

MAI 2004 - N° 11

Les nanocomposites aux Etats-Unis: vers une émergence des premières applications

Editorial:

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années : tant au niveau de la recherche fondamentale, de la recherche appliquée, que du transfert des technologies, ils ont su mobiliser un nombre toujours croissant de scientifiques et ingénieurs. Parmi les nanomatériaux, les nanocomposites font aussi figures de pionniers: au-delà des verres anciens ou du noir de carbone, ils ont su se trouver aujourd'hui des niches de plus en plus nombreuses, essentiellement encore comme matériaux à propriétés structurales. Ce dossier fait un point sur l'état du domaine aux Etats-Unis, tant au niveau des directions de recherche les plus prometteuses que des marchés qui commencent à s'ouvrir.

S. Hagège



Figure 1: La durée d'utilisation de ces balles de tennis est doublée grâce à un revêtement intérieur de nanocomposite (polymère et argile).

Source: <http://www.wilsonsports.com.au/tennis/doublecore.html>



L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle évolution. Cette branche très active de la R&D aux Etats-Unis commence à déboucher sur de premières applications industrielles et commerciales, mais qui restent encore limitées à quelques types de matériaux. Les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile font figures de leaders au niveau des premières applications : les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux; les argiles naturelles sont faciles à extraire et sont des candidates idéales pour des nanorenforts.

La transition vers la commercialisation s'amorce et a besoin de s'inspirer de modèles et de succès concrets. L'émergence des premières applications des nanocomposites pourrait ainsi tracer la voie pour d'autres domaines des nanosciences.

I - Historique :

Le terme 'nanocomposite' est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales.

a) Les nanocomposites naturels :

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures.

Les **nanobiocomposites naturels** ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium (cf. Lettre Sciences Physiques #6). Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nanocomposites.

La plupart des nanocomposites organiques/inorganiques naturels s'auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

- formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme.
- assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques.

Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur

synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale.

Les exemples les plus simples de nanocomposites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire. Certaines graminées font précipiter des nanoparticules de SiO₂ sous différentes formes (bâtonnets, feuilletés).

Les organismes biologiques peuvent fabriquer des nanostructures (épines d'oursins, os, coquillages,...) qui présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanoparticules mentionnées précédemment. Certaines bactéries provoquent la précipitation de minéraux dont la structure est guidée par des protéines à la surface de ces dernières.

b) Des nanocomposites synthétiques historiques :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme des nanocomposites : certaines colorations de peintures mayas¹ sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la Renaissance italienne² (Fig. 2) est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur, est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.



Figure 2: Le lustre de poteries italiennes de la Renaissance est dû à des nanoparticules métalliques
Source: <http://www.nature.com/nsu/030623/030623-17.html>

II - De microcomposite à nanocomposite :

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

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.
- augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nanocomposites.

A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- à performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts),
- une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires,
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée.

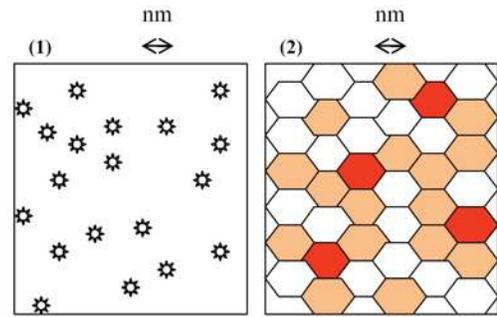


Figure 3: Définition morphologique de nanocomposites: (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre (<http://www.psrc.usm.edu/macrog/mpm/composit/nano/>) (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure. (http://www.etca.fr/CTA/lvpo/Activs/Furtivit/furtiv_e2.html)

III - Classifications :

a) Définition :

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) (Fig. 3) dans la matrice (1) ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite (2).

b) Classification des nanocomposites suivant la matrice:

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 degrés Celsius³, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

- les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.
- les composites à matrice métallique dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures.
Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour *metal-matrix composites* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des

procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût. On distingue deux types de procédés de fabrication :

- Ex-situ : les différentes phases sont préparées séparément avant la fabrication du composite puis sont mélangées. Le facteur limitant est la taille de départ des renforts ainsi que la mouillabilité entre la matrice et les renforts.
 - In situ : les propriétés des nanocomposites dépendent de la taille, de la fraction volumique et de la répartition des renforts ainsi que de la nature de l'interface matrice/renfort, un autre type de procédés « in situ » a été développé permettant une dispersion uniforme des renforts dans la matrice. Ces derniers sont synthétisés dans la matrice par réaction chimique entre constituants de cette dernière. Ceci contribue à la formation de renforts thermodynamiquement stables, de plus petite taille et ayant une répartition plus uniforme ; les interfaces sont également mieux définies, autant de facteurs contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques.
- c) les composites à matrice céramique pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution. Cette dernière peut se faire de deux manières :
- ségrégation intergranulaire aux joints de grains
 - dispersion intragranulaire : précipitation de particules ou plaquettes dans les grains.

