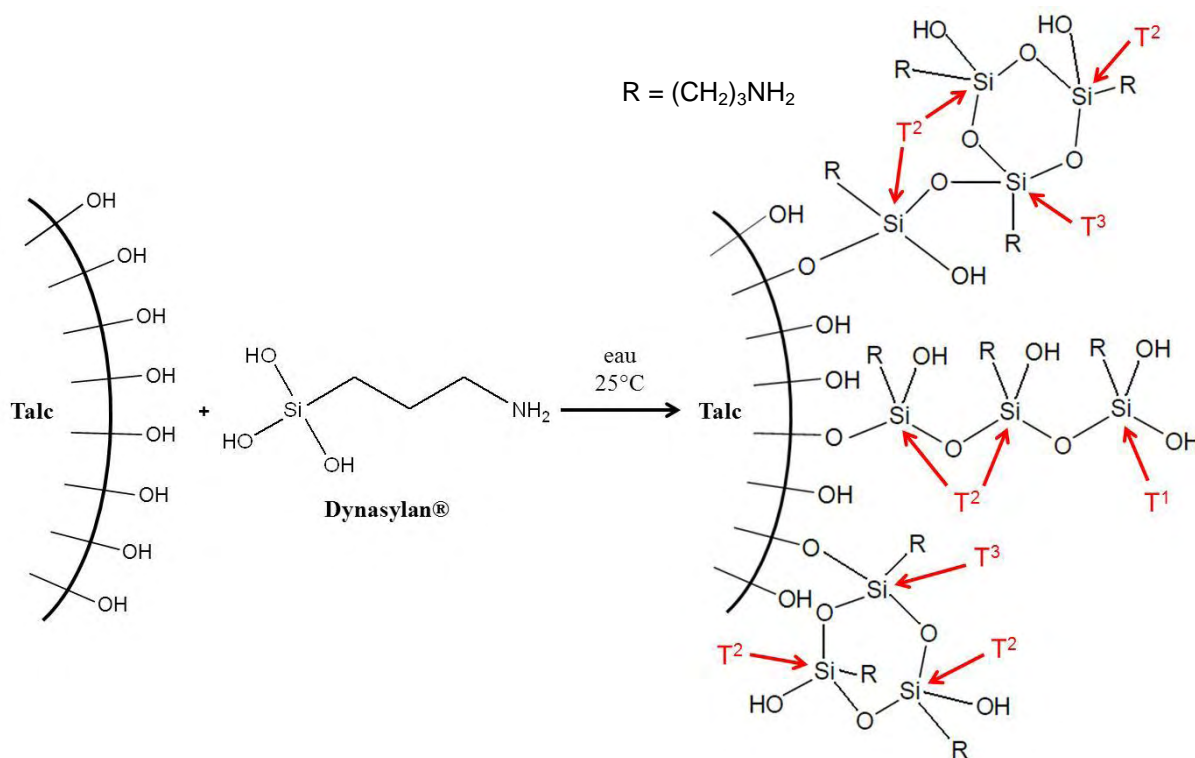


Figure III.30 : Greffage covalent du Dynasylan® sur les talcs

La force motrice de cette réaction est la formation de liaison très forte (Si-O-Si). La RMN du silicium en phase solide est une méthode de choix pour la mise en évidence du greffage covalent. Contrairement aux atomes de silicium contenus dans les talcs, ceux des molécules greffées ne se trouvent pas dans un environnement de type Q^n mais dans un environnement de type T^n car ils sont liés à trois atomes d'oxygène. Les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs synthétiques greffés TS220-AP et TS200-Dy sont présentés sur la figure III.31 et les spectres obtenus pour TS300-AP et TS300-Dy sur la figure III.32.

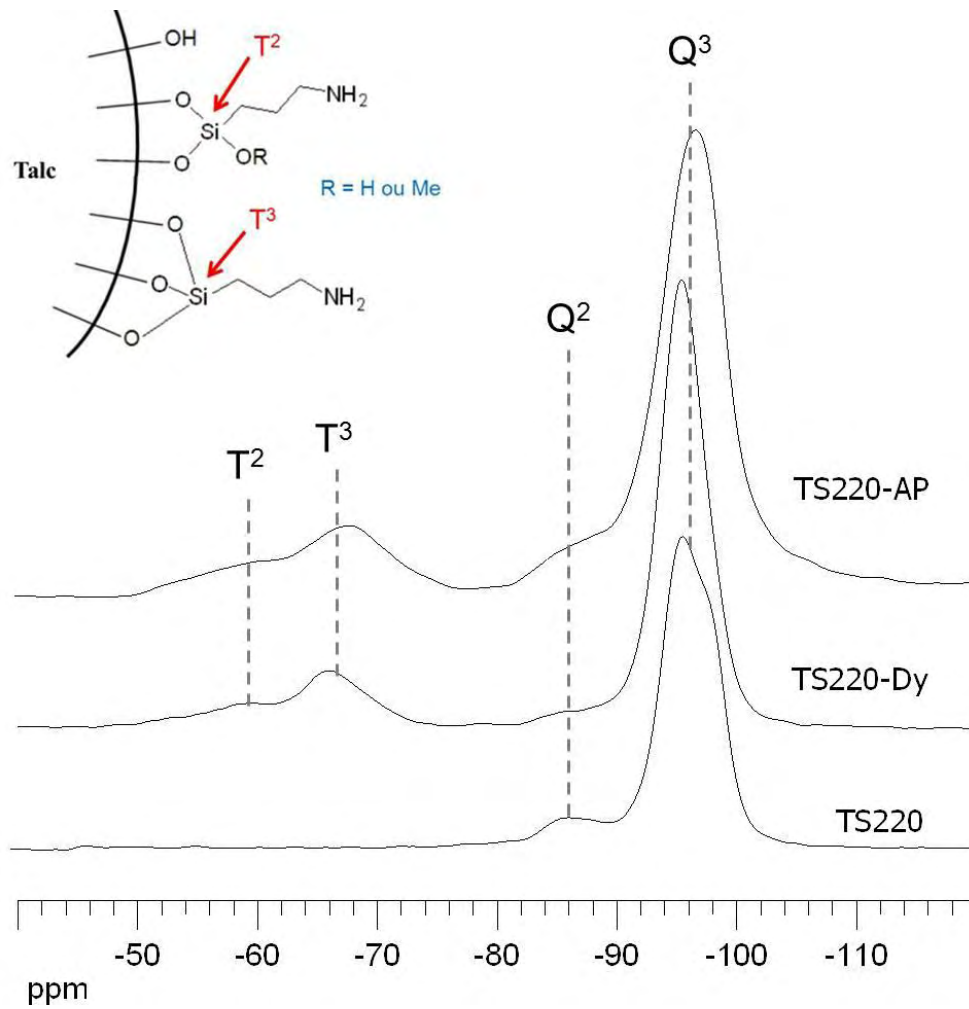


Figure III.31 : Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs TS220 et de leur homologues greffés avec l'APTMS (TS220-AP) et le Dynasylan® (TS220-Dy)

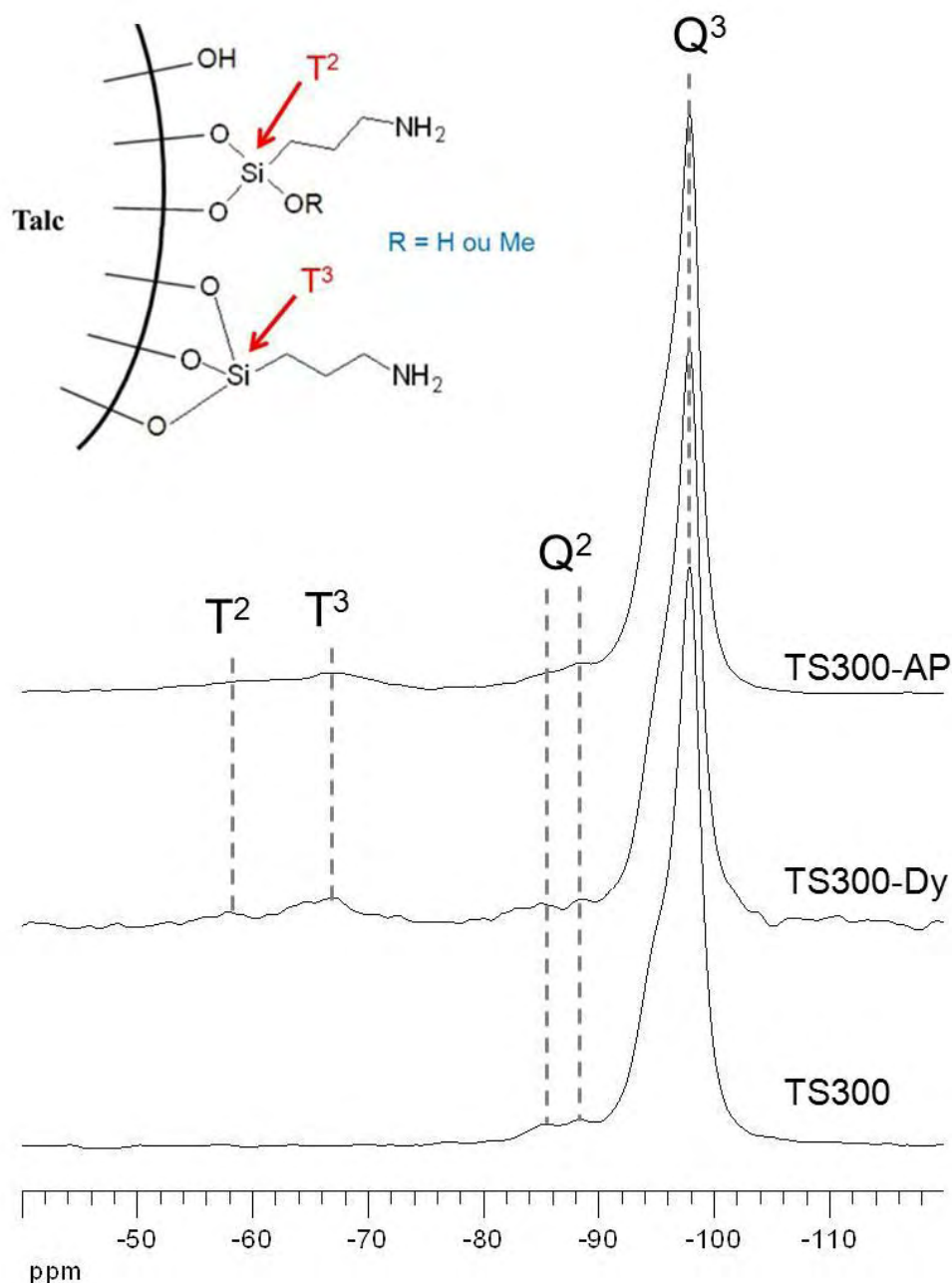


Figure III.32 : Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs TS300 et de leur homologues greffés avec l'APTMS (TS300-AP) et le Dynasytan® (TS300-Dy)

Les signaux caractéristiques de l'APTMS et du Dynasytan® non greffés à -42 ppm ne sont pas mis en évidence sur les spectres RMN des talcs synthétiques greffés, il n'y a donc pas de physisorption des aminopropylsilanes sur les talcs dans nos conditions de greffage. Comparés aux spectres des TS220, les spectres des talcs synthétiques TS220 greffés présentent deux nouveaux pics à -60 ppm et -66 ppm pour le greffage avec le Dynasytan® et un nouveau pic à -68 ppm pour le greffage avec l'APTMS. Les spectres des talcs synthétiques TS300 greffés présentent également les nouveaux pics : à -58 ppm et -67 ppm pour le

greffage avec le Dynasytan® et à -59 ppm et -67 ppm pour le greffage avec l'APTMS. Ces valeurs sont caractéristiques respectivement d'environnements de type T² (RSi*(OSi)₂(OMe)) et T³ (RSi*(OSi)₃). Ceci met en évidence la création de deux ou trois liaisons covalentes entre le silane et les talcs.

Intégrité des silanes

Une analyse par RMN CP-MAS ¹³C des talcs greffés avec l'APTMS et le Dynasytan® a été réalisée afin de déterminer si les molécules organiques restent intègres après le greffage.

Les spectres RMN CP-MAS ¹³C des talcs synthétiques greffés TS220-AP et TS200-Dy sont présentés sur la figure III.33 et les spectres obtenus pour TS300-AP et TS300-Dy sur la figure III.34.

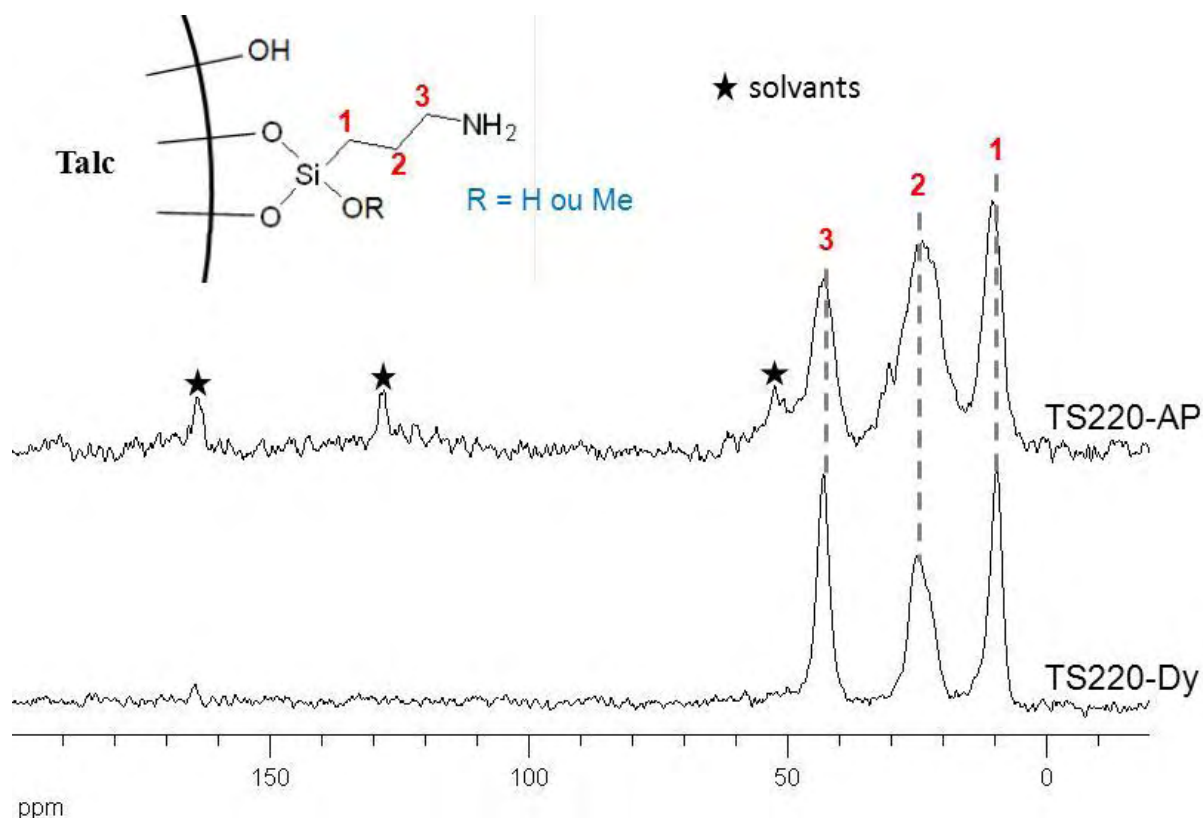


Figure III.33 : Spectres RMN CP-MAS ¹³C des talcs TS220 greffés avec l'APTMS (TS220-AP) et le Dynasytan® (TS220-Dy)

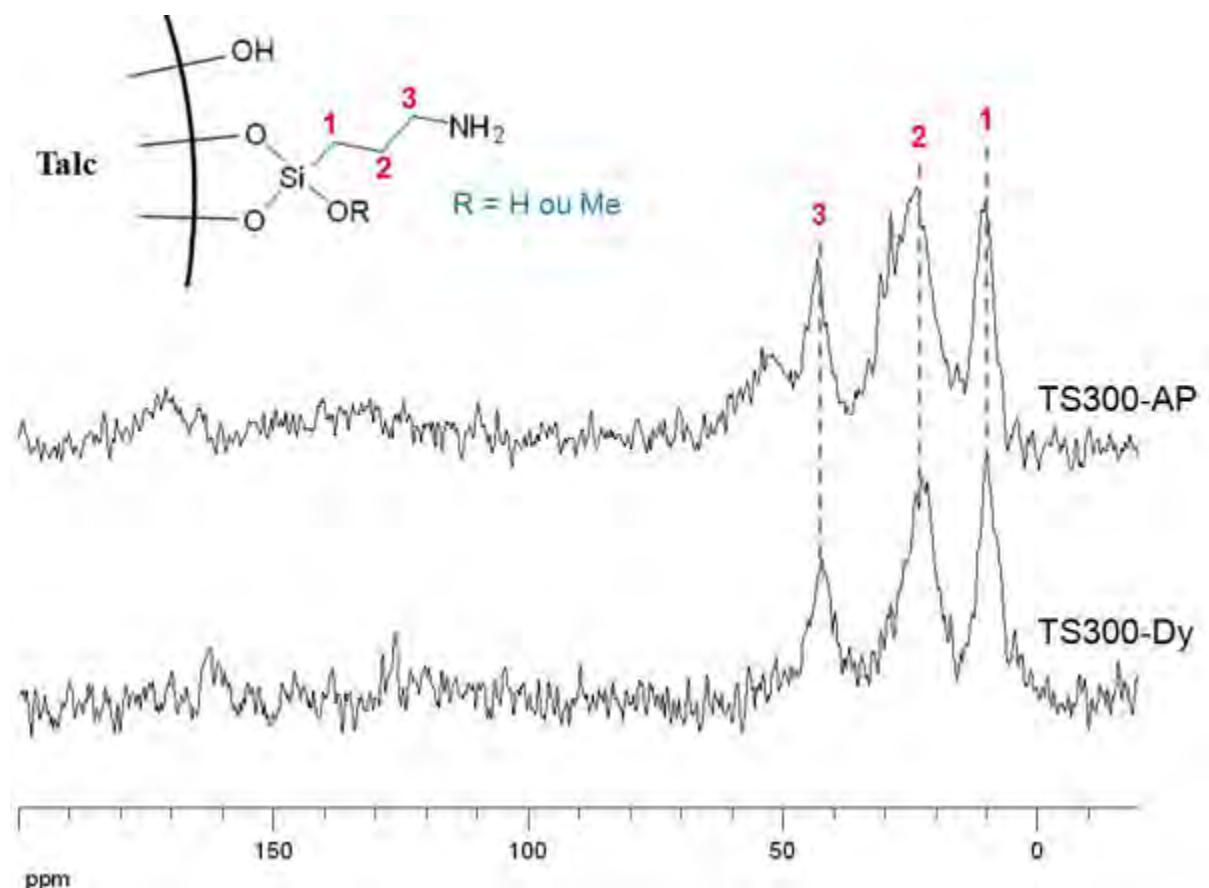


Figure III.34 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C des talcs TS300 greffés avec l'APTMS (TS300-AP) et le Dynasytan® (TS300-Dy)

Comme cela a été observé en RMN CP-MAS ^{29}Si , l'analyse par RMN CP-MAS ^{13}C permet de confirmer le greffage des aminopropylsilanes. En effet, le pic attribué au carbone C_1 de l'APTMS et du Dynasytan® s'est déplacé de 20 ppm à 10 ppm sur le spectre du talc synthétique greffé. Ceci s'explique par la proximité de ce carbone avec l'atome de silicium qui subit le greffage. Les deux autres pics à 24 ppm et 43 ppm sont attribués respectivement aux carbones C_2 et C_3 des aminopropylsilanes greffés. Les molécules d'APTMS et de Dynasytan® restent donc intègres après la réaction de greffage chimique.

Les analyses RMN montrent qu'il est possible, dans les conditions de synthèse utilisées, de greffer de façon covalente des aminopropylsilanes sur les talcs synthétiques. Afin de quantifier les groupements fonctionnels apportés aux talcs, des calculs de taux de greffage ont été réalisés.

3.1.2 Détermination du taux de greffage

Afin de déterminer le taux de greffage et le pourcentage massique des molécules organiques dans les talcs greffés, des analyses élémentaires ont été réalisées. Les aminopropylsilanes APTMS et Dynasytan® étant composés d'atome d'azote, de carbone et d'hydrogène ces trois atomes sont systématiquement dosés. Cependant, la quantité d'atomes d'hydrogène étant faussée par la présence d'eau, et celle de carbone pouvant l'être par la présence éventuelle de solvant, ces valeurs ne seront pas utilisées pour les calculs. Les aminopropylsilanes ne contenant qu'un atome d'azote, le calcul des taux de greffage et des pourcentages massiques, est réalisé à partir de la teneur en azote. Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le tableau III.2.

	%N (APTMS)	%N (Dynasytan®)
TS220	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,2
TS300	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,4
TN1	0,3	0
TN2	0,2	0

Tableau III.2 : Analyses élémentaires des talcs naturels TN1 et TN2 et des talcs synthétiques TS220 et TS300 greffés avec de l'APTMS et du Dynasytan®

Il est ainsi possible de greffer des fonctions amines sur les talcs synthétiques et naturels avec de l'APTMS et sur les talcs synthétiques avec du Dynasytan®.

Des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont aussi été réalisées pour confirmer les taux de greffage et les pourcentages massiques. Les thermogrammes et les courbes d'analyse différentielle des TSX-AP et TSX-Dy ont la même allure quel que soit X, seules les pertes de masse varient. Nous ne commenterons donc que les courbes obtenues pour TS220-AP et TS220-Dy présentés sur la figure III.35.

