HAL
open science

Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu

Trystan Domenech

To cite this version:

Trystan Domenech. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0003 . pastel-00684786

HAL Id: pastel-00684786

https://pastel.hal.science/pastel-00684786v1

Submitted on 3 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité " Sciences et Génie des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Trystan DOMENECH

le 12 mars 2012

Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu

Directeur de thèse : **Bruno VERGNES**
Directrice de thèse : **Edith PEUVREL-DISDIER**

Jury

M. Thierry AUBRY, Professeur, Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
M. Jan VERMANT, Professeur, Katholieke University Leuven, Belgique	Rapporteur
M. Giovanni CAMINO, Professeur, École Polytechnique de Turin, Italie	Président
M. Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université de Lyon I	Examinateur
M. Jérémie SOULESTIN, Maître assistant, École des Mines de Douai	Examinateur
Mme Edith PEUVREL-DISDIER, Chargée de recherche, CEMEF, Sophia Antipolis	Directrice de thèse
M. Bruno VERGNES, Directeur de recherche, CEMEF, Sophia Antipolis	Directeur de thèse

MINES ParisTech
CEMEF – UMR 7635
Sophia-Antipolis

T H E S E

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce manuscrit de thèse à été réalisée au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (Mines ParisTech) à Sophia Antipolis, d'Octobre 2008 à Décembre 2011, au sein des groupes de recherche Rhéologie, Polymères et Procédés (RPP) et Physico-Chimie des Polymères (PCP) dans le cadre du projet Européen NanoTough. Ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes. Je les en remercie sincèrement.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma très sincère gratitude envers mes directeurs de thèse, Madame Edith Peuvrel-Disdier et Monsieur Bruno Vergnes, pour la confiance qu'ils m'ont témoigné et la grande qualité de leur encadrement scientifique, ainsi que pour leurs qualités humaines.

Je remercie Monsieur Thierry Aubry, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, et Monsieur Jan Vermant, Professeur à la *Katholieke Universiteit Leuven* (Belgique), d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour tout l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je tiens également à remercier Monsieur Giovanni Camino, Professeur à l'École Polytechnique de Turin (Italie), d'avoir accepté d'examiner mon travail ainsi que pour m'avoir fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse. Je remercie Monsieur Philippe Cassagnau, Professeur à l'Université de Lyon I, et Monsieur Jérémie Soulestin, Maître assistant à l'École des Mines de Douai, pour avoir accepté d'être examinateur de mes travaux de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Thierry Colin pour sa disponibilité et son aide extrêmement précieuse au cours de ces trois années. Je tiens également à remercier Walid Bahloul et Sophie Pagnotta pour leurs conseils concernant la préparation des sections ultra-minces, ainsi que Nathalie Bozzolo pour son aide en microscopie électronique en transmission. Je remercie Frédéric Léonardi, Jean-Charles Majesté et Olivier Boyron pour leur aide en chromatographie d'exclusion stérique. Je remercie également Suzanne Jacomet, Bernard Triger, Christian Peiti, Gabriel Monge, Bernard Monasse, Alain Burr, Noëlle Billon, Christelle Combeaud et Gilbert Fiorucci pour leur aide sur les techniques de préparation et d'analyse des échantillons. Un grand merci aux ingénieurs et techniciens de l'atelier pour leur disponibilité et leur sens de l'humour, Marc Bouissou, Erick Brotons, Simon Becker, Lionel Freire, Françis Fournier, Alain Le Floc'h et Roland Hainaut. Je tiens à remercier Marie-Françoise Guénégan, Sylvie Massol, Geneviève Anseeuw et Patrick Coels pour leur aide sur le plan administratif ainsi que pour leur gentillesse. Merci à Ann-Mari Mulé, Carole Torrin et Valéry Lang au service informatique, ainsi que Sylvie Michel aux ressources bibliographiques. Je remercie également Rudy Valette, Michel Vincent, Jean-François Agassant, Patrick Navard et Tatiana Budtova pour leurs remarques et conseils sur le sujet.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes avec qui nous avons travaillé dans le cadre du projet NanoTough, en particulier Norbert Stribeck, Aleksey Drosdov, Javier Martinez-Cue, Iratxe Lopez, Izar Narbaiza, Andy Horsewell, Alessandra Mosca, Zina Vuluga, Rasmus Klitkou et Jesper de Claville Christiansen. Je remercie également Bernd Struth pour son aide lors des essais au synchrotron DESY.

Je tiens à remercier ma famille et en particulier mes parents pour leur soutien. Enfin, je remercie bien évidemment les thésards, postdocs, mastères, masters, stagiaires et (tout simplement) personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant ces trois années et qui ont contribué à la bonne humeur au labo, Audrey, Greg (notamment pour avoir quotidiennement transformé son bureau en café/centre de visionnage youtube), Riadh, Nico, Céline, Florian ("envoie du gros"), Romain, Innocent, Jeff, Funda, Julien, Mouhamad, Alice, Guillaume (champion du monde des blagues les plus pourries du monde), Pascal, Claudia, Karim, Anne, Éléonore, Nuno, Kim, Vu-Thu, Haithem, Sylvain, Koffi, Marko, François, Thibault, Edwige, Weiqing, Yang, ainsi que celles et ceux que j'oublie.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique 4

I.1 Rappels sur la structure des argiles lamellaires 5

I.1.1 Classification des argiles lamellaires 5

I.1.2 Structure et propriétés physico-chimiques des argiles lamellaires 6

I.1.3 Traitement organique des argiles naturelles 9

I.2 Mise en œuvre des nanocomposites 12

I.2.1 Morphologie des mélanges polymère/argile 12

I.2.2 Procédés d'élaboration de nanocomposites 12

I.3 Méthodes de caractérisation de la structure des nanocomposites 15

I.3.1 Diffraction des rayons X 15

I.3.2 Microscopie électronique 17

I.3.3 Rhéométrie 19

I.4 Propriétés des nanocomposites polymère/argile 22

I.4.1 Propriétés mécaniques 22

I.4.2 Propriétés barrières 24

I.4.3 Propriétés thermiques 25

I.4.4 Applications des matériaux nanocomposites 26

I.5 Influence de la formulation sur la structure des nanocomposites à matrice polymère 27

I.5.1 Utilisation d'un agent compatibilisant pour les mélanges polypropylène/argile 27

I.5.2 Conséquences du traitement des argiles sur la structure des nanocomposites 30

I.5.3 Influence de la masse molaire de la matrice 31

I.6 Influence du procédé de mise en forme sur la structure des nanocomposites 32

I.6.1 Capacité de mélange des différents types d'extrudeuses 32

I.6.2 Influence du profil de vis 33

I.6.3 Influence des conditions opératoires 34

I.6.4 Mélange par voie mélange maître 35

I.6.5 Amélioration de la dispersion par des techniques d'extrusion assistée 36

I.7 Conclusions de l'étude bibliographique 38

Chapitre II : Matériaux et méthodes 39
II.1 Procédés de mélange à l'état fondu 39
II.1.1 Mélangeur interne 39
II.1.2 Extrudeuse bivis 40
II.1.3 Présentation du logiciel de simulation du procédé d'extrusion bivis corotative *LUDOVIC*© 41
II.2 Méthodes de caractérisation des matériaux 42
II.2.1 Préparation des échantillons 42
II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 43
II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 44
II.2.4 Diffraction de rayons X (DRX) 45
II.2.5 Analyses rhéologiques 45
II.2.6 Essais de traction uniaxiale 47
II.3 Présentation et caractérisation des matériaux de l'étude 48
II.3.1 La matrice polypropylène 48
II.3.2 Le compatibilisant : polypropylène greffé anhydride maléique 55
II.3.3 L'argile lamellaire organophile 58
II.3.4 Les mélanges maîtres 61

Chapitre III : Réalisation de nanocomposites en mélangeur interne 62
III.1 Étude des mélanges binaires 62
III.1.1 Mélanges PP/PP-g-MA 62
III.1.2 Mélanges PP/argile et PP-g-MA/argile 66
III.2 Morphologie des mélanges maîtres 71
III.2.1 Observations en microscopie électronique 71
III.2.2 Caractérisation de l'état d'intercalation 75
III.2.3 Comportement rhéologique 76
III.3 Influence de la concentration en compatibilisant 78
III.3.1 Mélange par voie directe 79
III.3.2 Mélange par voie mélange maître 88
III.4 Influence de la concentration en argile 97
III.4.1 Observations morphologiques 98
III.4.2 État d'intercalation 99
III.4.3 Caractérisation rhéologique 100
III.4.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques 109
III.5 Comportement rhéologique non-linéaire 112
III.5.1 Comportement en régime établi 112
III.5.2 Comparaison des comportements viscoélastiques linéaire et non-linéaire 115
III.6 Synthèse des résultats et conclusions 119

Chapitre IV : Dispersion d'argile organophile dans une matrice polypropylène par extrusion bivis corotative 121
IV.1 Introduction au procédé d'extrusion bivis 121
IV.2 Influence des paramètres d'extrusion sur la structure des nanocomposites 125
IV.2.1 Relations entre les conditions opératoires et les paramètres d'extrusion 126
IV.2.2 Validation de la simulation numérique du procédé d'extrusion *via* le logiciel LUDOVIC© 132
IV.2.3 Influence des conditions opératoires sur les structures obtenues 133
IV.2.4 Paramètres clés de l'état de dispersion des argiles en extrusion bivis corotative 151
IV.3 Comparaison des méthodes par voie directe et par voie mélange maître 155
IV.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques des nanocomposites 163
IV.5 Étude de l'évolution de la structure des nanocomposites le long du profil de vis 165
IV.5.1 Évolution de l'état de dispersion à l'échelle micrométrique le long du profil de vis 166
IV.5.2 Évolution de l'état de dispersion à l'échelle nanométrique le long du profil de vis 169
IV.5.3 Mécanismes de dispersion 173
IV.5.4 Simulation du procédé d'extrusion et interprétations des résultats 175
IV.6 Synthèse des résultats et conclusions 179

Chapitre V : Thixotropie des nanocomposites à l'état fondu 181
V.1 Situation bibliographique 182
V.1.1 Agrégation en réseau des minéraux argileux en solution 182
V.1.2 Manifestation de la thixotropie des nanocomposites en rhéologie 184
V.1.3 Études couplées rhéologie/diffusion d'ondes 189
V.1.4 Conclusions 193
V.2 Évolution du comportement rhéologique au cours du temps 193
V.2.1 Influence de la fréquence de sollicitation 193
V.2.2 Comportement aux temps longs 194
V.3 Déstructuration par l'application d'un cisaillement 201
V.3.1 Influence du cisaillement en grandes déformations sur la viscoélasticité linéaire 201
V.3.2 Rhéologie transitoire 203
V.3.3 Influence de la formulation des nanocomposites sur leur évolution temporelle 208
V.4 Validité du principe de superposition temps-température 212
V.4.1 Influence de la température sur l'évolution rhéologique au cours du temps 213
V.4.2 Discussion sur l'origine physique de l'évolution rhéologique des nanocomposites 216
V.4.3 Dans quels cas le principe de superposition temps-température s'applique t'il ? 217
V.5 Synthèse des résultats et conclusions 220

Conclusion générale 221

Références bibliographiques 225

Annexe 1 - Acquisition des balayages en fréquences 242

Annexe 2 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 243

Introduction générale

Les nombreux développements réalisés dans le domaine des matériaux polymères au cours de ces dernières décennies ont permis d'élargir la gamme d'applications des *matières plastiques* au sein de divers secteurs industriels, tels que l'emballage, l'aérospatial, la construction, le textile ou encore l'industrie automobile. Cependant, les performances des polymères s'avèrent parfois insuffisantes, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques. Il existe alors différents recours afin d'obtenir des matériaux correspondant aux critères exigés. Parmi les techniques permettant d'améliorer les propriétés des polymères figure l'incorporation de charges solides, appelées *renfort*, menant à des matériaux dits *composites*. Les renforts couramment utilisés, tels que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide, ont des dimensions micrométriques et permettent une augmentation de la rigidité de la matrice pour des concentrations élevés, typiquement entre 30 et 60 % en masse, ce qui entraîne un accroissement de la densité du matériau.

L'utilisation de charges possédant au moins une dimension à l'échelle de taille nanométrique permet d'obtenir une augmentation considérable de la surface (et donc de l'interface matrice/renfort) à fraction volumique égale, comparativement aux renforts micrométriques. On parle alors de *nanocomposites*. Cette catégorie de matériaux a la particularité de montrer une amélioration des propriétés de la matrice hôte pour des faibles concentrations en charges (entre 1 et 10 % en masse), contrairement aux composites classiques dont le fort taux de charges inorganiques peut entraîner des effets indésirables tels que l'opacité ou la fragilité. Les nanocharges utilisées peuvent être classées en fonction de leur ordre, *i.e.* leur nombre de dimensions nanométriques : ordre 1 (feuillets d'argiles lamellaires), ordre 2 (*whiskers* de cellulose, nanotubes de carbone) ou ordre 3 (sphères de silice ou de noir de carbone). Les renforts les plus étudiés sont les argiles lamellaires, constituées de feuillets aluminosilicates d'une épaisseur d'environ un nanomètre et de dimensions latérales pouvant atteindre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, assemblés sous forme d'empilements. Les argiles de type montmorillonite, du fait de leur haut rapport d'aspect ainsi que de leur présence en grande quantité à l'état naturel, sont les plus couramment utilisées. Le caractère naturellement hydrophile des argiles lamellaires pose cependant un problème de compatibilité avec les matrices organiques. Un traitement organique des argiles est souvent nécessaire afin de leur attribuer un caractère organophile préalablement à l'incorporation au sein d'une matrice polymère. Au début des années 1990, les nanocomposites polymère/argile ont commencé à susciter l'intérêt de la recherche industrielle et académique, notamment grâce aux travaux menés par une équipe de recherche de la société Toyota sur la synthèse de matériaux hybrides nylon 6 (polyamide 6)/montmorillonite. S'en suivit une importante quantité de travaux scientifiques démontrant qu'outre l'augmentation de la rigidité de la matrice, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés barrières aux gaz et à l'eau, ainsi qu'une meilleure résistance au feu en comparaison avec la matrice polymère non chargée. La littérature comprend de nombreux exemples d'amélioration des propriétés de matrices polymères par l'addition d'argiles lamellaires, autant dans le cas de polymères d'origine pétrochimique que pour des polymères biosourcés.

Au milieu des années 1990, l'idée de transposer les résultats initialement obtenus pour les matrices nylon à des polymères thermoplastiques de grande diffusion, tel que le polypropylène, s'est heurtée à la difficulté d'obtenir une dispersion de l'argile lamellaire à l'échelle nanométrique dans de

telles matrices. En effet, le polypropylène, qui représente environ 20% de la production totale des matières plastiques, est un polymère apolaire de type polyoléfine ne présentant aucune affinité avec les particules polaires d'argile et ce malgré le traitement organique des argiles. L'utilisation d'agents compatibilisants s'est ainsi imposée afin d'obtenir des matériaux polypropylène/argile nanostructurés.

Les nanocomposites à matrice thermoplastique peuvent être obtenus par un procédé de mélange à l'état fondu. Cette méthode consiste à incorporer les charges solides dans la matrice fondue et à homogénéiser le mélange par malaxage. Cette opération est généralement réalisée par un procédé d'extrusion bivis, qui présente les avantages de production des procédés continus. Les argiles organophiles commerciales étant vendue sous forme de poudres agglomérées, il est nécessaire de chercher à réaliser un mélange dispersif, c'est-à-dire de rompre les agglomérats afin de pouvoir séparer les feuillets d'argile d'épaisseur nanométrique.

Cependant, l'obtention d'une nanostructure argileuse intégrée à une matrice polypropylène reste très difficile à obtenir malgré l'emploi d'agents compatibilisants et il est donc nécessaire d'exploiter l'influence du procédé de mise en œuvre pour y parvenir. La stratégie à adopter afin d'optimiser les conditions opératoires en extrusion bivis constitue la problématique de cette étude. Pour cela, nous nous intéressons particulièrement aux liens procédé-structure et structure-propriétés.