c) Les différents types de renforts ou charges :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (Fig. 4):

1. Les nanoparticules : les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de leur taille, de leur morphologie et de leurs propriétés de surface. On distingue les méthodes utilisant la condensation d'une phase gazeuse (pyrolyse, plasma, CVD,...) et la voie chimique (wet chemistry) à partir de précurseurs placés en solution.
2. Les nanotubes et nanofibres ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Les nanofibres traditionnelles ont fait l'objet de nombreuses études. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être

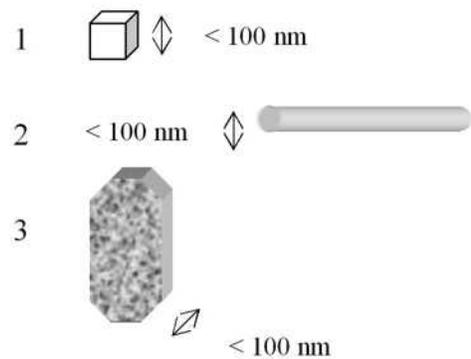


Figure 4: Géométrie des différents types de renforts.

utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, PPS, PEI, PEEK). La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère mais l'effet est moins prononcé que celui observé avec des fibres conventionnelles.

3. Plaques/lamelles/feuilletts : ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années⁴. Chaque couche est constituée de deux feuilles de silice chargées négativement et d'un gap entre celles-ci appelé « gallery » qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble.

Pour que ces structures soient utilisées pour des nanocomposites, il faut séparer les différentes couches (cf encadré «les différents types de composites argile/polymère»).

Le récent regain d'intérêt est le résultat de leurs propriétés exceptionnelles pour les nanocomposites. Ces dernières dépendent du type d'argile, du choix de prétraitement de celle-ci, du polymère et de la méthode pour incorporer les feuilletts d'argile dans le polymère.

IV - Procédés de fabrication :

Un dénominateur commun entre les procédés de fabrication des différents types de nanocomposites est lié à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques: pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites à base de polymères classés par types de renforts.

Les différents types de composites argile/polymère :

Trois types de nanocomposites (Fig. 5) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile:

1. microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.
2. nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques.
3. nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

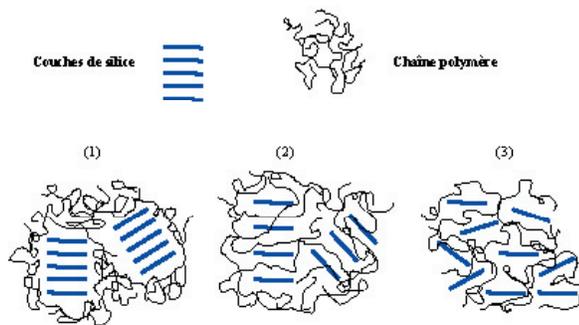


Figure 5: microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2) et nanocomposite exfolié (3)

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X identifiant la nature des structures intercalées. La microscopie électronique à transmission est utilisée pour les structures exfoliées dont les domaines sont trop

réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X. La RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère⁵.

L'exemple des nanocomposites argile/polymère soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposites : sans une bonne dispersion et distribution des nano-renforts, on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux.

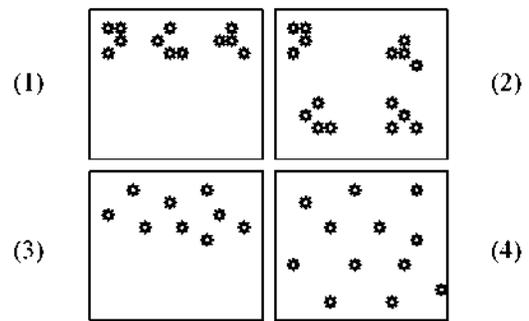


Figure 6: Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

La dispersion (Fig. 6) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon.

Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts.

a) Nanocomposites à base de nanotubes de carbone et de polymères :

Outre le problème de purification et de séparation des différents types de nanotubes de carbone, la fabrication de nanocomposites à partir de ces derniers se heurte à une difficulté majeure : la dispersion des nanotubes. Il existe différentes techniques pour obtenir une solution stable de nanotubes : sonification des nanotubes

dans un solvant (préparation d'une émulsion à l'aide d'ultrasons), modification de la surface par des surfactants qui ont le désavantage d'apporter des impuretés ou fonctionnalisation des extrémités ou des parois latérales. A noter que le procédé de fabrication ne doit pas endommager les nanotubes pour conserver l'intégrité de leurs propriétés notamment mécaniques.

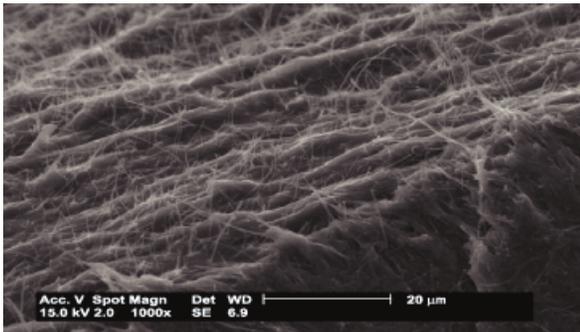


Figure 7: nanocomposite montrant une distribution uniforme de nanotubes de carbone conducteurs.

