

Édifices lamellaires inorganiques/ polymère : une valeur ajoutée mutuelle

Le cas des hydroxydes doubles lamellaires

Fabrice Leroux et Jean-Pierre Besse

Résumé Cet article propose une brève mise au point sur les potentialités d'une nouvelle classe de matériaux lamellaires, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), permettant l'obtention de nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques avec un spectre élargi de leurs propriétés. L'assemblage entre polymère et structure hôte ainsi que leur caractérisation sont décrits en s'appuyant sur quelques exemples : un biopolymère, l'alginate, le poly(styrène) sulfonate et l'aniline sulfonate pour la partie organique, une matrice de type $Zn_2Al(OH)_6$ pour les feuillets inorganiques. L'interaction entre ces deux parties évaluée par des techniques spectroscopiques est fonction des constituants du nanocomposite ; elle peut être soit forte, soit faible. Enfin, certains résultats récents montrent l'amélioration des propriétés mécaniques et de tenue en température pour ces systèmes nanocomposites dispersés.

Mots-clés Hydroxyde double lamellaire, polymère, nanocomposite, renfort.

Abstract Hybrid organic-inorganic phases composed of polymer into layered double hydroxide: a potential benefit for the two components

A state of the art concerning organic/inorganic nanocomposites is briefly provided. Layered double hydroxides present a strong potential to rise this new task. The assembly between polymer and host structure is described taking few examples such as a biopolymer, alginate, polystyrene sulfonate and aniline sulfonate for the organic moiety and the LDH material of composition $Zn_2Al(OH)_6$. The interaction between the two components, which can be strong or weak, is estimated by spectroscopic techniques. Finally, recent results provide clear evidence of the enhancement of mechanical and thermal properties for these dispersed nanocomposites.

Key-words Layered double hydroxide, polymer, nanocomposite, reinforcement.

Depuis quelques années, nous assistons à l'émergence de nouveaux matériaux nanocomposites catalysée par le besoin de fabriquer des matériaux de plus en plus petits, possédant des propriétés multifonctionnelles, et très souvent orientés vers les biomatériaux mimant certains assemblages rencontrés dans le monde du vivant. A titre d'exemple, on peut citer les aérosols, les revêtements polymériques, les matériaux pour implant... Les deux aspects de cette recherche, tant la nanotechnologie que la biocompatibilité, s'appuient sur l'exaltation des propriétés de chacun des constituants par un effet de taille et/ou de confinement et sur les propriétés aux interfaces de ces nanocomposites. Dans ce thème de recherche, l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires comme matrice d'immobilisation joue un rôle de tout premier plan ; or, peu de travaux sont décrits jusqu'à présent dans ce domaine.

Qu'est ce qu'un nanocomposite ?

Le vocabulaire de la chimie s'est singulièrement enrichi. Actuellement, on parle communément de nanotechnologie, nano-objet, matériaux nanostructurés... Ce vocabulaire, désormais très courant dans les articles de vulgarisation où souvent le sensationnel est recherché, est en passe de devenir langage commun. Mais nous n'irons pas jusqu'à

qualifier de nano-objets des composés que nos aînés préparaient quelques décennies auparavant. L'agencement atomique au sein d'un matériau cristallin ou amorphe n'est-il pas de l'ordre de quelques nanomètres ? Non, c'est ici le concept nanocomposite qui, lui, est relativement nouveau ; il tient compte des propriétés aux interfaces et de la synergie entre composants.

Par définition, un nanocomposite n'est pas simplement un édifice constitué d'au moins deux constituants. La taille minimale d'au moins un des constituants doit être de l'ordre du nanomètre pour répondre à ce critère, différenciant ainsi le nanocomposite de simples mélanges physiques ou macrocomposites. Néanmoins, l'interface, prépondérante pour les propriétés, peut être assurée soit par des liaisons hydrogène, soit par un enchevêtrement de terminaisons hydrophile/hydrophobe. Ceci a souvent été l'un des problèmes majeurs à l'élaboration de multimatériaux, conduisant alors à une ségrégation de phases.