Cette étude s'est déroulée dans le cadre du projet NANOTOUGH-213436 « Nanostructured Toughened Hybrid Nanocomposites for High Performance Applications », financé par la Commission Européenne. Le rôle du CEMEF dans ce projet était de comprendre l'évolution structurale du nanocomposite à l'état fondu sous sollicitations simples (cisaillement, température, vieillissement) et au cours du procédé d'extrusion bivis, l'idée étant de contrôler l'état de dispersion au cours du procédé pour maîtriser les propriétés mécaniques.

Notre étude commence par une synthèse bibliographique (**Chapitre I**) qui résume les connaissances actuelles concernant les argiles lamellaires et les nanocomposites polymère/argile, ainsi que l'état de l'art relatif à l'influence de la formulation et du procédé sur la structure et les propriétés des nanocomposites.

Au **Chapitre II**, nous présentons les procédés de mise en œuvre utilisés pour la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile de même que les méthodes de caractérisation des matériaux étudiés. Les caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques des polymères de l'étude ainsi que les propriétés de l'argile organophile employée y sont également présentées.

Préalablement à l'étude sur la mise en œuvre de nanocomposites par extrusion bivis, nous nous intéressons, au **Chapitre III**, à l'impact de la formulation sur l'état de dispersion et les propriétés des nanocomposites réalisés en mélangeur interne. L'objectif de cette partie est notamment de comprendre quelle est l'influence du taux de compatibilisant et de la concentration en argile.

Le **Chapitre IV** est consacré à la dispersion en extrusion bivis. L'accent est porté sur le rôle des conditions opératoires ainsi que sur la progression de la structure des nanocomposites au cours du procédé d'extrusion en se servant du logiciel de simulation numérique *LUDOVIC*©.

Enfin, le **Chapitre V** traite de l'étude du comportement thixotrope des nanocomposites à l'état fondu. Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation structurale des nanocomposites au travers de la rhéologie d'un point de vue fondamental, avant de dresser la conclusion générale de cette étude.

CHAPITRE I :

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. RAPPELS SUR LA STRUCTURE DES ARGILES LAMELLAIRES.....5

2. MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES.....12

3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES.....15

4. PROPRIÉTÉS DES NANOCOMPOSITES POLYMÈRE/ARGILE.....22

5. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE.....27

6. INFLUENCE DU PROCÉDÉ DE MISE EN FORME SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES.....32

7. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....38

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La recherche scientifique sur le thème des nanocomposites a véritablement débuté à la fin des années 1980, avec les publications d'une équipe de chercheurs de l'entreprise Toyota [Okada *et al.* (1987), Fukushima et Inagaki (1987)]. Elle n'a cessé de s'intensifier depuis, explorant la grande diversité de matrices polymères (thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables) et de nanocharges (en particulier les argiles lamellaires organiquement modifiées et les nanotubes de carbone) dans le but d'améliorer certaines propriétés des matrices hôtes (principalement les propriétés mécaniques, la résistance au feu, les propriétés barrières aux gaz et la conductivité électrique). On constate une importante croissance du nombre de publications scientifiques traitant des nanocomposites depuis le début des années 2000 jusqu'à nos jours, comme l'indique la Figure I.1.

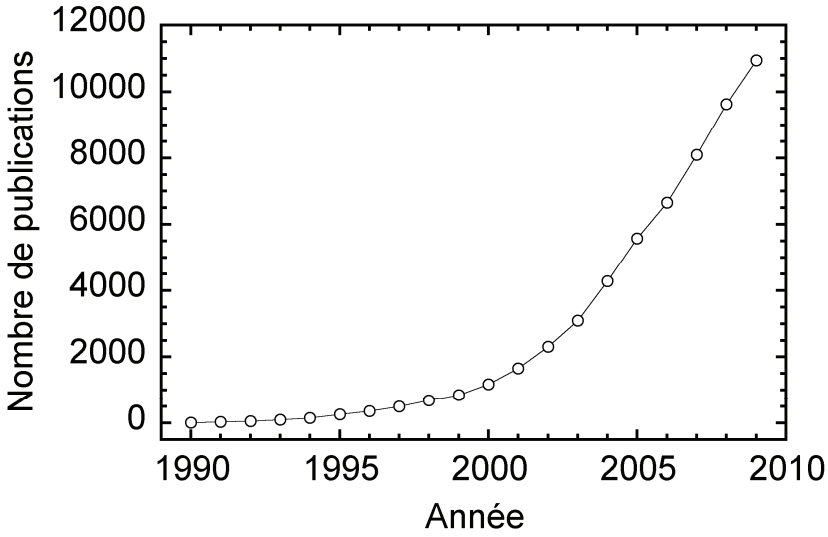


Figure I.1 : Évolution du nombre de publications scientifiques sur le thème des nanocomposites au cours des vingt dernières années (Source ISI Web Of Science)

Ce premier chapitre résume la situation bibliographique des nanocomposites d'argiles lamellaires à matrice polymère. Dans un premier temps, nous présentons quelques rappels à propos de la structure des argiles lamellaires. Les méthodes de mise en œuvre des nanocomposites sont ensuite évoquées avant d'aborder les méthodes de caractérisation structurale de ces matériaux nanostructurés. Les propriétés particulières des nanocomposites sont résumées et, enfin, un accent particulier est porté sur l'influence de la formulation et du procédé de mise en œuvre sur leur structure.

I.1 Rappels sur la structure des argiles lamellaires

I.1.1 Classification des argiles lamellaires

Les argiles lamellaires constituent une grande catégorie des matériaux argileux. Elles ont comme particularité de présenter une structure en empilement de feuillets. Chaque feuillet se constitue d'une combinaison de couches planes tétraédriques et octaédriques dont l'épaisseur totale est proche du nanomètre. La couche tétraédrique (T), de formule $Si_4O_6(OH)_4$, est composée de tétraèdres de silice dont les atomes d'oxygène sont placés aux sommets et l'atome de silicium au centre, son épaisseur est d'environ 3 Å. La couche octaédrique (O), de formule $Al_2(OH)_6$ ou $Mg_3(OH)_6$ est composée d'octaèdres d'alumine ou de magnésium dont les ions hydroxydes sont placés aux sommets et l'atome d'aluminium ou de magnésium au centre, son épaisseur est d'environ 4 Å [Grim (1953)]. L'arrangement spatial de ces couches ordonnées est illustré par la Figure I.2.

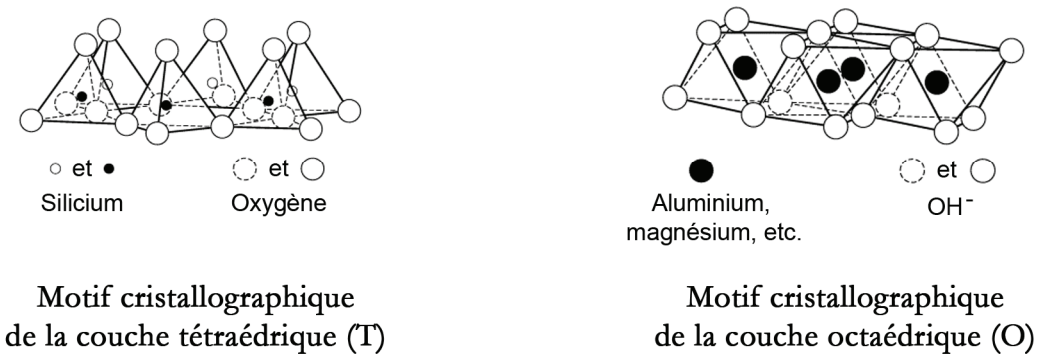


Figure I.2 : Principaux modèles des motifs cristallographiques des argiles lamellaires. D'après [Grim (1953)]

La neutralité électronique de ces couches confère une grande stabilité aux empilements de feuillets. Néanmoins, les cations constitutifs du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de moindre valence et de taille équivalente. On parle alors de **substitution isomorphique**. Par exemple, un ion Si^{4+} peut être remplacé par un ion Al^{3+} dans la couche tétraédrique ou un ion Al^{3+} peut être substitué par un ion Mg^{2+} dans la couche octaédrique. Il en résulte des déficits de charge, diminuant ainsi le nombre de liaisons électrovalentes entre les feuillets. Les particules d'argile se retrouvent donc chargées négativement en surface (notion de charge permanente) et peuvent atteindre l'éléctroneutralité grâce à l'adsorption d'éléments cationiques (appelés **cations compensateurs**) et de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire [Bultel (2001)]. Selon la nature des cations compensateurs, les possibilités de substitutions isomorphiques, la structure cristallographique ainsi que la taille des particules, on trouve un grand nombre de variétés d'argiles lamellaires dans la nature. Il existe également des argiles de synthèse, telle que la Laponite® commercialisée par Southern Clay Products. On distingue essentiellement deux familles d'argiles lamellaires, selon la configuration cristallographique des feuillets : T-O (1:1) et T-O-T (2:1). Les principales variétés d'argiles sont référencées sur la Figure I.3. Certaines argiles lamellaires, telles que la sépiolite et la chrysotile, ont la particularité d'avoir une morphologie fibreuse car leurs feuillets ont une forme cylindrique donnant lieu à une structure de nanotubes concentriques.

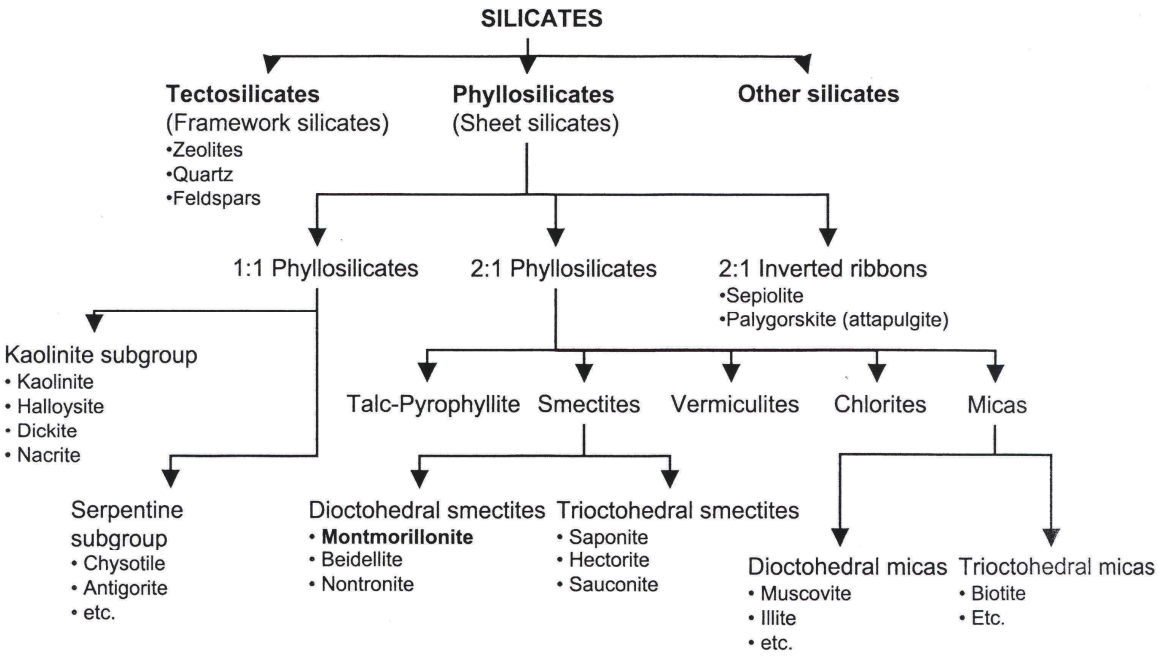


Figure I.3 : Classification des principales catégories d'argiles [Manas-Zloczower (1994)]

I.1.2 Structure et propriétés physico-chimiques des argiles lamellaires

➢ **Structure multi-échelles**

Les argiles commerciales se présentent sous forme de poudre relativement fine, dont les grains sont constitués d'**agglomérats** avec une taille caractéristique de l'ordre de 10 µm. Ces agglomérats se composent d'amas d'argiles de tailles inférieures que sont les **agrégats**, eux-mêmes formés par l'assemblage en particules primaires de plusieurs empilements de feuillets nommés **cristallites** ou encore **tactoïdes**. Ces empilements contiennent environ une dizaine de feuillets séparés par un espace interfoliaire. Le **feuillet individuel** correspond à la plus petite particule des argiles lamellaires. Son épaisseur peut varier de 7 à 11 Å et ses dimensions latérales de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres selon la variété d'argile considérée. Ces différentes échelles caractéristiques des argiles lamellaires sont illustrées sur la Figure I.4.

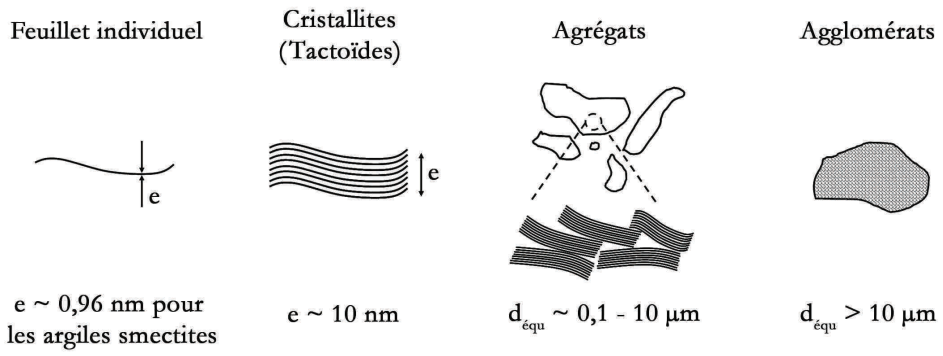


Figure I.4 : Représentation des échelles caractéristiques des argiles lamellaires. D'après [Vaia et al. (1995)]

➢ Méthodes d'analyses

La composition chimique complexe des argiles rend cette catégorie de matériau particulièrement difficile à étudier. Les techniques de diffusion de rayons X, spectrométrie infrarouge et microscopie électronique en transmission permettent cependant d'obtenir un grand nombre d'informations sur la structure cristallographique des argiles, ainsi que sur la nature des liaisons entre les différentes espèces chimiques qu'elles contiennent et leur morphologie. Des méthodes thermiques peuvent également être employées, notamment via des analyses thermo-gravimétriques (ATG) dont l'interprétation de l'évolution de la perte de masse en fonction de la température permet de tirer des conclusions sur la composition des argiles. Certains phénomènes viennent encore compliquer l'analyse structurelle des argiles. Parmi eux figure la **distorsion des feuillets** qui se traduit par une certaine souplesse des feuillets d'argile lorsque leurs dimensions latérales sont grandes par rapport à la taille de la maille (phénomène prononcé dans le cas des argiles smectites). Les mouvements d'atomes, les substitutions isomorphiques et les lacunes sont autant de défauts qui peuvent intervenir au niveau de la structure à l'échelle de la maille. Enfin, il est également important de mentionner le **désordre d'empilement des feuillets**, caractérisé par une translation ou une rotation des feuillets l'un par rapport à l'autre, comme l'illustre la Figure I.5. Ces différents défauts restent difficiles à prendre en compte lors de l'étude des argiles et il est donc préférable de combiner les différentes analyses si l'on veut déterminer précisément la nature d'une argile.