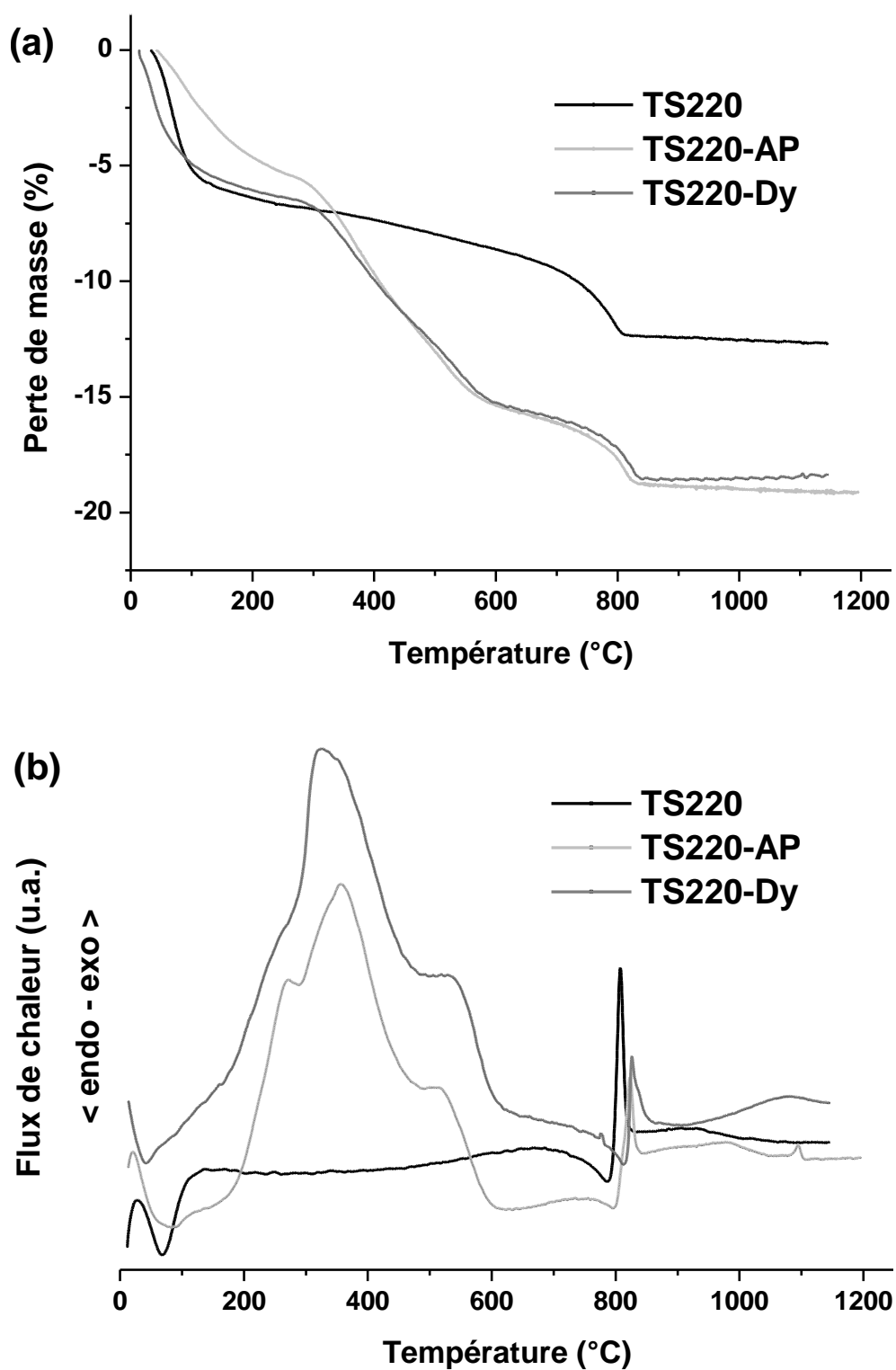


Figure III.35 : Comparaison entre les courbes ATG (a) et ATD (b) des talcs synthétiques TS220, TS220-AP et TS220-Dy

Les thermogrammes de TS220-AP et TS220-Dy montrent une perte de masse importante entre 270 °C et 600 °C qui n'apparaît pas sur le thermogramme de TS220. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle de TS220-AP et TS220-Dy, cette perte de masse se traduit

par l'apparition de trois pics exothermiques à 270 °C, 340 °C et 520 °C. Ces observations sont expliquées par la dégradation des fragments organiques greffés et suggèrent que les silanes sont fortement liés aux talcs synthétiques [77]. Les taux de greffage et les pourcentages massiques sont estimés en mesurant les pertes de masse associées à ces phénomènes. Les taux de greffage et les pourcentages massiques obtenus avec les deux techniques d'analyse sont comparés dans les tableaux III.3 et III.4.

	APTMS		Dynasytan®	
	τ_{AE} (mmol.g ⁻¹)	τ_{ATG} (mmol.g ⁻¹)	τ_{AE} (mmol.g ⁻¹)	τ_{ATG} (mmol.g ⁻¹)
TS220	1,3 ± 0,1	1,7	0,9 ± 0,2	1,6
TS300	0,5 ± 0,1	0,7	0,4 ± 0,3	1,2
TN1	0,2	-	0	-
TN2	0,2	-	0	-

Tableau III.3 : Taux de greffage des différents talcs synthétiques et des talcs naturels greffés mesurés par analyse élémentaire et thermogravimétrie

	APTMS		Dynasytan®	
	%m _{AE}	%m _{ATG}	%m _{AE}	%m _{ATG}
TS220	24 ± 2	31	12 ± 2	21
TS300	8 ± 1	13	5 ± 4	16
TN1	4	-	0	-
TN2	2,8	-	0	-

Tableau III.4 : Pourcentage massique des différents talcs synthétiques et des talcs naturels greffés mesurés par analyse élémentaire et thermogravimétrie

Les deux techniques donnent des résultats similaires, cependant la valeur obtenue par analyse thermogravimétrie est surestimée. En effet, elle considère la perte de masse entre 270 °C et 600 °C qui est attribuée à la dégradation des fragments organiques greffés mais aussi à la perte de l'eau qui se trouve entre les feuillets des talcs synthétiques et à la dégradation du précurseur présent dans le matériau [59].

Le taux de greffage dépend de la température de synthèse hydrothermale car le greffage chimique se produit essentiellement sur les sites hydroxyle [59]. C'est pourquoi les aminopropylsilanes sont greffés en plus grande quantité sur TS220 que sur TS300. Les taux de greffage sur les talcs naturels sont très faibles voir non détectables. Le greffage des deux aminopropylsilanes APTMS et Dynasytan® sur les talcs synthétiques permet d'obtenir des talcs avec des taux variables de fonctions amine disponibles. Cependant, le greffage du Dynasytan® est effectué en milieu aqueux et à température ambiante. Ce greffage est ainsi

moins toxique et plus facilement réalisable industriellement. Seule cette modification sera donc utilisée pour la fonctionnalisation par le polypyrrole.

3.2 Polymérisation du polypyrrole

La seconde étape de la fonctionnalisation des talcs consiste à polymériser le pyrrole (figure III.36). L'objectif est d'englober les particules de talc dans du polypyrrole qui est un polymère intrinsèquement conducteur.

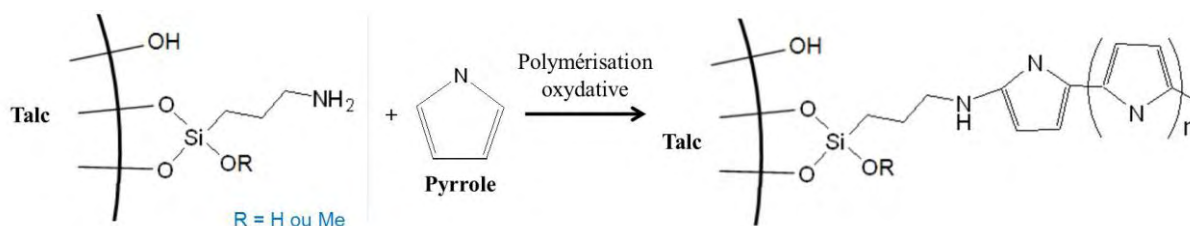


Figure III.36 : Polymérisation oxydative du pyrrole sur les talcs greffés

La polymérisation du pyrrole est effectuée par voie chimique. Les conditions de polymérisation ont été choisies en accord avec les travaux de Perruchot et al. et Yang et al. [56-57]. La réaction est réalisée sous agitation avec l'Ultra-Turrax® en présence des différents talcs sélectionnés. Le milieu réactionnel est composé d'un solvant, d'un oxydant, du monomère pyrrole et d'un anion qui joue le rôle de contre-ion vis-à-vis des charges portées par les chaînes de polypyrrole. La synthèse du polypyrrole est effectuée en milieu aqueux et l'oxydant qui permet l'initiation de la polymérisation est FeCl₃. C'est l'ion métallique Fe³⁺ qui provoque l'oxydation du pyrrole. Plusieurs rapports molaires FeCl₃/Py ont été testés : 0,5 ; 2 et 4. Les rendements sont présentés dans le tableau III.5.

Rapports molaires FeCl ₃ /Py	Rendement PPY (%)
0,5	6,6
2	19
4	16

Tableau III.5 : rendements et conductivités électriques obtenus pour différents rapports molaires FeCl₃/Py pour TS220

Le rapport FeCl₃/Py optimal est de 2 pour parvenir à un rendement maximum. L'oxydant FeCl₃ apporte aussi des ions (Cl⁻) en solution qui jouent le rôle de dopant. Cependant le para-toluènesulfonate de sodium a été ajouté au milieu réactionnel afin de remplacer l'espèce dopante initiale (Cl⁻) le long de la chaîne carbonée par l'anion para-toluènesulfonate. Afin

d'obtenir un bon état conducteur du système, une charge positive est située toutes les trois ou quatre unités de pyrrole le long de la chaîne polymère, à proximité de l'endroit où l'anion dopant est fixé électrostatiquement [44]. De plus le contre ion para-tolènesulfonate augmente la stabilité thermique du polypyrrole.

Les talcs synthétiques greffés et fonctionnalisés par le polypyrrole sont notés TSX-Dy-PPy, X correspondant à la température de synthèse hydrothermale. La fonctionnalisation par le polypyrrole a aussi été effectuée sur les talcs non greffés, pour donner les hybrides TS220-PPy, TS300-PPy, TN1-PPy et TN2-PPy. L'influence de cette modification sur la structure et la morphologie des différents hybrides talc-Dy-PPy et talc-PPy obtenus ainsi que sur leur conductivité a été étudiée.

3.2.1 Mise en évidence de la liaison covalente Dy – PPy

Des analyses RMN CP-MAS ^{29}Si et ^{13}C ont été réalisées sur les talcs fonctionnalisés avec du polypyrrole. Le rapport signal/bruit des spectres obtenus est très faible à cause des propriétés électriques du polypyrrole. En effet, elles perturbent l'électronique de l'appareil et rend difficile l'accord de la tête de mesure. L'analyse RMN CP-MAS ^{29}Si a été réalisée afin de vérifier si le talc et le greffage du Dynasytan® n'avait pas été altérée pendant la polymérisation. Les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs synthétiques greffés et/ou polymérisés TS220-Dy-PPy et TS220-PPy sont présentés sur la figure III.37 et les spectres obtenus pour TS300-Dy-PPy et TS300-PPy sur la figure III.38.

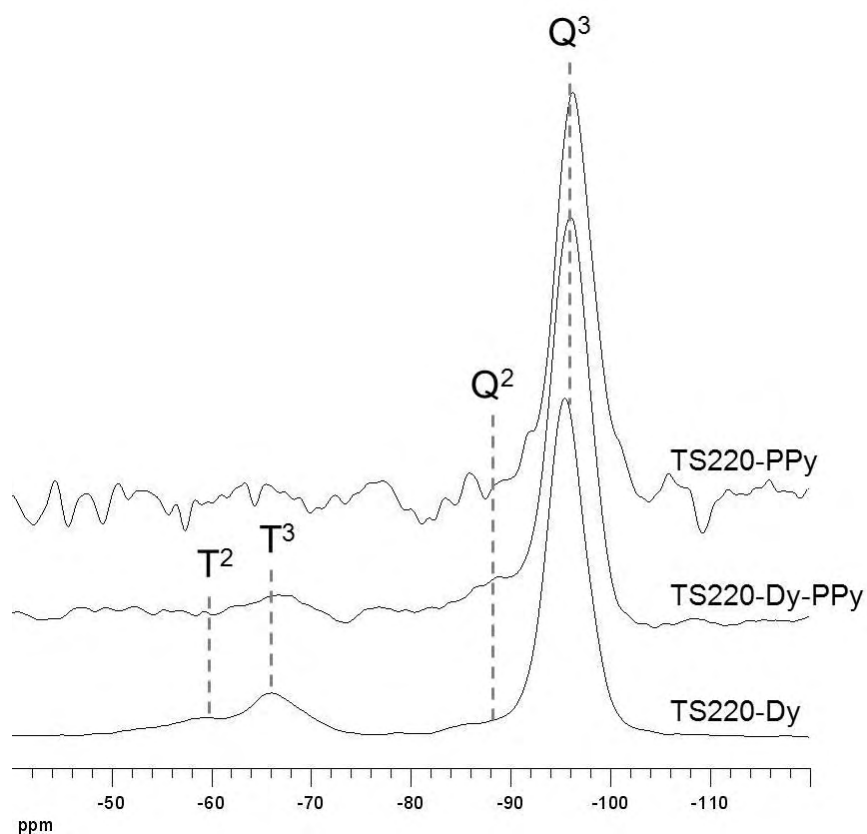


Figure III.37 : Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs TS220-Dy, TS220-Dy-PPy et TS220-PPy

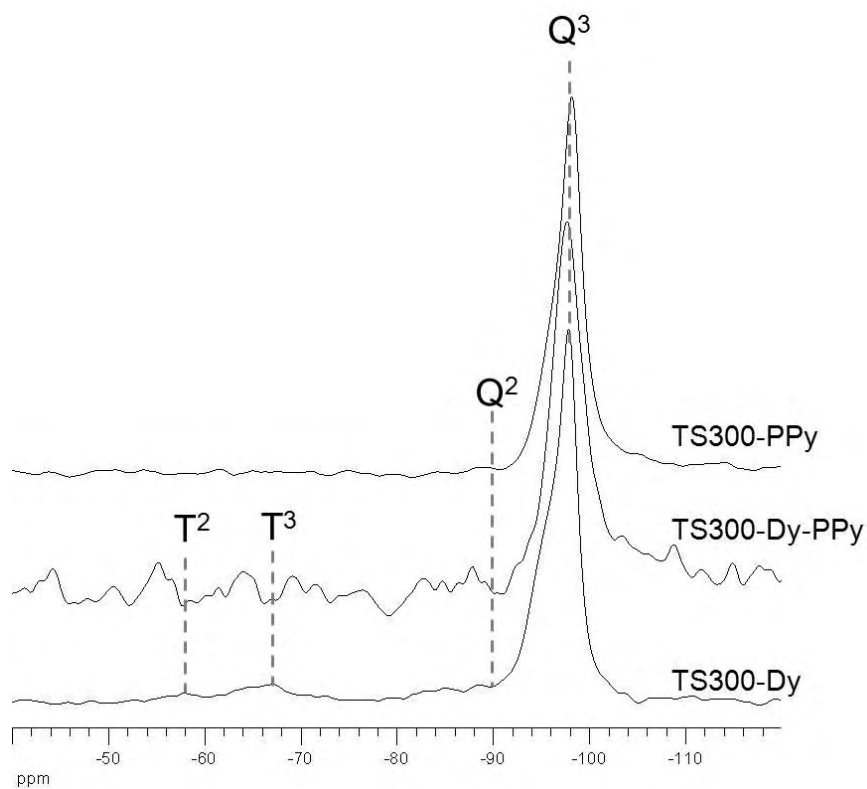


Figure III.38 : Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des talcs TS300-Dy, TS300-Dy-PPy et TS300-PPy

Le spectre de TS220-Dy-PPy présente les mêmes pics à -60 ppm et surtout -66 ppm que le talc synthétique greffé TS220-Dy. Ces pics sont caractéristiques respectivement d'environnements de type T² (RSi*(OSi)₂(OMe)) et T³ (RSi*(OSi)₃). La polymérisation du pyrrole ne modifie donc pas la fonctionnalisation du talc TS220 par le Dynasytan®. Concernant la fonctionnalisation du TS300-Dy par le polypyrrole, les pics à -58 ppm et -67 ppm correspondant au greffage du Dynasytan® ne sont pas visibles. Les spectres de TS220-Dy-PPy, TS220-PPy, TS300-Dy-Py et TS300-PPy présentent également un pic autour de -97 ppm caractéristiques de la présence d'atomes de silicium qui sont dans le même environnement de type Q³ que dans le talc naturel (Si*(OSi)₃(OMg)). La polymérisation du pyrrole ne modifie donc pas la matrice talc.

Une analyse par RMN CP-MAS ¹³C des talcs greffés par le Dynasytan® puis fonctionnalisés par le polypyrrole a été réalisée afin de déterminer si une liaison covalente entre les fonctions amines du Dynasytan® et le polypyrrole s'est créée. Les spectres RMN CP-MAS ¹³C des talcs synthétiques greffés et/ou polymérisés TS220-Dy-PPy et TS220-PPy sont présentés sur la figure III.39 et les spectres obtenus pour TS300-Dy-PPy et TS300-PPy sur la figure III.40.

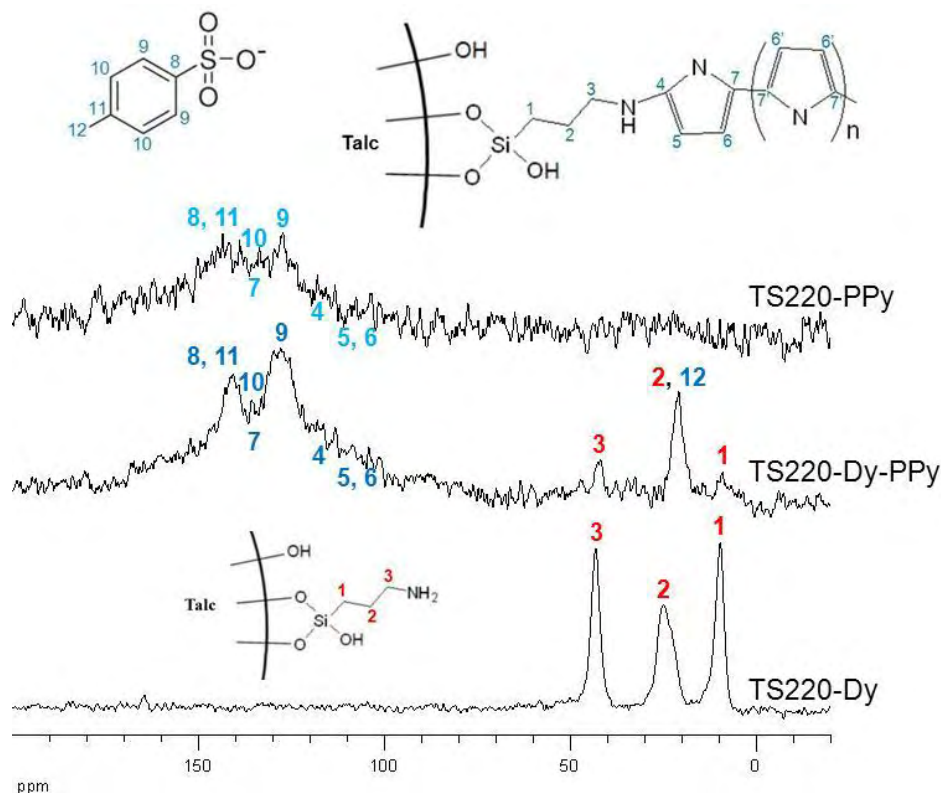


Figure III.39 : Spectres RMN CP-MAS ¹³C des talcs TS220-Dy et TS220-Dy-PPy et TS220-PPy

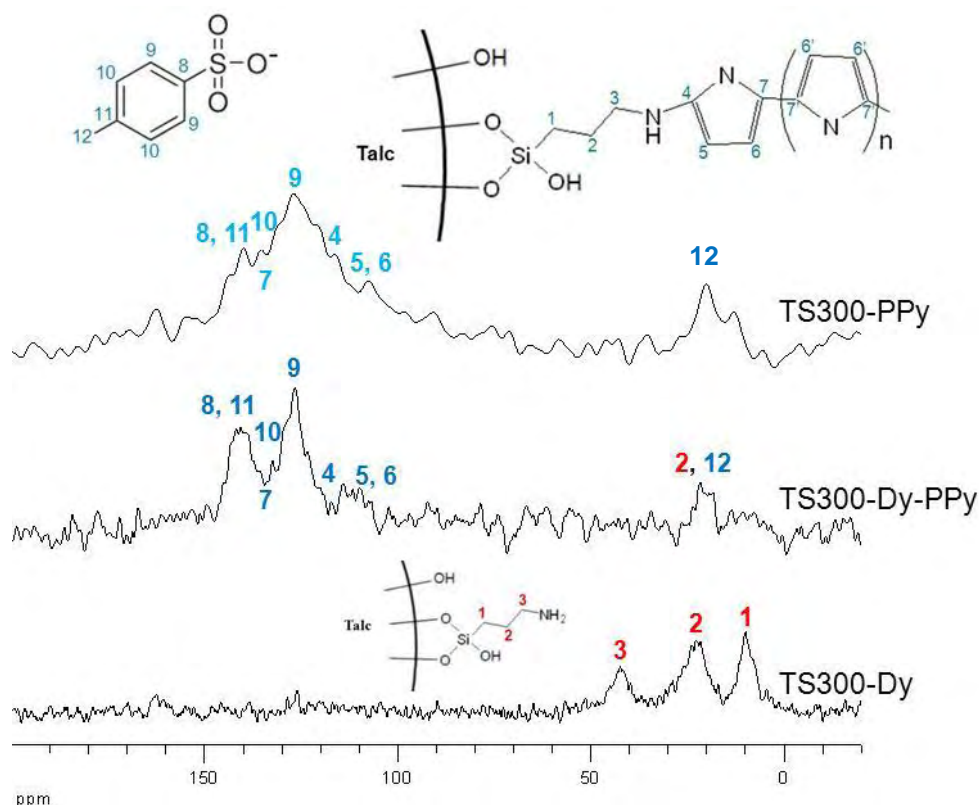


Figure III.40 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C des talcs TS300-Dy et TS300-Dy-PPy et TS300-PPy

Le spectre RMN CP-MAS ^{13}C de TS220-Dy-PPy présente les mêmes pics à 9 ppm et 42 ppm que le talc synthétique greffé TS220-Dy. Ces pics sont caractéristiques des carbones C_1 et C_3 de la chaîne du Dynasytan® greffé. La majorité des aminopropylsilanes n'ont donc pas formé de liaison covalente avec le polypyrrole. En effet, si le Dynasytan® greffé avait réagi avec le polypyrrole, 3 pics à 12 ppm, 24 ppm et 53 ppm seraient apparus sur le spectre. Cependant, le rapport molaire pyrrole/Dynasytan® est de 1,3. Il y a donc 1,3 molécule de pyrrole pour une molécule de Dynasytan®. Les particules étant conductrices, les chaînes de polypyrrole sont beaucoup plus longues qu'1,3 pyrrole. Les hybrides talc-Dy-PPy doivent donc se trouver dans la configuration une plutôt que deux de la figure III.41. La quantité de silanes liés au talc et au polypyrrole est donc beaucoup plus faible que celle liée seulement au talc. Il se peut également que toutes les fonctions amines ne soient pas accessibles au pyrrole. C'est alors normal de ne pas observer les pics caractéristiques du Dynasytan® lié au talc et au polypyrrole.

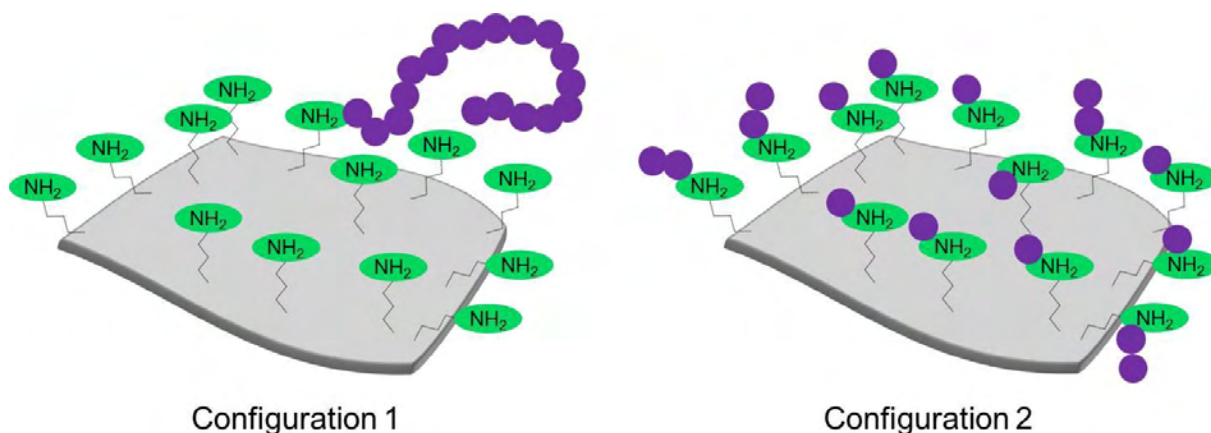


Figure III.41 : Hypothèse de configuration des hybrides talc-Dy-PPy

Concernant la fonctionnalisation du TS300-Dy par le polypyrrole, la quantité de Dynasylan® greffé est plus faible que pour TS220, il est donc normal de ne voir aucun pic relatif au greffage du Dynasylan®.