Intéressons-nous au problème de renfort dans des matrices polymères. La géométrie des renforts est prédominante dans ce domaine. Le seuil de percolation pour des objets sphériques est de l'ordre de 30 %, alors qu'il n'est que d'environ 1 % pour des plaquettes. Le facteur de forme (surface/épaisseur des feuillets) illustrant le caractère anisotropique est également important.

Dans ce contexte, les édifices lamellaires ont un double intérêt : tout d'abord leur forme plaquettaire, mais aussi la possibilité d'intercalation de quelques chaînes polymères dans le domaine interfoliaire rendant l'ensemble organophile et permettant ainsi des interactions plus faciles entre les composants.

De nombreux travaux sont décrits sur l'utilisation d'argiles cationiques (talc, montmorillonite) comme charge dans des matrices polymères [1]. Les propriétés mécaniques de barrière, mais aussi d'ignifugation sont également améliorées. Dans un premier temps, les lamelles inorganiques initialement hydrophiles subissent un échange avec des cations alkyl ammonium afin de les rendre compatibles (hydrophobicité) avec le milieu polymère. Elles sont ensuite dispersées dans une matrice polymère. La présence de tensio-actifs est souvent un inconvénient lors de l'utilisation de polymères thermodurcissables, ces molécules n'étant stables qu'à de faibles températures. D'autre part, la faible densité de charge des argiles cationiques, avantage certain lors de l'exfoliation, apparaît comme une donnée limitant l'interconnectivité entre entités polymères intercalées et libres, diminuant ainsi les ancrages des renforts inorganiques avec la matrice, paramètre souvent considéré comme la clé des renforts mécaniques aussi bien pour les polymères thermoplastiques [2] que ceux intervenant dans les pâtes cimentaires [3].

Pourquoi les HDL ?

Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent des feuillets de type brucitique $M(OH)_2$, formés par la mise en commun d'arêtes d'octaèdres où une partie des octaèdres $M^{II}(OH)_6$ est remplacée par $M^{III}(OH)_6$. L'excès de charge introduit par les cations M^{III} dans les plans est compensé par la présence d'anions contenus dans l'espace interfeuillets (figure 1) ; cette teneur en trivalent est souvent ajustable, laissant la capacité d'échange ionique variable [4]. Ces paramètres, liés à la très grande diversité des éléments métalliques constitutifs du feuillet, donnent lieu à une très vaste gamme de matériaux adaptables selon la compatibilité du réseau hôte organique et les propriétés recherchées.

Ainsi, les HDL présentent plusieurs avantages :

- les feuillets HDL sont formés par mise en commun d'arêtes d'octaèdres $M(OH)_6$ où M peut être soit un cation divalent (Mg, Ca, Mn, Zn, Co, Ni, Cu), soit un trivalent (Al, Fe, Ga). Ceci confère à cette famille une très grande versatilité chimique mais aussi des propriétés nouvelles (protection UV, couleur, etc.) ;

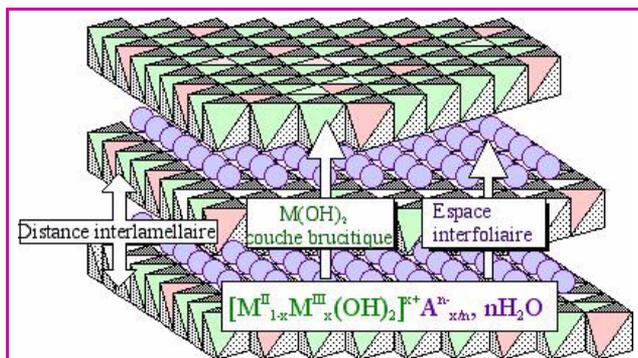


Figure 1 - Schéma des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

- au contraire des phyllosilicates 2:1, les feuillets HDL sont formés d'une monocouche d'octaèdres $M(OH)_6$. Ceci aura des conséquences certaines sur leur flexibilité ;
- la densité de charge (directement reliée à la teneur en cation trivalent) est variable. Plus forte que celle des smectites, elle n'empêche cependant pas le phénomène d'exfoliation [5-7] et est également un avantage pour la polymérisation *in situ* des monomères [8] et leur ancrage postérieur à une matrice polymère ;
- la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyles est un avantage pour les propriétés de tenue au feu.