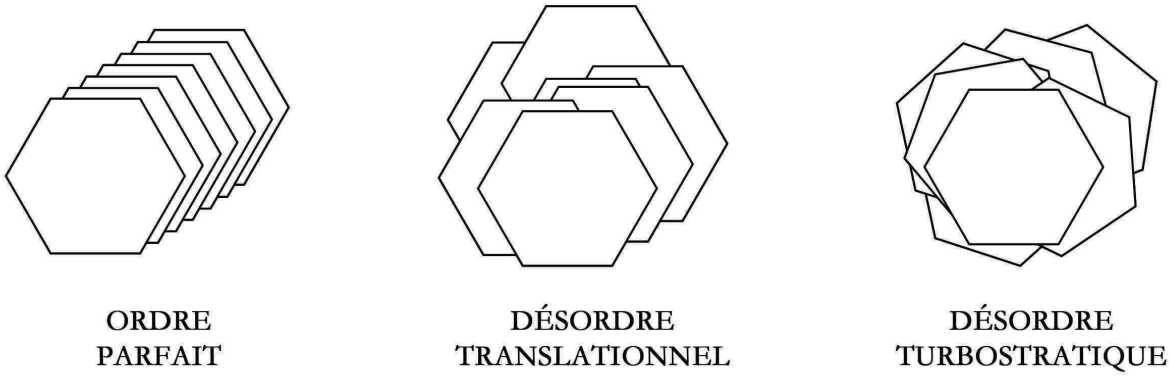


Figure I.5 : Schéma des désordres possibles au sein de la structure des argiles lamellaires [Caillère et al. (1982)]

➢ Capacité de gonflement et surface spécifique

L'aptitude de certaines argiles à absorber les molécules d'eau à l'intérieur de leur espace interfoliaire est connue sous le nom de capacité de gonflement. Cette caractéristique dépend de la présence ainsi que de la nature des cations compensateurs. La capacité de gonflement est meilleure lorsque les cations compensateurs sont de faible taille et peu chargés [Bergaya *et al.* (2006)]. Dans le cas des argiles T-O, la liaison entre les feuillets est assurée par des forces de van der Waals mais également par des liaisons hydrogène, ce qui rend les empilements de feuillets extrêmement stables et quasiment non hydratables. Il en résulte une capacité de gonflement quasi-nulle. Les feuillets n'étant pas séparables, on peut considérer que les argiles T-O, telle que la kaolinite, n'ont qu'une surface extérieure, la surface des feuillets à l'intérieur de l'empilement n'étant pas accessible. Certaines argiles de type T-O-T présentent au contraire de bonnes propriétés de gonflement du fait

de leurs substitutions isomorphiques et de la présence de cations compensateurs, en particulier le groupe des smectites couramment qualifié d'argiles gonflantes. De ce fait, les smectites possèdent une importante surface interne accessible grâce à leur capacité de gonflement. La surface spécifique d'un objet (S_p) est une mesure de sa superficie totale (S_{tot}) rapportée sur sa masse (m) :

$$S_p = \frac{S_{tot}}{m} \qquad \text{(I.1)}$$

C'est un paramètre important des argiles lamellaires car, en plus de leur surface apparente, leur surface interne peut être considérable selon leur capacité de gonflement ainsi que leurs dimensions latérales. La surface spécifique s'exprime en m²/g.

➢ Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond à la quantité maximale de cations pouvant être échangés pour une variété d'argile donnée. Elle correspond au produit de la densité de charge en surface σ par la surface spécifique S_p :

$$CEC = \sigma \cdot S_p \qquad \text{(I.2)}$$

Expérimentalement, ce paramètre caractéristique de l'argile est généralement déterminé par titrage conductimétrique. L'argile est saturée de cations NH_4^+ dont la quantité mesurée pour un pH de 7 correspond à la CEC [Kornmann (2001a)]. En d'autres termes, la CEC correspond à la quantité de cations nécessaire pour permettre à une argile d'atteindre l'électroneutralité et dépend donc directement des déficits de charge dus aux substitutions isomorphiques. L'unité de la CEC est le milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

➢ Variété d'argile adaptée à la réalisation de nanocomposites : la montmorillonite

La montmorillonite est une argile de la famille des smectites. Elle tire son nom de la commune française Montmorillon, situé dans la Vienne, où elle a été découverte par Mauduyt (1847) et analysée par Damour et Salvetat (1847). Elle présente une structure T-O-T, c'est à dire une couche octaédrique superposée sur une couche tétraédrique via la mise en commun d'atomes d'oxygène, ainsi qu'une couche tétraédrique inversée et superposée à la partie supérieure de la couche octaédrique également par la mise en commun d'atomes d'oxygène, comme l'illustre la Figure I.6. Sa formule brute est $Si_4O_{10}(Al_{(2-x)}R_x^{2+})(OH)_2CE_xnH_2O$ pour la demi maille [Caillère *et al.* (1982)]. Elle possède la particularité d'avoir un nombre de substitutions isomorphiques relativement élevé au niveau des sites octaédriques (remplacement d'un ion Al^{3+} par un ion Mg^{2+}), conduisant à la présence de cations compensateurs entre les feuillets. Ces derniers sont généralement des ions sodium Na^+ ou des ions calcium Ca^{2+}, la montmorillonite sodique ayant la plus grande *CEC* du fait de la plus faible valence des ions Na^+ [Bultel (2001)]. Les montmorillonites ont une *CEC* pouvant varier de 80 à 150 meq/100g. Leur surface spécifique est d'environ 800 m²/g, dont 750 m²/g de surface interne et 50 m²/g de surface externe. L'épaisseur d'un feuillet de montmorillonite est de 0,96 nm et ses dimensions latérales peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres, ce qui signifie que ces feuillets sont fortement anisotropes du fait de leur rapport d'aspect élevé. La grande capacité de gonflement de la montmorillonite en fait une variété d'argile lamellaire particulièrement adaptée à la réalisation de nanocomposites à matrice polymère. La plupart des montmorillonites commercialisées proviennent de gisements de bentonite aux Etats-Unis (Wyoming, Utah, Texas). La bentonite est

constituée à 80% de montmorillonite et contient également d'autres minéraux (quartz, mica, feldspath, pyrite et calcite). Elle peut ainsi être traitée afin d'obtenir une montmorillonite la plus pure possible.

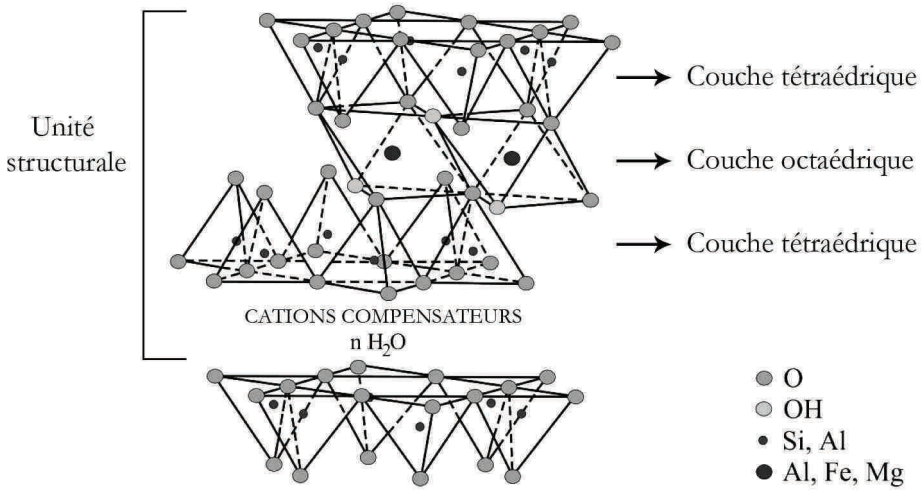


Figure I.6 : Modèle cristallographique de la montmorillonite. D'après [Grim (1953)]

I.1.3 Traitement organique des argiles naturelles

La nature polaire de la surface des argiles naturelles, notamment due à la présence d'hydroxyde dans la couche octaédrique, leur confère un caractère hydrophile défavorable aux interactions avec les chaînes de polymère organique. La notion d'**interface** est un facteur important pour la conception de matériaux composites car les contraintes mécaniques doivent pouvoir être transférées de la matrice vers le renfort, ce qui est peu probable si le matériau présente une séparation de phase due à une incompatibilité physico-chimique entre la matrice et le renfort. Il est donc essentiel de pouvoir améliorer les interactions polymère/argile. Pour cela on utilise des **tensioactifs**, c'est-à-dire des molécules possédant une partie polaire (tête hydrophile) ainsi qu'une partie apolaire (chaîne hydrophobe). Le traitement est réalisé en solution par le remplacement des cations compensateurs présents dans les galeries interfoliaires de l'argile par des tensioactifs cationiques. Ce procédé est appelé l'**échange cationique**. Une autre technique de traitement des argiles, moins répandue, consiste à réaliser un greffage covalent de fonctions organosilanes en surface des argiles.

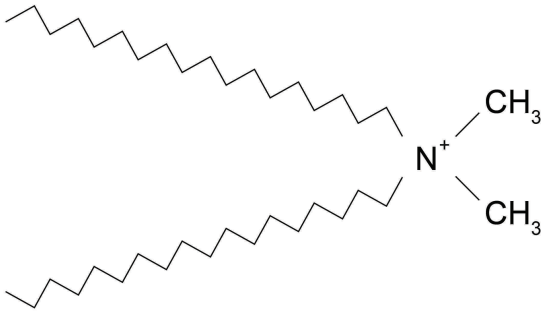


Figure I.7 : Représentation de l'ammonium quaternaire couramment employé pour le traitement des argiles lamellaires à application nanocomposites à matrice polymère. Les deux chaînes aliphatiques hydrocarbonées contiennent ici 18 atomes de carbone.

Pour les applications nanocomposites, les tensioactifs les plus couramment utilisés pour l'organophilisation des argiles lamellaires sont des sels d'ammonium quaternaire. Ces molécules sont des dérivés de l'ion ammonium NH_4^+ dont les atomes d'hydrogène sont remplacés par une ou deux chaînes aliphatiques hydrocarbonées de longueur variable (entre 6 et 20 atomes de carbone) ainsi que par des groupes CH_3 ou CH_2CH_2OH. Dans le cas des matrices polyoléfines, l'ammonium quaternaire diméthyle dialkyle (*cf.* Figure I.7) est le plus fréquemment utilisé.

En fin de procédé d'échange cationique, on récupère des **argiles organophiles** dont l'espace interfoliaire est occupé par les molécules de tensioactif cationique. L'arrangement de ces molécules entre les feuillets d'argiles a été étudié par Lagaly (1981 et 1986). La Figure I.8 illustre les différentes configurations possibles en fonction de la longueur des chaînes alkyle et de la charge des feuillets.

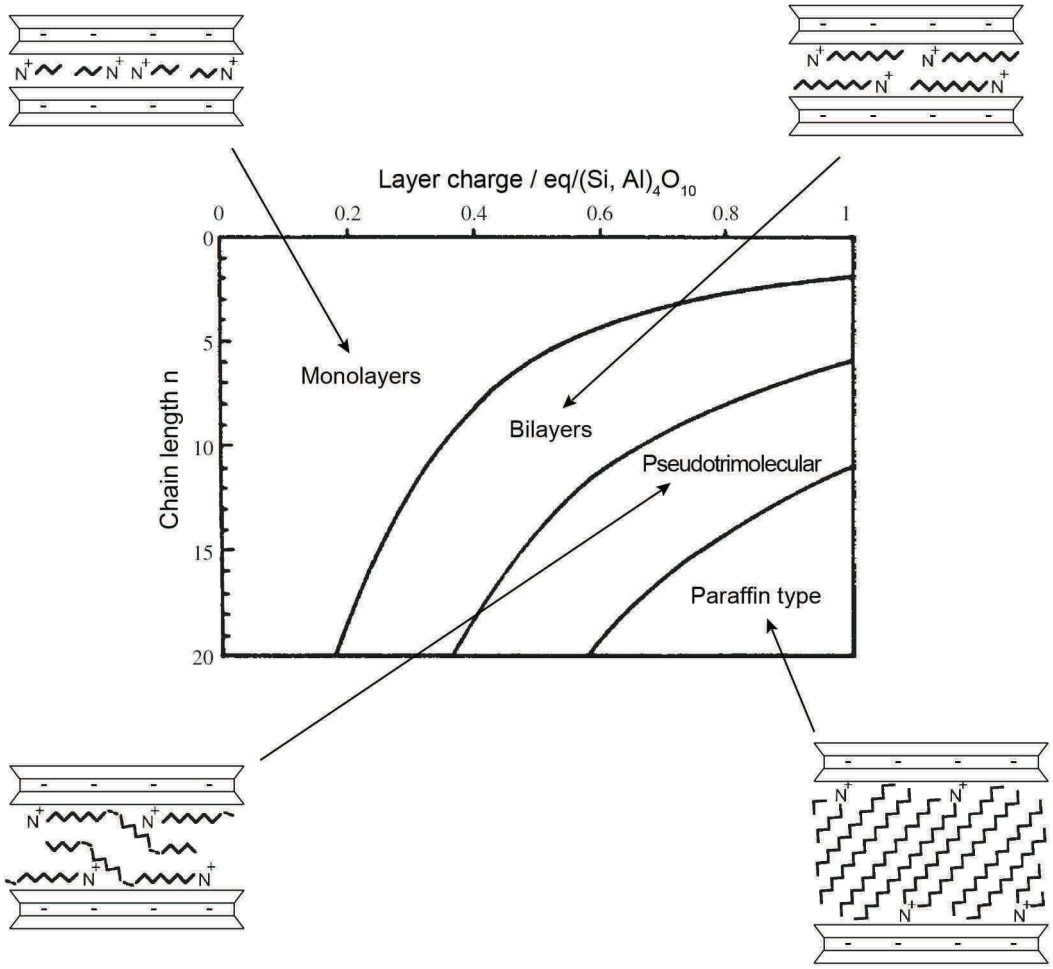


Figure I.8 : Représentation des différentes configurations des molécules d'ammonium quaternaire diméthyle dialkyle entre les feuillets d'argile de type smectite en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées (n = nombre d'atomes de carbone dans la chaîne n-alkyle) et de la charge des feuillets [Lagaly (1986)]

La **distance basale** (notée d_{001}) est une dimension caractéristique de l'empilement de feuillets. Elle correspond à l'addition de l'épaisseur d'un feuillet (0,96 nm dans le cas des smectites) avec la distance interlamellaire (distance séparant deux feuillets empilés parallèlement). Lagaly montre qu'il y a principalement quatre types de configurations possibles menant à différents niveaux d'expansion

de la distance interlamellaire. Les molécules à chaînes courtes s'arrangent en **monocouche**, donnant une distance basale d'environ 1,4 nm. Les molécules de plus longues chaînes forment une structure **bicouche** dont la distance basale associée est d'environ 1,8 nm. Un arrangement **pseudotricouche** apparaît dans le cas de smectites hautement chargées ou lorsque les chaînes alkyles sont suffisamment longues, menant à une distance basale d'environ 2,2 nm (le terme *pseudo* est utilisé car la couche centrale n'est pas entièrement alignée avec les deux autres couches, étant donné que l'extrémité polaire de la molécule est adsorbé à la surface d'un feuillet). Enfin, une organisation de **type paraffine** est formée par des cations d'ammonium quaternaire disposant d'au moins deux longues chaînes alkyle. Dans ce cas, la distance basale dépend de l'angle entre l'axe des chaînes alkyle et la surface des feuillets ainsi que de la longueur des chaînes alkyle. Tous ces modèles supposent une conformation trans des chaînes hydrocarbonées. Des études en simulation de dynamique moléculaire menées par Hackett *et al.* (1998) ainsi que par Vaia *et al.* (1994) ont permis de valider les modèles de Lagaly (1986), en précisant que les chaînes alkyle pouvaient également adopter une conformation gauche et non uniquement une conformation trans, quel que soit l'arrangement considéré.

Les paramètres du procédé d'échange cationique ont aussi une influence sur l'organisation des tensioactifs contenus dans les argiles organophiles, notamment la température à laquelle est procédé l'échange cationique. En s'appuyant sur la méthode de diffraction de rayons X (*cf.* section I.3.1), Le Pluart (2002) a montré que les distances basales obtenues après le traitement par échange cationique d'une montmorillonite naturelle pour deux températures d'échange cationique T_{EC} différentes ne correspondent pas à une structure identique. Lorsque T_{EC} = 50°C (*cf.* Figure I.9a), deux larges pics correspondant à des distances de 3,34 et 2,02 nm sont obtenus, laissant supposer la coexistence de deux configurations de type paraffine et pseudotricouche, respectivement. En revanche, les deux pics observés pour une argile traitée à T_{EC} = 80°C (*cf.* Figure I.9b) sont plus étroits et le second peut correspondre à une réflexion (diffraction du second ordre) du premier pic de diffraction dont la distance est 3,24 nm, ce qui semble indiquer la présence d'une seule structure de type paraffine, mieux définie que dans le cas précédent.