Les spectres de TS220-Dy-PPy, TS300-Dy-Py et TS300-PPy présentent un pic à 21 ppm qui est caractéristique du carbone C₁₂ du paratoluènesulfonate. Ces spectres ainsi que le spectre de TS220-PPy présentent également plusieurs larges signaux entre 105 ppm et 140 ppm dont deux plus marqués, à 127 ppm caractéristique du carbone C₉ et à 141 ppm qui est associé à la présence des carbones C₈ et C₁₁ du paratoluènesulfonate. Les pics caractéristiques des carbones (C₅, C₆) et C₇ du polypyrrole à respectivement 107 ppm et 130 ppm se retrouvent sous ce large signal.

La conductivité électrique du polypyrrole perturbe l'électronique de l'appareil d'analyse RMN et le rapport signal/bruit des spectres obtenus est alors très faible. Cependant, les analyses RMN en phase solide des hybrides talc-PPy permettent de confirmer la présence du dopant, le paratoluènesulfonate. Il est donc possible, dans les conditions de synthèse utilisées, d'obtenir des hybrides talc-PPy. Afin de quantifier le polypyrrole apporté aux talcs, des calculs de pourcentages massiques ont été réalisés.

3.2.2 Détermination de la quantité de PPy

La quantité de polymère synthétisé est représentée par le pourcentage massique w_{AE} des molécules organiques dans l'hybride. Ces valeurs sont déterminées par analyses élémentaires comme montré précédemment dans la partie 3.1.2 et sont présentées dans le tableau III.5.

	$w_{AE}(PPy)$
TS220-Dy-PPy	15
TS220-PPy	19
TS300-Dy-PPy	16
TS300-PPy	20
TN1-PPy	20
TN2-PPy	15

Tableau III.5 : Pourcentages massiques calculés par analyse élémentaire des différents talcs synthétiques et naturels modifiés

La quantité de polypyrrole apportée aux talcs non greffés est quasiment constante exceptée pour le talc naturel TN2 pour lequel la valeur mesurée est un peu plus faible. La polymérisation du pyrrole n'est donc pas influencée par la morphologie ou la nature des talcs. D'autre part, la quantité de pyrrole polymérisé est plus importante lorsque les talcs synthétiques ne sont pas greffés par le Dynasytan®. En effet, TS220-PPy contient 19 % de polypyrrole tant dis que TS220-Dy-PPy seulement 15 % et TS300-PPy en contient 20 % alors que TS300-Dy-PPP uniquement 16 %. De plus, la quantité de polypyrrole est plus importante pour TS300-Dy-PPy (16 %) que pour TS220-Dy-PPy (15 %). Plus le taux de greffage de Dynasytan® est important, plus la quantité de polypyrrole est faible. La réaction de polymérisation étant effectuée dans les mêmes conditions que ce soit avec ou sans Dynasytan®, la présence de ce dernier semble modifier la réaction de la polymérisation. Le Dynasytan® semble donc jouer un rôle important. Il pourrait permettre à ces hybrides d'avoir une plus grande stabilité thermique.

3.2.3 Stabilité thermique

Des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été réalisées afin de déterminer la stabilité en température des hybrides TS220-Dy-PPy, TS220-PPy et TN2-PPy. La figure III.42 présente les résultats obtenus pour l'hybride TS220-Dy-PPy.

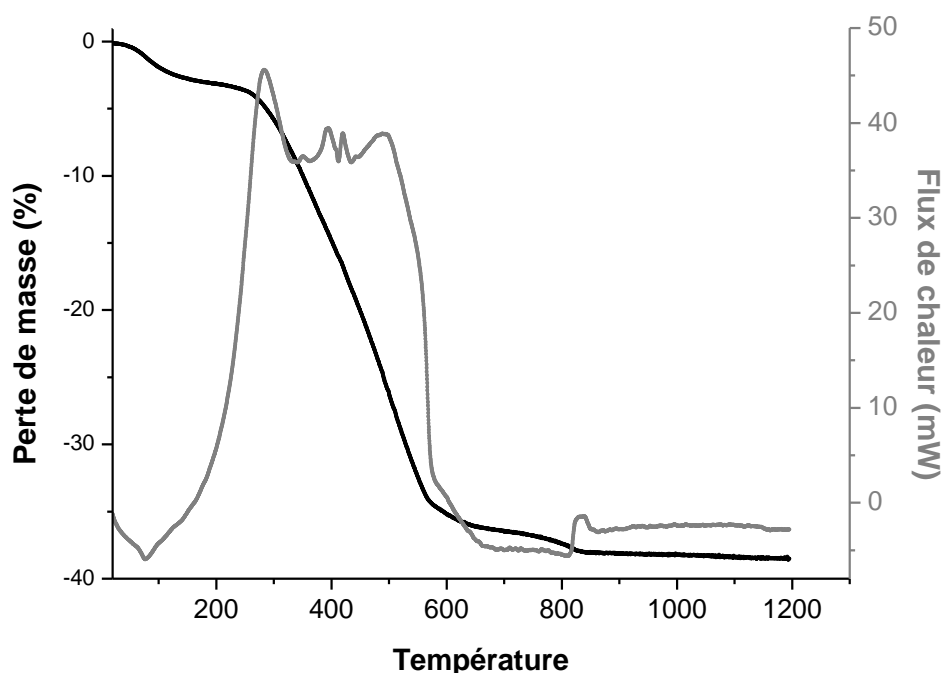


Figure III.42 : Courbes ATG (a) et ATD (b) de l'hybrides TS220-Dy-PPy

La courbe de la perte de masse en fonction de la température présente une perte de masse significative entre 230 °C et 600 °C. Cette perte de masse se traduit par plusieurs pics exothermiques dans cette même gamme de température. Ces observations sont expliquées par la dégradation des produits organiques qui correspondent au polypyrrole et au silane greffé. La décomposition de ces produits organiques a lieu à partir de 280 °C pour le TS220-Dy-PPy, ce qui montre que cet hybride est stable jusqu'à environ 280 °C. Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles des autres hybrides sont en cours. Le tableau III.6 présente les températures de dégradation des différents hybrides étudiés.

	TS220-Dy-PPy	TS220-PPy	TN2-PPy
Température de dégradation (°C)	280	280	280

Tableau III.6 : Analyse thermogravimétrique montrant la température de dégradation des hybrides étudiés

Cette étude montre que les hybrides synthétisés sont stables dans la gamme de température utilisée pour la préparation des composites à base de PEBD (120 - 140 °C).

3.2.4 Morphologie

La morphologie des talcs modifiés est observée par microscopie électronique à balayage après l'étape de polymérisation du pyrrole. La figure III.43 présente les clichés MEB et MEB-FEG du talc synthétique TS220 et des hybrides TS220-Dy-PPy et TS220-PPy.

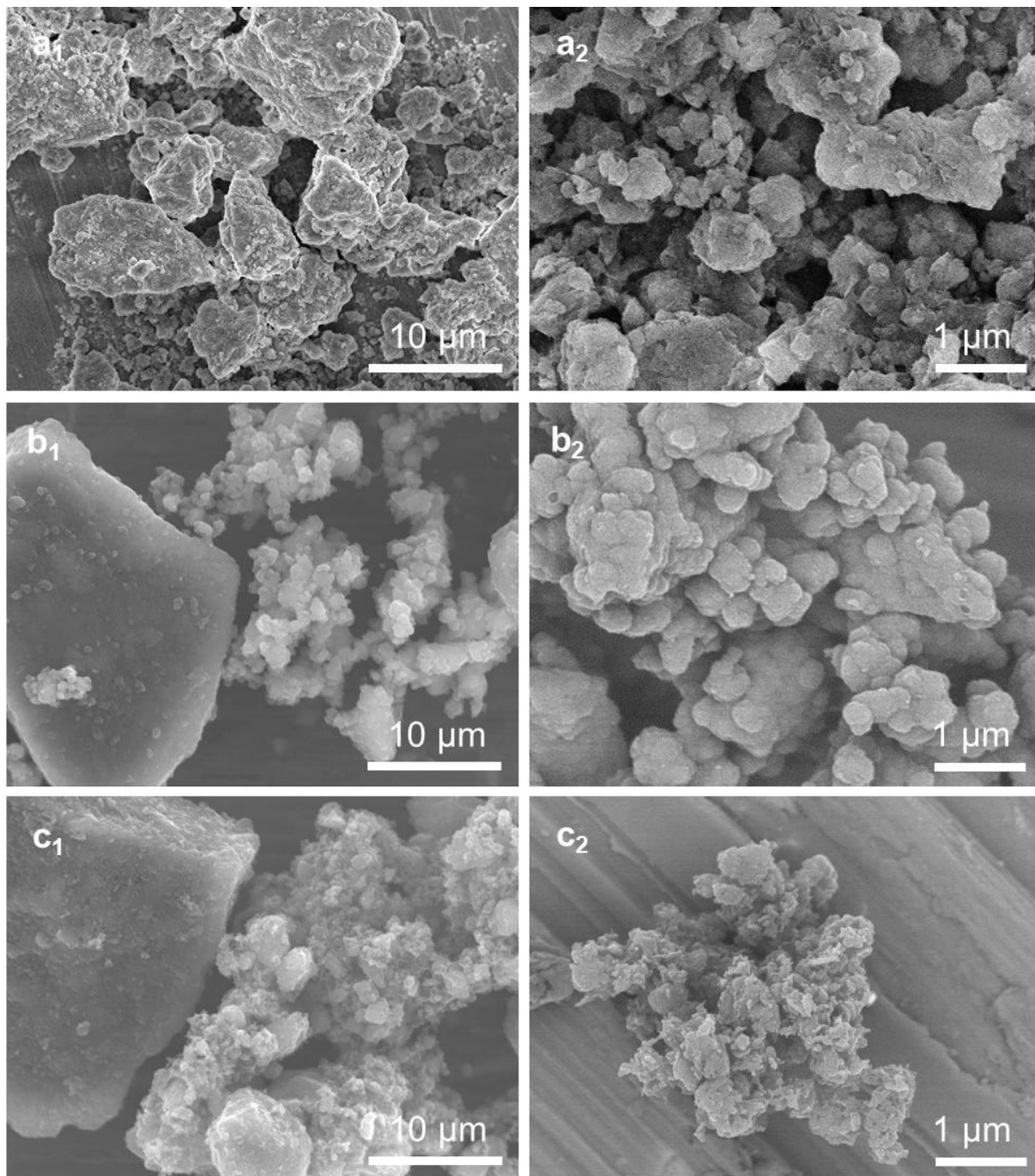


Figure III.43 : Clichés MEB et MEB-FEG du talc synthétique TS220 (a_1 et a_2) et des hybrides TS220-Dy-PPy (b_1 et b_2) et TS220-PPy (c_1 et c_2)

Les hypothèses faites sur la polymérisation du polypyrrole peuvent être confirmées par l'observation de la morphologie des hybrides talc-Dy-PPy et talc-PPy. Les clichés de TS220-

Dy-PPy, montrent des particules arrondies et englobées, alors que l'on distingue nettement la structure en feuillet sur les clichés de TS220. Le polypyrrole s'est formé autour des particules TS220-Dy du talc synthétique greffé. En revanche, les clichés de TS220-PPy ne montrent pas de particules bien arrondies et englobées mais une structure aléatoire qui pourrait faire penser à un mélange de particules de talc englobés dans du polypyrrole et de particules non modifiées.

La figure III.44 présente les clichés MEB et MEB-FEG des talcs naturels TN1 et TN2 et des hybrides TN1-PPy et TN2-PPy.

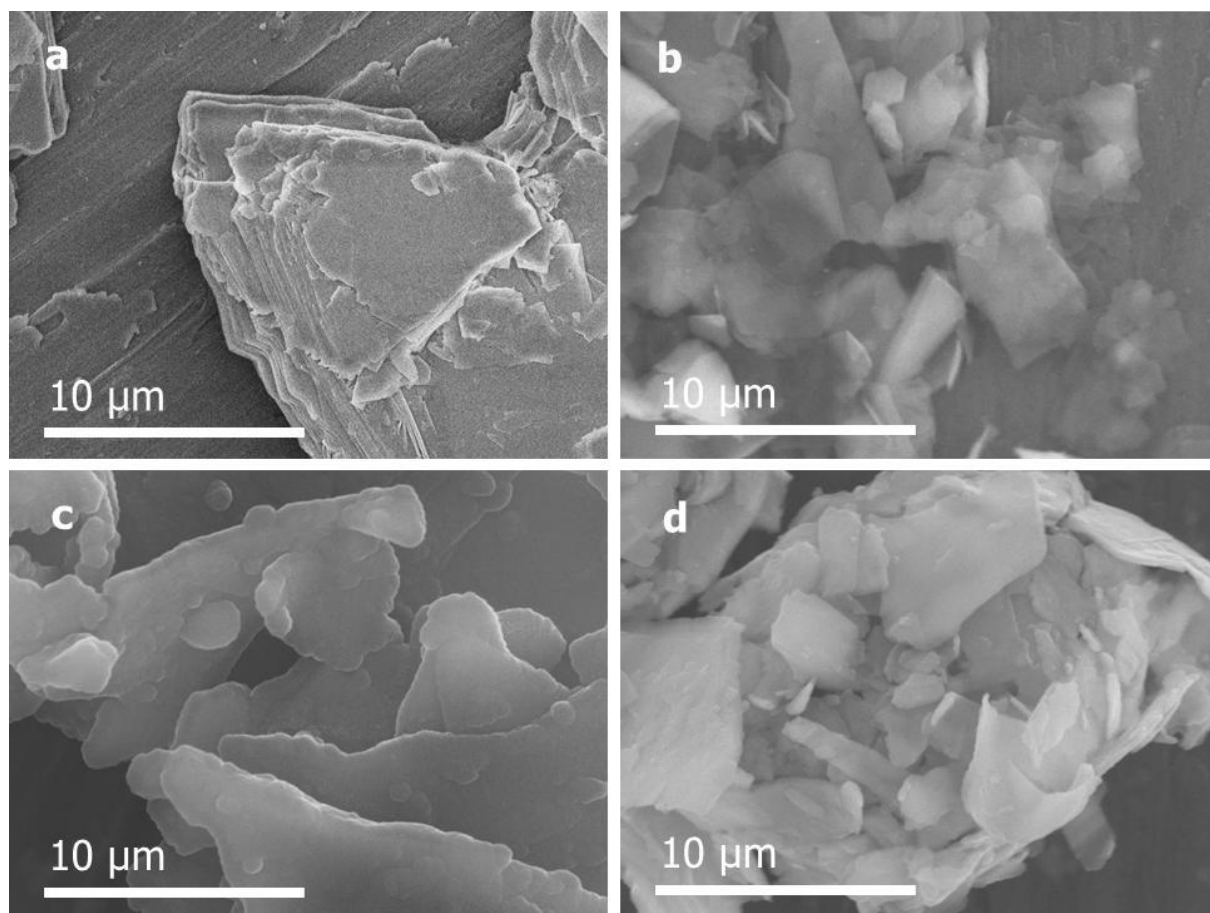


Figure III.44 : Clichés MEB et MEB-FEG des talcs naturels TN1 (a) et TN2 (b) et des hybrides TN1-PPy (c) et TN2-PPy (d)

Le cliché de TN1-PPy montre des particules arrondies et englobées, alors que l'on distingue nettement la structure en feuillet sur le cliché de TN1. Le polypyrrole s'est formé autour des particules de talc naturel TN1. Le cliché de TN2-PPy montre des particules agglomérées les unes aux autres. Elles sont également plus arrondies, ce qui montre que le polypyrrole s'est également déposé autour des particules de TN2.

Le polypyrrole se forme donc autour des particules de talc synthétique greffées avec un aminopropylsilane. Ceci peut s'expliquer par la présence des groupements amines à la surface du talc qui favorise la polymérisation du pyrrole sur les particules de talcs. En revanche, dans le cas des talcs synthétiques non greffés, de nombreuses fonctions silanol sont disponibles à la surface du talc. Le polypyrrole ne semble donc pas avoir d'affinité pour ces fonctions. Cette hypothèse semble également concorder avec le fait que le polypyrrole s'est également formé autour des particules de talc naturel TN1. Le talc naturel n'ayant que très peu de fonctions silanol disponibles sur les surfaces basales qui représente l'essentiel de la surface.

3.2.5 Conductivité électrique

Les mesures à 2 points de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les hybrides TS220-Dy-PPy, TS220-PPy, TS300-Dy-PPy, TS300-PPy, TN1-PPy et TN2-PPy. Les résultats sont présentés dans la figure III.45.

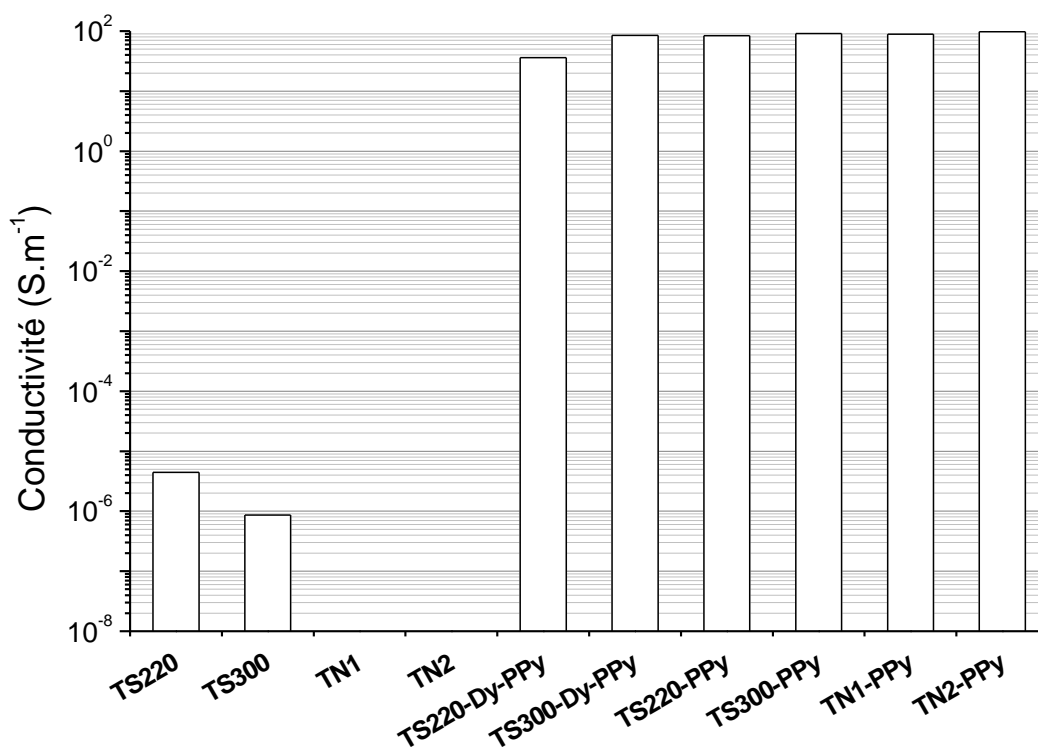


Figure III.45 : Conductivités électriques des hybrides TS220-Dy-PPy, TS220-PPy, TS300-Dy-PPy, TS300-PPy, TN1-PPy et TN2-PPy

Tous les hybrides obtenus possèdent une conductivité électrique comparable, de l'ordre de 10² S.m⁻¹. Cette conductivité électrique est à la limite supérieure de l'intervalle de mesure possible. La fonctionnalisation des talcs par du polypyrrole a permis d'augmenter considérablement leur conductivité électrique. De plus, elle n'est donc pas fonction du talc

utilisé ni du greffage du Dynasytan®. Ceci peut s'expliquer par le fait que la conductivité électrique est apportée par le polypyrrole et qu'il se situe autour des particules de talc. Nous possédons désormais des charges conductrices qui possèdent des propriétés électriques intéressantes pour l'élaboration de composites à base de PEBD.

3.3 Synthèse de l'hybride talc-polypyrrole par voie humide

La préparation des talcs synthétiques, la réaction de greffage du Dynasytan® et la polymérisation du polypyrrole sont trois synthèses effectuées en milieux aqueux. Il a alors été envisagé d'éliminer les phases de séchage intermédiaires et de réaliser ainsi la synthèse de l'hybride talc synthétique-polypyrrole par voie humide. Cette synthèse a été effectuée sur le talc synthétique TS220 pour donner le talc synthétique greffé TS220H-Dy et l'hybride talc-polypyrrole TS220H-Dy-PPy. La polymérisation du pyrrole a également été réalisée sur le talc non greffé pour donner TS220H-PPy.

3.3.1 Détermination du taux de greffage

Afin de déterminer le taux de greffage et le pourcentage massique des molécules organiques dans les talcs greffés, des analyses élémentaires ont été réalisées. Le calcul des taux de greffage et des pourcentages massiques, est réalisé à partir de la teneur en azote. Les analyses sont présentées dans le tableau III.7.

	τ_{AE} (mmol.g ⁻¹)	w _{AE} (%)
TS220-Dy	0,9 ± 0,2	12 ± 2
TS220H-Dy	1,2 ± 0,2	17 ± 3

Tableau III.7 : Taux de greffage et pourcentages massiques des différents talcs synthétiques greffés mesurés par analyse élémentaire

Le taux de greffage de Dynasytan® du talc TS220H-Dy est de 1,2 mmol.g⁻¹, ce qui est plus important que pour le talc TS220-Dy. Ne pas sécher le talc synthétique après la synthèse hydrothermale permet donc d'améliorer le taux de greffage. Les particules de talcs synthétiques ont tendance à s'agglomérer pendant le séchage. En effectuant cette modification par voie humide, les particules de TS220 sont mieux dispersées et donc les sites hydroxyle sont plus facilement disponibles. Le greffage chimique se produit essentiellement sur ces sites, le Dynasytan® est ainsi greffé en plus grande quantité sur TS220H que sur TS220.

3.3.2 Détermination de la quantité de PPy

La quantité de polymère synthétisé est représentée par le pourcentage massique w_{AE} de polypyrrole dans l'hybride. Ces valeurs sont déterminées par analyses élémentaires comme montrer précédemment dans la partie 3.1.2 et sont présentées dans le tableau III.8.

	w_{AE} (PPy) (en %)
TS220-Dy-PPy	15
TS220H-Dy-PPy	12
TS220-PPy	19
TS220H-PPy	19

Tableau III.8 : Taux de polypyrrole des différents talcs synthétiques et des talcs naturels greffés et non greffés mesurés par analyse élémentaire

Avec ou sans séchage intermédiaire, la quantité de polypyrrole apportée au talc TS220 non greffé est toujours de 19 %. La polymérisation du pyrrole n'est donc pas influencée par les étapes de séchage intermédiaire. D'autre part, TS220H-PPy contient 19 % de polypyrrole tandis que TS220H-Dy-PPy n'en contient que 12 %. La quantité de pyrrole polymérisé est toujours plus importante lorsque les talcs synthétiques ne sont pas greffés par le Dynasytan®, comme montré précédemment pour TS220 et TS300. De plus, TS220-Dy-PPy contient 15 % de polypyrrole tandis que TS220H-Dy-PPy n'en contient que 12 %. Toutes les résultats vont dans le même sens, plus le taux de greffage de Dynasytan® est important, plus la quantité de polypyrrole est faible. La fonctionnalisation des talcs synthétiques par voie humide permet donc d'obtenir le même type de charge que la modification classique, mais sans séchage intermédiaire.