La synthèse de nanocomposites

Par la nature même de leur assemblage, la préparation des nanocomposites ne peut se réaliser par voie céramique, mais fait plutôt appel à la chimie douce : réactions d'échange, processus redox...

Les matériaux HDL ne possèdent pas de pouvoir oxydant particulier, ainsi les processus redox souvent mis en jeu pour l'intercalation-polymérisation de monomère comme pour les systèmes xérogel V_2O_5 /polymère (poly(aniline), poly(pyrrole)) [9] sont inefficaces. De plus, compte tenu de l'instabilité de cette charpente à des $pH < 5$ et de leur forte capacité d'échange, les réactions communément utilisées ne peuvent s'appliquer dans ce cas présent [10] ; l'utilisation d'oxydant extérieur tel que le peroxydisulfate conduit alors à l'incorporation du contre ion SO_4^{2-} .

D'autres alternatives sont toutefois possibles. L'assemblage d'hydroxydes doubles lamellaires avec un polymère se réalise par différents modes de préparation comme le montre la figure 2 : échange directe, polymérisation *in situ*, réempilement des plans après exfoliation ou bien encore reconstruction de la matrice d'accueil par « effet mémoire ».

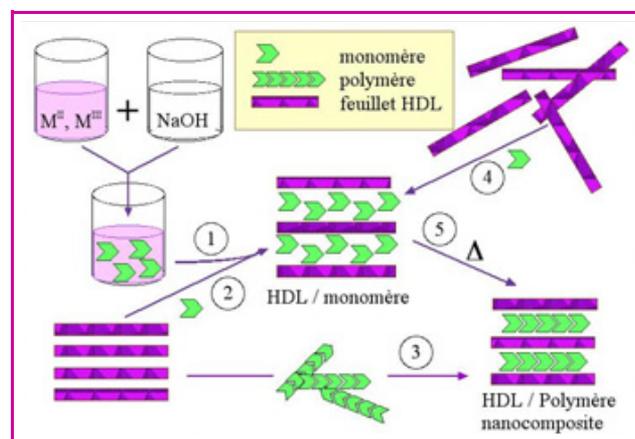


Figure 2 - Schéma synoptique pour la préparation de nanocomposites.

La figure 2 décrit en détail les différentes stratégies :

- soit directement à partir du polymère en choisissant la méthode de coprécipitation (1) [11], les réactions d'échange (3) ou bien la reconstruction (4) ;
- soit après polymérisation *in situ* du monomère.

Dans ce dernier cas, on s'affranchit des problèmes de diffusion liés à la taille des polymères, rendant souvent inefficaces les voies (3) et (4) [12].

A titre d'exemple, le poly(styrène) sulfonate et l'alginate (figure 3) peuvent être insérés au cours de la coprécipitation