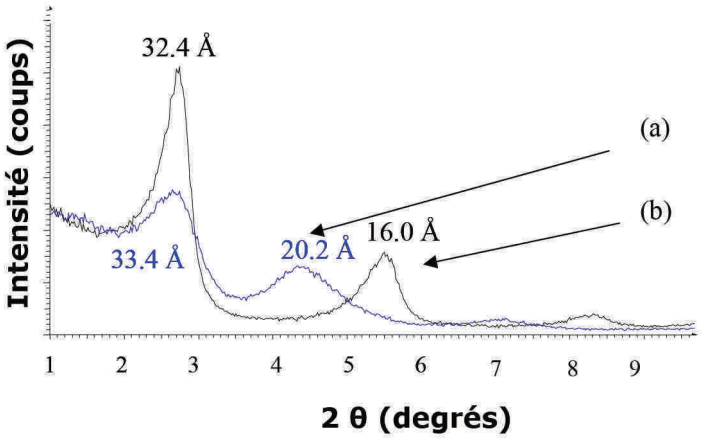
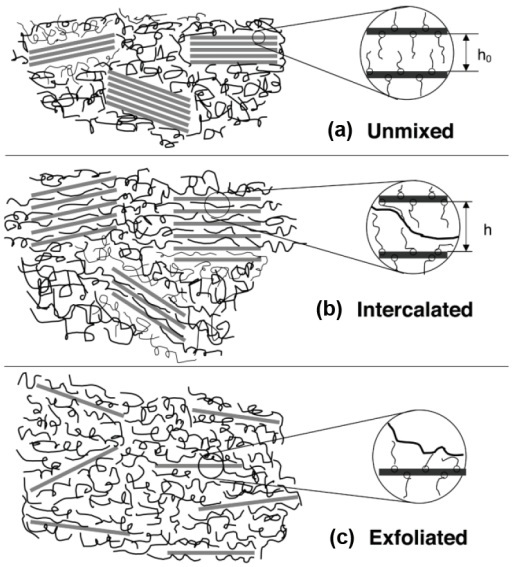


Figure I.9 : Influence de la température d'échange cationique sur les distances basales obtenues en diffraction de rayons X - (a) T_{EC} = 50°C, T_{EC} = 80°C [Le Pluart (2002)]

I.2 Mise en œuvre des nanocomposites

I.2.1 Morphologie des mélanges polymère/argile

L'introduction de particules d'argile dans une matrice peut mener à différents types de morphologies selon la capacité des chaînes de polymère à pénétrer entre les galeries d'argile (notion d'**intercalation**) ou à rompre la structure empilée des argiles par délamination des feuillets (notion d'**exfoliation**). La Figure I.10 illustre les principales morphologies de référence fréquemment évoquées dans la littérature.



Microcomposite : les empilements de feuillets gardent leur distance interlamellaire d'origine sans se mélanger à la matrice.

Intercalée : les chaînes macromoléculaires de la matrice parviennent à accéder à l'espace interfoliaire, entraînant une expansion de la distance entre les feuillets.

Exfoliée : les feuillets sont individualisés et orientés aléatoirement dans la matrice.

Figure I.10 : Schéma et description des principales morphologies des nanocomposites (a) microcomposite, (b) intercalée, (c) exfoliée. D'après [Krishnamoorti et al. (2001)]

De nombreux auteurs ont constaté que les nanocomposites polymère/argile présentent une morphologie mixte, combinant des structures intercalée et exfoliée à la présence d'agrégats [Morgan et Gilman (2003), Lertwimolnun (2006), Kim *et al.* (2007a)]. La morphologie des nanocomposites semble effectivement dépendre de l'affinité physico-chimique entre les charges d'argile et la matrice, ainsi que de la méthode employée lors de leur mise en œuvre.

I.2.2 Procédés d'élaboration de nanocomposites

La préparation des nanocomposites est d'une importance considérable pour les propriétés visées. La littérature met en avant trois méthodes permettant d'obtenir des nanocomposites à structure intercalée/exfoliée : le mélange en solution, la polymérisation in situ et le mélange à l'état fondu.

➢ **Mélange en solution**

Cette méthode consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Le polymère est dissout dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et de polymère. La dernière étape consiste à évaporer le solvant afin de récupérer le nanocomposite

(*cf.* Figure I.11). Le solvant doit donc être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi que de sa capacité à faire gonfler l'argile. L'importante quantité de solvant nécessaire rend cette méthode quasiment inapplicable à l'échelle industrielle et se limite donc à l'expérimentation en laboratoire.

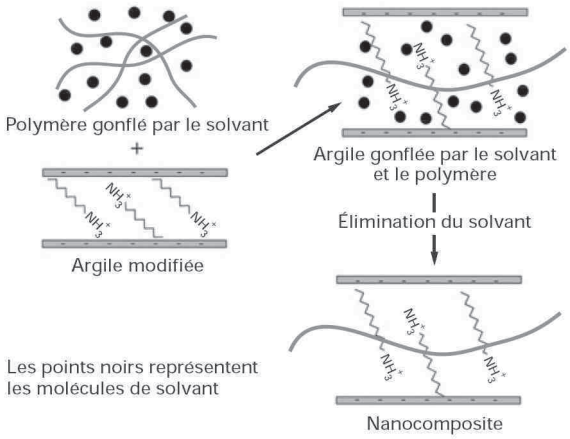


Figure I.11 : Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie solvant [Gloaguen et Lefebvre (2007)]

Cette voie est notamment utilisée pour les matrices hydrosolubles telle que l'alcool polyvinylique (PVA) ou le polyéthylène oxyde (PEO) avec la montmorillonite naturelle étant donnée sa forte capacité de gonflement par l'eau. Néanmoins, la fréquente réagrégation de la montmorillonite naturelle après évaporation de l'eau complique l'obtention d'une nanostructure stable [Gloaguen et Lefebvre (2007)]. Une structure intercalée a pu être obtenue grâce à cette méthode par Wu et Lerner (1993) dans le cas d'un mélange PEO/montmorillonite sodique naturelle par l'utilisation de solvant organique.

➢ **Polymérisation *in situ***

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile (*cf.* Figure I.12).

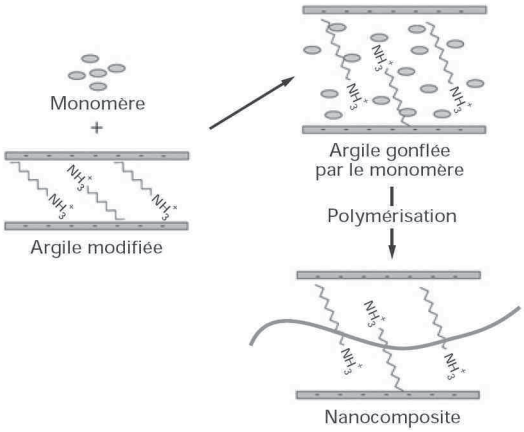
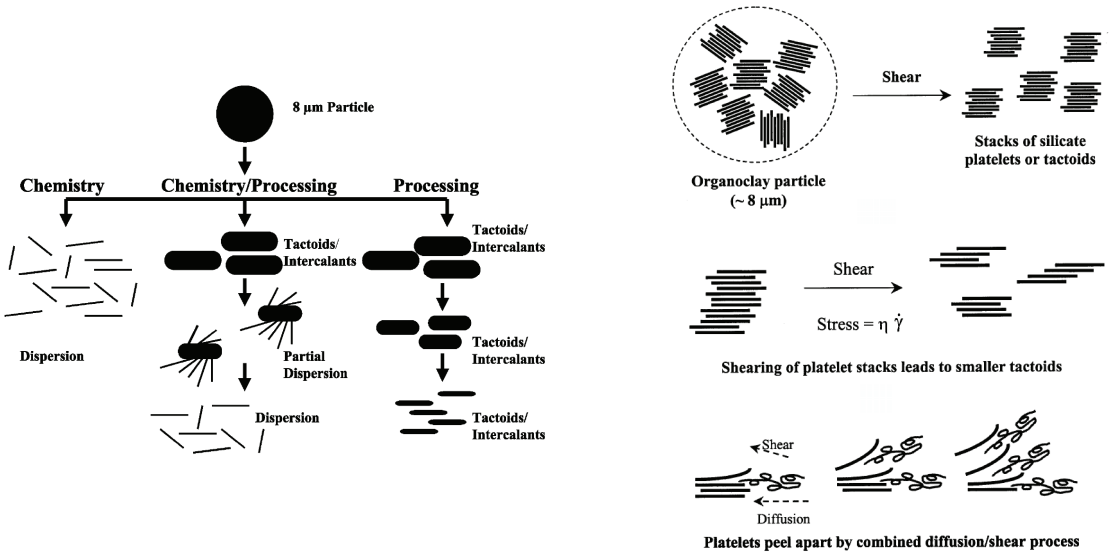


Figure I.12 : Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ [Gloaguen et Lefebvre (2007)]

Les travaux précurseurs de l'équipe du *Toyota Central Research Laboratories* sur la synthèse de nanocomposites polymère/argile ont été réalisés à l'aide de cette technique dans le cas de la polymérisation du ε-caprolactame entre les feuillets d'une montmorillonite organophile [Okada *et al.* (1987), Fukushima et Inagaki (1987), Usuki *et al.* (1993)].

➢ Mélange à l'état fondu

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à y incorporer l'argile. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi, la possibilité d'utilisation de procédé continu tel que l'extrusion fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle. Vaia *et al.* (1993 et 1995) furent les premiers à affirmer que cette méthode permet l'obtention de matériaux hybrides polymère/argile à morphologie intercalée. En effet, les auteurs ont montré que les cinétiques d'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets d'argile, évaluées par diffraction de rayons X, sont compatibles avec les temps de séjour couramment utilisés en extrusion [Vaia *et al.* (1995)]. La Figure I.13 illustre la dispersion des particules d'argiles au cours du procédé de mélange à l'état fondu.



(a) (b)

Figure I.13 : Principe de l'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu (a) d'après Dennis et al. (2001), (b) d'après Fornes et al. (2001)

Les déformations appliquées par la matrice fondue sur les argiles se font essentiellement par cisaillement. Les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation de l'argile sont *a priori* le résultat d'une combinaison de deux processus physiques : d'une part, la diffusion des chaînes polymère dans l'espace interfoliaire et l'application de contraintes de cisaillement, qui dépendent de la viscosité de la matrice ainsi que du taux de cisaillement, d'autre part.

I.3 Méthodes de caractérisation de la structure des nanocomposites

Les relations qui peuvent exister entre le procédé d'élaboration, la structure et les propriétés des nanocomposites sont fondamentales pour le développement de tels matériaux. Leur caractérisation structurale est donc une étape nécessaire. La taille des particules d'argile, leur orientation ainsi que leur répartition spatiale dans la matrice polymère sont autant de paramètres caractéristiques de la structure des nanocomposites. Lors du procédé de mélange de charges solides au sein d'une matrice polymère, il est important de distinguer les différentes notions de "mélange". Le **mélange distributif** fait référence à la répartition spatiale des charges dans la matrice. Il est relié à la cinématique de l'écoulement, c'est à dire au champ de vitesse. Certains auteurs ont développé des méthodes de caractérisation quantitative du mélange distributif [Manas-Zloczower (1997)]. Néanmoins, ces méthodes d'analyses quantitatives sont trop lourdes à mettre en place au niveau expérimental et sont plus adaptées aux études en simulation numérique. Expérimentalement, la distribution des charges est appréciée de façon qualitative. Le **mélange dispersif** fait quant à lui référence à la taille des charges solides et plus précisément à la réduction en taille des particules solides sous l'effet des contraintes mécaniques exercées par la matrice. D'un point de vue expérimental, la qualité de dispersion peut être évaluée quantitivement, notamment par l'analyse d'image d'observations microscopiques. La différence entre les mélanges distributif et dispersif est illustrée par la Figure I.14.

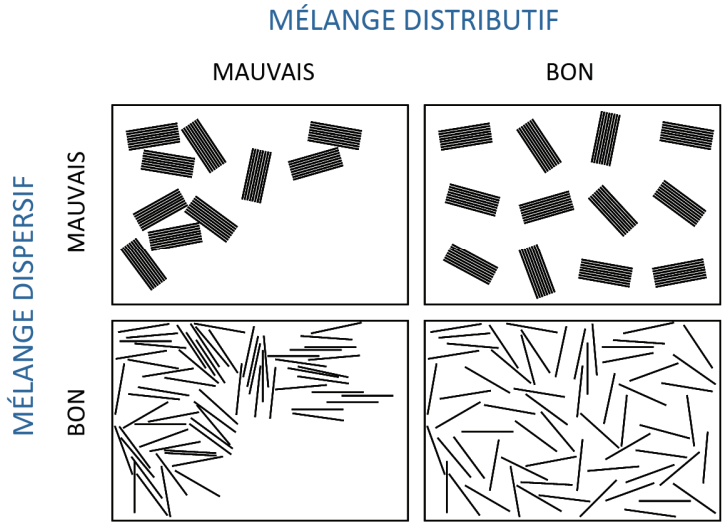


Figure I.14 : Représentation bidimensionnelle des mélanges distributif et dispersif d'argile lamellaire. Adaptée de [Manas-Zloczower (1994)]

Nous présentons ici les techniques de caractérisation structurale telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET), couramment utilisées dans la littérature.

I.3.1 Diffraction des rayons X

Un faisceau rayons X est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser avec un angle incident θ. Les distances inter réticulaires étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X, des phénomènes de diffraction se produisent selon certaines directions (*cf.* Figure I.15).

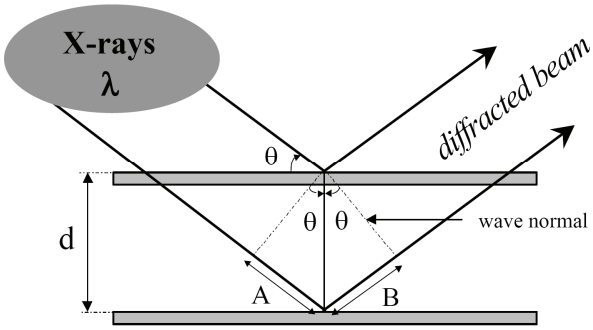


Figure I.15 : Principe de la diffraction des rayons X [Kornmann (2001a)]

La valeur de l'angle θ des pics de diffraction enregistrés par le détecteur permet de remonter à la distance inter réticulaire d_{hkl} (h, k et l étant les indices de Miller) grâce à la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \qquad \text{(I.3)}$$

avec n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X. Cette méthode est très fréquemment utilisée dans la littérature afin de mesurer la distance basale d_{001}. Giannelis *et al.* (1998) ont montré les diffractogrammes correspondant aux mélanges d'argile lamellaire organophile dans trois matrices différentes (polyéthylène, polystyrène et siloxane), menant à trois types de morphologies distinctes (respectivement microcomposite, intercalée et exfoliée), comme le montre la Figure I.16. La morphologie immiscible présente deux pics de diffraction correspondant à la distance basale native de l'argile. La morphologie intercalée donne lieu à un déplacement des pics associés à la distance basale vers des angles de valeurs inférieures, correspondant à une distance entre les feuillets plus importante. La morphologie exfoliée se traduit par l'absence de pic de diffraction étant donnée la disparition de la structure ordonnée de l'argile d'origine. Les auteurs précisent toutefois qu'il est important de compléter ces analyses par des observations en microscopie électronique en transmission. De plus, une trop grande distance interlamellaire ou une faible concentration en argile peuvent également mener à une absence de pic de diffraction intense lors des analyses DRX sans toutefois signifier la présence d'une structure exfoliée.