3.3.3 Morphologie

La morphologie des talcs modifiés est observée par microscopie électronique à balayage après l'étape de polymérisation du pyrrole. La figure III.46 présente les clichés MEB et MEB-FEG des hybrides TS220-Dy-PPy, TS220H-Dy-PPy, TS220-PPy et TS220H-PPy.

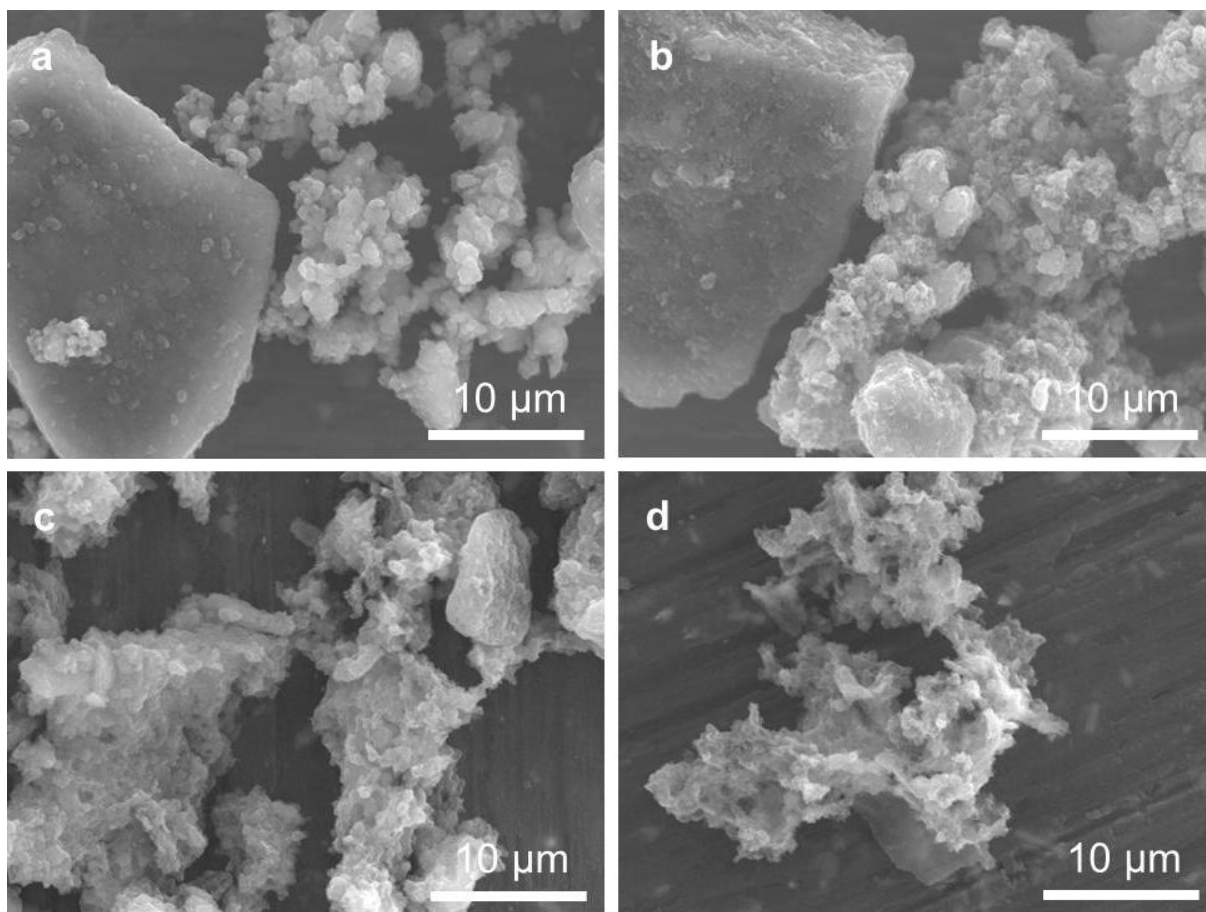


Figure III.46 : Clichés MEB et MEB-FEG des hybrides TS220-Dy-PPy (a), TS220-PPy (b), TS220H-Dy-PPy (c), et TS220H-PPy (d)

Les clichés de TS220H-Dy-PPy et TS220H-PPy ne montrent pas de particules de talc agglomérées comme dans les clichés de TS220-Dy-PPy et TS220-PPy. Ce qui confirme que la modification par voie humide diminue l'agglomération des particules de talc en supprimant les séchages intermédiaires. Le cliché de TS220H-Dy-PPy montre des particules bien englobées. Le polypyrrole s'est formé autour des particules TS220H-Dy du talc synthétique greffé. En revanche, le cliché de TS220H-PPy est plus discutable. Il n'est pas évident de déterminer où se trouve exactement le polypyrrole sur ce cliché. La morphologie des talcs fonctionnalisés par du polypyrrole sans greffage de Dynasytan® semble donc plus complexe qu'un simple englobement des particules par du polypyrrole.

3.3.4 Conductivité électrique

Les mesures à 2 points de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur les hybrides TS220H-Dy-PPy et TS220H-PPy. Les résultats sont présentés dans la figure III.47.

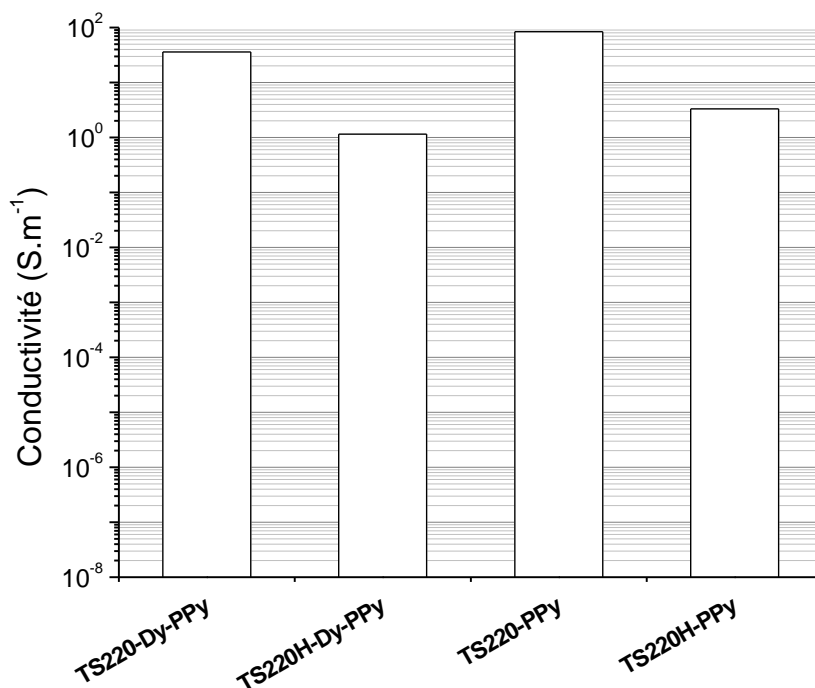


Figure III.47 : Conductivités électriques des hybrides TS220-Dy-PPy, TS220H-Dy-PPy, TS220-PPy et TS220H-PPy

La conductivité électrique de TS220H-Dy-PPy est de $1,1 \text{ S.m}^{-1}$ tandis que celle de TS220-Dy-PPy est de 36 S.m^{-1} . TS220H-PPy possède une conductivité électrique de $3,3 \text{ S.m}^{-1}$ tandis que celle de TS220-PPy est de 84 S.m^{-1} . Les hybrides obtenus par voie humide possèdent une conductivité électrique légèrement plus faible par rapport à ceux fonctionnalisés avec des séchages intermédiaires. Cependant, leur conductivité reste de l'ordre de quelques S.m^{-1} . La fonctionnalisation par voie humide du talc TS220 permet donc d'obtenir des charges conductrices sans séchage intermédiaire.

La première étape de la fonctionnalisation des talcs par le polypyrrole consiste à greffer sur les talcs naturels et synthétiques, des aminopropylsilanes tels que l'APTMS et le Dynasytan®. Ils sont utilisés en tant qu'agent de couplage entre le talc et le polypyrrole. Les taux de greffage obtenus sont très faibles voire non détectables pour les talcs naturels et pour les talcs synthétiques, ils augmentent avec la diminution de la température de synthèse et lorsque le talc synthétique n'est pas séché entre la synthèse hydrothermale et le greffage.

La fonctionnalisation des talcs naturels et synthétiques par du polypyrrole conduit à des charges minérales dont la conductivité électrique est très prometteuse. Que la polymérisation soit effectuée en présence de talc préalablement greffé avec du Dynasytan® ou non, la conductivité électrique des hybrides obtenus est de l'ordre de la centaine de S.m^{-1} . Elle est

légèrement plus faible lorsque les hybrides sont obtenus par voie humide (quelques $S.m^{-1}$). Les propriétés électriques des talcs naturels et synthétiques fonctionnalisés par du polypyrrole sont remarquablement améliorées par rapport au talc non modifié.

4. Conclusion

Les modifications envisagées ont permis d'apporter des propriétés électriques intéressantes aux talcs synthétiques mais aussi aux talcs naturels. La fonctionnalisation par des nanotubes de carbone a été encourageante, en particulier concernant leur croissance sur le talc naturel. Les charges ainsi obtenues possèdent une conductivité de quelques $S.m^{-1}$, ce qui place ces charges dans la partie haute de la semi-conduction. La fonctionnalisation par du polypyrrole est encore plus prometteuse puisque cette modification est applicable à tous les talcs, synthétiques ou naturels et les hybrides obtenus possèdent une conductivité d'environ $10^2 S.m^{-1}$. Une échelle présentée sur la figure III.48 montre l'augmentation considérable de la conductivité électrique des talcs grâce aux différentes modifications réalisées.

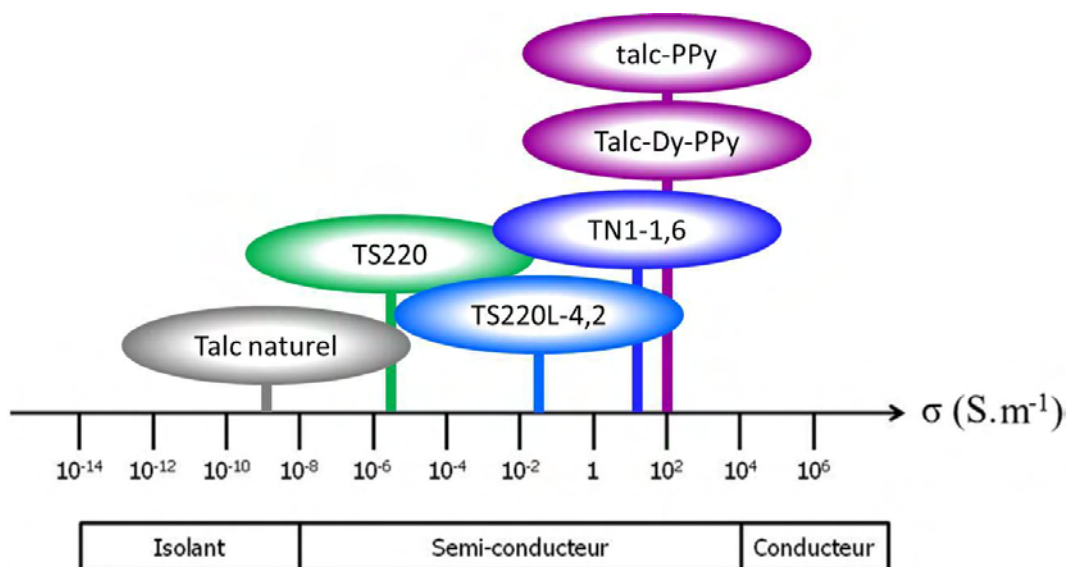


Figure III.48 : Echelle de conductivité situant les différentes charges à base de talc

L'étude de l'incorporation de ces matériaux fonctionnels dans une matrice thermoplastique afin d'améliorer ses propriétés électriques sera étudiée dans le chapitre IV.

Chapitre IV :

Composites

polyéthylène/talcs modifiés

1. Etude préliminaire	137
2. Influence de la méthode de dispersion	139
3. Influence de la nature des talcs	141
3.1 Cristallinité et température de fusion	141
3.2 Stabilité thermique	143
3.3 Morphologie	144
3.4 Propriétés électriques	146
3.5 Propriétés mécaniques en traction	150
4. Influence de l'agent de couplage, le Dynasytan®	152
4.1 Morphologie	152
4.2 Propriétés électriques	153
4.3 Propriétés mécaniques en traction	157
5. Conclusion.....	159

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des composites conducteurs, élaborés à partir d'une matrice polyéthylène basse densité isolante et de talcs modifiés conducteurs dont la synthèse et la caractérisation ont été étudiées dans le chapitre III. Les talcs synthétiques fonctionnalisés avec du polypyrrole TS220H-Dy-PPy, TS220H-PPy, TS300-Dy-PPy et TS300-PPy, les talcs naturels fonctionnalisés avec du polypyrrole TN1-PPy et TN2-PPy et les talcs naturels fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone TN1M-1,6, TN2M-1,6 et TN2M-2,9 ont été sélectionnées pour être incorporés dans la matrice polyéthylène basse densité isolante. Les composites élaborés sont notés PE/X%Charge, X correspondant à la fraction volumique de charge présente dans le composite et « Charge » au nom de la charge utilisée selon la nomenclature employée dans ce mémoire.

Une étude préliminaire est réalisée afin de déterminer quelles charges apportent les meilleurs résultats de conductivité électrique lors de leur incorporation dans une matrice polymère thermoplastique. Cette étude est examinée dans la première partie. L'influence de la méthode de dispersion sur la conductivité électrique des composites sera discutée dans la deuxième partie. Les deux parties suivantes traitent de l'influence de la nature des talcs et de l'agent de couplage, le Dynasytan® sur les caractéristiques thermiques, morphologiques, électriques et mécaniques des composites élaborés.

1. Etude préliminaire

Une étude préliminaire est réalisée sur les talcs synthétiques fonctionnalisés avec du polypyrrole TS220H-Dy-PPy, TS220H-PPy, TS300-Dy-PPy et TS300-PPy, les talcs naturels fonctionnalisés avec du polypyrrole TN1-PPy et TN2-PPy et sur les talcs naturels fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone TN1M-1,6, TN2M-1,6 et TN2M-2,9. Cette étude permet de déterminer quelles sont les charges qui procurent les meilleurs résultats de conductivité électrique lors de leur incorporation dans une matrice thermoplastique. En effet, le talc est très utilisé comme charge dans les polymères thermoplastiques. Il est donc intéressant de tester ces charges dans une matrice où il est déjà très employé. Le polyéthylène basse densité (PEBD) possédant la température de fusion la plus basse parmi les polymères thermoplastiques, l'incorporation des charges modifiées par voie fondu peut s'effectuer à 140°C ce qui évite la dégradation des modifications organiques effectuées.

Pour comparer les différentes charges, les composites préparés contiennent 40% de charges en volume. Les charges sont dispersées dans du toluène et le PEBD est ensuite ajouté. Le mélange est porté à reflux sous agitation afin de dissoudre complètement le PEBD. Le

solvant est ensuite entièrement évaporé. Le produit obtenu se présente sous forme de grains. Il est ensuite extrudé pour former un jonc qui est découpé en granulés. Les différentes caractérisations sont effectuées sur des films d'épaisseur comprise entre 150 μm et 300 μm qui sont réalisés par pressage à chaud à partir des granulés. Le comportement en fréquence de la conductivité réelle $\sigma'(\omega)$ est représenté sur la figure IV.1. Les spectres sont obtenus à 25 °C dans une gamme de fréquence allant de 10^{-1} à 10^6 Hz. L'amplitude de la tension alternative appliquée est de 1V.

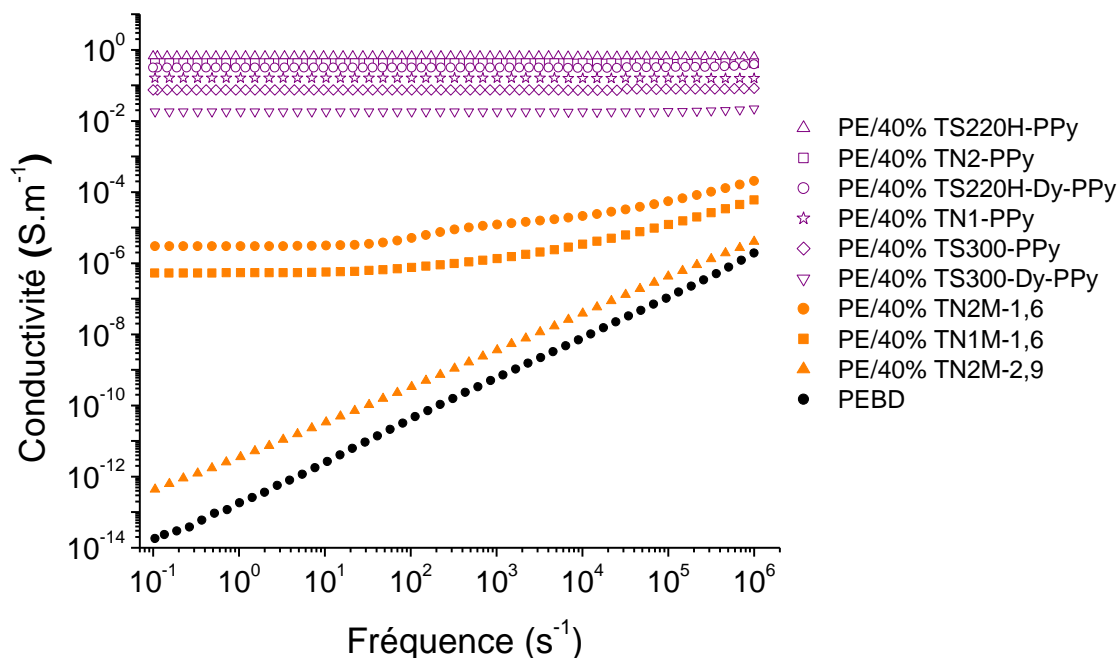


Figure IV.1 : Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' des composites chargés à 40% en volume avec des talcs synthétiques et naturels fonctionnalisés avec du polypyrrole et avec des talcs naturels fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone

Le PEBD et le composite chargé avec le talc naturel fonctionnalisé avec des nanotubes TN2M-2,9 présentent une conductivité linéairement croissante avec la fréquence. Ce comportement est caractéristique de la polarisation d'un matériau diélectrique. Les composites chargés avec le talc naturel fonctionnalisé avec des nanotubes TN1M-1,6 et TN2M-1,6 permettent d'obtenir des comportements intermédiaires au niveau des conductivités. Les composites chargés avec les talcs naturels et synthétiques fonctionnalisés avec du polypyrrole présentent un régime de conduction indépendant de la fréquence dans la gamme explorée. Ce type de comportement est caractéristique de la diffusion des porteurs de charge dans un amas infini. Pour ces composites, le taux de charge de 40% en volume est donc supérieur au taux de percolation p_c .

Cette étude montre que l'incorporation dans du polyéthylène des talcs fonctionnalisés avec le polypyrrole apporte de meilleurs résultats que les talcs fonctionnalisés avec les nanotubes de carbone. Les talcs synthétiques modifiés TS220H-Dy-PPy, TS220H-PPy, TS300-Dy-PPy, TS300-PPy et les talcs naturels modifiés TN1-PPy et TN2-PPy ont été sélectionnées pour une étude approfondie de leur incorporation dans du polyéthylène basse densité.

2. Influence de la méthode de dispersion

Afin de déterminer les conditions de mélange nécessaires à l'obtention d'un composite conducteur, quatre méthodes de mélange ont été testées. La première méthode consiste à disperser, avec un bain à ultrason, les talcs modifiés dans du toluène, puis à ajouter le polyéthylène basse densité afin de le dissoudre à chaud et enfin d'évaporer le solvant. La seconde méthode est la même que la première à l'exception de l'utilisation d'un Ultra-Turrax® à la place du bain à ultrason ainsi qu'après la dissolution du polyéthylène. Enfin, les deux autres méthodes consistent à ajouter aux méthodes de dispersion précédentes, un mélange par voie fondue : l'extrusion avec un micro-compounder Thermo Scientific HAAKE MiniLab II. Les 4 combinaisons possibles sont : Ultrason seul, ultrason et extrusion, Ultra-Turrax® seul et Ultra-Turrax® et extrusion.

Ces quatre méthodes de mélange ont été testées sur un composite chargé à 40% en volume avec les talcs modifiés TS220H-Dy-PPy qui sont nommés PE/40%TS220H-Dy-PPy. Des mesures de conductivités électriques ont été effectuées à température ambiante sur les films des composites d'épaisseur comprise entre 150 μm et 300 μm . Les résultats sont présentés dans la figure IV.2.

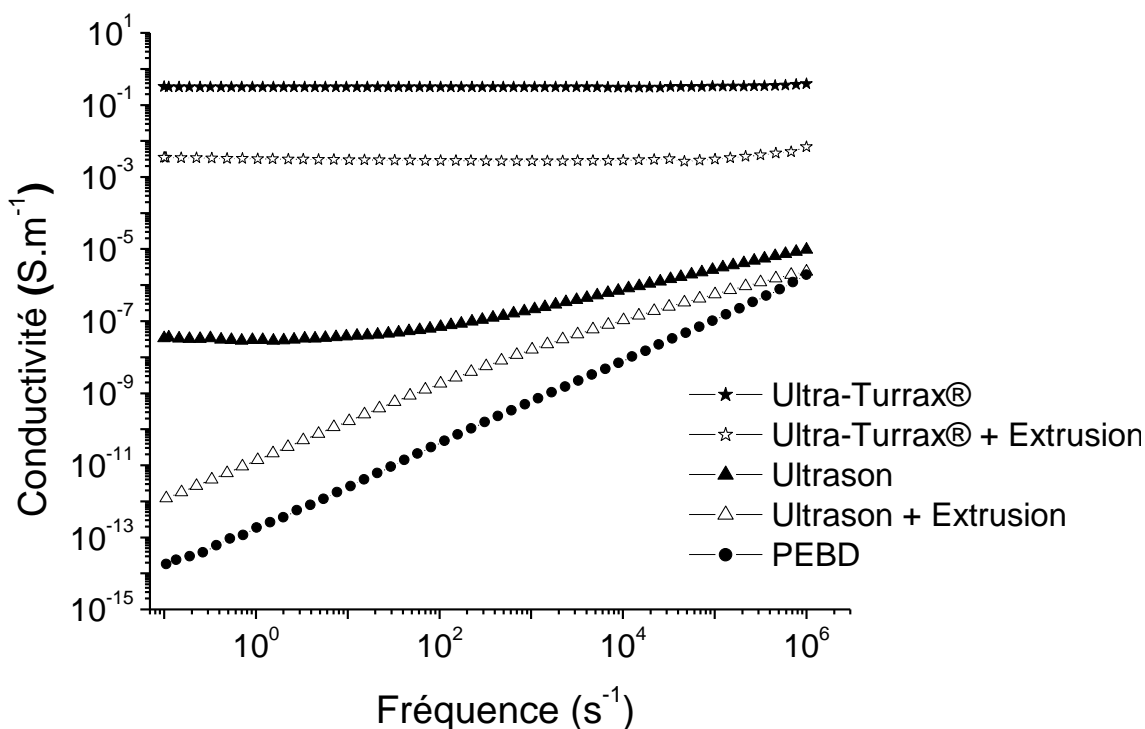


Figure IV.2 : Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' des composites PE/40%TS220H-Dy-PPy élaborés avec différentes méthodes de dispersion

Pour les composites PE/40%TS220H-Dy-PPy préparés par ultrason avec ou sans extrusion, la conductivité électrique à 10^{-1} Hz présente une valeur de respectivement $1,2 \cdot 10^{-12}$ S.m⁻¹ et $3,3 \cdot 10^{-8}$ S.m⁻¹. La conductivité électrique du composite préparé par ultrason et extrusion est comparable à celle du polyéthylène seul qui est de $1,8 \cdot 10^{-14}$ S.m⁻¹ à 10^{-1} Hz. Pour le composite PE/40%TS220H-Dy-PPy préparé par Ultra-Turrax® avec ou sans extrusion, la conductivité électrique présente une valeur de respectivement $3,2 \cdot 10^{-1}$ S.m⁻¹ et $3,5 \cdot 10^{-3}$ S.m⁻¹ à 10^{-1} Hz.