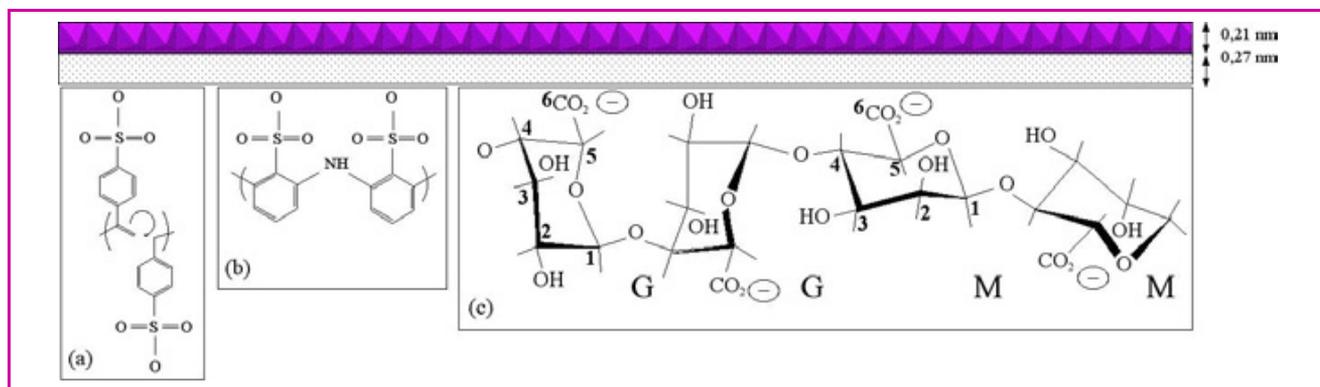


Figure 3 - **Représentation des systèmes** (a) poly(styrène) sulfonate, (b) poly(2-aniline) sulfonate et (c) alginate. Dans le dernier cas, G et M représentent respectivement les parties guluronate et mannuronate du copolymère linéaire.

(réaction 3) ; la croissance cristalline de la partie inorganique se réalise alors, *in situ*, sur l'entité organique anionique. Des monomères fonctionnalisés tels que le styrène sulfonate ou l'aniline sulfonate sont incorporés par les réactions 1, 2 ou 4. Le produit obtenu par la réaction 1 est généralement mieux organisé. Le matériau final peut être considéré comme un sandwich où s'alternent le long de l'axe d'empilement les parties inorganique et organique. La taille des objets et leur organisation peuvent être modifiées par variation de la température, du solvant, voire du mode de séchage. Après l'analyse chimique élémentaire des matériaux obtenus, la mise en évidence de l'assemblage se réalise en premier lieu par diffraction des rayons X. La structure lamellaire de la charpente hôte est dilatée par l'incorporation d'entités organiques, les harmoniques (001) se déplacent alors vers les bas angles (figure 4). La distance lamellaire est la somme de l'espace libre laissé à la molécule invitée et de l'épaisseur des feuillets. Tenant compte de la taille des molécules, leur disposition entre les feuillets est alors modélisée.

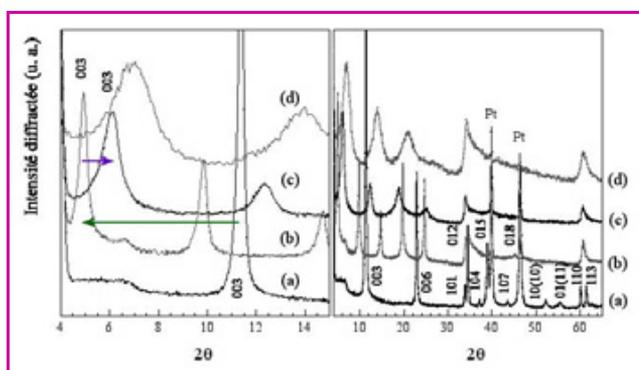


Figure 4 - **Diagrammes des rayons X** (a) Zn₂Al/Cl, (b) Zn₂Al/styrène sulfonate, (c) Zn₂Al/styrène sulfonate après traitement à 180 °C et (d) Zn₂Al/alginate.

Les décalages occasionnés par l'incorporation du monomère et le traitement thermique sont visibles sur la partie élargie (à droite).