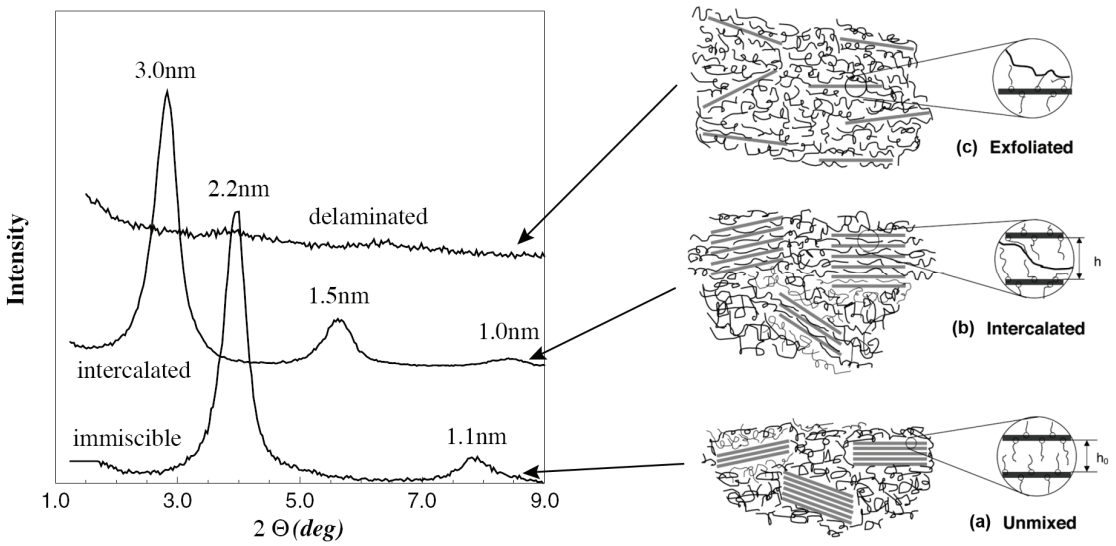


Figure I.16 : Corrélation entre les spectres DRX et les morphologies observées par MET [Giannelis et al. (1999)]

Morgan et Gilman (2003) ont également comparé les résultats obtenus par DRX et MET pour différents systèmes polymère/argile. Certains composites dont la morphologie microcomposite a clairement été identifiée en MET n'ont donné aucun pic en DRX alors qu'aucun signe d'exfoliation n'a été mis en évidence par MET. Une morphologie mixte intercalée/exfoliée observée en MET est également indétectable par DRX. Ils en concluent qu'il est impossible de définir précisément la structure d'un nanocomposite uniquement par DRX et que seules les observations MET permettent d'affirmer la présence d'une structure au moins partiellement exfoliée. La DRX reste cependant une technique pratique pour détecter la présence ou l'absence de phénomène d'intercalation grâce à une évaluation relativement précise de la distance basale moyenne.

I.3.2 Microscopie électronique

Bien que l'observation des particules d'argile de grandes tailles (agrégats, agglomérats) soit possible par microscopie optique, l'habilité des argiles lamellaires à former une nanostructure fine au sein d'une matrice polymère positionne logiquement les techniques de microscopie électronique comme favories pour les observations morphologiques, étant donnée leur capacité à acquérir des images à très fort grossissement. En particulier, la microscopie électronique en transmission permet l'observation de feuillets individualisés à l'échelle du nanomètre. Pour cela, l'échantillon doit être préparé en sections ultrafines (l'épaisseur nominale est généralement comprise entre 30 et 100 nm) par microtomie. La Figure I.17 montre des acquisitions MET à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b et c).

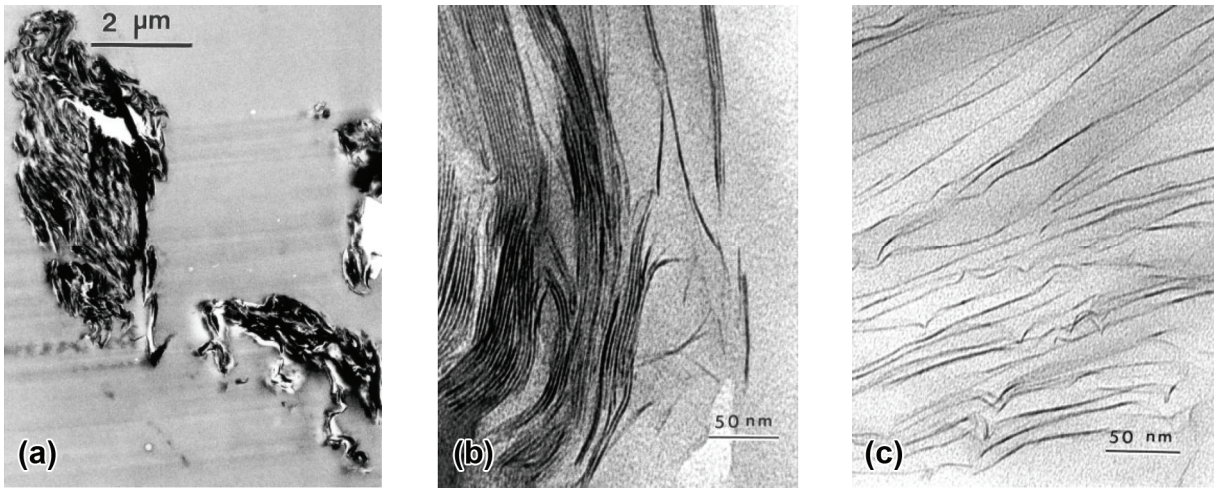


Figure I.17 : Exemples de clichés MET [Morgan et Gilman (2003)] - (a) morphologie immiscible, (b) morphologie intercalée/exfoliée, (c) morphologie exfoliée

Le mode d'imagerie en champ clair est le plus utilisé pour les observations MET sur les nanocomposites. Le principe est de placer l'écran dans le plan image tout en sélectionnant le faisceau d'électron transmis en ligne droite par l'échantillon à l'aide d'un diaphragme objectif placé dans le plan focal. Ainsi, les zones de l'échantillon qui diffractent une partie du faisceau d'électron apparaissent sombres sur l'image formée. L'alternance de bandes sombres et claires observée sur la Figure I.17.b correspond respectivement aux feuillets d'argile et à l'espace interfoliaire. La Figure I.18 illustre la diffraction des électrons par une particule d'argile ondulée et l'image obtenue en conséquence par MET en champ clair.

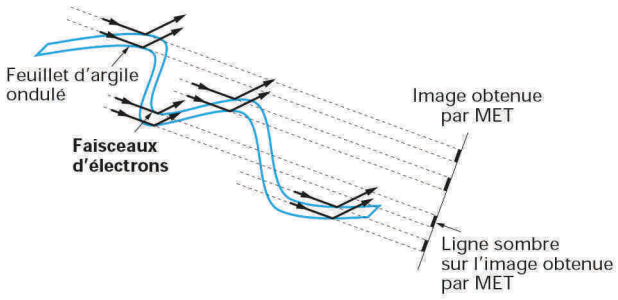


Figure I.18 : Origine du contraste en MET en champ clair [Gloaguen et Lefebvre (2007)]

Seules les zones du feuillet en position de Bragg par rapport au faisceau d'électron diffractent et forment ainsi une zone sombre. Le contraste maximal est ainsi obtenu pour des feuillets parallèles au faisceau incident. Malgré une préparation d'échantillons assez fastidieuse et la difficulté à réaliser des acquisitions à forts grossissements, la microscopie électronique en transmission reste la technique favorite pour les observations de nanostructure polymère/argile. Il est également important de préciser que l'imagerie en MET est une caractérisation très locale étant donné les forts grossissements employés. L'analyse quantitative à partir de clichés obtenus en MET est possible, bien que complexe. En effet, il est difficile d'obtenir un bon contraste sur une zone étendue, ce qui complique le traitement des images. On trouve cependant quelques exemples de distributions de tailles de particules d'argile obtenues à partir d'images réalisées en MET dans la littérature [Fornes *et al.* (2001), Kim *et al.* (2007a et b)]. Fornes *et al.* (2001) proposent de quantifier le niveau d'exfoliation en calculant la densité spécifique (exprimée en μm^{-2}), définie comme la densité surfacique de particules d'argile (une particule d'argile étant considérée comme un feuillet individuel ou un empilement de feuillets) divisée par la concentration en argile.

La microscopie électronique à balayage permet l'observation des particules d'argile de grande taille telle que les agrégats et les agglomérats. Pour ce type d'observations, les échantillons peuvent être préparés par polissage mécanique ou par cryofracture (*cf.* Figure I.19). La cryofracture ne permet de révéler qu'une partie restreinte des particules d'argile non dispersées, contrairement au polissage qui permet de mettre en évidence les particules d'argile de plus grande taille. Un autre avantage de la préparation par polissage est qu'elle permet de faire des observations sur une surface plane.

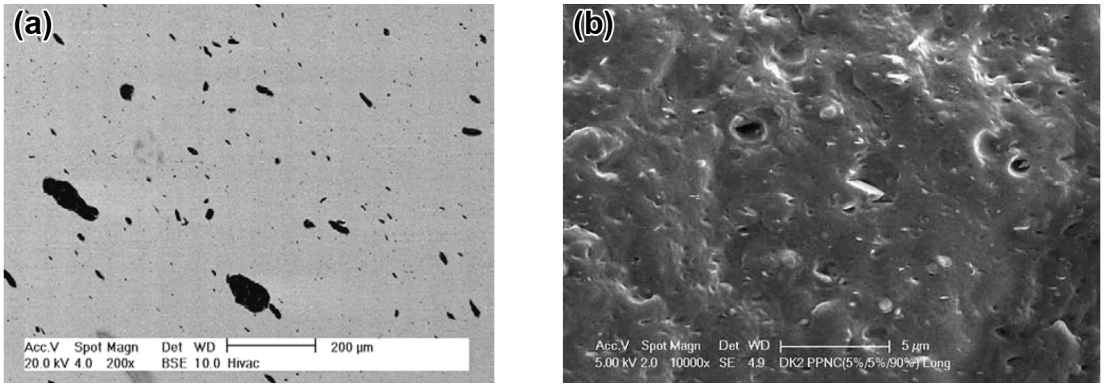


Figure I.19 : Images MEB de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile
(a) échantillon poli [Lertwimolnun (2006)], (b) échantillon cryofracturé [Dong et al. (2008)]

Récemment, Malwela et Sinha Ray (2011) ont proposé une méthode d'observation de nanostructure par microscopie électronique à balayage couplée à une sonde ionique focalisée (MEB/FIB). Le principe est d'usiner l'échantillon à l'aide de la sonde ionique focalisée afin d'obtenir une surface plane de rugosité très faible. On obtient ainsi des clichés très contrastés à des grossissements relativement proches de ceux accessibles en MET comme le montre la Figure I.20.a. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de réaliser des analyses quantitatives.

L'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser la structure des nanocomposites est très faible comparativement à la microscopie électronique en transmission. La résolution latérale de l'AFM est de l'ordre de la taille de la pointe (environ 10 nm). Yalcin et Cakmak (2004) ont utilisé l'AFM en mode de modulation d'amplitude (*tapping mode*) pour caractériser des nanocomposites PVC/argile en complément des techniques de DRX et MET. Comme le montre la Figure I.20.b, l'AFM a permis aux auteurs d'observer la morphologie des feuillets d'argile qui dépassaient de la matrice grâce au contraste de raideur entre les deux matériaux. Comme pour les observations en MET, l'AFM est une technique de caractérisation très locale.

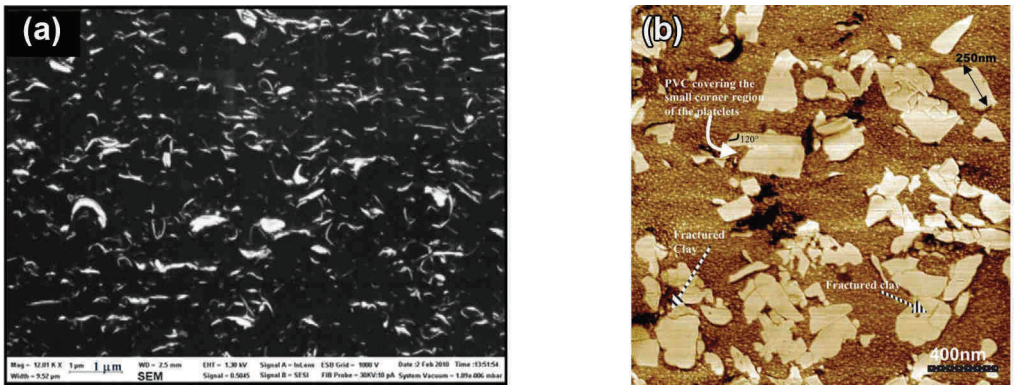


Figure I.20 : (a) cliché MEB/FIB d'un nanocomposite PBSA/argile [Malwela et Sinha Ray (2011)], (b) cliché AFM d'un nanocomposite PVC/argile [Yalcin et Cakmak (2004)]

I.3.3 Rhéométrie

L'étude de l'écoulement de la matière, en particulier les relations entre la déformation de la matière et les contraintes qu'elle subit, est connue sous le nom de *rhéologie*. Elle permet notamment d'identifier le comportement des polymères lors de leur mise en forme à l'état fondu. Le comportement rhéologique des polymères chargés se différencie de celui de la matrice, notamment du fait des interactions charge/charge et polymère/charge. Krishnamoorti et Giannelis (1997) sont les premiers à avoir mis en avant le comportement rhéologique particulier des nanocomposites sur des systèmes poly(ε-caprolactone) et polyamide 6 chargés en argile et préparés par polymérisation *in situ*. La réponse en viscoélasticité linéaire pour un taux d'argile inférieur à 3% en masse est similaire à celle de la matrice, tandis qu'au-delà de ce taux, les nanocomposites se démarquent de la matrice par un comportement "pseudo-solide" aux basses fréquences, marqué par un plateau des modules élastique (*G'*) et visqueux (*G''*) comme l'illustre la Figure I.21. Les auteurs proposent deux hypothèses différentes afin de justifier ce comportement singulier. Premièrement, le comportement non terminal (*i.e.* non newtonien) observé au basses fréquences pourrait être dû à un retard des relaxations moléculaires provoqué par le rattachement des extrémités des chaînes polymère à la

surface des feuillets d'argile. Ces jonctions pourraient créer une barrière énergétique au mouvement de reptation des chaînes polymère et ainsi décaler la zone de relaxation terminale aux très basses fréquences [Witten *et al.* (1990)]. Néanmoins, les auteurs précisent que la faible masse moléculaire de la matrice entraîne une dynamique de relaxation dominée par un régime de type Rouse et non de reptation, ce qui devrait très largement limiter l'influence des jonctions polymère-argile sur les temps de relaxation. De plus, l'influence du taux d'argile sur le comportement rhéologique aux basses fréquences est trop importante pour pouvoir être expliquée par cette hypothèse. Une autre explication serait que la réponse pseudo-solide observée aux basses fréquences ne soit pas liée à la relaxation des chaînes polymère mais à une structure de longue portée [Larson *et al.* (1993)], pouvant être formée par les particules d'argile dans la matrice polymère, ce qui expliquerait l'accentuation de ce comportement pseudo-solide lorsque la concentration en argile augmente. Les polymères chargés conventionnels présentent également ce type de comportement rhéologique, mais pour des taux de charge généralement bien plus élevés. Le haut rapport d'aspect et l'importante surface spécifique des argiles sont très probablement à l'origine de l'apparition de ce phénomène à des concentrations en argile aussi faibles.