Source: Air Force Research Laboratory

b) Nanocomposites à base de nanoparticules :

Il existe trois voies pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère :

- mélange direct du polymère et des nanoparticules par exemple en solution
- polymérisation in situ en présence des nanoparticules
- formation in situ des nanoparticules et polymérisation in situ

c) Nanocomposites à base d'argile dans une matrice polymère :

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de pré-traitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.
- Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in situ pour aboutir au nanocomposite final.

Trois stratégies peuvent être utilisées :

polymérisation in situ : le monomère liquide ou en solution migre vers la «gallery» entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur

intercalé également entre les couches.

utilisation de solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

Melt-intercalation : le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'auto-diffusion.

La commercialisation des nanocomposites polymère-argile, malgré leur potentiel énorme et prometteur, est retardée en raison de leur coût important et de la difficulté pour disperser les particules d'argile nanométriques. Ces matériaux se cantonnent pour l'instant à des niches de marché. Le laboratoire Argonne⁶ (Illinois) propose une technique réduisant le coût en éliminant plusieurs étapes et en évitant l'utilisation d'agents couplants. Les particules d'argile sont dispersées dans l'eau et mélangées à des surfactants. Après avoir évacué l'eau, la pâte est filtrée pour limiter la quantité d'eau entre 40 et 60%. L'exfoliation des feuillets d'argile est obtenue en mélangeant la pâte d'argile avec le polymère dans une extrudeuse sous pression sans agents couplants. L'eau restante est éliminée et s'écoule pendant l'extrusion évitant la phase de séchage coûteuse en énergie dans les méthodes traditionnelles. On obtient ainsi un mélange concentré (50 à 75% d'argile) dans lequel l'argile est intercalée. Un nanocomposite totalement exfolié est créé en ajoutant au mélange mère le polymère approprié dans une extrudeuse conventionnelle. En appliquant cette technique à des polyoléfinés, le coût est divisé par deux par rapport au prix estimé avec les techniques traditionnelles (soit environ 1\$/lb).

Dans le cadre d'une des premières applications commerciales de nanocomposites polymère-argile, la société Ford a développé, de son côté, une technique de dispersion des particules d'argile par sonification. Les ondes sonores sont utilisées pour améliorer la compatibilité entre les renforts d'argile et une résine plastique. Les particules d'argile remplacent des renforts classiques comme les fibres de verre, le talc ou le mica qui peuvent causer des fissures à basse température et un état de surface bosselé. Ce procédé peut également être utilisé avec le polymère à l'état fondu. L'automobile a fourni une des premières applications à grande échelle de nanocomposites avec notamment des baguettes de protection latérale.

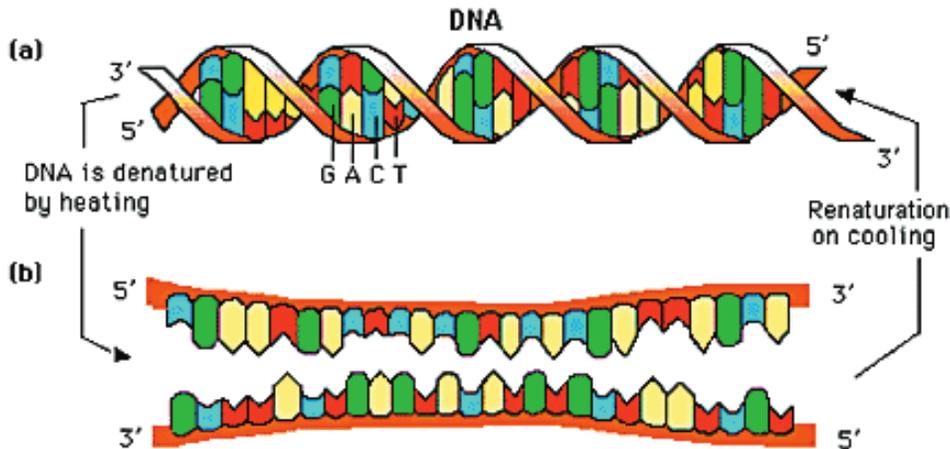


Figure 8: Structure de l'ADN. Les brins, formés d'une succession de nucléotides (A,C,T,G), s'auto-assemblent par complémentarité de leurs bases A-T, C-G rendant l'hybridation hautement spécifique. Source: accessexcellence, The National Health Museum

d) Procédés inspirés par des mécanismes biologiques:

Outre les processus synthétiques, certains procédés de nanomanufacturing inspirés de la nature se révèlent prometteurs même si ces derniers pour la plupart se cantonnent encore à la recherche uniquement.