Ces mesures de conductivité électrique permettent de nous donner une idée de la qualité de l'état de dispersion des charges conductrices dans le composite. En effet, les composites polymères préparés par mélange d'une phase conductrice et d'une phase non conductrice, présentent normalement un saut de conductivité électrique significatif pour une certaine concentration critique en charge conductrice appelée seuil de percolation. Ce phénomène peut être expliqué par l'apparition d'un amas infini de particules conductrices. Si les charges ne sont pas assez dispersées dans la matrice pour créer cet amas infini, alors la conductivité électrique du composite sera comparable à celle de la matrice isolante. Ce qui est le cas pour le composite préparé par Ultrason avec extrusion. Les charges conductrices n'ont donc pas été assez dispersées pour dépasser le seuil de percolation. Cependant, dans le cas du composite

préparé par Ultrason sans extrusion, la conductivité électrique à 10^{-1} Hz est augmentée, alors que l'extrusion est sensée améliorer la dispersion des charges. Ce phénomène peut être expliqué par la très mauvaise dispersion des charges dans le composite préparé par ultrason et la présence de gros agglomérats de charges. Ces derniers percolent alors entre eux formant un chemin de conduction entre les deux surfaces du film de composite.

Dans le cas du composite préparé par Ultra-Turrax® sans extrusion, la conductivité électrique à 10^{-1} Hz est très largement supérieure à celle du polyéthylène seul. Les particules du composite sont alors suffisamment dispersées pour qu'un amas infini de particules conductrices apparaisse. Le seuil de percolation est donc dépassé. Lorsque le composite est préparé par Ultra-Turrax® et extrusion, la conductivité électrique diminue par rapport à la préparation avec seulement l'Ultra-Turrax®. L'extrusion a donc une mauvaise influence sur la conductivité électrique des composites.

La méthode qui consiste à utiliser seulement l'Ultra-Turrax® pour disperser les talcs modifiés dans la matrice polyéthylène isolante est donc la meilleure méthode de dispersion. Elle est décrite dans le chapitre II. Elle sera utilisée dans la suite de ce chapitre pour la préparation des composites.

3. Influence de la nature des talcs

La nature des talcs a logiquement une influence sur les propriétés thermiques et mécaniques du composite. Bien que les talcs naturels et synthétiques possèdent une structure proche, leur morphologie est bien différente. Dans la suite de ce chapitre, nous évaluerons l'influence de la nature des talcs sur la stabilité thermique, la morphologie, la cristallinité et les propriétés mécaniques et électriques des composites.

3.1 Cristallinité et température de fusion

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage permettent de déterminer la température de fusion des polymères thermoplastiques et leur cristallinité. On cherche à déterminer l'influence de la nature des talcs sur ces deux caractéristiques. Les thermogrammes DSC obtenus pour la matrice PEBD et les composites chargés à 40% en volume avec TS300-PPy, TN2-PPy et TN1-PPy sont présentés sur la figure IV.3.

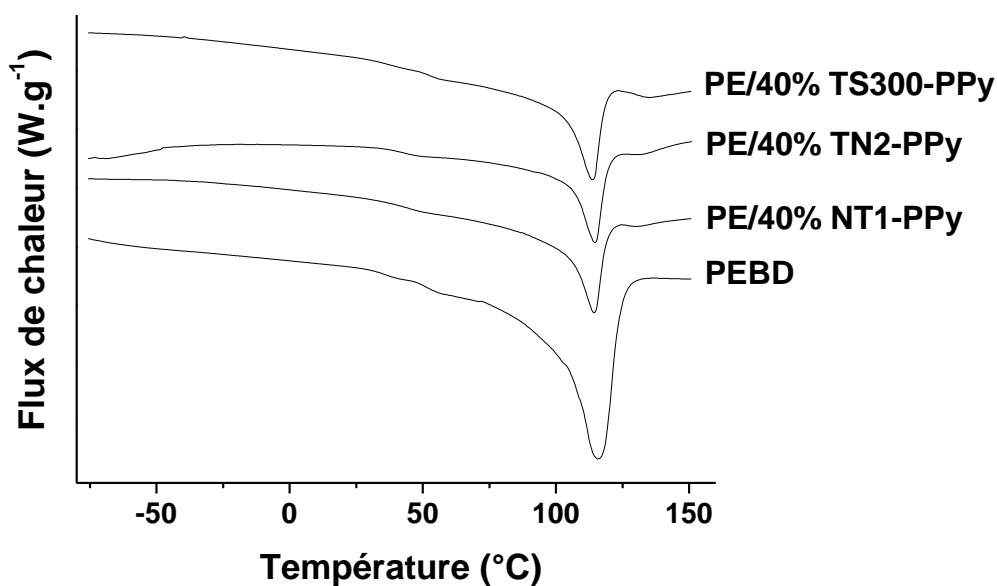


Figure IV.3: Thermogrammes DSC du PEBD et des composites réalisés avec différents talcs modifiés

La transition vitreuse qui devrait se situer vers -110 °C n'est pas observable. Seul un endotherme de fusion vers 110 °C est clairement identifié. Ces matériaux sont donc semi-cristallins. Pour déterminer la fraction cristalline des composés, nous avons considéré que la cristallinité du matériau est attribuée au polyéthylène basse densité (PEBD). En effet, les composites contiennent également de polypyrrole qui est stable jusqu'à 200 °C . Il se présente donc comme une charge inerte dans cette gamme de température. Le taux de cristallinité χ_c des composites est déterminé en prenant en compte la valeur de l'enthalpie de fusion (ΔH_f^0) de la phase 100 % cristalline du PEBD à 297 J.g^{-1} [78].

Les caractéristiques thermiques de la matrice PEBD et des composites sont données dans le Tableau IV.1.

	Tf (°C)	χ_c (%)
PE	116	45
PE/40%TN1-PPy	113	45
PE/40%TN2-PPy	113	38
PE/40%TS300-PPy	112	40

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallines du PEBD et de ses composites

Les valeurs obtenues montrent une légère diminution du taux de cristallinité de la matrice dans les matériaux composites avec l'ajout des charges. Cependant, les valeurs restent du même ordre de grandeur et ces légères variations ne sont pas forcément significatives. De même, le point de fusion n'est pas affecté de manière significative par la présence des

charges. Le talc, en tant que charge, ne modifie donc pas la cristallinité ni la température de fusion du PEBD.

3.2 Stabilité thermique

Les composites renforcés de particules de talc modifiés ou non ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) de 20 à 700°C pour déterminer l'influence du talc sur la stabilité thermique des composites. Les résultats sont présentés sur la figure IV.4.

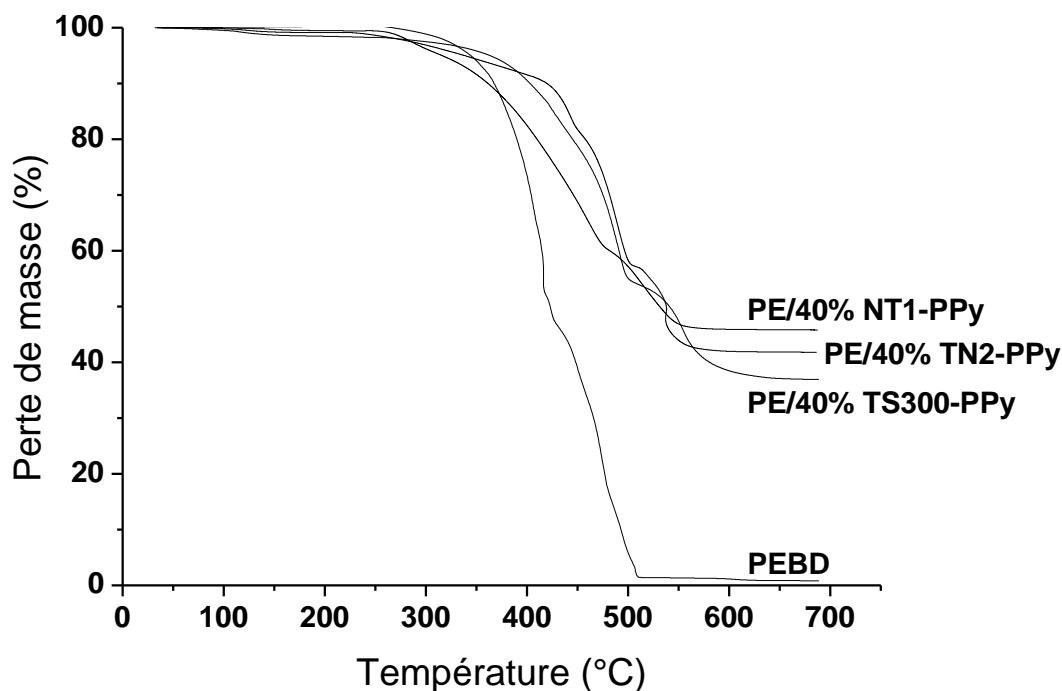


Figure IV.4 : Courbes ATG des composites réalisés avec différents talcs

Le PEBD et les composites chargés avec du talc présentent une perte de masse significative à partir de 300 °C. Elle correspond à la dégradation des produits organiques contenus dans le composite. Il s'agit du PEBD, du polypyrrole et du silane greffé s'il y a lieu. La dégradation des composites commence à la même température que le PEBD. Cependant, il est intéressant de comparer la température à laquelle il reste 98 % en masse du produit ($T_{2\%}$) et 50 % en masse ($T_{50\%}$). Ces valeurs ainsi que le pourcentage en masse du résidu final sont comparés dans le tableau IV.2.

	$T_{2\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu final (%)
PEBD	316	423	1%
PE/40% TS300-PPy	273	541	37%
PE/40% TN1-PPy	280	531	42%
PE/40%TN2-PPy	273	541	46%

Tableau IV.2 : $T_{2\%}$, $T_{50\%}$ et pourcentage en masse du résidu final du PEBD et des composite PE/40% TS300-PPy, PE/40% TN1-PPy et PE/40%TN2-PPy

Les températures de décomposition des composites $T_{2\%}$ ont légèrement diminué par rapport au PEBD en raison de la faible stabilité thermique du polypyrrole et du silane greffé. En revanche, les températures de décomposition des composites à 50% sont décalées vers les plus hautes températures par comparaison au PEBD. Ceci indique que l'addition de talc augmente la stabilité thermique du système. Les résidus des composites à 700°C sont plus élevés par rapport au PEBD du simple fait de la présence du talc. En effet, le talc est plus stable thermiquement que la matière organique : il ne commence à se décomposer que vers 700 °C pour le talc synthétique et vers 800 °C pour les talcs naturels. Les talcs naturels ou synthétiques ralentissent donc la dégradation du polyéthylène.

3.3 Morphologie

La microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés permet d'observer la morphologie des composites et de vérifier la qualité de l'état de dispersion. La surface observée par microscopie est la tranche obtenue après fracture des films à l'azote liquide. La figure IV.5 présente les clichés MEB des composites PE/40%TN1-PPy, PE/40%TN2-PPy, PE/40%TS220H-PPy et PE/40%TS300-PPy.

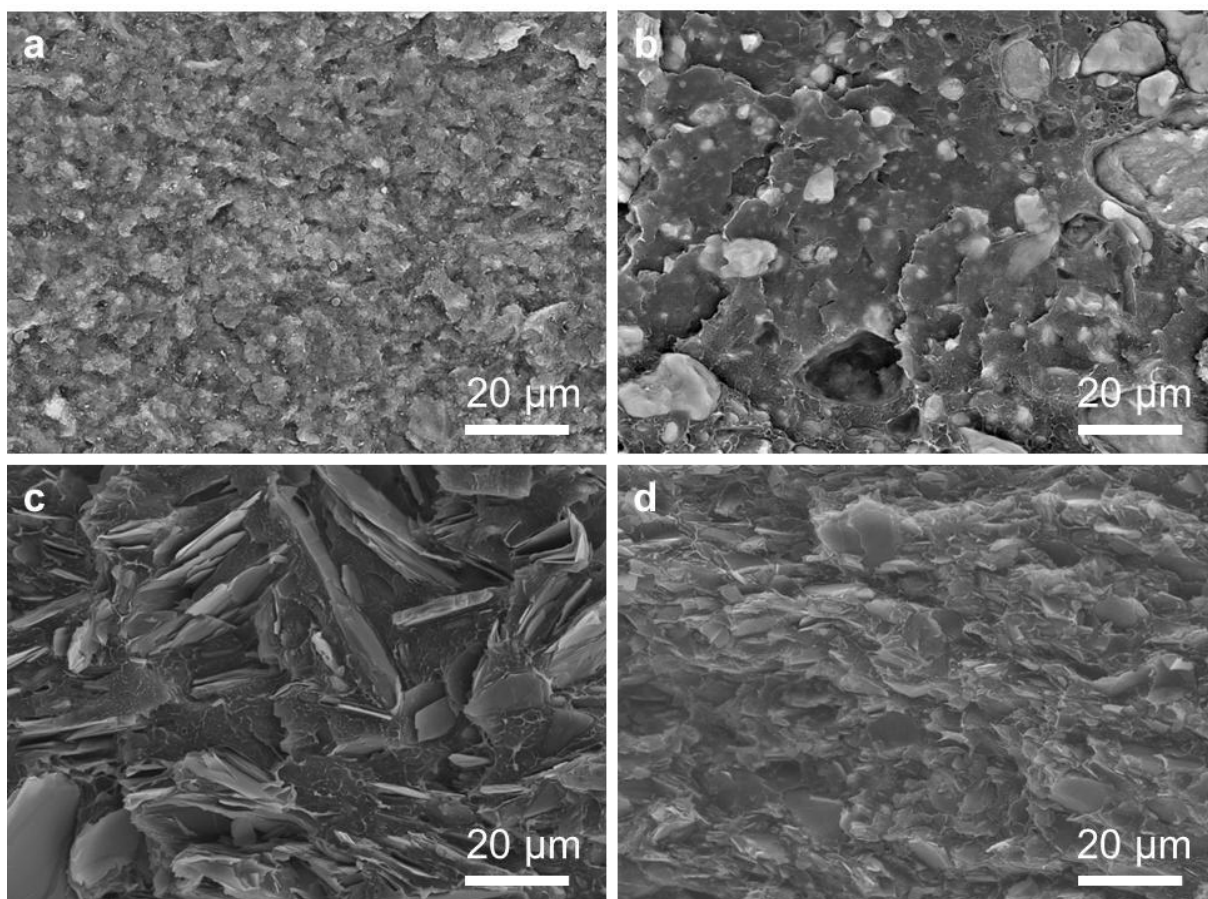


Figure IV.5 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites PE/40%TS220H-PPy(a), PE/40%TS300-PPy(b), PE/40%TN1-PPy(c) et PE/40%TN2-PPy(d)

Les observations des composites chargés avec des talcs naturels et synthétiques modifiés présentent des profils très différents. Le talc synthétique modifié par voie humide TS220H-PPy est très bien dispersé dans la matrice et ne présente aucun agglomérat. Concernant le synthétique modifié TS300-PPy, les agglomérats de taille variée sont nombreux mais relativement bien dispersés. D'une part, on observe des particules de talcs sans polymère et des vides correspondant à l'emplacement d'une particule déchaussée lors de la rupture. Et d'autre part, certaines particules de talc présentent une couche de matrice à leur surface. L'adhérence entre le talc et la matrice est donc incertaine. Pour les talcs naturels modifiés TN1-PPy et TN2-PPy, on retrouve les deux comportements, l'adhérence est donc également incertaine. Une orientation des particules de talc naturel dans le sens du film est observée et provoquée par la mise en forme des échantillons sous presse à 130 °C.

3.4 Propriétés électriques

L'influence de la nature des talcs sur les propriétés électriques des composites a été étudiée. Les deux charges employées sont le talc naturel TN2-PPy et le talc synthétique TS220H-PPy qui sont fonctionnalisées avec du polypyrrole. Elles ont été sélectionnées car les composites chargés avec ces deux charges présentent les meilleures dispersions. Afin de déterminer le seuil de percolation de ces charges dans le PEBD, des composites à différents taux de charge sont préparés et étudiés.

Le comportement en fréquence de la conductivité réelle $\sigma'(\omega)$ des composites chargés avec TN2-PPy est représenté sur la figure IV.6. Les spectres sont obtenus à 25 °C dans une gamme de fréquence allant de 10^{-1} à 10^6 Hz. L'amplitude de la tension alternative appliquée est de 1V.

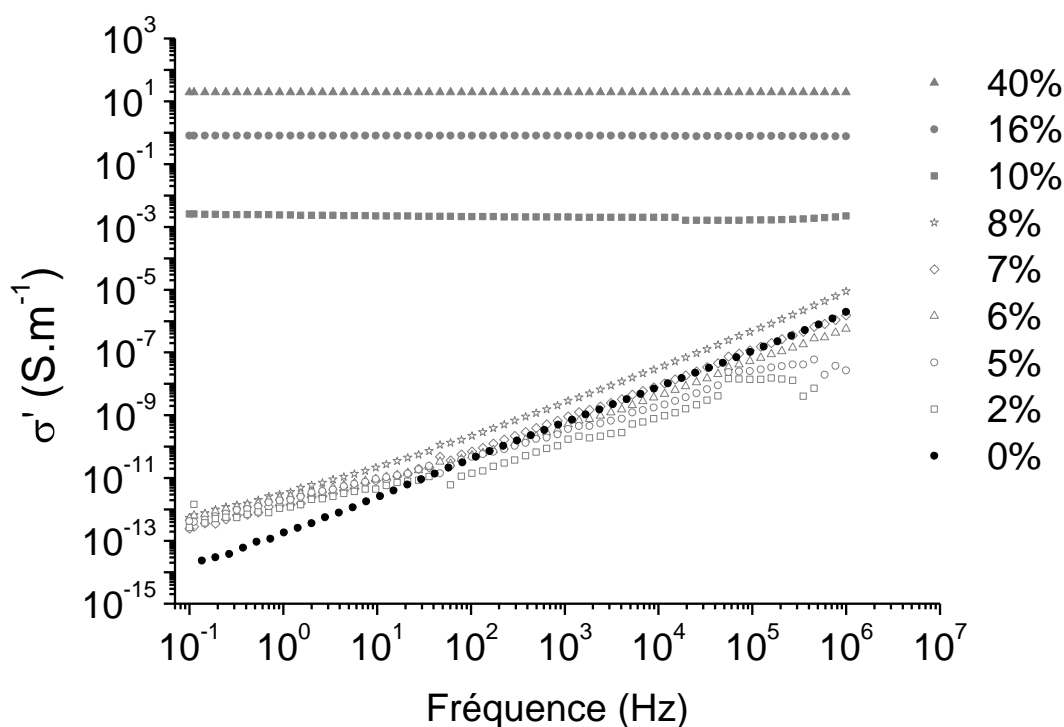


Figure IV.6 : Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' pour des fractions volumiques croissantes en talc naturel modifié TN2-PPy

Le PEBD et les composites chargés à moins de 10 % en volume présentent une conductivité évoluant avec la fréquence selon une loi de puissance. Ce comportement est caractéristique de la polarisation d'un matériau isolant. Tous les composites réalisés au-delà de 10 % en volume présentent un régime de conduction indépendant de la fréquence dans la gamme explorée. Ce type de comportement est caractéristique d'un composite conducteur. Ce saut de conductivité électrique significatif pour une certaine concentration critique en charge

conductrice est appelée seuil de percolation. Les composites polymères préparés par mélange d'une phase conductrice et d'une phase non conductrice présentent ce type de comportement, ce qui est en accord avec les résultats décrits dans la littérature.

Afin de déterminer précisément ce seuil de percolation, la valeur de la conductivité dynamique prise à 10^{-1} Hz est considérée comme la conductivité de courant continu σ_{dc} . Elle est reportée en fonction de la fraction volumique de charge sur la figure IV.7.

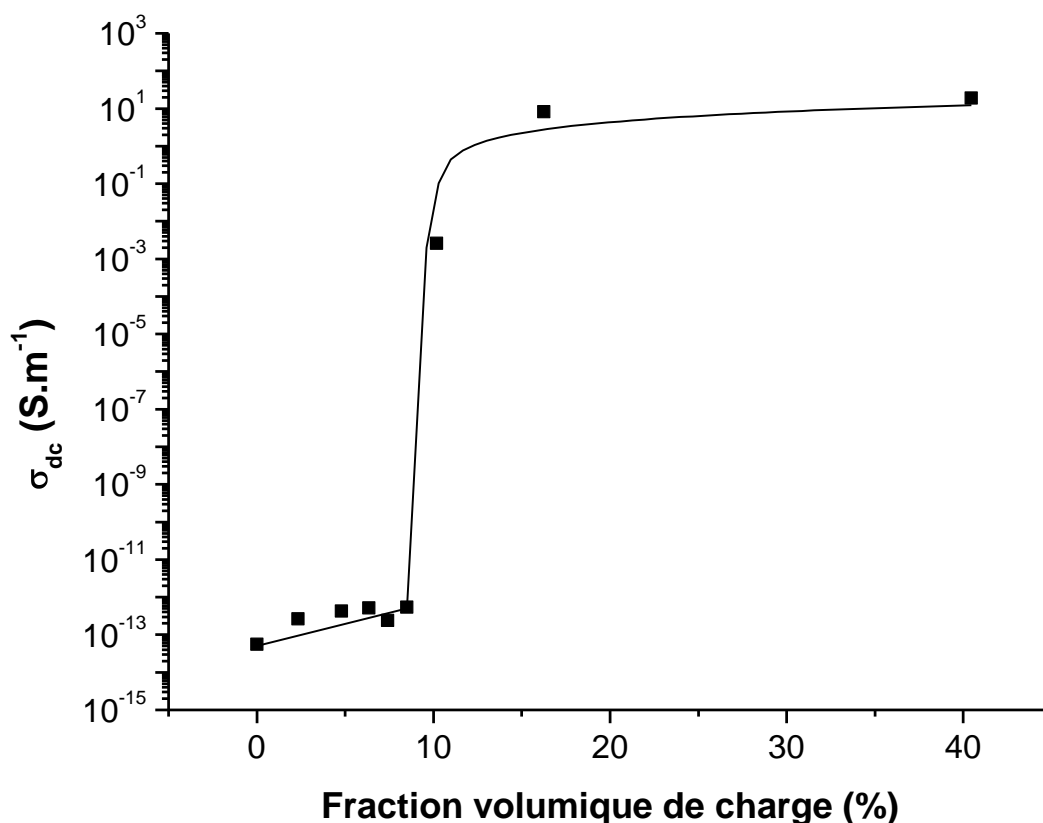


Figure IV.7 : Seuil de percolation électrique de σ_{dc} pour les composites PE/TN2-PPy

Le seuil de percolation électrique p_c associé aux composites PE/TN2-PPy est de l'ordre de 10,1 % en volume. En se plaçant au-dessus du seuil de percolation, la conductivité obéit à une loi de puissance $\sigma_{dc} = \sigma_0(p-p_c)^t$ conformément à la théorie de la percolation. La figure IV.8 représente la variation logarithmique de σ_{dc} en fonction de $(p-p_c)$.