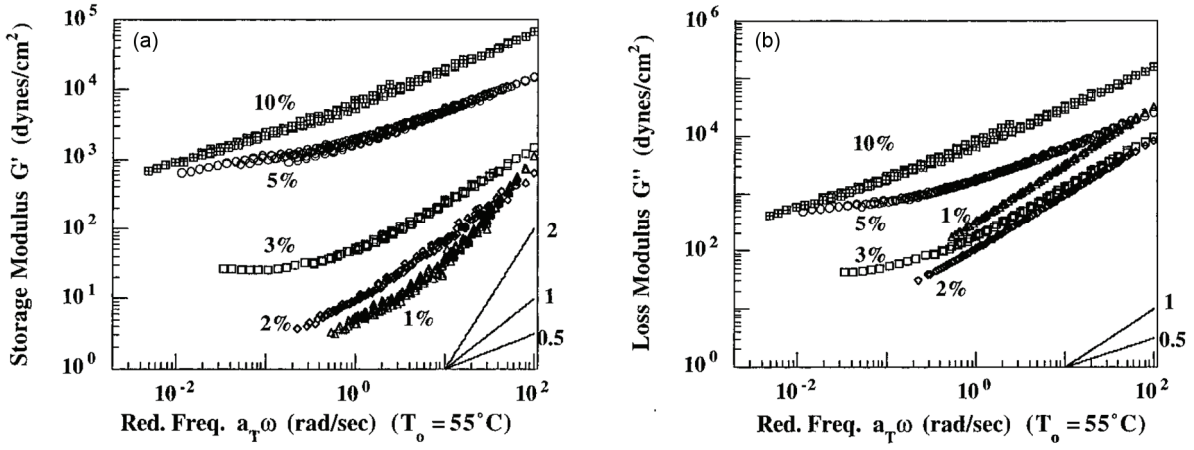


Figure I.21 : Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence (ω) pour des nanocomposites à matrice poly(ε-caprolactone) chargés en argile à 1, 2, 3, 5 et 10% en masse [Krishnamoorti et Giannelis (1997)]

L'hypothèse de la formation d'un réseau de percolation par les particules d'argile anisotropes comme origine d'une réponse rhéologique de type pseudo-solide aux basses fréquences a été soutenue par plusieurs auteurs [Krishnamoorti et Yurekli (2001), Krishnamoorti *et al.* (2001), Hoffmann *et al.* (2000), Ren *et al.* (2000), Xu *et al.* (2005)]. Hoffmann *et al.* (2000) ont mis en évidence une corrélation entre l'état de dispersion de l'argile et le comportement rhéologique de nanocomposites préparés par mélange à l'état fondu. Les auteurs obtiennent des matériaux hybrides polystyrène/argile modifiée, chargés à 5% en masse d'argile, dont les morphologies sont observées par MET. Un des mélanges présente une morphologie immiscible donnant lieu à un comportement rhéologique identique à celui de la matrice polystyrène. Le second mélange présente une structure exfoliée ainsi qu'un comportement rhéologique différent de celui de la matrice, notamment aux basses fréquences où le module élastique tend vers un plateau. Cette étude étaye largement l'hypothèse d'un réseau de percolation tridimensionnel formé par les feuillets d'argile. Zhao *et al.* (2005) ont confirmé ces résultats lors d'une étude similaire, comme l'illustre la Figure I.22.

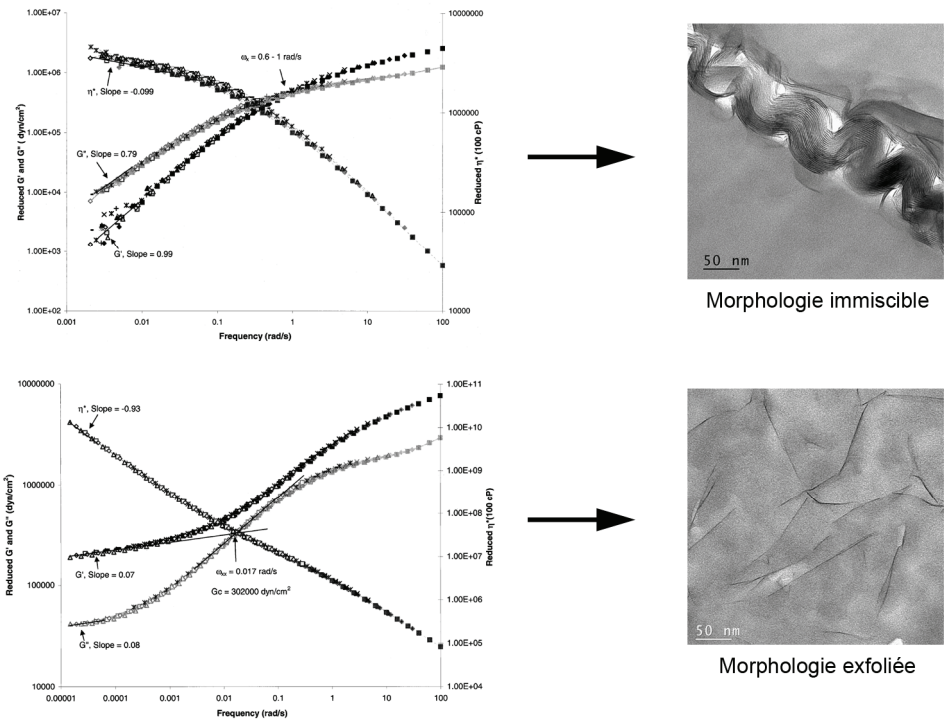


Figure I.22 : Corrélation entre le comportement rhéologique de nanocomposites polystyrène/argile aux basses fréquences et l'état de dispersion des argiles [Zhao et al. (2005)]

Wagener et Reisinger (2003) ont modélisé le comportement de la viscosité complexe des nanocomposites aux basses fréquences par une loi puissance :

$$|\eta^*| = A \cdot \omega^n \qquad \text{(I.4)}$$

Les auteurs utilisent l'indice de pseudoplasticité n afin de quantifier le niveau de dispersion des argiles. Une absence d'exfoliation correspond à une valeur nulle tandis que l'augmentation du niveau d'exfoliation entraîne une diminution de l'indice de pseudoplasticité (n étant compris entre -1 et 0). Cependant, cette méthode présente quelques inconvénients : le résultat dépend de la gamme de fréquence choisie, la loi puissance n'est pas toujours adaptée au comportement aux basses fréquences, la valeur de n ne présente pas de sens physique particulier et enfin deux courbes dont les niveaux de viscosité complexe sont très écartés peuvent présenter une même valeur en n sans toutefois signifier que l'état de dispersion des argiles est identique dans les deux cas [Vergnes (2011)]. D'autres auteurs ont cependant utilisé cette méthode pour caractériser le niveau de dispersion des argiles [Zhao *et al.* (2005), Durmus *et al.* (2007)].

Lertwimolnun et Vergnes (2005) proposent d'utiliser une loi de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil afin de décrire le comportement rhéologique des nanocomposites :

$$|\eta(\omega)^*| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot \left[1 + (\lambda \cdot \omega)^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \qquad \text{(I.5)}$$

La valeur de la contrainte seuil σ_0 permet d'obtenir un comportement de type liquide ou pseudo-solide. Pour une contrainte seuil nulle, on obtient un comportement rhéofluidifiant de type Carreau-Yasuda, typique des polymères thermoplastiques enchevêtrés, caractérisé par un plateau newtonien aux basses fréquences (zone terminale) et une diminution de la viscosité lorsque la fréquence augmente. Lorsque la valeur de σ_0 augmente, on observe un comportement de type pseudo-solide

(également appelé comportement de *fluide à seuil*) de plus en plus marqué aux basses fréquences (*cf.* Figure I.23). La contrainte seuil permet donc de quantifier le niveau de dispersion. D'autres auteurs ont utilisé cette méthode pour caractériser le niveau de dispersion des argiles [Kim *et al.* (2007b), Mederic *et al.* (2009)].

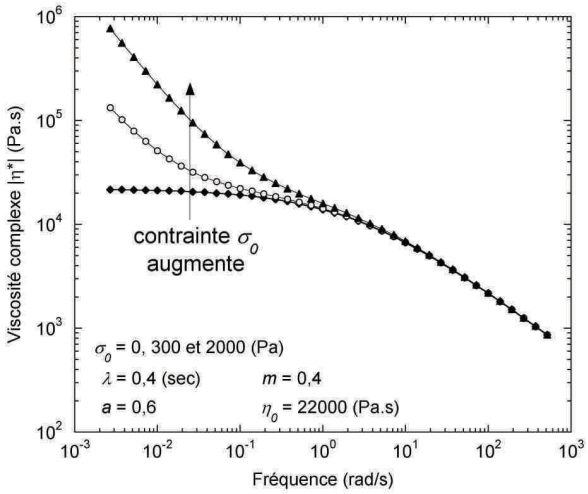


Figure I.23 : Influence de la contrainte seuil sur le comportement rhéologique décrit par une loi de Carreau-Yasuda à seuil [Lertwimolnun (2006)]

Les liens complexes entre le comportement rhéologique des nanocomposites et leur structure, notamment le niveau d'exfoliation des feuillets d'argile, place la rhéométrie comme un outil essentiel à la caractérisation structurale de tels systèmes en complément des techniques de microscopie électronique et de diffraction des rayons X.

I.4 Propriétés des nanocomposites polymère/argile

L'incorporation d'argiles lamellaires dans des matrices polymère entraîne des modifications des propriétés de la matrice qui ont clairement été mises en évidence dans les années 90, notamment au travers des publications d'une équipe du *Toyota Central Research Laboratories* [Usuki *et al.* (1993), Kawasumi *et al.* (1997)], bien que le premier brevet concernant le renforcement d'élastomère par une argile modifiée a été déposé en 1950 [Carter *et al.* (1950)].

I.4.1 Propriétés mécaniques

Bien que le terme *propriétés mécaniques* en ingénierie des matériaux puisse faire référence à de nombreux aspects de la mécanique des milieux continus, cette expression est souvent employée dans la littérature pour désigner les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de ténacité (résistance à la propagation de fissures). La rigidité des polymères à l'état solide s'avère parfois insuffisante pour certaines applications. L'ajout de charges rigides conventionnelles (fibres de verre, talc, noir de carbone ou silice) dans une matrice polymère permet d'obtenir un matériau composite plus rigide mais également moins tenace. La concentration massique en charge des matériaux composites est généralement comprise entre 30 et 60 %, ce qui implique une masse plus importante comparativement au polymère pur étant donné que les charges conventionnelles sont

deux à trois fois plus denses que la plupart des polymères industriels. Des essais de traction uniaxiale permettent d'évaluer la rigidité d'un matériau, notamment en déterminant son module de Young (ou module d'élasticité). La ténacité d'un matériau est généralement caractérisée par sa résistance au choc lors d'essais de résilience Charpy ou Izod. Les valeurs d'allongement à la rupture obtenues en traction sont également une indication de la ténacité du matériau.

Kojima *et al.* (1993) sont les premiers à caractériser les propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6/argile. Ils obtiennent des matériaux hybrides ayant un très bon compromis entre rigidité et ténacité (module de Young multiplié par deux et résistance au choc équivalente comparativement à la matrice) pour une faible teneur en argile (4 % en masse). Les propriétés mécaniques en flexion sont également améliorées. Les auteurs montrent également que l'augmentation du facteur de forme des particules d'argile entraîne l'augmentation du module d'élasticité des nanocomposites.

Cho et Paul (2001) ont comparé les propriétés mécaniques d'un nanocomposite PA6/argile organophile et d'un composite classique PA6/fibre de verre pour une concentration en charge inorganique de 5 % en masse dans les deux cas. Les courbes contrainte-déformation obtenues sont représentées sur la Figure I.24a.

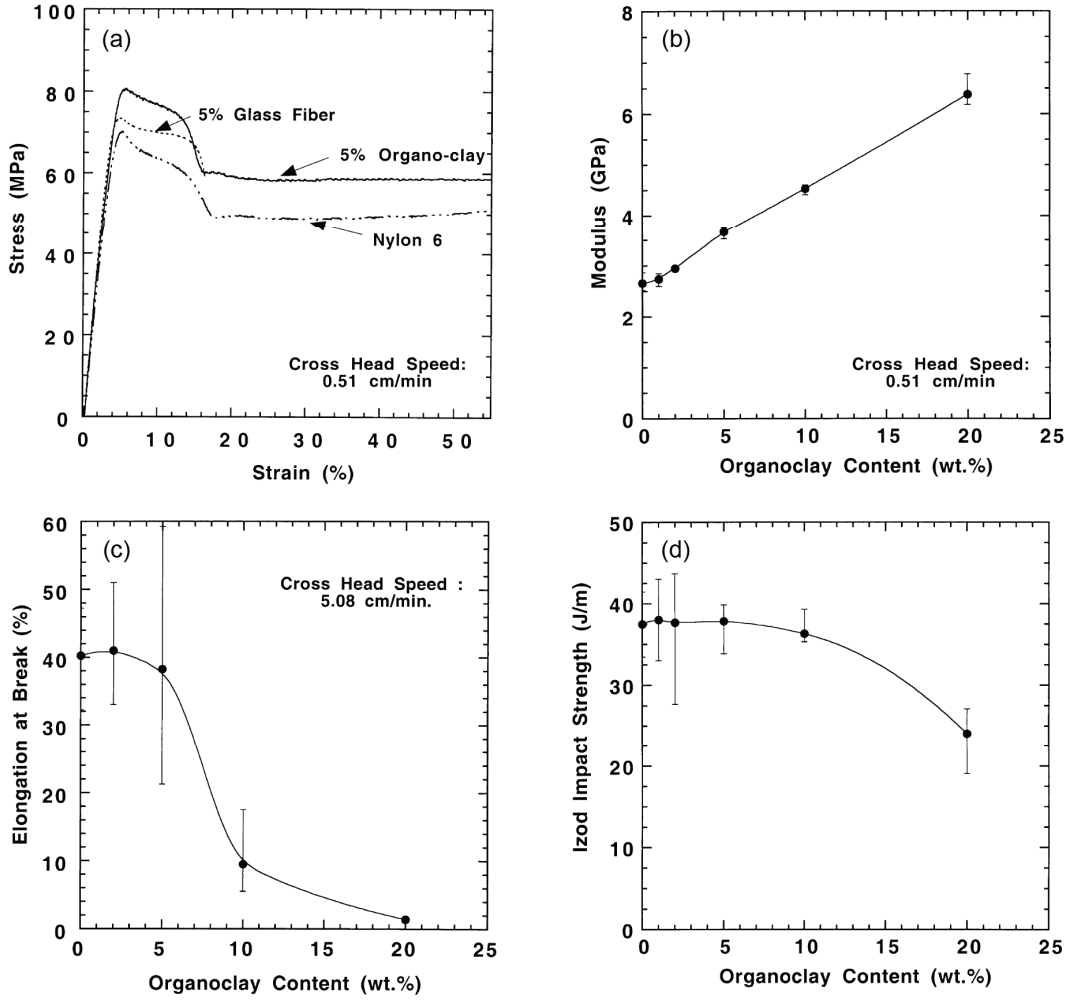


Figure I.24 : Propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6/argile organophile en traction uniaxiale (a, b, c) et en choc (d) [Cho et Paul (2001)]

Les modules de Young mesurés pour la matrice, le composite PA6/fibre de verre et le nanocomposite PA6/argile organophile sont respectivement de 2,66, 3,26 et 3,66 GPa. À fraction massique égale, l'argile organophile a un meilleur effet renforçant sur la matrice PA6 que les fibres de verre. Les auteurs montrent également qu'il est possible de renforcer la matrice sans diminuer significativement sa ténacité pour une concentration en argile inférieure à 10 % en masse. La densité de l'argile étant inférieure à celle des renforts classiques tels que le verre, les nanocomposites à base d'argile ont l'avantage d'avoir une masse inférieure ainsi qu'une rigidité supérieure comparativement aux composites usuels [Kojima *et al.* (1993), Giannelis (1996), Cho et Paul (2001)].

Certains auteurs se sont intéressés à la cristallisation des nanocomposites polymère/argile, notamment dans le cas de matrices polypropylène [Maiti *et al.* (2002), Nowacki *et al.* (2004)] et polyamide 6 [Fornes et Paul (2003a)]. L'incorporation d'argile dans la matrice polymère entraîne une diminution de la taille des sphérolites. L'augmentation de la concentration en argile accentue la diminution en taille des cristaux comme l'illustre la Figure I.25. Les particules d'argile semblent agir comme des agents de nucléation. À faible concentration en argile, la vitesse de cristallisation est augmentée tandis qu'à forte concentration en argile la croissance des cristaux est ralentie par les particules d'argile voisines. L'influence de ces phénomènes sur le comportement mécanique des nanocomposites n'est pas clairement établie à ce jour.