Les systèmes biologiques sont limités en terme de sélection de matériaux : de nombreux métaux, polymères, semi-conducteurs ou encore céramiques ne peuvent être synthétisés par des procédés biologiques, faute de précurseurs dans l'environnement naturel. L'idée est donc de les synthétiser artificiellement en utilisant des composés biologiques comme des protéines, de petites molécules fonctionnelles ou d'ADN qui est l'un des meilleurs candidats pour la fabrication de nanostructures. Grâce à la fonctionnalisation de ces protéines et de l'ADN, on peut créer synthétiquement des précurseurs qui vont permettre de manipuler et d'assembler divers types de matériaux jusqu'ici inaccessibles.

L'ADN présente un fort potentiel pour la fabrication de nanostructures ou de nanocomposites puisqu'il peut permettre d'assembler des nanoparticules ou des systèmes colloïdaux :

- il peut être fixé à une large gamme de substrats ;
- il est robuste et peut être synthétisé en grande quantité ;
- il peut être fonctionnalisé, c'est-à-dire que l'on peut choisir et cibler les molécules avec lesquelles il se lie, ou être marqué, ce qui signifie que l'on ajoute une molécule fluorescente pour détecter rapidement la formation de liaisons ;
- il s'assemble directement avec une spécificité supérieure aux molécules synthétiques grâce au phénomène d'hybridation.

Le principe est de fonctionnaliser les particules que l'on souhaite assembler avec de l'ADN, par exemple à l'aide d'un groupe thiol qui permet une liaison covalente entre une particule d'or et un brin d'ADN, puis d'utiliser le

principe de l'hybridation pour former des agrégats de particules. En accrochant plusieurs brins d'ADN sur une particule, on peut obtenir des nanostructures à deux ou trois dimensions.

L'hybridation de l'ADN présente deux avantages :

- elle est réversible thermiquement : en augmentant la température, on peut donc retrouver la configuration initiale.

- elle est très spécifique : un brin d'ADN ne s'hybridera qu'avec son brin exactement complémentaire (Fig 8). La précision est au niveau de la succession de nucléotides donc dans la structure moléculaire.

Les bactéries et virus peuvent également servir pour identifier et se lier à un type donné de minéral, semi-conducteur ou métal avec une importante sélectivité. L'*Escherichia Coli* est une bactérie dont la séquence génétique permet de reconnaître et de créer des liaisons avec des particules d'oxyde de fer. Une population de *E. Coli* génétiquement différente est mise en contact avec des particules métalliques. Les bactéries qui se lient au substrat grâce à des protéines présentes à leur surface sont conservées, les autres sont écartées. On poursuit ce processus de sélection sur plusieurs générations pour obtenir des bactéries qui se lient facilement aux particules d'oxyde de fer avec une haute sélectivité. Par la suite, il est possible de déterminer la séquence génétique correspondante des protéines des *E. Coli* obtenues et de créer une bibliothèque génétique des séquences capables de se lier à un type de particules précis.

Même si les tentatives pour imiter directement la nature, au niveau de la structure ou des procédés de fabrication, se développent, les matériaux naturels présentent la plupart du temps de meilleures propriétés que leurs dérivés synthétiques. La différence entre les structures synthétiques et leurs modèles naturels s'explique par le fait que:

- les matériaux naturels se forment sur des temps plus

longs (jours ou années) : les procédés biologiques sont dynamiques et impliquent un grand nombre de protéines ou molécules qui sont fabriquées, transportées en des locations spécifiques.

- les matériaux synthétiques sont fabriqués beaucoup plus rapidement pour des raisons de coût et de faisabilité. Ils opèrent surtout dans de larges gammes de températures et pressions et dans des conditions environnementales différentes. Ils utilisent une grande variété d'éléments et de composants parfois toxiques pour les systèmes biologiques.

Ces procédés de fabrication utilisant des composés biologiques comme l'ADN ou les virus pour manipuler des structures au niveau moléculaire ne sont pas aussi avancés et maîtrisés que ceux des matériaux classiques comme les polymères. Ces derniers sont, de ce fait, très utilisés pour les nanocomposites.

V - Les applications des nanocomposites :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le packaging ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère⁷ puisque les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût.

a) Propriété structurale :

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. Au niveau américain, Ford développe, par exemple, une technique de dispersion de l'argile par sonification permettant, à plus long terme, l'emploi de nanocomposites dans certains composants automobiles.

General Motors Corp (GM) a franchi le pas de la recherche à la production et poursuit son effort pour intégrer des nanocomposites dans des produits de grande série. La première application commerciale a été introduite dans des marches-pieds⁸ pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro (Fig. 9) : par rapport au matériau précédent, le nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique).

Grâce au volume de production, le coût du nanocomposite, plus cher initialement, est équivalent à celui des composites TPO traditionnels car la quantité de matériaux utilisés est plus faible et qu'aucun nouvel outil n'est requis pour mouler les pièces. Cette première tentative a été le fruit d'une coopération entre le centre de R&D GM (Warren,



Figure 9: Introduction d'une des premières applications commerciales de nanocomposites dans l'automobile: les marches-pieds de mini-vans Chevrolet et GMC.