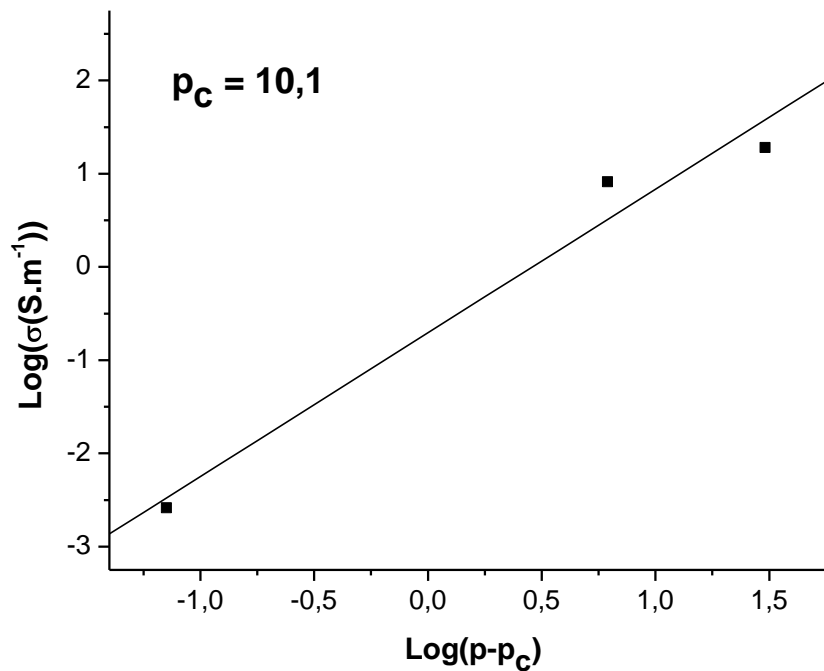


Figure IV.8 : Comportement critique de la conductivité σ_{dc}

La pente de la droite en coordonnées logarithmiques représente la valeur de l'exposant critique, $t = 2,57 \pm 0,92$. Dans le cadre de la loi de percolation, le modèle définit des valeurs de t en relation directe avec la dimensionnalité du système. Dans le cas d'un réseau 3D, t doit être compris entre 1,6 et 2. La valeur mesurée est supérieure à la valeur caractéristique d'un réseau 3D. Cet écart peut être expliqué par un phénomène de conduction par effet tunnel. $\sigma_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ représente une extrapolation de la conductivité pour 100 % de TN2-PPy. Cette valeur reste inférieure à la conductivité des charges pressées, $9,8 \cdot 10^1 \text{ S.m}^{-1}$ (Chap III-3.2.5). Cependant, l'obtention d'une valeur proche confirme la conservation du caractère conducteur des charges lors du procédé d'élaboration.

Une étude similaire des propriétés électriques a été effectuée sur les composites chargés avec le talc synthétique modifié TS220H-PPy. Afin de déterminer précisément le seuil de percolation, la valeur de la conductivité de courant continu σ_{dc} (conductivité dynamique prise à 10^{-1} Hz) est reportée en fonction de la fraction volumique de charge. Ces résultats sont présentés sur la figure IV.9.

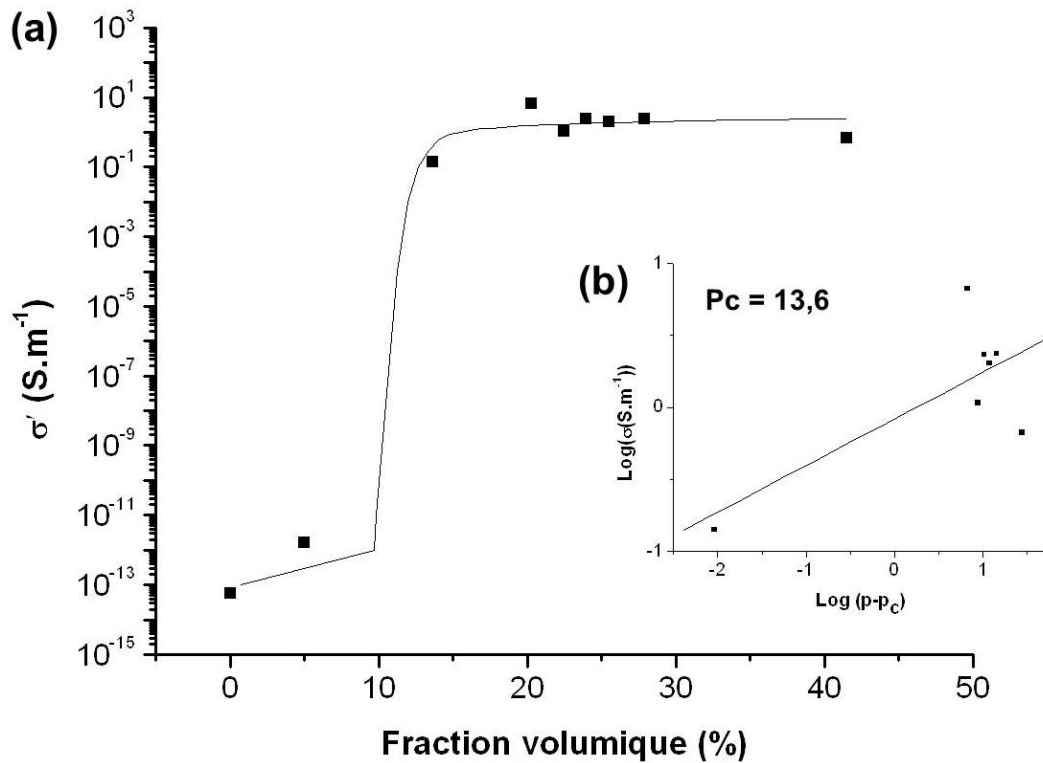


Figure IV.9 : Seuil de percolation électrique de σ_{dc} pour les composites PE/TS220H-PPy (a) et comportement critique de la conductivité σ_{dc} (b)

Le seuil de percolation électrique p_c associé aux composites PE/TS220H-PPy est de l'ordre de 13,6 % en volume. En se plaçant au-dessus du seuil de percolation, la conductivité obéit à une loi de puissance $\sigma_{dc} = \sigma_o(p-p_c)^t$ conformément à la théorie de la percolation. La pente de la droite en coordonnées logarithmiques représente la valeur de l'exposant critique, $t = 0,32 \pm 0,14$. Dans le cadre de la loi de percolation, le modèle définit des valeurs de t en relation directe avec la dimensionnalité du système : entre 1,1 et 1,3 pour un réseau 2D et entre 1,6 et 2 dans le cas d'un réseau 3D. La valeur mesurée est très inférieure à la valeur caractéristique d'un réseau 2D ou 3D. Cet écart peut être expliqué par le manque de valeur proche du seuil de percolation qui rend la régression linéaire de σ_{dc} peu précise. $\sigma_o = 8,3 \cdot 10^{-1}$ S.m⁻¹ représente une extrapolation de la conductivité pour 100 % de TS220H-PPy. Cette valeur reste inférieure à la conductivité des charges pressées, $8,4 \cdot 10^1$ S.m⁻¹ (Chap III-3.2.5), mais cependant très proche de la valeur obtenue pour TN1-PPy, $2,0 \cdot 10^{-1}$ S.m⁻¹. L'obtention d'une valeur proche confirme la conservation du caractère conducteur des charges lors du procédé d'élaboration.

En conclusion, les résultats nous montrent que le talc naturel possède un seuil de percolation de 10,1 % en volume, contre 13,6 % pour le talc synthétique. Ce qui correspond à

respectivement 20% et 25 % en masse de charge dans le composite. Les hybrides TN2-PPy et TS220H-PPy sont composées respectivement de 15% et 19 % de polypyrrole en masse. Mais seulement le polypyrrole apporte les propriétés de conductivité électrique. Il est alors intéressant de calculer le taux de polypyrrole au seuil de percolation. Le seuil de percolation est ainsi atteint pour un taux de 3,0 % en masse de polypyrrole pour le talc naturel modifié et pour un taux de 4,8 % pour le talc synthétique modifié. D'après la littérature, le seuil de percolation du polypyrrole seul dans une matrice polymère est d'environ 10 % en masse [33, 79-80]. L'utilisation de talc comme support du polypyrrole permet de diminuer considérablement le seuil de percolation.

De plus, la valeur de conductivité des composites au-dessus du seuil de percolation est de l'ordre de quelques $S.m^{-1}$ quelle que soit la nature des talcs utilisés. Ce qui peut s'expliquer par le fait que la conductivité électrique est apportée par le polypyrrole, qui est synthétisé de la même façon quel que soit le talc utilisé. La nature des talcs n'a donc pas ou très peu d'influence sur les propriétés électriques des composites.

3.5 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction des composites sont présentés sur la figure IV.10. Les résultats présentés sont des moyennes issues de 10 essais reproductibles.

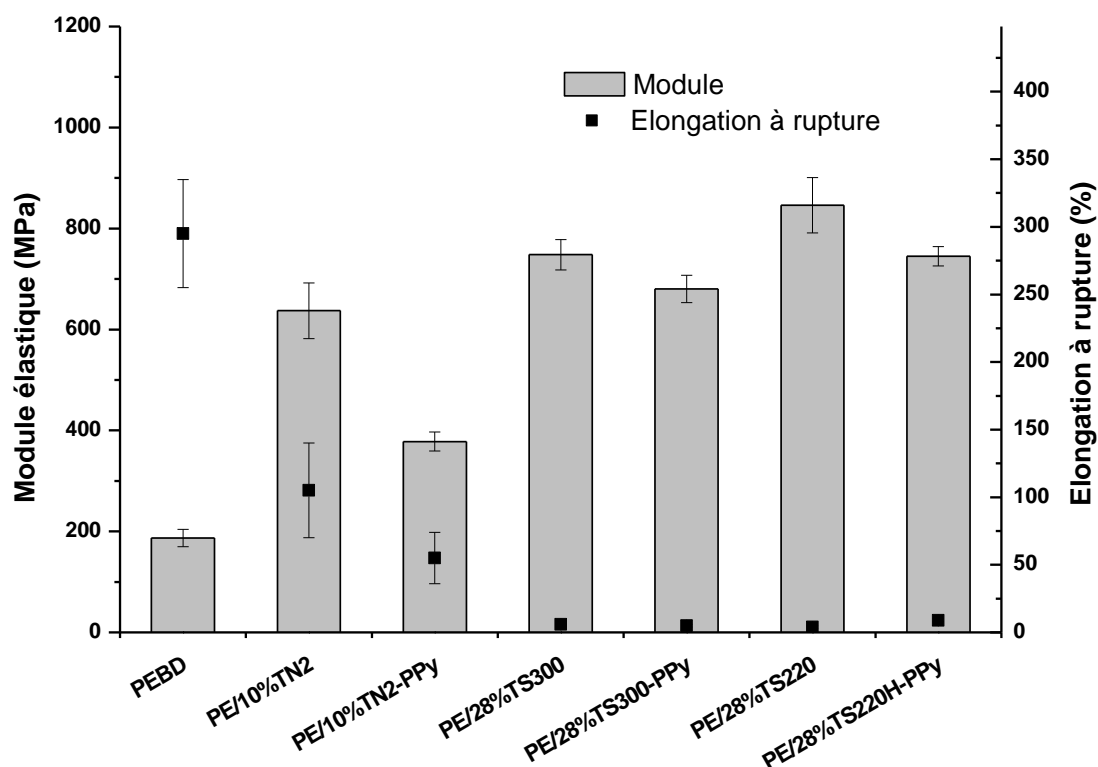


Figure IV.10 : Propriétés mécaniques des composites en fonction des différents talcs

Le module élastique du polyéthylène basse densité est de 187 MPa et l'élongation à rupture est de 295 %. Ces mesures sont cohérentes avec les informations techniques données par le fournisseur du PEBD : le module du PEBD est compris entre 100 MPa et 300 MPa et l'élongation à rupture, entre 100 % et 700 %.

Les composites présentent un module élastique nettement supérieur à celui du PEBD. Le composite chargé à 10 % en volume avec du talc naturel TN2 non modifié possède un module élastique de 637 MPa, c'est-à-dire 3,4 fois plus élevé que le PEBD. Ce résultat confirme le rôle de renfort du talc naturel. Cependant, lorsque le talc naturel TN2 est fonctionnalisé par du polypyrrole, le module élastique n'est plus que de 378 MPa, ce qui est 2 fois plus élevé que le PEBD. Le talc naturel modifié joue donc un rôle de renfort, mais moins important que le talc naturel non modifié. Concernant le talc synthétique, les composites sont chargés à 30 % en volume. Les composites chargés avec du talc synthétique TS300 non modifié et fonctionnalisé avec du polypyrrole possède un module élastique de respectivement 748 MPa et 680 MPa, c'est-à-dire respectivement 4 fois et 3,6 fois plus élevé que le PEBD. Les composites chargés avec du talc synthétique TS220 non modifié et fonctionnalisé avec du polypyrrole possède un module élastique de respectivement 846 MPa et 745 MPa, c'est-à-dire respectivement 4,5 fois et 4 fois plus élevé que le PEBD. Le talc synthétique, comme le talc naturel, joue donc un rôle de renfort et augmente la rigidité du PEBD. Comme pour le talc naturel, ce renfort est moins important lorsque le talc synthétique est modifié. Ce phénomène peut être expliqué par la plus faible quantité de talc présent dans le composite lorsque la charge est modifiée. En effet, les charges modifiées contiennent entre 15 % et 20 % de polypyrrole.

La déformation à rupture des composites est nettement inférieure à celle du PEBD. L'élongation à rupture du composite chargé à 10 % en volume avec du talc naturel TN2 non modifié est de 105 %, c'est-à-dire 2,8 fois plus faible que le PEBD. Lorsque le talc naturel TN2 est fonctionnalisé par du polypyrrole, l'élongation à rupture est de 55 %, ce qui est 5,4 fois plus faible que le PEBD. Concernant les composites chargés avec du talc synthétique, l'élongation à rupture est comprise entre 4 % et 9 %, ce qui correspond à une rupture fragile. Les particules de talc présentent une rupture fragile tandis que le PEBD est plus ductile. La présence de particules de talc provoquent des défauts au sein de la matrice qui conduisent à une rupture précoce du composite.

En conclusion, les résultats nous montrent que la nature des talcs influence les propriétés mécaniques des composites. Dans cette étude, les composites voient leur module élastique augmenter lorsqu'ils sont renforcés avec du talc.

Les talcs naturels ou synthétiques modifiés n'influencent ni la cristallinité, ni la température de fusion du PEBD. Mais ils ralentissent la dégradation du polyéthylène. Concernant la morphologie des composites, le talc synthétique modifié par voie humide TS220H-PPy est très bien dispersé dans la matrice et ne présente aucun agglomérat. Contrairement à TS300-PPy, dont les agglomérats sont nombreux et de taille variée. Cependant, ils sont relativement bien dispersés. Pour les talcs naturels modifiés TN1-PPy et TN2-PPy, une orientation des particules de talc naturel dans le sens du film est observée et provoquée par la mise en forme des échantillons sous presse à 130 °C. La nature du talc, synthétique ou naturel, ne modifie pas le comportement électrique des composites. En effet, le seuil de percolation des charges TS220H-PPy et TN2-PPy dans le PEBD est autour de 10 % en volume et la conductivité maximale des composites est d'environ 10 S.m⁻¹. Cependant, l'utilisation de talc comme support du polypyrrole permet d'obtenir des seuils de percolation de 3,0 % et 4,8 % en masse de polypyrrole dans le PEBD pour respectivement TN2-PPy et TS220H-PPy. Ces seuils de percolation sont considérablement diminués par rapport à ceux obtenus dans la littérature (autour de 10 % en masse). Les essais de traction sur les composites obtenus nous permettent d'évaluer leurs propriétés mécaniques. Les composites voient leur module élastique augmenter lorsqu'ils sont renforcés avec du talc. Les talcs fonctionnalisés conservent ainsi les propriétés de renfort des talcs.

4. Influence de l'agent de couplage, le Dynasytan®

Afin d'améliorer les propriétés électriques et mécaniques des talcs modifiés, un agent de couplage a été utilisé, le Dynasytan®. Cet aminopropylsilane permet de créer une liaison covalente entre le talc synthétique et le polypyrrole. Dans la suite de ce chapitre, nous évaluerons l'influence de cet agent de couplage sur la morphologie et les propriétés électriques et mécaniques des composites.

4.1 Morphologie

La microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés permet d'observer la morphologie des composites et de vérifier la qualité de l'état de dispersion. La surface observée par microscopie est la tranche obtenue après fracture des films à l'azote liquide. La figure IV.12 présente les clichés MEB des composites PE/40% TS220H-PPy, PE/40% TS300-PPy, PE/40% TS220H-Dy-PPy et PE/40% TS300-Dy-PPy.

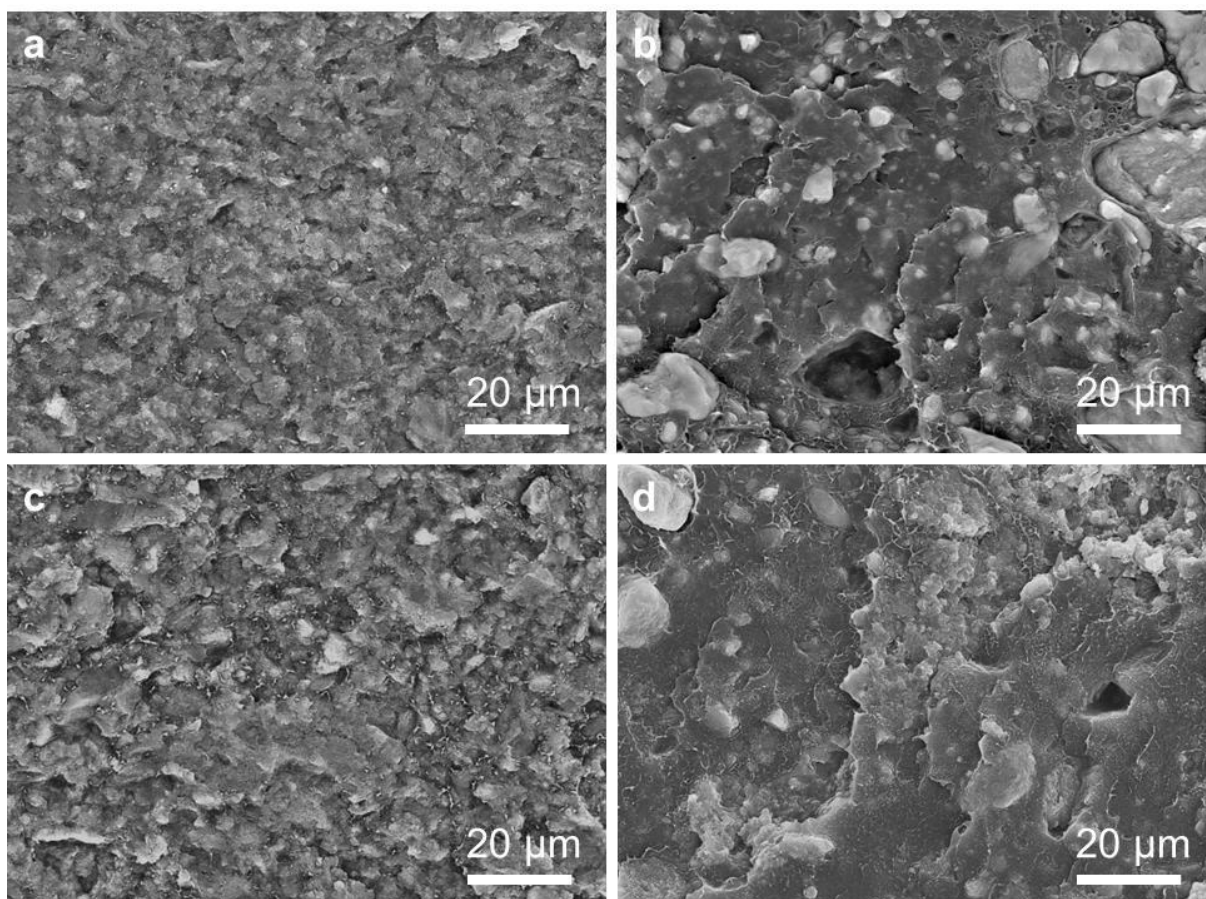


Figure IV.12 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites PE/40%TS220H-PPy (a), PE/40%TS300-PPy (b), PE/40%TS220H-Dy-PPy (c) et PE/40%TS300-Dy-PPy (d)

Les observations des composites chargés avec des talcs synthétiques greffés avec du Dynasytan® et fonctionnalisés avec du polypyrrole présentent des profils comparables aux composites chargés avec des talcs synthétiques simplement fonctionnalisés avec du polypyrrole. Bien que le Dynasytan® soit sensé améliorer la liaison entre le talc et le polypyrrole, ces clichés ne permettent pas de l'affirmer.

4.2 Propriétés électriques

4.2.1 Percolation électrique

L'influence de l'agent de couplage Dynasytan® sur les propriétés électriques des composites a été étudiée. Le talc synthétique TS220H-Dy-PPy greffé avec du Dynasytan® et fonctionnalisé avec du polypyrrole est ainsi comparé au talc synthétique TS220H-PPy précédemment étudié. Afin de déterminer le seuil de percolation de ces charges dans le PEBD, des composites à différents taux de charge sont préparés et étudiés.

Afin de déterminer précisément le seuil de percolation, la valeur de la conductivité de courant continu σ_{dc} (conductivité dynamique prise à 10^{-1} Hz) est reportée en fonction de la fraction volumique de charge. Ces résultats sont présentés sur la figure IV.13.