Les interactions entre la partie organique et la charpente hôte sont estimées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (figure 5). Les forces électrostatiques attractives entre groupement anionique et feuillet provoquent un déplacement des pics de résonance à haut champ pour C⁵, C³ et C² ; cet effet se propage à travers le cycle

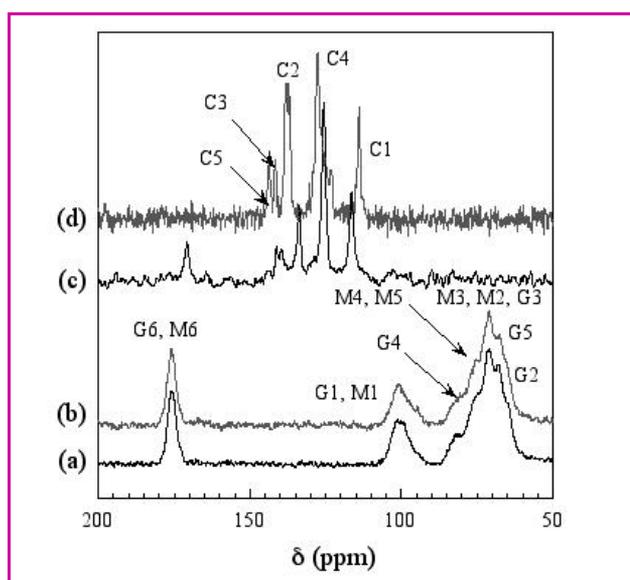


Figure 5 - **Spectres ¹³C RMN** obtenus en condition de polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CP-MAS) de (a) alginate, (b) Zn₂Al/alginate, (c) Zn₂Al/styrène sulfonate et (d) styrène sulfonate. Les atomes de carbone pour le styrène sulfonate sont repérés par C¹H₂=C²H-C³(C₄H₄)C⁵-SO₃(Na) et par la notation utilisée dans la figure 3 pour l'alginate.

carboné sur le carbone vinylique C¹, qui subit alors un déplacement à bas champ correspondant à un déblindage [13]. De tels déplacements ne sont pas observés pour le système HDL/alginate, montrant ainsi que les interactions entre le biopolymère et la matrice d'accueil sont plus faibles.

Lors du traitement thermique du système HDL/styrène sulfonate, la structure lamellaire est fortement contractée (figure 4c). L'enregistrement des spectres RMN permet de s'assurer de la polymérisation *in situ* des monomères par la disparition progressive du signal du carbone vinylique C¹ (figure 6). Dans d'autres cas, d'autres outils spectroscopiques tels que la résonance paramagnétique électronique sont nécessaires pour caractériser le processus de polymérisation. C'est le cas du système HDL/aniline sulfonate où la réponse (largeur pic à pic, ΔH_{pp}, et facteur de Landé, g) caractéristique de radicaux organiques est suivie en température [14].

La polymérisation *in situ* des monomères se réalise sans initiateur du fait du fort confinement du monomère entre les couches et de la bonne adéquation des distances monomère-monomère avec la densité de charge de la matrice

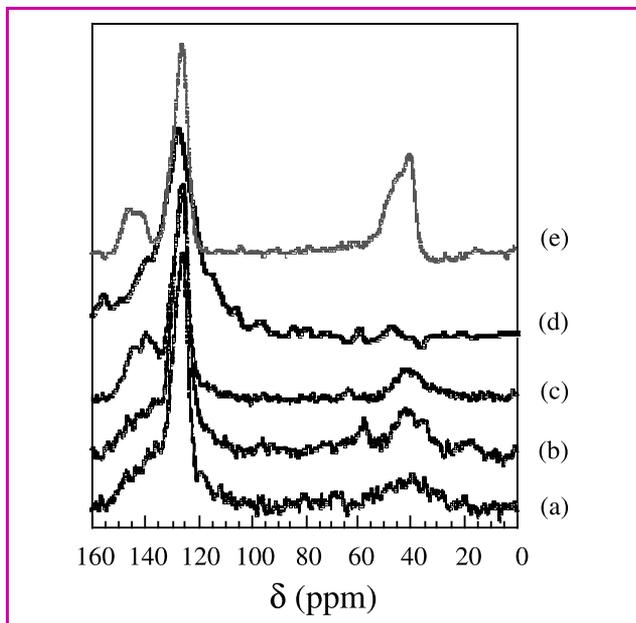


Figure 6 - Spectres ^{13}C RMN obtenus en condition de polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CP-MAS) de Zn_2Al /styrène sulfonate après traitement thermique à (a) 140, (b) 160, (c) 180, (d) 220 °C et de (e) poly(styrène) sulfonate.