Source: Newswire

Michigan) qui a contribué à la partie recherche, Basell, fournisseur de résines plastiques, qui a développé la technologie nécessaire à l'industrialisation, Southern Clay Products (Texas) qui s'occupe de l'argile pure (smectite) et Blackhawk Automotive Plastics (Ohio) qui a moulé les marches-pieds. Cette première application de pièces automobiles produites à de faibles volumes a ouvert la voie à d'autres applications plus ambitieuses en terme de quantité. GM a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale⁹ de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala modèle 2004, Fig. 10). Ces dernières sont 7% plus légères et présentent un meilleur état de surface, tout en étant plus facilement recyclables. Au total, GM consomme 245 tonnes de nanocomposites par an notamment à base d'oléfine.

b) Propriété de barrière :

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés de barrière.



Figure 10: les baguettes de protection latérale de la Chevrolet Impala marquent le passage de l'utilisation de nanocomposites à des modèles de grandes séries.

Source: GMC

Honeywell (Virginie, Caroline du Sud) a développé des nanocomposites à base de polyamide ayant des propriétés

Application commerciale d'un revêtement nanocomposite polymère-argile: des balles de tennis.

La diffusion de molécules à travers un film polymère peut être réduite de manière significative si les plaquettes de vermiculite imperméables sont alignées de façon à augmenter la distance que doivent parcourir les molécules. Plus le rapport de formes des renforts, c'est-à-dire le ratio largeur sur épaisseur, est grand, plus la diffusion des molécules est ralentie. La première application commerciale de ce revêtement nanocomposite¹² appelé *Air D-Fense* se retrouve dans des balles de tennis Wilson à double noyau, qui ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles (i.e. elles conservent leur pression initiale et leurs propriétés de rebond plus longtemps).

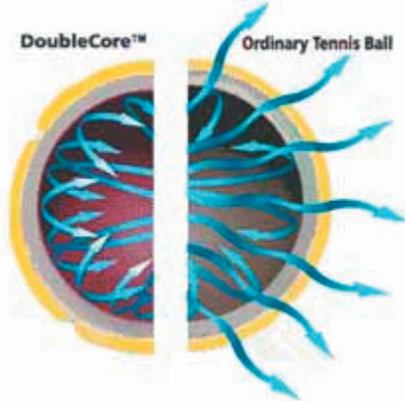


Figure 11: Le revêtement nanocomposite empêche l'air de s'échapper de la balle de tennis, qui conserve plus longtemps sa pression intérieure initiale et ses qualités de rebond.

La couche intérieure est recouverte d'un revêtement nanocomposite à base de plaquettes de vermiculite qui inhibe la perméation de l'air de l'intérieur vers l'extérieur. Les lamelles de vermiculite sont dispersées dans de l'eau, qui ne représente qu'un pour cent du volume, de manière à permettre aux plaquettes d'être alignées. Ces dernières sont ensuite mélangées à un polymère et l'on peut atteindre des taux de chargement de 50%. Cette technologie permet de résoudre un des problèmes de l'industrie du caoutchouc qui est trop perméable pour beaucoup d'applications. Elle pourrait s'étendre aux ballons de football, aux pneus de vélo, d'automobiles ou de camions qui perdent de l'air.

de barrière active et passive vis-à-vis de l'oxygène. La barrière passive est due aux particules d'argile incorporées qui ralentissent le processus de transmission de l'oxygène dans le composite et conduisent alors les molécules vers des ingrédients qui piègent l'oxygène et qui forment la contribution active. L'incorporation d'argile limite à 15 ou 20% la valeur initiale de la transmission d'oxygène dans le polymère seul.

Triton Systems¹⁰ (Chelmsford, Massachusetts) et l'US Army travaillent ensemble sur des emballages non-réfrigérés capables de maintenir la fraîcheur de la nourriture pendant trois ans. L'utilisation de nanocomposites doit permettre d'augmenter la durée de conservation de divers aliments.

La société InMat Inc.¹¹ (New Jersey) a développé plusieurs applications de barrière pour ses revêtements nanocomposites notamment dans des balles de tennis (cf encadré) pour conserver la pression interne plus longtemps.

InMat Inc a également étendu le concept de barrière aux liquides et hydrocarbures et collabore avec l'*U.S. Army Soldier Systems Center*^{13a} (Natick, Mass.) pour développer, à partir de nanocomposites à base d'élastomère, des gants de protection contre les produits chimiques ayant une meilleure résistance aux flammes et aux hydrocarbures.

La capacité de réduire la transmission de solvant à travers les polymères comme les polyamides peut être utilisée dans des réservoirs à combustible et à carburant (De Bievre and Nakamura of UBE Industries). On peut ainsi diminuer les émissions d'hydrocarbures des réservoirs.

Le principe de barrière a trouvé une application concrète plutôt insolite dans la dispersion d'herbicide dans les systèmes souterrains d'irrigation^{13b}: grâce à l'ajout d'argile, l'herbicide qui est contenu à l'intérieur même des tuyaux plastiques et qui empêche les racines de s'accrocher, est diffusé beaucoup plus lentement, augmentant ainsi la durée d'utilisation du dispositif.

c) Réduction de l'inflammabilité :

Des consortiums de recherche pour explorer le potentiel des nanocomposites pour réduire l'inflammabilité des thermoplastiques se sont formés comme par exemple au *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, MD) qui regroupent des scientifiques du gouvernement et de l'industrie.