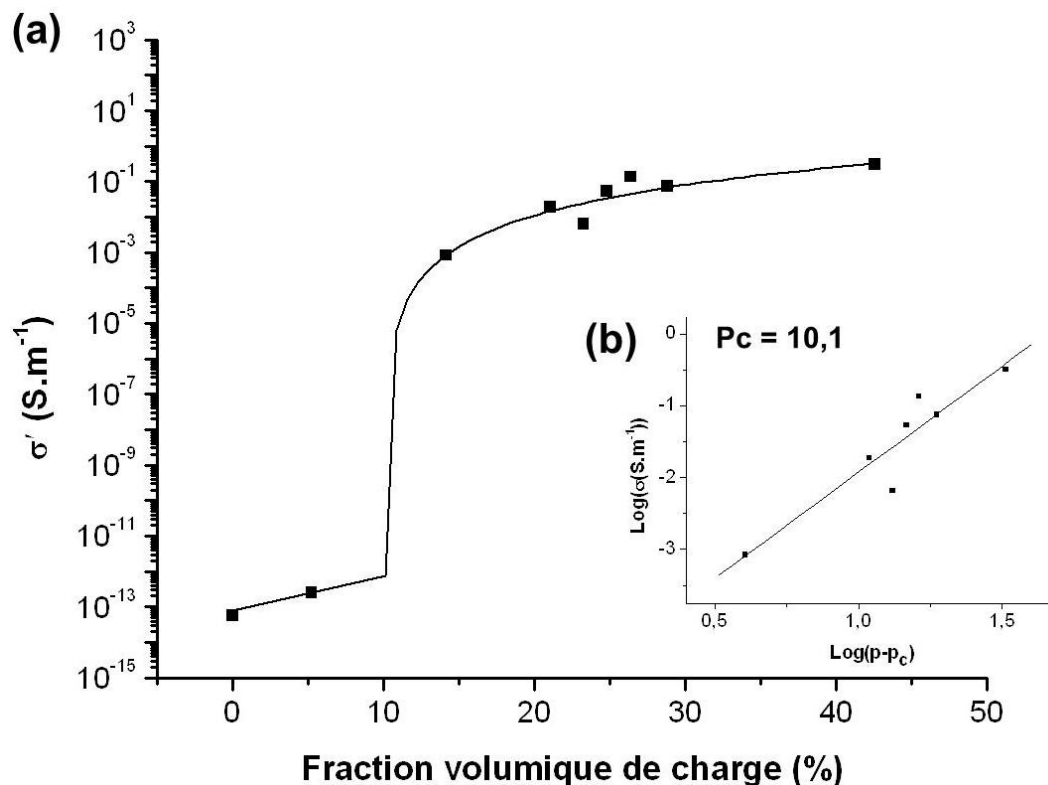


Figure IV.13 : Seuil de percolation électrique de σ_{dc} pour les composites PE/TS220H-Dy-PPy (a) et comportement critique de la conductivité σ_{dc} (b)

Le seuil de percolation électrique p_c associé aux composites PE/TS220H-Dy-PPy est de l'ordre de 10,1 % en volume. La pente de la droite en coordonnées logarithmiques représente la valeur de l'exposant critique, $t = 2,95 \pm 0,51$. La valeur mesurée est supérieure à la valeur caractéristique d'un réseau 3D. Cet écart peut être expliqué par un phénomène de conduction par effet tunnel comme dans le cas de TN2-PPy. $\sigma_o = 1,3 \cdot 10^{-5} S \cdot m^{-1}$, qui représente une extrapolation de la conductivité pour 100 % de TS220H-Dy-PPy, est très inférieure à la conductivité des charges pressées ($3,6 \cdot 10^1 S \cdot m^{-1}$ déterminée Chap III-3.2.5). Cet écart peut être attribué au manque de valeur autour du seuil de percolation rendant la régression linéaire de σ_{dc} peu précise.

En conclusion, les résultats nous montrent que le talc synthétique TS220H-Dy-PPy greffé avec du Dynasytan® et fonctionnalisé avec du polypyrrole possède un seuil de percolation de

10,1 % en volume, contre 13,6 % pour l'hybride TS220H-PPy. Ce qui correspond à respectivement 20% et 25 % en masse de charge dans le composite. Les hybrides TS220H-Dy-PPy et TS220H-PPy sont composées respectivement de 12% et 19 % de polypyrrole en masse. Mais seulement le polypyrrole apporte les propriétés de conductivité électrique. Il est alors intéressant de calculer le taux de polypyrrole au seuil de percolation. Le seuil de percolation est ainsi atteint pour un taux de 2,4 % en masse de polypyrrole pour l'hybride TS220H-Dy-PPy et contre un taux de 4,8 % pour l'hybride TS220H-PPy sans Dynasytan®. L'utilisation du Dynasytan® permet ainsi de diminuer le taux de percolation du polypyrrole. Le Dynasytan® permettant une répartition plus homogène du polypyrrole à la surface du talc, moins de charges sont ainsi nécessaires pour atteindre le seuil de percolation.

De plus, la valeur de conductivité des composites au-dessus du seuil de percolation est de l'ordre de quelques $S.m^{-1}$ que le talc synthétique soit greffé ou non avec du Dynasytan®. Ceci peut être expliqué par le fait que le Dynasytan®, en tant qu'agent de couplage, se trouve entre le talc et le polypyrrole. Ce dernier étant à la surface et étant celui qui apporte la conductivité électrique, la présence de Dynasytan® greffé n'a donc pas ou très peu d'influence sur les propriétés électriques des composites.

4.2.2 Dépendance en température

Dans le but d'obtenir des informations sur le régime de conduction utilisé par les porteurs de charges, l'évolution avec la température de la conductivité électrique du composites PE/28% TS220H-Dy-PPy après le seuil de percolation a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.14.

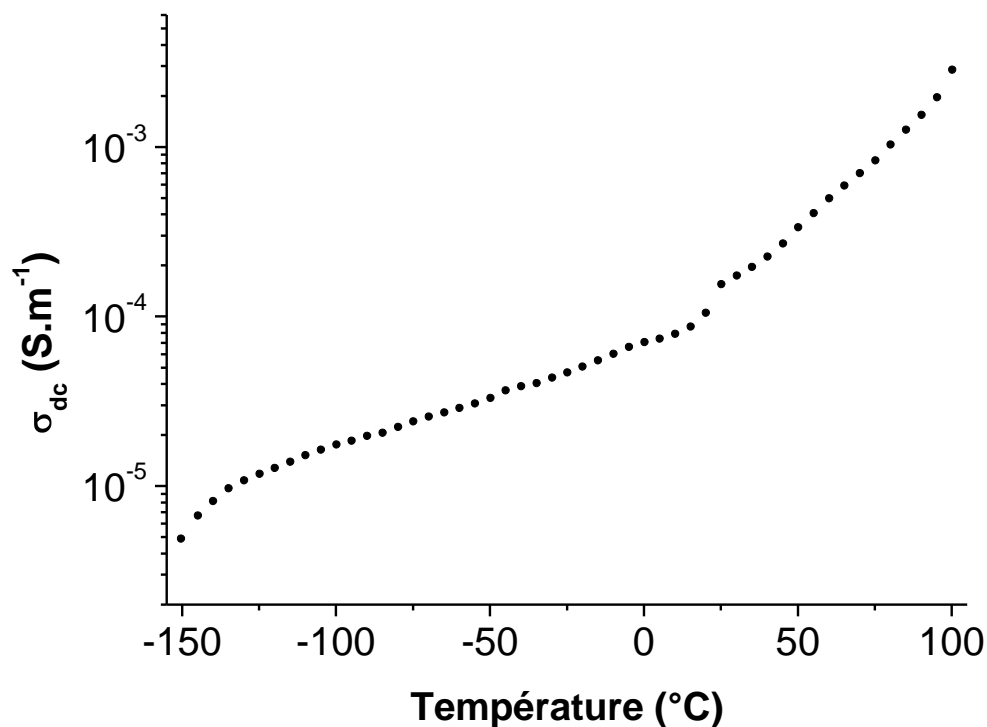


Figure IV.14 : Dépendance en température de σ_{dc} pour un composite chargé à 28 %vol de TS220H-Dy-PPy

Lorsque la fraction volumique de charge est au-dessus du seuil de percolation, la conductivité est une fonction croissante monotone de la température. Elle est donc activée thermiquement. Un changement de pente apparaît autour de 50 °C, ce qui correspond au début de la fusion du PEBD. La température de transition vitreuse T_g n'apparaît pas sur les thermogrammes DSC. Sa valeur théorique est de -110 °C, mais elle n'est cependant pas très bien définie. Les lois de conduction mises en jeu ne peuvent donc pas être déterminées car après la T_g , l'agitation des macromolécules perturbe les mesures électriques.

4.2.3 Stabilité temporelle

La stabilité de la conductivité électrique dans le temps est un paramètre fondamental pour toutes utilisations industrielles. La conductivité électrique du composite PE/40%TN1-PPy a été mesurée juste après sa préparation et après 8 mois conservé à l'air à 20°C ± 2. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.15.

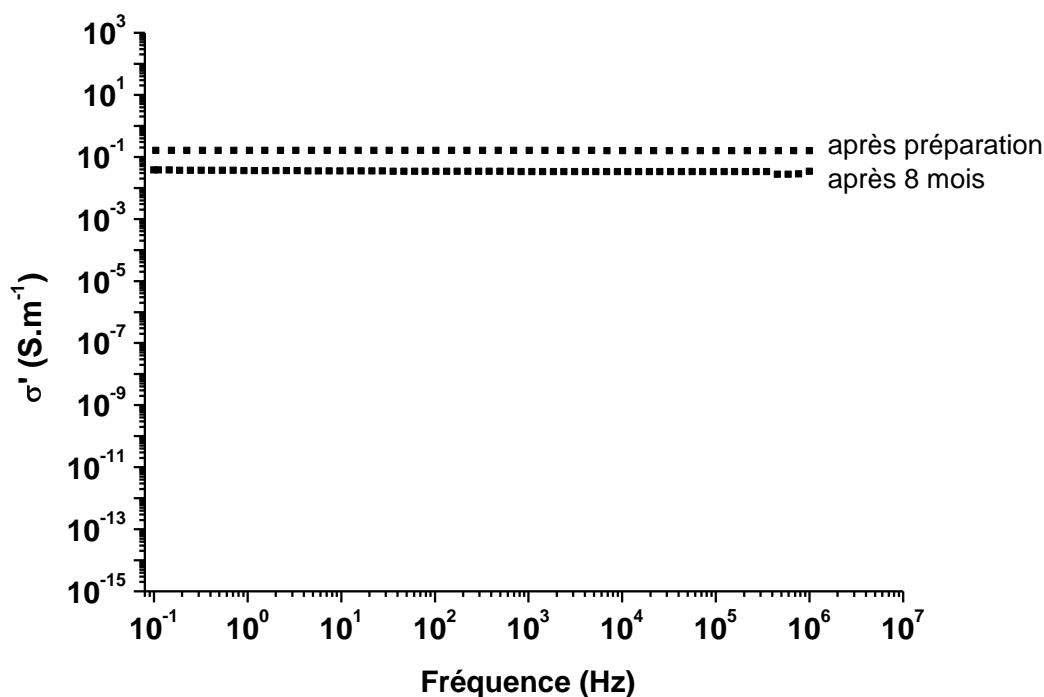


Figure IV.15 : Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' du composite PE/40%TN1-PPy après sa préparation et après 8 mois

Une diminution de la conductivité électrique après 8 mois est observée. La conductivité électrique à 10^{-1} Hz passe de $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ à $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ après 8 mois. Cette légère diminution peut être expliquée par un phénomène d'oxydation du polypyrrole à la surface des particules. Cette phase oxydée est moins conductrice que le polypyrrole nouvellement préparé ce qui augmente la résistance de contact entre les particules [81]. Cependant cette diminution reste faible puisqu'elle est de moins d'une décade. Le composite est toujours conducteur après 8 mois.

4.3 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction des composites sont présentés sur la figure IV.16. Les résultats présentés sont des moyennes issues de 10 essais reproductibles.

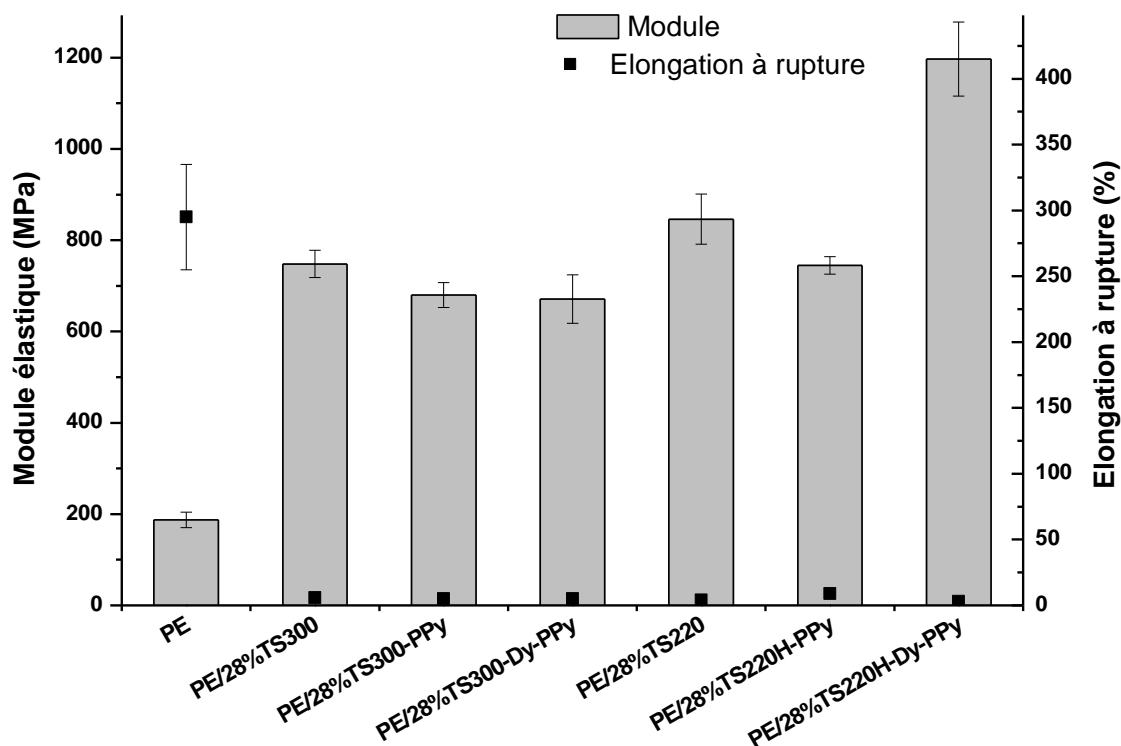


Figure IV.16 : Propriétés mécaniques des composites en fonction de la présence de l'agent de couplage, le Dynasytan®

Le module élastique du polyéthylène basse densité est de 187 MPa et l'élongation à rupture est de 295 %. Les composites chargés avec du talc synthétique présentent un module élastique nettement supérieur à celui du PEBD. Les composites sont chargés à 30% en volume. Le composite chargé avec du talc synthétique TS300 fonctionnalisé avec du polypyrrole possède un module élastique de 680 MPa. La présence de l'agent de couplage, le Dynasytan®, ne modifie pas le module élastique qui est alors de 671 MPa. Concernant le talc synthétique TS220 fonctionnalisé avec du polypyrrole, le module élastique du composite est de 745 MPa. La présence du Dynasytan® améliore nettement le module élastique du composite qui est alors de 1197 MPa. Le Dynasytan® améliore donc le renfort et augmente la rigidité du PEBD dans le cas du talc synthétique TS220. Cette amélioration n'est pas observée pour le talc synthétique TS300, ce qui peut être expliqué par la teneur trop faible en Dynasytan®. En effet, seulement 5 % massique de Dynasytan® sont greffés sur le talc synthétique TS300 contre 12 % massique sur le talc synthétique TS220.

La déformation à rupture des composites est nettement inférieure à celle du PEBD. L'élongation à rupture des composites chargés avec du talc synthétique est comprise entre 4 % et 9 %, ce qui correspond à une rupture fragile. Les particules de talc présentent une rupture

fragile tandis que le PEBD est plus ductile. La présence de particules de talc provoquent des défauts au sien de la matrice qui conduisent à une rupture précoce du composite.

En conclusion, les résultats nous montrent que la présence de Dynasytan® améliore les propriétés mécaniques des composites lorsqu'il est présent en assez grande quantité. Ainsi, le module élastique du composite PE/30%TS220H-Dy-PPy est 6,4 fois plus élevé que le module élastique du PEBD.

Le Dynasytan® crée une liaison entre le talc et le polypyrrole. Cependant, son influence sur la morphologie des composites n'est pas mise en évidence sur les clichés MEB. Le comportement électrique des composites n'est pas non plus influencé par le Dynasytan®. En effet, le seuil de percolation des charges TS220H-PPy et TS220H-Dy-PPy dans le PEBD est aussi autour de 10 % en volume et la conductivité maximale des composites est également d'environ 10 S.m^{-1} . On retrouve ainsi les valeurs obtenues avec le talc naturel modifié TN2-PPy. L'utilisation du talc greffé avec du Dynasytan® comme support du polypyrrole (TS220H-Dy-PPy) permet d'obtenir un seuil de percolation de 2,4 % en masse de polypyrrole dans le PEBD. Comme pour les talcs sans Dynasytan®, ce seuil de percolation est considérablement diminué par rapport à ceux obtenus dans la littérature (autour de 10 % en masse). Les essais de traction sur le composite chargé de TS220H-Dy-PPy nous permettent d'évaluer ses propriétés mécaniques. Le module élastique du composite PE/30%TS220H-Dy-PPy est 6,4 fois plus élevé que le module élastique du PEBD. La présence de Dynasytan® améliore nettement les propriétés mécaniques des composites lorsqu'il est présent en assez grande quantité.

5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la fabrication de composites à base de talc modifié avec des performances optimales requiert la maîtrise de certaines techniques spécifiques. En particulier, la dispersion des charges dans la matrice polymère est un paramètre clé. A ce sujet, nous avons développé des protocoles spécifiques permettant d'obtenir une dispersion homogène des charges.

En termes de propriétés électriques des composites, nos travaux montrent une certaine limitation lors de l'utilisation des talcs fonctionnalisés avec des nanotubes de carbone en tant que charge dans le polyéthylène basse densité. En effet, avec un taux de charge très élevé de 40% en volume, les niveaux de conductivité électrique obtenus ne sont pas suffisamment

élevés pour les applications envisagées. En revanche, les talcs fonctionnalisés avec du polypyrrole permettent d'atteindre des niveaux de conductivité de l'ordre de quelques $S.m^{-1}$ pour des fractions volumiques en talc modifié supérieures à 14% en volume. Ces taux de charge sont couramment utilisés dans l'industrie. Par conséquent, nous avons été amenés à approfondir l'étude de l'incorporation de ces charges dans la matrice polymère thermoplastique.

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence la capacité des talcs fonctionnalisés avec du polypyrrole à améliorer les propriétés multifonctionnelles des composites. En effet, l'ajout de 10 % de talc naturel modifié multiplie par 2 le module élastique du composite par rapport au PEBD. Et l'incorporation de 28 % de talc synthétique modifié multiplie le module élastique par 4. La modification des particules de talc avec du polypyrrole permet non seulement d'apporter des propriétés de conductivité électrique aux composites mais également d'améliorer les propriétés mécaniques de ces derniers. De plus, l'ajout en quantité suffisante d'un agent de couplage, le Dynasylan®, entre les particules de talc et le polypyrrole ne modifie pas la conductivité électrique des composites mais augmente de plus de 6 fois le module élastique du composite par rapport au PEBD. De surcroît, le dépôt de polypyrrole à la surface des particules de talc favorisent leur stabilité dans l'environnement.

La démarche que nous avons mise en place peut à présent être appliquée à plus grande échelle afin de fabriquer des quantités suffisantes d'hybrides talc-PPy ou talc-Dy-PPy. Ces charges pourront servir de renfort multifonctionnel dans les matrices polymères.

Conclusion générale

Deux talcs naturels (TN1 et TN2) et deux talcs obtenus par synthèse hydrothermale (TS220 et TS300), ont été chimiquement modifiés pour tenter de les rendre conducteurs.

Les différents talcs ont tout d'abord été utilisés comme support de croissance des nanotubes de carbone. La conductivité électrique des talcs synthétiques ainsi modifiés est modérément augmentée et ne dépasse pas 10^{-3} S.m^{-1} . Cette modification est en revanche très efficace sur les talcs naturels. En effet, la conductivité électrique obtenue atteint, selon le protocole mis en œuvre, quelques dizaines de S.m^{-1} . Ainsi nous avons montré que si les talcs synthétiques ne sont donc pas de bons candidats pour la fonctionnalisation par des nanotubes de carbone, les talcs naturels voient leurs propriétés électriques remarquablement améliorées par rapport au talc naturel non modifié ($< 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$). De plus cette étude nous a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des hybrides talc/nanoparticules métalliques notamment dans le cas du cobalt, hybrides qui présentent à température ambiante des propriétés magnétiques.

Une deuxième stratégie de fonctionnalisation des talcs a été explorée visant à apporter la propriété de conductivité électrique pour cela le polypyrrole a été choisi en tant que polymère intrinsèquement conducteur. La première étape de cette modification a consisté à greffer sur les talcs naturels et synthétiques un agent de couplage de la famille des aminopropylsilanes. L'APTMS a été tout d'abord utilisé mais nous avons démontré la possibilité d'utiliser une solution aqueuse de Dynasytan® produite par IMERYS, ce qui permet d'améliorer considérablement les conditions opératoires (température, coût, énergie, toxicité). Ces agents de couplage permettent un lien covalent entre le talc et le polypyrrole et induisent une répartition homogène du polymère à la surface des particules de talcs. De plus, nous montrons dans cette étude l'intérêt d'utiliser des talcs synthétiques obtenus à température modérée (220°C) pour pouvoir bénéficier d'un taux de greffage conséquent à la différence des talcs naturels pour lesquels les taux de greffage restent très faibles en accord avec leur forte inertie chimique. La polymérisation du pyrrole a été effectuée en présence des talcs synthétiques non modifiés, modifiés par le Dynasytan® et également sur les talcs naturels non modifiés. Les charges minérales obtenues possèdent une conductivité électrique très prometteuse. En effet, que la polymérisation soit effectuée en présence de talc préalablement modifié par le Dynasytan® ou non, la conductivité électrique des hybrides obtenus atteint la centaine de S.m^{-1} . Elle est légèrement plus faible lorsque les hybrides sont obtenus par voie humide (quelques S.m^{-1}). Cependant, les propriétés électriques des talcs naturels et synthétiques fonctionnalisés par du polypyrrole sont dans tous les cas remarquablement améliorées par rapport au talc non modifié.

Ainsi des deux stratégies abordées, celle impliquant la polymérisation d'un polymère conducteur en surface des particules s'avère la plus intéressante puisque réalisable sur les deux types de talcs naturels ou synthétiques, et les hybrides obtenus possèdent une conductivité d'environ 10^2 S.m^{-1} . Les charges à base de talc ainsi obtenues possèdent un niveau de conductivité situé dans la partie haute de la semi-conduction (Figure CG.1).

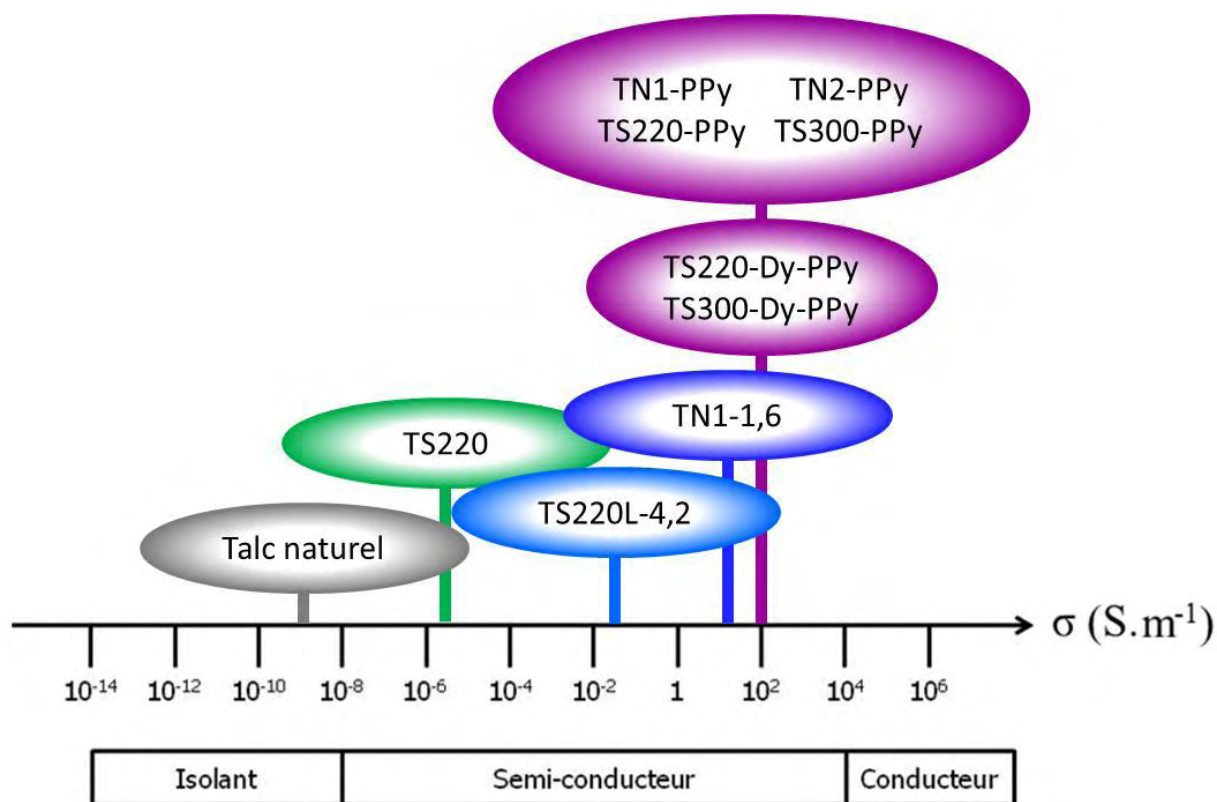


Figure CG.1 : Echelle de conductivité situant les différentes charges inorganiques élaborées

Pour entériner l'intérêt de nos talcs fonctionnalisés, une large gamme de composites PEBD/charges talqueuses ont été élaborés avec des taux de charge variant de 0 à 40 % en volume. La caractérisation de ces composites a pour objectif de confirmer la capacité des talcs modifiés à renforcer mécaniquement une matrice polymère tout en lui conférant des propriétés de conductivité électrique.