hôte. Ici, la forte densité de charge des HDL permet la réalisation d'un chemin pour la polymérisation radicalaire [15]. La morphologie initiale en rose des sables pour la forme $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Cl}$ est profondément modifiée par la présence de polymère (figure 7). Après la polymérisation *in situ* du styrène sulfonate, le matériau présente un aspect floconneux. Le traitement hydrothermal, quant-à-lui, d'un matériau obtenu après coprécipitation sur le poly(styrène) sulfonate donne lieu à de gros agglomérats (figure 7c). Des formes quasi-tubulaires sont observées pour des échantillons préparés avec l'alginate. Ceci montre que, pour une même charpente

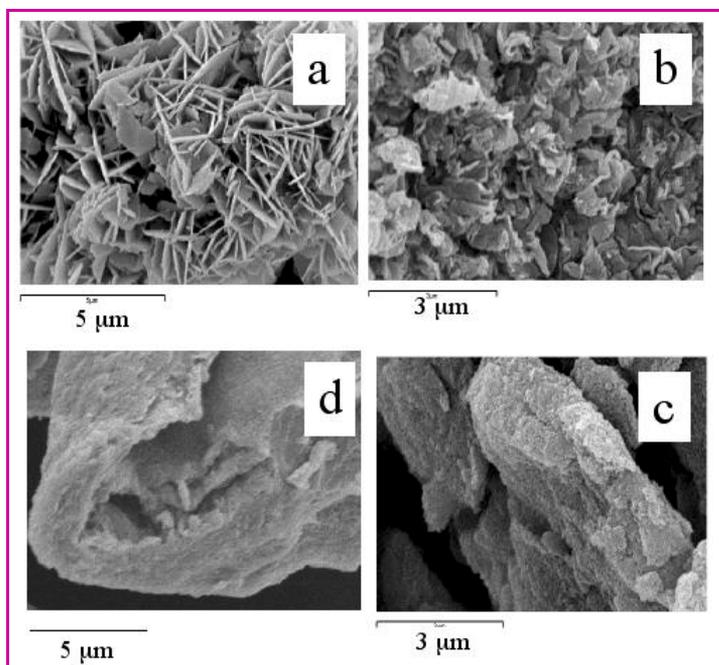


Figure 7 - Micrographes de (a) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Cl}$, (b) Zn_2Al /styrène sulfonate, (c) Zn_2Al /poly(styrène) sulfonate et (d) Zn_2Al /alginate.

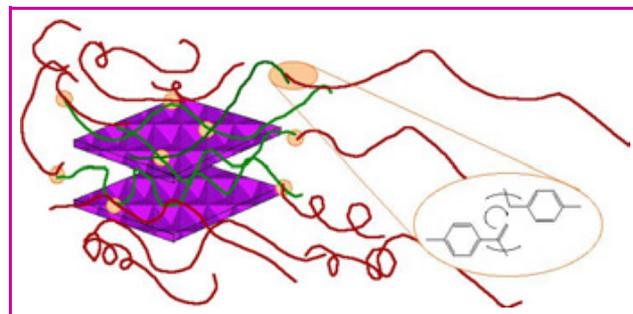


Figure 8 - Schéma montrant l'interconnectivité des monomères intercalés et présents à l'extérieur. Les accrochages par polymérisation radicalaire sont repérés.

inorganique, la présence de polymère oriente très fortement les propriétés texturales des nanocomposites.