Le caractère ignifuge des polymères est classiquement amélioré de deux façons :

- utilisation d'un polymère ignifuge intrinsèque comme le PVC ou les fluoropolymères ;

- utilisation de produits ignifuges comme le trihydrate d'aluminium, hydroxyde de magnésium ou des composants organiques bromés. Certains de ces produits nécessitent de forts taux de charge, jusqu'à 60 % en masse, impliquant une forte densité du composite, une mauvaise flexibilité, des difficultés de mise en forme, de faibles propriétés mécaniques. Il existe également en Europe quelques réserves sur l'utilisation de composés bromés dues à leur toxicité.

Les nanocomposites silicate-polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité

Etude de la réduction de l'inflammabilité de nanocomposites au NIST:

Les études du NIST (National Institute of Standards and Technology) ont montré qu'un des plus importants paramètres dans un feu est le potentiel calorifique du matériau, c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée pendant la dégradation du polymère. Cette dernière est également liée à la masse d'oxygène consommé. Le pic de dégagement d'énergie est réduit de manière significative grâce à l'emploi de 2 à 5% en masse d'argile. Par exemple, le polystyrène avec 3% en masse de silicate non modifié, ce qui constitue un microcomposite, ne montre pas de réduction majeure du pic d'énergie dégagée. Mais, l'introduction de la même quantité d'argile sous forme nanométrique montre une diminution de 48% de ce pic, ce qui est comparable à l'ajout de 30% en masse d'un composant bromé.

L'introduction de plaquettes d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde la dégradation de ce dernier et simultanément permet la formation d'une couche superficielle carbonisée¹⁵. Cette dernière à la différence du composite classique ne se fracture pas lors de la combustion mais croît et aboutit à une nanostructure multicouche de silicate qui augmente les propriétés de barrière et la résistance du résidu charbonneux. Elle joue le rôle d'un excellent isolant, ralentit et diminue la libération de produits volatiles issus de la combustion du polymère.

Les chercheurs du NIST ont montré que la chaleur dégagée d'un nanocomposite à base de nylon est 63% plus faible que pour le nylon pur et cela avec 5% d'argile seulement. Ils ont étendu leurs travaux à différents thermoplastiques¹⁶ incluant le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), polyméthylméthacrylate (PMMA), polyoléfine et époxy.

En complément de ces expériences, le NIST développe des modèles mathématiques utilisant la dynamique moléculaire et la mécanique quantique pour aider au design d'une nouvelle génération de matériaux résistants au feu.

thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelques pour cent) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée (cf encadré): 2% d'argile dans le polypropylène (Gilman, NIST) diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau.

Les argiles naturelles sont actuellement plus utilisées que les synthétiques car elles sont accessibles facilement dans la nature et sont déjà incorporées dans divers produits comme les peintures, cosmétiques et produits pharmaceutiques. Elles sont, par conséquent, déjà approuvées par l'*U.S. Food and Drug Administration* (FDA). Les faibles quantités de particules d'argile nécessaires dans les nanocomposites n'impliquent pas ou peu de changement de fabrication du composite à base de polymères.

Le fabricant de polymères Gitto et d'argile Nanocor ont développé un programme d'incorporation de nanoparticules d'argile améliorant l'inflammabilité de divers plastiques notamment polyoléfine qui est largement utilisé dans des applications industrielles¹⁴.

D'autres matériaux comme les nanotubes de carbone sont envisagés pour leurs propriétés ignifuges. Par exemple, *Dow Wire & Cable* développe des silicates synthétiques pouvant remplacer la montmorillonite naturelle dans des applications pour des câbles.

d) Amélioration de la conductivité :

Les nanotubes de carbone peuvent servir de renforts conducteurs pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs. Ils peuvent également être insérés dans des pièces automobiles plastiques (Fig. 12) pour les rendre conductrices et permettre de les peindre en utilisant leurs propriétés électrostatiques. Les nanotubes ont l'avantage sur le graphite d'être efficaces à de très faibles taux de chargement et de minimiser la détérioration des propriétés



Figure 12: Ces nanotubes de carbone à parois multiples, appelés Fibril, peuvent être mélangés à de la résine pour obtenir des pièces automobiles.

Source: Hyperion Catalysis International

mécaniques du polymère.