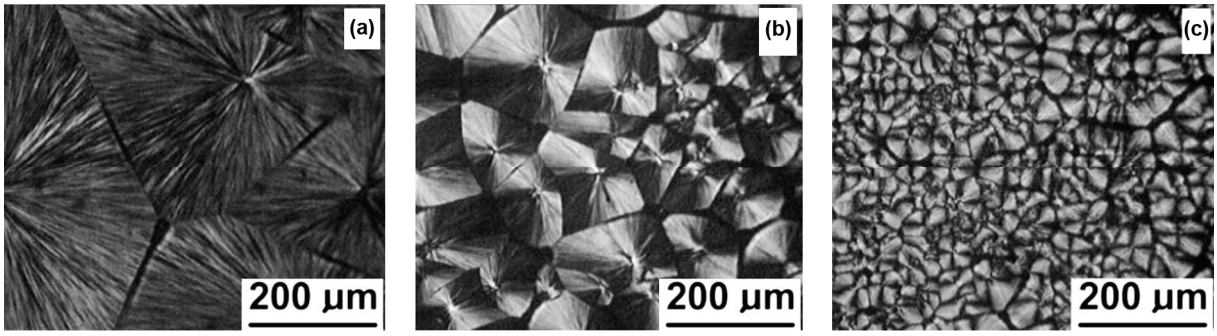


Figure I.25 : Observations des sphérolites en microscopie optique en lumière polarisée, matrice polypropylène (a), nanocomposites à 3 (b) et 10 (c) % d'argile en masse [Nowacki et al. (2004)]

I.4.2 Propriétés barrières

L'imperméabilité des matières plastiques aux gaz et à l'eau peut être améliorée par l'addition d'argiles lamellaires. Yano *et al.* (1993) ont effectué des mesures de perméabilité sur des nanocomposites à matrice polyimide à base de différentes argiles. Les auteurs montrent que la perméabilité est d'autant plus réduite que les dimensions latérales des particules d'argile sont grandes. Messersmith et Giannelis (1995) ont obtenu des résultats similaires avec une matrice poly(ε-caprolactone), l'effet barrière étant accentué lorsque la fraction volumique d'argile augmente. Les auteurs montrent également que les argiles lamellaires réduisent la perméabilité de façon bien plus efficace que les charges inorganiques utilisées classiquement, comme l'illustre la Figure I.26a. L'obtention de propriétés barrières prononcées pour une faible concentration en argile est généralement interprétée comme la conséquence de la formation d'un chemin de diffusion de forte tortuosité par les feuillets d'argile (*cf.* Figure I.26b). Cependant, les liens entre les propriétés barrière et l'état de dispersion des argiles ne sont pas clairement établis.

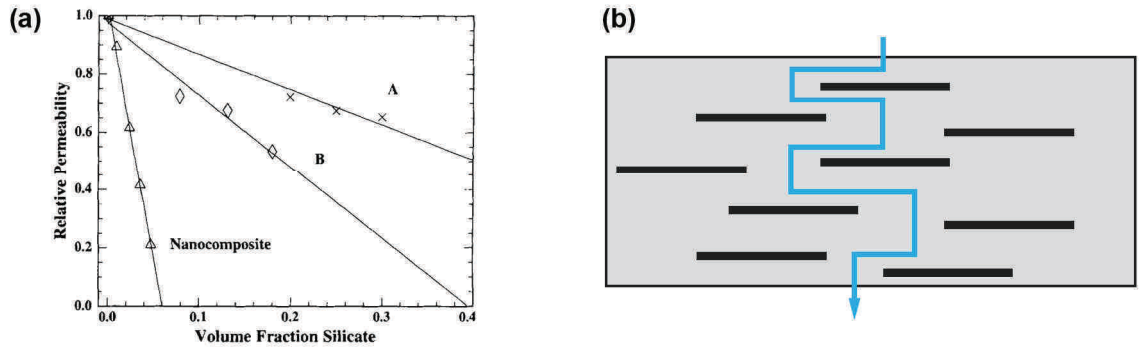


Figure I.26 : (a) Perméabilité relative (nanocomposite/matrice) à l'eau [Giannelis (1996)], (b) schéma de la tortuosité du chemin de diffusion engendré par les feuillets d'argile [Gloaguen et Lefebvre (2007)]

I.4.3 Propriétés thermiques

Les nanocomposites présentent également des caractéristiques thermiques intéressantes. Kojima *et al.* (1993) ont observé une augmentation de la température de fléchissement sous charge (*Heat Distortion Temperature*) de 80°C pour un nanocomposite PA6/argile comparativement à la matrice PA6 pure, pour une concentration massique en argile de 4 %. Cette grandeur permet d'évaluer la résistance à la chaleur d'un matériau vis-à-vis d'une contrainte mécanique. Des améliorations similaires ont été observées pour d'autres matrices polymère faiblement chargées en argile, notamment dans le cas du polypropylène [Manias (2001), Zanetti *et al.* (2001)] et de l'acide polylactide [Sinha Ray et Okamoto (2003)]. L'analyse thermogravimétrique permet de caractériser la stabilité thermique des matériaux, notamment en évaluant leur température de dégradation pour laquelle la perte de masse devient significative. Les nanocomposites à base d'argile lamellaire présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la matrice pure [Blumstein (1965), Burnside et Giannelis (1995), Gilman (1999)], marquée par des températures de dégradations plus élevées comme l'illustre la Figure I.27a. Ce phénomène est interprété comme une capacité des nanocomposites à jouer le rôle d'isolant thermique grâce aux feuillets d'argile qui agissent comme des barrières au flux de chaleur [Gilman (1999)]. Giannelis (1996) ainsi que Doh et Cho (1998) ont montré que la stabilité thermique des nanocomposites n'est réellement supérieure à celle de la matrice que si l'argile est exfoliée. Une autre caractéristique thermique des nanocomposites est leur propriété de résistance au feu [Fujiwara et Sakamoto (1976), Burnside et Giannelis (1995), Lee *et al.* (1997), Gilman (1999), Zanetti *et al.* (2002)]. Ces propriétés sont généralement déterminées à l'aide d'un calorimètre à cône. Pour cela, un flux de chaleur est imposé et le taux de chaleur libérée (*Heat Release Rate*) par le matériau est mesuré au cours du temps. La valeur maximum du taux de chaleur libérée correspond à la combustion du matériau. Comme on peut le constater sur la Figure I.27b, les nanocomposites ont la particularité d'atteindre un maximum en taux de chaleur libérée à un temps supérieur à celui de la matrice pure, c'est la raison pour laquelle on parle de propriété de retard au feu. Les faibles valeurs de taux de chaleur libérée des nanocomposites comparativement à la matrice sont le signe d'une meilleure résistance au feu. Lors de tests d'inflammabilité, Giannelis (1996) a constaté qu'un nanocomposite PCL/argile présente une propriété auto extinctive, contrairement à la matrice pure qui continue de brûler après l'extinction de la flamme. La littérature évoque couramment l'hypothèse selon laquelle les feuillets d'argile jouent le rôle de barrières au transport de masse, limitant la diffusion des gaz vers la flamme et isolant la matrice du flux de chaleur.

Les mécanismes physiques à l'origine de la stabilité thermique et du comportement au feu des nanocomposites seraient donc étroitement liés à leurs propriétés barrière. Certains auteurs ont observé l'accumulation d'argile en surface des nanocomposites, accompagnée par la formation d'un bouclier carboné jouant le rôle de barrière [Gilman (1999), Lewin *et al.* (2006)]. Le comportement au feu des nanocomposites serait donc similaire à celui des systèmes intumescents [Bourbigot *et al.* (2006)].

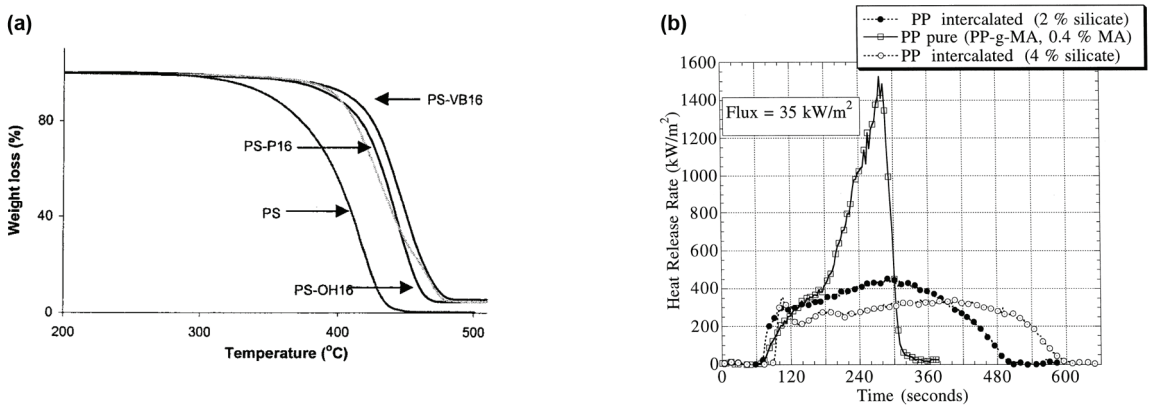


Figure I.27 : (a) Stabilité thermique de nanocomposites à matrice PS [Zhu et al. (2001)], (b) comportement au feu de nanocomposites à matrice PP [Gilman (1999)]

Un autre point important est que l'incorporation de nanoparticules d'argile lamellaire dans une matrice polymère thermoplastique améliore sa stabilité dimensionnelle, à savoir sa capacité à maintenir ses dimensions lors de variations de température. Une diminution du retrait plastique et du coefficient d'expansion thermique a été observée dans le cas de matrices PA6 [Kojima *et al.* (1993)] et PP [Hong *et al.* (2005), Gianelli *et al.* (2005)] contenant entre 5 et 10 % d'argile en masse, améliorant ainsi la stabilité dimensionnelle de manière plus efficace que les renforts classiques tels que le talc. Cette propriété peut s'avérer particulièrement importante pour la mise en forme par injection, où les phénomènes de retrait peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la forme et les dimensions des pièces moulées.

D'autres propriétés telles que la biodégradabilité et la conductivité des matériaux nanocomposites sont également évoquées dans la littérature [Sinha Ray et Okamoto (2003)].

I.4.4 Applications des matériaux nanocomposites

Différents secteurs industriels sont intéressés par le potentiel des matériaux nanocomposites à base d'argile lamellaire. Les constructeurs automobiles s'intéressent particulièrement aux propriétés mécaniques obtenues sur une gamme de température étendue pour de faibles concentrations en argile, permettant le remplacement de matériaux conventionnels par des nanocomposites plus légers et plus performants [Kawasumi *et al.* (1997)]. Depuis plusieurs années, un des objectifs premiers de l'industrie automobile est de concevoir des véhicules consommant moins de carburant, notamment grâce à la réduction de leur poids. Dans un premier temps, seule une production limitée de pièces nanocomposites à matrice polyamide était concernée (courroies de distribution produites par Toyota et capots de moteur produits par Mitsubishi Motors). En 2002, General Motors a lancé la première production à grande échelle de nanocomposites à matrice polyoléfine pour la réalisation de marchepieds équipant les modèles Chevrolet Astro et GMC Safari. L'entreprise General Motors a

également choisi l'utilisation d'un matériau nanocomposite pour produire des baguettes de protection latérale afin d'équiper en série le modèle 2004 de la Chevrolet Impala, une des voitures les plus vendues aux Etats-Unis [Gloaguen et Lefebvre (2007)].

Les propriétés barrières des nanocomposites donnent lieu à de nombreuses applications, en particulier dans l'industrie de l'emballage alimentaire où l'imperméabilité à l'oxygène des films plastiques peut s'avérer particulièrement importante. Ainsi, la barrière à l'oxygène et au CO_2 de flacons de Ketchup a pu être améliorée en remplaçant la couche éthylène-alcool vinylique (EVOH) par un nanocomposite PA6/argile (Imperm®). Des résultats similaires sont obtenus pour des bouteilles PET multicouche destinées à la contenance de boissons gazeuses. La taille des feuillets d'argile ainsi que la faible concentration en argile permet de conserver la transparence des bouteilles en améliorant leur imperméabilité au gaz et leur capacité de conservation des arômes [Gloaguen et Lefebvre (2007)]. Les nanocomposites à matrice polyamide sont également utilisés pour réaliser des réservoirs de combustibles limitant les émissions d'hydrocarbure [Sherman (1999)].

Le comportement au feu des nanocomposites en fait de très bons candidats pour le remplacement de matériaux isolants classiques dans le secteur du bâtiment. En effet, en plus d'être une solution coûteuse, l'ignifugation de composites par l'addition de dérivés halogénés s'accompagne d'une toxicité ne répondant plus aux normes environnementales [Bourbigot *et al.* (2006)].

Malgré un large éventail d'applications, les matériaux nanocomposites à charge d'argile lamellaire sont relativement peu employés à l'échelle industrielle. L'obtention de propriétés optimales semble requérir un niveau d'exfoliation élevé ainsi qu'une distribution homogène des feuillets d'argile. De plus, le traitement organique des argiles implique un surcoût non négligeable [Gloaguen et Lefebvre (2007)]. Seul un contrôle de la morphologie et des propriétés, via l'optimisation des procédés d'élaboration et des formulations, pourrait entraîner une production industrielle permettant une diminution des coûts. Il est important de préciser que les résultats obtenus pour des matrices polyamide 6 sont difficilement transposables à la plupart des autres polymères industriels, notamment dans le cas de matrices polyoléfines telles que le polypropylène ou le polyéthylène, pour lesquels la faible affinité avec les argiles présente un obstacle à l'exfoliation [Kato *et al.* (1997)]. Dans ce cas, il est particulièrement important de chercher à optimiser la formulation du mélange ainsi que les conditions opératoires du procédé d'élaboration afin de maximiser le niveau d'exfoliation.

I.5 Influence de la formulation sur la structure des nanocomposites à matrice polymère

I.5.1 Utilisation d'un agent compatibilisant pour les mélanges polypropylène/argile

Le traitement organique des argiles peut s'avérer insuffisant pour obtenir une structure intercalée ou exfoliée dans le cas de matrices polymères apolaires, en particulier pour les polyoléfines telles que le polypropylène. L'idée d'utiliser un polypropylène modifié par des molécules polaires afin d'améliorer l'affinité matrice-argile a été proposée par Kato *et al.* (1997). Les auteurs ont utilisé des polypropylènes modifiés par des fonctions anhydride maléique ($C_2H_2(CO)_2O$) ou hydroxyle (OH), notés respectivement PP-MA et PP-OH. Une argile organophile a été incorporée dans ces compatibilisants par mélange à l'état fondu. En se basant sur des analyses en diffraction de

rayons X, les auteurs montrent qu'il y a une intercalation de l'argile par les chaînes PP-MA et PP-OH (*cf.* Figure I.28). Dans le cas du PP-MA, l'influence du taux d'anhydride maléique contenu dans la chaîne ainsi que l'influence du rapport en masse compatibilisant/argile sur le niveau d'intercalation a été étudié. La conclusion est que l'intercalation est favorisée par un taux d'anhydride maléique élevé ainsi que pour une quantité de compatibilisant supérieure à celle de l'argile, la plus grande distance basale obtenue étant 7,22 nm (la distance basale de l'argile organophile d'origine est 2,17 nm). Les auteurs suggèrent que les compatibilisants doivent contenir un groupe polaire toutes les 25 unités monomériques de la chaîne PP pour permettre l'intercalation des argiles.