La dispersion de ces systèmes se réalise soit initialement au cours de l'assemblage, soit par traitement postérieur (ultrason, solvant). Dans ce cas, l'étape de mûrissement n'est pas souhaitée. Le mode de séchage est également un facteur important, la lyophilisation permet bien souvent d'obtenir des particules de faible taille et présentant de grandes surfaces spécifiques.

Perspectives

Les propriétés mécaniques sont améliorées si le polymère est en forte interaction avec la charge, voire partiellement intercalé [2]. C'est le cas pour les matériaux HDL. De plus, du fait de leur forte densité de charge, une partie des monomères est également adsorbée en surface, enveloppant l'assemblage nanocomposite et multipliant ainsi les points d'accroche avec le polymère non lié aux feuillettes. Ce concept n'est pourtant pas nouveau, puisque Hawthorne *et al.* étudiaient dès 1974 la polymérisation de monomères vinyliques sur la surface de minéraux pour le renfort [16].

En plaçant le système HDL/monomère dans une matrice polymère de type résine thermoplastique comme le poly(styrène) ou bien des polymères comme le poly(acrylonitrile) (PAN) ou le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), la connection entre les monomères interlamellaires et ceux de la matrice peut alors être réalisée soit au cours de la polymérisation, ce qui a pour conséquence la forte immobilisation de la charge minérale (figure 8), soit par l'addition de molécules téléchéliques permettant d'améliorer la compatibilité et d'augmenter les chemins de polymérisation.

Récemment, le parallèle entre charpente cationique et anionique a été réalisé sur le système argile/poly(imide) [17]. Hsueh et Chen ont adapté le protocole opératoire utilisé lors de la réaction d'imidisation en présence de kenyaite sodique $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [18] pour un matériau HDL ; la molécule rendant organophile la structure d'accueil est l'amino benzoate. La température de transition vitreuse du polymère ainsi que les modules de Young sont alors augmentés avec la présence de la concentration en matériaux HDL, les coefficients de dilatation thermique étant quant à eux diminués.

Considérant l'amélioration sur un large spectre de propriétés, le procédé sera sans nul doute généralisé à la préparation de copolymères renforcés tels que le poly(styrène-butadiène) qui, une fois mélangé avec le poly(oxyde de phénylène), conduit au Noryl™ ou bien encore à des mélanges plus complexes tels que le poly(styrène-co-acrylonitrile)

(SAN) et le poly(acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) (ABS), largement utilisés dans l'industrie automobile.

Références

- [1] *Polymer-Clay Nanocomposites*, T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (eds), John Wiley & Sons, West Sussex, **2000**.
- [2] Strawhecker K.E., Manias E., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, p. 2943.
- [3] Merlin F., Lombois H., Joly S., Lequeux N., Halary J.-L., Van Damme H., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 3308.
- [4] de Roy A., Forano C., Besse J.-P., Layered double hydroxides : Synthesis and post-synthesis modifications, *Layered Double Hydroxides*, Ed. Rives, **2001**.
- [5] Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauvière S., Forano C., Besse J.-P., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 105.
- [6] O'Leary S., O'Hare D., Seeley G., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1506.
- [7] Hibino T., Jones W., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 1321.
- [8] Leroux F., Besse J.-P., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3507.
- [9] Kanatzidis M.G., Wu C.-G., Marcy H.O., DeGroot D.C., Kannewurf C.R., *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, p. 222.
- [10] Kanatzidis M.G., Tonge L.M., Marks T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 3797.
- [11] Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M., *Clays Clay Miner.*, **1997**, *45*, p. 194.
- [12] Leroux F., Aranda P., Besse J.-P., Ruiz-Hitzky E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 1242.
- [13] Moujahid El M., Besse J.-P., Leroux F., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 3324.
- [14] Moujahid El M., Dubois M., Besse J.-P., Leroux F., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 3799.