Concernant la préparation des composites, cette étude a montré que l'incorporation dans du polyéthylène des talcs fonctionnalisés avec le polypyrrole, apporte de meilleurs résultats que ceux fonctionnalisés avec les nanotubes de carbone. De plus, la méthode qui consiste à utiliser l'Ultra-Turrax® en voie solvant pour disperser les talcs modifiés dans la matrice polyéthylène est la meilleure méthode de préparation.

L'influence de la nature des talcs, naturel ou synthétique, sur les propriétés des composites a été étudié grâce à plusieurs méthodes de caractérisation. Les analyses DSC ont montré que

les talcs naturels ou synthétiques modifiés n'influencent ni la cristallinité, ni la température de fusion du PEBD. Par contre les analyses ATG/ATD ont mis en évidence une plus grande stabilité des composites PEBD/talcs modifiés par rapport au polyéthylène. Par microscopie électronique, nous avons montré que le talc synthétique modifié par voie humide TS220H-PPy est très bien dispersé dans la matrice et ne présente aucun agglomérat. De même nous montrons à l'aide de cette technique, pour les talcs naturels modifiés TN1-PPy et TN2-PPy, une orientation des particules de talc naturel dans le sens du film qui est provoquée par la mise en forme des échantillons. La nature du talc, synthétique ou naturel, ne modifie pas le comportement électrique des composites. En effet, les seuils de percolation des charges TS220H-PPy et TN2-PPy dans le PEBD sont très proches (respectivement 13 % et 10 % en volume) et les conductivités maximales des composites atteignent 10 S.m^{-1} . Cependant, l'intérêt de l'utilisation du talc comme support du polypyrrole réside dans le fait que cela permet d'obtenir des seuils de percolation considérablement diminués par rapport à ceux rapportés dans la bibliographie (autour de 10 % en masse). Ils sont respectivement de 3,0 % et 4,8 % en masse pour TN2-PPy et TS220H-PPy. De plus les essais de traction sur les composites obtenus nous permettent d'évaluer leurs propriétés mécaniques. Comme attendu, les composites voient leur module élastique augmenter lorsqu'ils sont renforcés avec du talc, modifié ou pas, indiquant que la fonctionnalisation chimique n'a aucun effet néfaste.

L'intérêt de l'agent de couplage Dynasytan® n'est pas évident si l'on ne prend en considération que la morphologie des composites et leurs conductivités électriques. En effet, le seuil de percolation des charges TS220H-Dy-PPy dans le PEBD est également autour de 10 % en volume, soit 2,4 % en masse de polypyrrole dans le PEBD et la conductivité maximale du composite atteint également 10 S.m^{-1} . Cependant un effet apparait clairement lorsque l'on considère les propriétés mécaniques en traction. Le module élastique du composite PE/30%TS220H-Dy-PPy est 6,4 fois plus élevé que celui du PEBD. Ce résultat souligne l'intérêt du greffage des talcs synthétiques par le Dynasytan®.

La figure CG.2 situe les conductivités électriques atteintes pour les composites PE/talc-PPy élaborés dans ce travail par rapport à celles actuellement décrites.

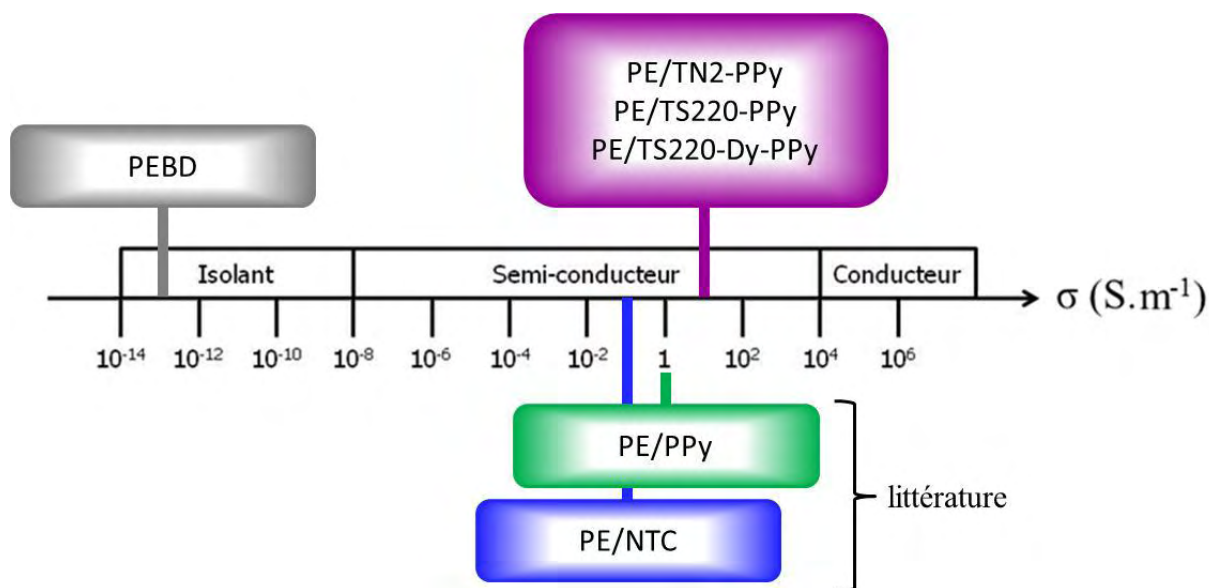


Figure CG.2 : Echelle de conductivité situant les composites élaborés

Ainsi aux travers de l'élaboration de composites PEBD/Charges talqueuses, les résultats présentés dans ce mémoire valident l'intérêt de modifier chimiquement les talcs, qu'ils soient naturels ou synthétiques, de façon à leur apporter des propriétés de conductivité électrique. Ces travaux démontrent également que leur propriété de renfort est maintenue. De tels composites pourront donc être utilisés en tant que capteurs, pièces antistatiques, écrans électromagnétiques, composants électriques ou blindages électromagnétiques. Il reste maintenant à poursuivre ce travail, en confirmant l'intérêt d'utiliser ces charges multifonctionnelles dans d'autres matrices polymères thermoplastiques ou thermodurcissables.

Références

- [1] Denac M., Musil V., Ranogajec F., et al., Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites Polymer Degradation and Stability, *International conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation*, **82** (2003) 263–270.
- [2] Han, X., Zeng C., Lee L. J., et al., Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂, *Polym. Eng. Sci.*, **43** (2003) 1261-1275.
- [3] Martin F., Ferret J., Lebre C., Petit S., Grauby O., Bonino J.-P., Arseguel D., Decarreau A., Ferrage C., Fr. Pat. FR 2006/06473, PCT/FR 2007/001200.
- [4] Berthelot J.-M., Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures, *Masson : Paris*, (1992).
- [5] Naudin C.-A., Clozza C., Charges, *Techniques de l'Ingénieur*, Référence A3220, (1987).
- [6] Rayner J.H., Brown G., The Crystal Structure of Talc, *Clays Clay Miner.*, **21** (1973) 103-114.
- [7] Alcover J.F., Giese R.F., Energie de Liaison des feuilletts de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite , *Clay Miner.*, **21** (1986) 159-169.
- [8] Bremmell K.E., Addai-Mensah J., Interfacial Mediated Behaviour of colloidal talc dispersions, *J. Colloid Interface Sci.*, **283** (2005) 385-391.
- [9] Schrader M.E., Yariv S., Wettability of clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, **136** (1990) 85-94.
- [10] Hemley J.J., Montoya J.W., Christ C.L., et al., Mineral equilibria in the MgO-SiO₂-H₂O system: I talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geologic implications for the system, *Am. J. Sci.*, **277** (1977) 322-351.
- [11] Martin F., Micoud P., Delmotte L., et al., The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrenees, France, *Can. Mineral.*, **37** (1999) 997-1006.
- [12] Martin F., Ferrage E., Petit S., et al., Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy, *Eur. J. Mineral.*, **18** (2006) 641-651.
- [13] Yvon J., Cases J.M., Villiéras F., et al., Les minéraux techniques naturels : connaissance, typologie et propriétés d'usage, *Comptes Rendus Géosciences*, **334** (2002) 717-730.
- [14] Maiti, S. N.; Sharma, K. K., Studies on polypropylene composites filled with talc particles. Part I. Mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 4605-13.
- [15] Zbik M., Smart R.St.C., Influence of dry grinding on talc and kaolinite morphology: Inhibition of nano-bubble formation and improved dispersion, *Miner. Eng.*, **18** (2005) 969-976.
- [16] Jander W., Wuhler J., Anorg Z., Hydrothermale Reaktionen I. Mitteilung Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten, *Allgem. Chem.*, **235** (1938) 273-294.
- [17] Jander W., Fett R., Anorg Z., Hydrothermale Reaktionen. II. Mitteilung. Magnesiumhydrosilikate. II, *Allgem. Chem.*, **242** (1939) 145-160.

- [18] Muraishi H., The Reaction of Magnesium Hydroxide with Soluble Silica under Hydrothermal Conditions below the Critical Temperature, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 878-883.
- [19] Muraishi H., Studies of the Rate of the Formation of Talc under Hydrothermal Conditions at 400–460 °C, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988) 1071-1075.
- [20] Martin F., Ferret J., Lebre C., Petit S., Grauby O., Bonino J.-P., Arseguel D., Decarreau A., Ferrage C., Fr. Pat. FR 2006/06474, PCT/FR 2007/001201.
- [21] Martin F., Ferret J., Lebre C., Petit S., Grauby O., Bonino J.-P., Arseguel D., Decarreau A., Ferrage C., Fr. Pat FR 2006/06476, PCT/FR 2007/001202.
- [22] A. Decarreau, H. Mondesir, G. Besson, Synthèse et stabilité des stévensites kérolites et talcs, magnésiens et nickélifères, entre 80 et 240°C, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **308** (1989) 301-306.
- [23] Chabrol K., Gressier M., Pebere N., et al., Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 9695-9706.
- [24] Ukrainczyk L., Bellman R.A., Anderson A.B., Template Synthesis and Characterization of Layered Al- and Mg- silsesquioxanes, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 531-539.
- [25] El-Tantawy F., Kamada, K., Ohnabe, H., On the curiosity of electrical self-heating, static charge and electromagnetic shielding effectiveness from carbon black/aluminium flakes reinforced epoxy-resin composites, *Polym. Int.*, **51** (2002) 635-646.
- [26] Miasik J. J.; Hooper A., Tofield B. C., Conducting polymer gas sensors, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 1117-1126.
- [27] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A.G., et al., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16** (1977) 578-580.
- [28] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y. W., et al., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1098-1101.
- [29] Mark J. E., Polymer Data Handbook, *Oxford Univ. Press, New York* (1999).
- [30] Kim M. S., Kim H. K., Byun S. W., et al., PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding, *Synth. Met.*, **126** (2002) 233-239.
- [31] Pei Q., Bi X., Electrochemical preparation of electrically conducting polyurethane/polyaniline composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38** (1989) 1819-1828.
- [32] Stauffer G., Introduction to Percolation Theory, *Taylor & Francis: London*, (1985).
- [33] Barrau S., Demont P., Maraval C., et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (2005) 390-394.
- [34] Iijima S., Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, **354** (1991) 56-58.
- [35] Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., et al., Physical properties of multiwalled carbon nanotubes, *Inter. J. Inorg. Mater.*, **1** (1999) 77-82.

- [36] Fan J.H., Wan M.X., Zhu D.B., et al., Synthesis, characterizations, physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74** (1999) 2605-2610.
- [37] Haggenueller R., Guthy C., Lukes J. R., et al., Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **40** (2007) 2417-2421.
- [38] McNally T., Pötschke P., Halley P., et al., Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, **46** (2005) 8222–8232.
- [39] Gorrasi G., Di Lieto R., Patimo G., et al., Structure-property relationships on uniaxially oriented carbon nanotube/polyethylene composites, *Polymer*, **52** (2011) 1124-1132.
- [40] Valentino O., Sarno M., Rainone N. G., Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites, *Physica E*, **40** (2008) 2440–2445.
- [41] Yuan J.-K., Yao S.-H., Sylvestre A., et al., Biphasic Polymer Blends Containing Carbon Nanotubes: Heterogeneous Nanotube Distribution and Its Influence on the Dielectric Properties, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 2051–2058.
- [42] Song H.-T., Dang Z.-M., Lv J., Enhanced Electrical Properties in Percolative Low-density Polyethylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites, *IEEE Trans. Dielect. Electr. In.*, **17** (2010) 645–652.
- [43] Xiao K.Q., Zhang L.C., Zarudi I., Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67** (2007) 177–182.
- [44] Wallace G. G., Lewis T. W., Kane-Maguire L. A. P., Conductive Polymers, *Encyclopedia of Smart Materials*, (2002).
- [45] Machida S., Miyata S., Techagumpuch A., Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synth. Met.*, **31** (1989) 311-318.
- [46] Samuelson L. A., Druy M. A., Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole, *Macromolecules*, **19** (1986) 824-828.
- [47] Myers R.E., Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles, *Electron. Mater.*, **15** (1986) 61-69.
- [48] Tieke B., Gabriel W., Conducting polypyrrole-polyimide composite films, *Polymer*, **31** (1990) 20-23.
- [49] Cooper E. C., Vincent B., Electrically conducting organic films and beads based on conducting latex particles, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **22** (1989) 1580-5.
- [50] Omastova M., Pionteck J., Kosina S., Preparation and characterization of electrically conductive polypropylene/polypyrrole composites, *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 681-689.
- [51] Shi G., Rouabhia M., Wang Z., et al., A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, *Biomaterials*, **25** (2004) 2477–2488.

- [52] Lee W.-J., Kim Y.-J., Jung M.-O., et al., Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites, *Synth. Met.*, **123** (2001) 327-333.
- [53] Armes S. P., Gottesfeld S., Beery J. G., Conducting polymer-colloidal silica composites, *Polymer*, **32** (1991) 2325-30.
- [54] Maeda S., Armes S. P., Preparation and characterization of novel polypyrrole-silica colloidal nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **4** (1994) 935-42.
- [55] Gangopadhyay R., De A., Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 608-622.
- [56] Perruchot C., Chehimi M. M., Delamar M., et al., The Role of a Silane Coupling Agent in the Preparation of Novel Hybrid Polypyrrole-Silica Particles, *Synth. Met.*, **102** (1999) 1194-1197.
- [57] Yang C., Liu P., Guo J., et al., Polypyrrole/vermiculite nanocomposites via self-assembling and in situ chemical oxidative polymerization, *Synth. Met.*, **160** (2010) 592-598.
- [58] van der Pauw L. J., A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shapes, *Philips Res. Repts.*, **13** (1958) 1-9.
- [59] Chabrol K., Synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de type talc : applications à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion, Thèse de l'Université de Toulouse, (2010) 69.
- [60] Stemple I.S., Brindley G.W., A Structural Study of Talc and Talc-Tremolite Relations, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43** (1960) 34-42.
- [61] Ferrage E., Seine G., Gaillot A.-C., et al., Structure of the {001} talc surface as seen by atomic force microscopy: comparison with X-ray and electron diffraction results, *Eur. J. Mineral.*, **18** (2006) 483-491.
- [62] Borsacchi S., Geppi M., Ricci L., et al., Interactions at the surface of organophilic-modified Laponites: a multinuclear solid-state NMR study, *Langmuir*, **23** (2007) 3953-3960.
- [63] JCPDS Card Number 13-0558.
- [64] Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., et al., Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4889-4893.
- [65] Brinker C.J., Scherer G.W., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Science, *Academic Press: San Diego*, (1990).
- [66] Rhouta B., Kaddami H., elbarqy J., et al., Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques, *Clay Miner.*, **43** (2008) 393-403.
- [67] Piga L., Villieras F., Yvon J., Thermogravimetric analysis of a talc mixture, *Thermochim. Acta*, **211** (1992) 155-162.
- [68] Sanchez-Soto P.J., Wiewiora A., Aviles M.A., et al., Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape, *Appl. Clay Sci.*, **12** (1997) 297-312.

- [69] Scher H., Zallen R., Critical Density in Percolation Processes, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 3759-3761.
- [70] Landois P., Peigney A., Laurent Ch., et al., CCVD synthesis of carbon nanotubes with W/Co–MgO catalysts, *Carbon*, **47** (2009) 789–794.
- [71] JCPDS Card Number 42-1467.
- [72] JCPDS Card Number 15-0806.
- [73] JCPDS Card Number 01-071-4239.
- [74] Wang Y., Rubner M. F., Stability studies of electrically conducting polyheterocycles, *Synth. Met.*, **41–43** (1991) 1103–1108.
- [75] Street G.B., Handbook of Conducting Polymer, *T. A. Stockheim, Dekker: New York*, Chap.9 (1985) 293.
- [76] Cousinié S., Nanoluminophores inorganiques greffage de complexes de ruthénium(II) et d'euporium(III) sur nanoparticules de silice, Thèse de l'Université de Toulouse, (2007) 73.
- [77] G. da Fonseca M., Airoidi C., New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 277-287.
- [78] Hoffman J. D., Miller R. L., Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer*, **38** (1997) 3151–3212.
- [79] Cassagnol C., Mélanges conducteurs epoxyde/polypyrrole : Elaboration et caractérisation, Thèse de l'Université de Toulouse, (1998) 69.
- [80] Maraval C., Corrélation structure/propriétés mécanique et électrique de composites conducteurs structuraux polyépoxy-polypyrrole/tissu carbone, Thèse de l'université de Toulouse, (1999) 102.
- [81] Chen X. B., Issi J.-P., Devaux J., et al., The stability of polypyrrole and its composites, *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 1515-1518.

Nomenclature

Talcs synthétiques

TS220

TS300

Talcs naturels

TN1

TN2

Croissance de nanotubes de carbone*En deux étapes*

TS220-1,6

TS220-3,3

TS300-1,6

TS300-3,3

TN1-1,6

TN1-3,3

Monotope

TN1M-1,6

TN1M-3,3

TN2M-1,6

TN2M-3,3

Mélange des nanotubes de carbone avec le précurseur

TS220L-1,7

TS220L-4,2

TS220C-1,7

TS220C-4,2

Greffage des aminopropylsilanes*Avec de l'APTMS*

TS220-AP

TS300-AP

TN1-AP

TN2-AP

Avec du Dynasytan®

TS220-Dy

TS300-Dy

TN1-Dy

TN2-Dy

Par voie humide

TS220H-Dy

Fonctionnalisation par du polypyrrole*Greffés avec du Dynasytan®*

TS220-Dy-PPy

TS300-Dy-PPy

Non greffés

TS220-PPy

TS300-PPy

TN1-PPy

TN2-PPy

Par voie humide

TS220H-Dy-PPy

TS220H-PPy

Composites

PE/X% charge

(X = taux de charge)

Titre : NANOTALCS FONCTIONNALISÉS VERS DE NOUVEAUX COMPOSITES CONDUCTEURS

Résumé :

L'élaboration de matériaux composites multifonctionnels est un sujet actuellement en plein essor en science des matériaux. Le challenge actuel consiste à combiner plusieurs propriétés, chimiques ou physiques, au sein du même matériau. Notre but s'inscrit dans cette thématique et vise à obtenir des charges minérales électriquement conductrices. Parce qu'il combine d'excellentes propriétés de renfort, le talc naturel est actuellement utilisé comme charge dans de nombreuses applications. Cependant, sa nature hydrophobe et inerte est une limitation pour certaines utilisations. Une alternative est d'obtenir par synthèse hydrothermale, des talcs synthétiques qui possèdent une grande pureté, une taille submicronique et qui contiennent une plus grande quantité de sites hydrophiles réactifs.

Les talcs ont tout d'abord été modifiés chimiquement par deux procédés : la fonctionnalisation par des nanotubes de carbone et le greffage d'un polymère conducteur intrinsèque, le polypyrrole. Différentes analyses ont montré que la modification du talc naturel par des nanotubes de carbone donnait des charges minérales dont la conductivité électrique est de l'ordre de quelques $S.m^{-1}$. Tandis que la seconde fonctionnalisation qui consiste à obtenir des hybrides talc-polypyrrole, permet d'obtenir des charges conductrices de l'ordre d'une centaine de $S.m^{-1}$.

L'étape suivante concerne l'élaboration des composites PEBD / talcs modifiés (synthétisés précédemment). L'objectif est d'obtenir des composites aux propriétés mécaniques améliorées et électriquement conducteurs. Les résultats indiquent un seuil de percolation des charges talc-polypyrrole de 20 %m et le module élastique des composites est multiplié par 2 et 4 pour respectivement les talcs naturels et synthétiques modifiés. Les charges ainsi obtenues sont multifonctionnelles car elles apportent des propriétés électriques tout en améliorant les propriétés mécaniques d'une matrice polymère thermoplastique.

Mots-clés : Nanoparticule, greffage, polymère conducteur, hybride, composite.

Title: FUNCTIONALIZED NANOTALCS TO NEW CONDUCTIVE COMPOSITES

Abstract:

Elaboration of multifunctional composites is a subject currently booming in materials science. The aim is to combine the respective physical or chemical properties of two or more materials. Our purpose is to get multifunctional fillers with mechanical (reinforcement, lubricant, thermal insulation) and conductive properties. Because it combines these mechanical and lubricant properties, natural talc is currently used as filler, coating or dusting agent in paints, lubricants, plastics, cosmetics, pharmaceuticals and ceramics. However, its hydrophobic and inert nature is a limitation for certain uses which involved chemical reactions. That is why it is important to improve its surface properties. An alternative is to obtain by hydrothermal synthesis, a range of talc-like phyllosilicates with well-defined chemical composition, high purity, submicronic size and which contain a larger amount of hydrophilic sites. Natural talcs and talc-like phyllosilicates are modified with a conductive polymer, the polypyrrole and with carbon nanotubes to obtain conductive properties. The introduction of these conductive fillers in a low-density polyethylene matrix by extrusion has allowed us to demonstrate that the mechanical properties of the matrix are maintained

and its conductive properties are quite improved. These composites may be used as sensors or antistatic parts.

Key words: nanoparticle, grafting, conductive polymer, hybrid, composite.