Hyperion Catalysis International Inc¹⁷ (Cambridge, Massachusetts) produit des nanotubes utilisés notamment avec soit une matrice de nylon/oxyde polyphénylène comme peinture électrostatique pour des pièces automobiles, soit avec du nylon pour dissiper l'énergie statique dans les réservoirs à essence, ou encore avec du PEEK (polyether-ether-kétone) ou du PEI (polyether imide) pour des containers de transport de 'wafers' semi-conducteurs. Hyperion travaille également sur des applications de nanotubes comme ignifugeant dans les plastiques (polyéthylène, polypropylène, EVA,...).

e) Autres applications:

Absorption d'eau par les polymères :

Un des problèmes pour l'utilisation des polymères est l'absorption d'eau qui dégrade leurs propriétés et entraîne un vieillissement prématuré. La réduction de l'absorption d'eau dans les polymères est liée, non seulement aux nanoparticules d'argile, mais surtout à leur rapport de forme (ratio largeur sur épaisseur) : plus celui-ci est grand, plus la diminution de l'absorption est importante¹⁸.

La faible perméabilité due à l'ajout d'argile aux dimensions nanométriques peut permettre d'étendre l'utilisation de certains plastiques comme le PET aux bouteilles de vins et de bière¹⁹.

Films : L'ajout de particules d'argile dans des films augmente la transparence de ces derniers en réduisant les dimensions de certains domaines cristallins dans des composites à base de polyamides. Une autre application de ces polymères nanomodifiés est le revêtement de matériaux polymères transparents : on peut ainsi augmenter leur dureté et leur résistance sans altérer les propriétés optiques. Triton Systems a démontré une amélioration de la résistance à l'abrasion et aux impacts.

VI - Marchés, acteurs

a) Marchés :

D'après un rapport de la *Business Communication Co. Inc.* (Norwalk, CT) le marché mondial total pour les nanocomposites polymères, en 2003, a atteint 11 123 tonnes pour une valeur de 90,8 millions de dollars. Avec une croissance annuelle estimée à 18,4%, il devrait représenter, en 2008, 36 000 tonnes soit une valeur de 211 millions de dollars. Même si les productions des thermodurcis et thermoplastiques sont sensiblement les mêmes en volume (Fig. 13) actuellement, la valeur totale des thermoplastiques est 3,5 fois plus importante (Fig. 14). En 2008, les thermoplastiques devraient représenter 77 % de la production en volume et 85% en valeur.

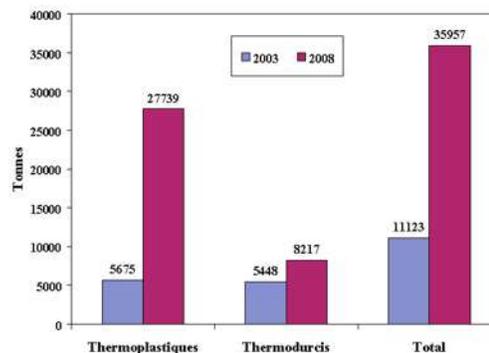


Figure 13: Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.

Source: BCC

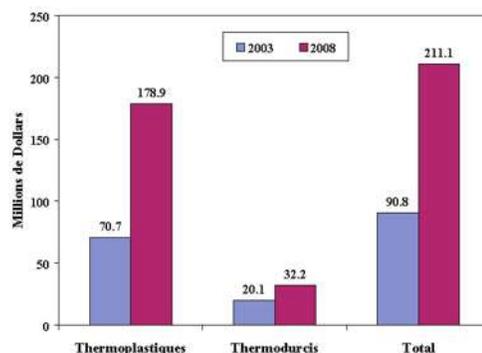


Figure 14: Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères

Source: BCC

Concernant le marché de l'emballage pour les nanocomposites, BRG Townsend Inc. prévoyait, en 2002, que la consommation pourrait atteindre 2200 tonnes par an d'ici 2007 et 45 000 tonnes en 2011.

b) Acteurs :

Les nanocomposites font partie des activités de grands groupes comme Bayer, GE, Honeywell à côté de start-ups beaucoup plus spécialisées.

Les nanocomposites utilisent maintenant une large gamme de matrices résineuses (tab.1). Les nanoparticules les plus utilisées sont des argiles dont les principaux fournisseurs sont Nanocor et Southern Clay Products. Une nouvelle génération de nanomatériaux synthétiques comme les nanotubes, les nanofibres céramiques laissent entrevoir de larges perspectives mais pas avant quelques années.

Fournisseur	Matrice	Renfort	Marché
Bayer AG	Nylon 6	argile	film barrière
Clariant	PolyPropylène	argile	packaging
Creanova	Nylon 12	nano-tubes	conducteur électrique
GE Plastics	PPO/Nylon	nano-tubes	pièces automobiles peintes
Honeywell	Nylon 6	argile	films et bouteilles
Hyperion	PETG, PBT, PPS, PC, PP	nano-tubes	conducteur électrique
Nanocor	Nylon 6, PP, Nylon MDX6	argile	bouteille de bière, moulage
Polymeric Supply	Polyester insaturé	argile	transport, marine
RTP	Nylon 6, PP	argile	conducteur électrique

Tab.1: Liste de quelques fournisseurs de nanocomposites

VII - Limites

Les nanocomposites ont leurs propres limites intrinsèques notamment techniques mais sont également confrontés au problème de leur coût.