- [15] Moujahid El M., Besse J.-P., Leroux F., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 258.
- [16] Hawthorne D.G., Hodgkin J.H., Loft B.C., Solomon D.H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1974**, *8*, p. 649.
- [17] Hsueh H.-B., Chen C.-Y., *Polymer*, **2003**, *44*, p. 1151.
- [18] Leu C.-M., Wu Z.-W., Wei K.-H., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 3016.



F. Leroux

Fabrice Leroux

est chargé de recherche dans le Laboratoire des matériaux inorganiques à l'Université Blaise Pascal*

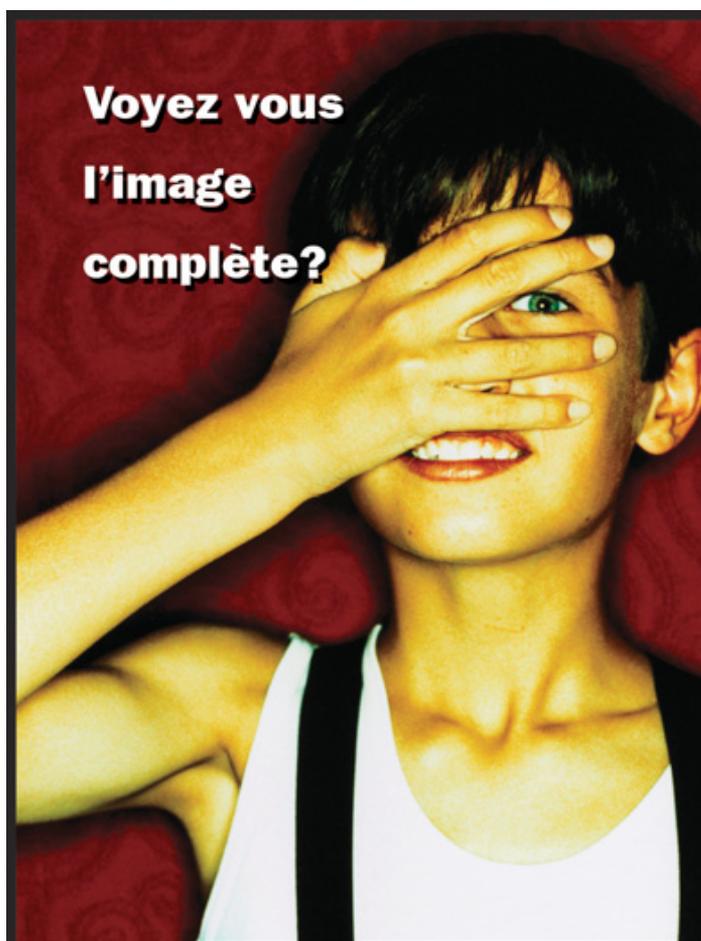
Jean-Pierre Besse

est directeur de recherche dans ce même laboratoire.



J.-P. Besse

* Laboratoire des matériaux inorganiques, UMR 6002 CNRS, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 70 36. Fax : 04 73 40 77 07.
Courriels : fleroux@chimtp.univ-bpclermont.fr
jpbesse@chimtp.univ-bpclermont.fr



Quels résultats obtenez vous de vos analyses par GPC/SEC?

En utilisant un seul détecteur pour l'analyse par GPC/SEC de polymères et biopolymères vous fermez peut-être les yeux devant d'autres résultats importants.

Masse moléculaire avec une confiance absolue

Mesurée directement par l'unique détecteur de diffusion de lumière à petit angle (LALS)

Analyses de structure sans compromis

Réalisées par le viscosimètre 4 capillaires, démontré comme donnant la meilleure sensibilité pour les études de branching et de structure.



Viscotek

Setting the standard for GPC
www.viscotek.fr

Germany: +49 7244 55100 • UK: +44 (0)1256 473000 • France: +44 (0)1256 473000 • BeNeLux: +31 412 639963
Scandinavia: +45 7010 1088 • Italy: +39 051 732 351 • Spain: +34 91 663 0500 • Portugal: +351 22 939 7260