Le premier facteur à contrôler est la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confèrent au matériau ses propriétés spécifiques. Il faut développer de nouvelles techniques et procédés pour atteindre la phase d'industrialisation et surmonter les incompatibilités des méthodes antérieures vis-à-vis de la taille nanométrique. Sans ce passage à une production de masse et une baisse des coûts, les nanocomposites se cantonneront à des marchés de niche, comme dans le secteur de l'aéronautique pouvant accepter un surcoût au profit de la performance, ou à des applications beaucoup plus ciblées qui ne peuvent être obtenues que grâce aux propriétés uniques des nanocomposites.

Le second problème est celui de l'approvisionnement des nanocomposants à l'image de la production en masse de nanotubes de carbone qui, malgré leurs nombreux avantages, ne sont pas encore produits en quantité suffisante. Carbon Nanotechnologies Inc. commercialise des nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) à partir de la licence d'un procédé de fabrication de Rice University : le prix est de 500 dollars par gramme²⁰ et rend improbable toute application de composites à grande échelle, malgré des propriétés exceptionnelles.

Pour les nanocomposites argile-polymère, l'essentiel du coût vient du traitement de l'argile et de sa dispersion dans le polymère, deux étapes qui font passer le prix de l'argile de 0,08-0,13 cents par gramme à 0,66-0,88 cents par gramme¹⁸, soit plusieurs milliers de fois moins cher que pour les nanotubes de carbone.

Les nanocomposites, à l'image des nanotechnologies plus généralement, suscitent de nombreux espoirs du fait de leur potentiel et d'un certain engouement médiatique.

Quelques écueils peuvent ralentir le développement de ces derniers:

- les espoirs déçus d'une technologie présentée comme trop prometteuse ;
- l'éclatement d'une éventuelle bulle spéculative similaire à celle d'internet qui a eu pour conséquence de tarir de nombreuses sources de financement ;
- les préoccupations environnementales liées à la taille des particules nanométriques qui pourraient se révéler dangereuses en pénétrant dans le corps humain (circulation sanguine, poumon) à l'image de l'amiante. La conséquence ultime serait un rejet pur et simple de l'opinion publique pour cette technologie comme les OGM en Europe.

Actuellement, les nanocomposites se cantonnent à des marchés de niches où l'amélioration des propriétés justifie leur utilisation en dépit de leur surcoût. Les premières applications industrielles récentes sont des étapes nécessaires pour le développement et l'épanouissement d'une telle technologie qui a besoin d'un premier succès pour amorcer son passage du laboratoire à la commercialisation.

Ludovic Verger

Références:

- ¹ José-Yacamán et al., Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material, *Science* 1996 273: 223-225
- ² Padovani S. , et al. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *Journal of Applied Physics* 93 10058-10063 (2003)
- ³ Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures, J.M. Berthelot
- ⁴ R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill, 1968
- ⁵ Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR, S. Bourgigot, D.L. Vanderhart, J.W. Gilman *Journal of polymer science: part B: polymer physics*, vol. 41, N. 24, 3188-3213, December 15, 2003
- ⁶ Nanocomposite manufacturing. D.J. Chaiko, A. Leyva, S. Niyogi, *Advanced materials & processes*. Vol 161 number 6 June 2003.
- ⁷ J.N. Hay et S.J. Shaw, "A review of Nanocomposites 2000"
- ⁸ New material moves from research to production: strong, lightweight, nanocomposite are the future of automotive plastics, announce GM, *Newswire*, 28 Août 2001, <http://www.scpod.com/gm.html>
- GM to use nanocomposite body panels on mid-size vans, 28 Août 2001, <http://composite.about.com>
- ⁹ Nanocomposites used in GM's highest volume vehicle, www.CompositeNews.com, 30 janvier 2004
- GM to use nanocomposites on highest volume car, <http://finance.lycos.com>, 27 janvier 2004
- ¹⁰ <http://www.tritonsys.com>
- ¹¹ www.InMat.com
- ¹² <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1665>, Tennis Balls with improved property retention thanks to nanocomposite coating www.InMat.com
- <http://www.nanoelectronicsplanet.com> Nanotech Round-up: InMat, Army Team up on chemical protective gloves; InMat's nanocomposite barrier coating can protect against chemical warfare agents
- ^{13a} www.nanoelectronicsplanet.com
- ^{13b} Firms lay financial foundation resting on nanoclay composites, E. Gardner, *Smalltimes*, Avril 2002, <http://www.smalltimes.com>
- ¹⁴ Nanocor and Gitto team up on nanocomposites, 26 juin 2002, nanotechweb.org
- ¹⁵ G. Beyer, 12th BCC Conference of flame retardancy of polymeric materials, 2001
- ¹⁶ Pour les publications du Building and Fire Research Laboratory , NIST: <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/>
- ¹⁷ <http://www.fibrils.com>
- ¹⁸ Nanocomposites, Properties and Applications, <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>
- G.Beall du Missouri Baptist College et M. Van Es de la société DSM
- ¹⁹ Barrier PET bottles, mars 2003, www.plasticstechnology.com
- ²⁰ source : Carbon Nanotechnologies Inc