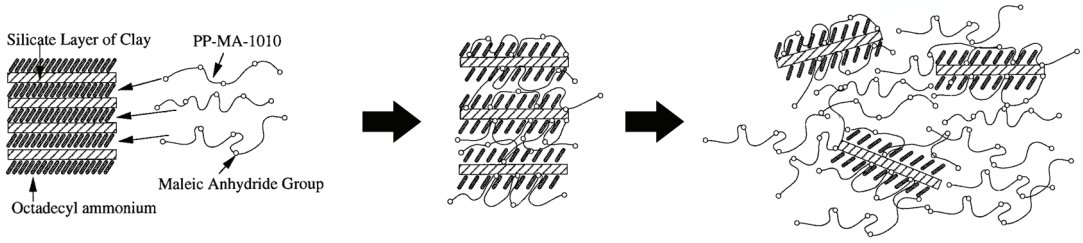


Figure I.28 : Illustration de l'intercalation d'une argile organophile par un polypropylène modifié anhydride maléique [Kato et al. (1997)]

Kawasumi *et al.* (1997) ont confirmé la capacité du PP-MA à améliorer la dispersibilité des argiles organophiles dans une matrice PP par mélange à l'état fondu en utilisant un rapport massique PP-MA/argile de 3/1. Ils obtiennent des nanocomposites à structure mixte intercalée/exfoliée caractérisée par DRX et MET. Les auteurs précisent que la miscibilité entre le PP et le PP-MA joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. L'exfoliation des argiles lamellaires par mélange à l'état fondu pourrait être reliée à leur intercalation. En effet, l'augmentation de la distance interlamellaire entraîne une diminution de l'énergie d'interaction entre les feuillets comme l'ont montré Krester *et al.* (1998) dans le cas d'une montmorillonite sodique en se basant sur la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [Verwey et Overbeek (1948)]. La délamination des feuillets dépendrait donc de la compétition entre l'énergie d'interaction et l'énergie mécanique appliquée lors du mélange à l'état fondu. La capacité d'intercalation des compatibilisants tel que le PP-g-MA serait donc un facteur important pour l'obtention d'une structure exfoliée.

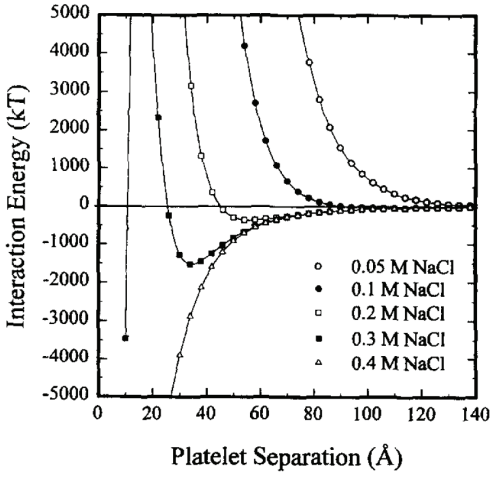


Figure I.29 : Énergie d'interaction entre les feuillets de montmorillonite en fonction de leur distance de séparation [Krester et al. (1998)]

Plusieurs auteurs ont utilisé des grades de polyprolylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), afin d'améliorer la dispersion de l'argile dans une matrice PP [Svoboda *et al.* (2002), Marchant et Jayaraman (2002), Xu *et al.* (2003), Lertwimolnun et Vergnes (2005), Kim *et al.* (2007a)]. Les nanocomposites PP/PP-g-MA/argile présentent généralement une morphologie mixte intercalée/exfoliée, la dispersion des feuillets d'argile à l'échelle nanométrique est observée pour un rapport PP-g-MA/argile compris entre 2 et 4 et dépend également des conditions opératoires et des matériaux utilisés.

D'autres compatibilisants que le PP-g-MA ont également été étudiés. Lopez-Quintanilla *et al.* (2006) ont comparé l'efficacité du greffage de fonctions anhydride maléique (MA), méthacrylate de glycidyle (GMA) et acide acrylique (AA) du compatibilisant sur la dispersion d'argiles dans une matrice polypropylène. Les analyses DRX et MET montrent que la dispersion des argiles augmente dans l'ordre suivant : PP-g-AA < PP-g-GMA < PP-g-MA. Les résultats obtenus avec le PP-g-GMA dépendent également du traitement organique des argiles. Durmus *et al.* (2007) ont comparé un polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA) et un polyéthylène oxydé (PEOx) comme compatibilisants pour un système polyéthylène/argile. Les analyses rhéologiques et les observations en MET mettent en évidence une meilleur efficacité du PE-g-MA sur le niveau de dispersion des argiles.

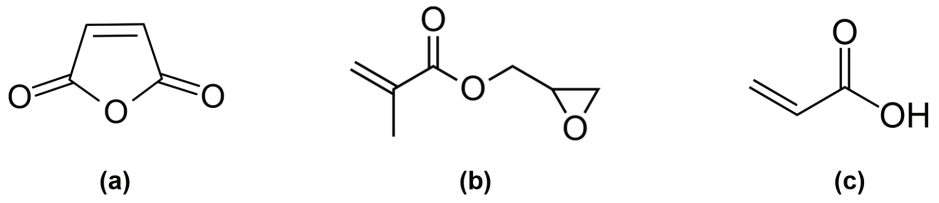


Figure I.30 : Fonctions polaires greffées au polypropylène pour la réalisation d'agents compatibilisants (a) anhydride maléique (b) méthacrylate de glycidyle (c) acide acrylique

Le PP-g-MA reste le plus utilisé des compatibilisants pour les systèmes PP/argile. Shroff Rama *et al.* (2010) ont récemment proposé d'utiliser le polypropylène greffé succinate de potassium (PP-g-KSA) comme agent compatibilisant. Le PP-g-KSA est obtenu par hydrolyse et neutralisation d'un PP-g-MA commercial (*cf.* Figure I.31).

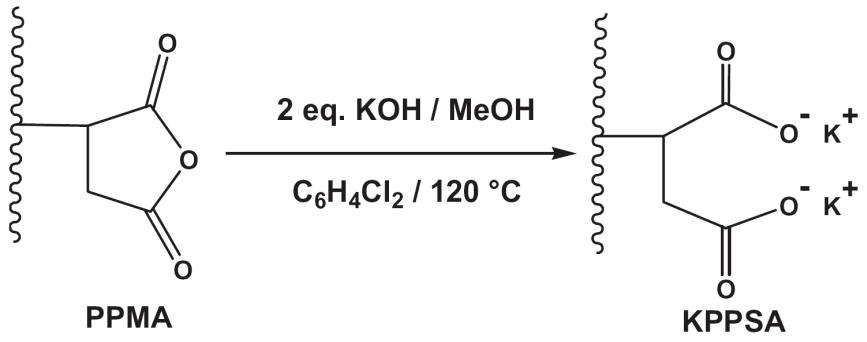
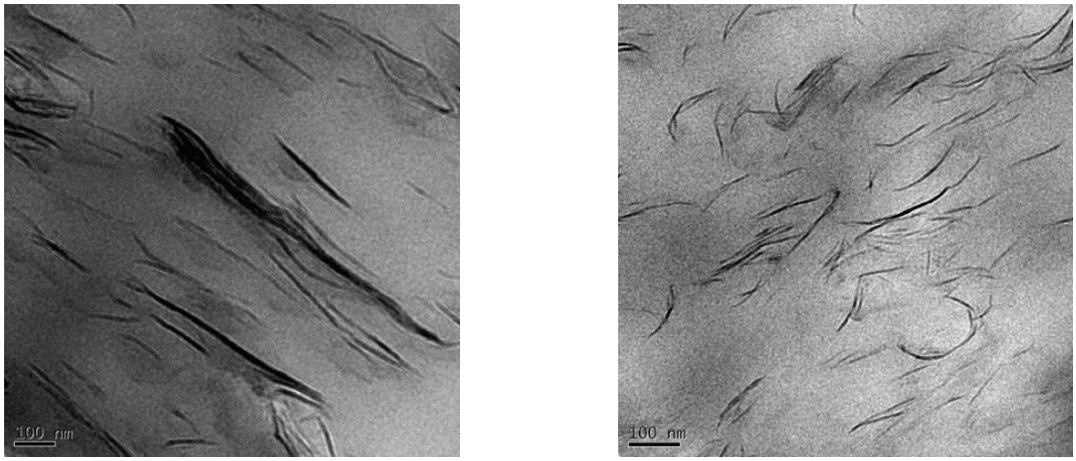


Figure I.31 : Synthèse du polypropylène greffé succinate de potassium [Shroff Rama et al. (2010)]

Au travers d'analyses DRX et d'observations en MET, les auteurs ont montré que le PP-g-KSA permettait d'obtenir de meilleurs résultats que le PP-g-MA en terme de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice PP comme l'illustre la Figure I.32.



(a) (b)

Figure I.32 : Images MET de nanocomposites à matrice PP contenant 5 % d'argile en masse, compatibilisés par PP-g-MA (a) et PP-g-KSA (b). Rapport compatibilisant/argile fixé à 5/1 dans les deux cas [Shroff Rama et al. (2010)]

I.5.2 Conséquences du traitement des argiles sur la structure des nanocomposites

Fornes *et al.* (2004) ont montré par des analyses en DRX et en MET qu'une montmorillonite modifiée par un ammonium quaternaire ne contenant qu'une seule chaîne aliphatique s'exfolie mieux dans une matrice polyamide 6 que lorsque l'ammonium quaternaire est constitué de deux chaînes hydrocarbonées. Une répercussion sur les propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus est également observée, la rigidité augmentant avec l'importance de l'exfoliation. Les auteurs expliquent ce résultat par la diminution d'interactions entre les chaînes de polyamide 6 et la surface de l'argile causée par la présence d'un grand nombre de chaînes hydrocarbonées dans le cas d'une modification de l'argile par des tensioactifs à deux chaînes aliphatiques. La répulsion entre les chaînes polyamides et hydrocarbonées serait trop importante dans ce cas. Solomon *et al.* (2001) ont observé un meilleur état d'intercalation/exfoliation dans le cas de nanocomposites compatibilisés à matrices polypropylène lorsque le tensioactif utilisé n'est constitué que d'une chaîne aliphatique contenant 18 atomes de carbone. Néanmoins, la majorité des argiles organophiles commerciales sont traitées avec des tensioactifs ayant deux chaînes hydrocarbonées.

Wang *et al.* (2003) ont proposé de disperser une argile lamellaire dans une matrice polypropylène sans avoir recours à l'utilisation d'un agent compatibilisant classique fonctionnalisé le long de la chaîne polymère (comme le PP-g-MA), mais plutôt en traitant l'argile avec des chaînes polypropylène fonctionnalisées à leur extrémité par un cation ammonium NH_3^+ (*cf.* Figure I.33). D'après les auteurs, cette méthode favoriserait l'exfoliation de l'argile de façon plus prononcée que dans le cas de l'utilisation d'un PP-g-MA [Wang *et al.* (2003), Xu *et al.* (2009)].

(a) (b)

Figure I.33 : Morphologies favorisées par l'utilisation de polypropylène fonctionnalisé le long de la chaîne polymère (a) et à l'extrémité de la chaîne polymère (b), d'après [Wang et al. (2003)]

I.5.3 Influence de la masse molaire de la matrice

Chaque grand polymère industriel est décliné en plusieurs grades aux propriétés moléculaires différentes. En particulier, la masse molaire d'un polymère est très importante car elle est reliée à ses propriétés à l'état solide ainsi qu'à son comportement en écoulement à l'état fondu. Plus la masse molaire d'un polymère est grande, plus sa viscosité à l'état fondu sera élevée. Les grades "extrusion" présentent généralement des niveaux de masse molaire relativement élevés, tandis que les grades "injection" ont des masses molaires plus faibles afin de favoriser l'écoulement du polymère fondu dans le moule lors de la mise en forme par injection. Les propriétés moléculaires d'un polymère sont donc choisies en fonction du procédé de mise en forme et des propriétés visées.

Fornes *et al.* (2001) se sont intéressés à l'influence de la masse molaire d'un polyamide 6 sur la formation de nanocomposites par mélange à l'état fondu. En se basant sur des observations MET ainsi que sur des analyses en rhéologie et en DRX, les auteurs concluent que plus la masse molaire de la matrice est élevée, plus l'argile est exfoliée (*cf.* Figure I.34), ce qui serait dû à des contraintes de cisaillement plus importantes dans le cas de masses molaires plus grandes. L'amélioration des propriétés mécaniques est moins marquée dans le cas de la matrice ayant de faibles masses molaires.

Des tendances similaires ont été observées dans le cas de matrices polypropylènes [Kim et Lee (2001), Gianelli *et al.* (2005), Xu *et al.* (2009)].

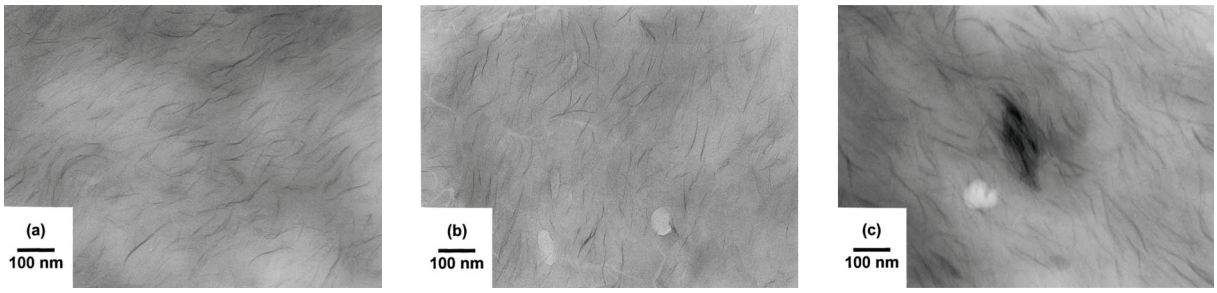


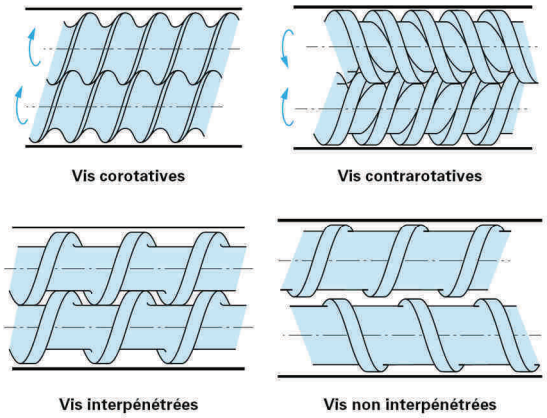
Figure I.34 : Influence de la masse molaires d'un PA6 sur la dispersion des argiles par mélange à l'état fondu, (a) forte masse molaire (b) masse molaire moyenne (c) faible masse molaire [Fornes et al. (2001)]

I.6 Influence du procédé de mise en forme sur la structure des nanocomposites

Comme dans le cas des polymères chargés conventionnels, la réalisation de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu est principalement effectuée par procédé d'extrusion bivis. Le type d'extrudeuse, le profil de vis, le débit d'alimentation, la vitesse de rotation des vis, le profil de température, les dimensions de l'extrudeuse et la méthode d'introduction des différents éléments sont autant de paramètres du procédé d'extrusion bivis. Peu d'études issues de la littérature sont consacrées à la répercussion de ces paramètres sur la structure et les propriétés des nanocomposites obtenus par cette méthode. Dennis *et al.* (2001) sont les premiers à montrer l'influence des conditions opératoires telles que le type d'extrudeuse utilisé et la configuration des profils de vis dans le cas de nanocomposites polyamide 6/argile.

I.6.1 Capacité de mélange des différents types d'extrudeuses

Les extrudeuses bivis sont constituées d'un couple de vis, généralement parallèles, tournant à l'intérieur d'un fourreau thermorégulé. Elles peuvent être *corotatives* (lorsque les deux vis tournent dans le même sens) ou *contrarotatives* (lorsque les deux vis tournent en sens opposé l'une par rapport à l'autre). Les vis sont dites *interpénétrées* lorsque le filet d'une vis pénètre dans le chenal de l'autre vis, comme l'illustre la Figure I.35a. Dans le cas de vis *non interpénétrées*, les filets des deux vis peuvent être décalés l'un par rapport à l'autre ou bien face à face (on parle alors de configuration *tangente*). Les propriétés des principales configurations d'extrudeuses bivis sont résumées sur le Figure I.35b.



(a)

Caractéristique	Type d'extrudeuse		
	corotative interpénétrée	contrarotative interpénétrée	contrarotative tangente
Débit	++	+	++
Convoyage	0	++	–
Vitesse de rotation	++	0	++
Capacité de pompage	0	++	–
Caractère autonettoyant	++	+	–
Largeur de distribution des temps de séjour	0	++	0
Mélange distributif	++	+	++
Mélange dispersif	++	0	–

++ : très bon, + : bon, 0 : moyen, – : faible.

(b)

Figure I.35 : Illustration et propriétés des principales configurations d'extrudeuses bivis [Vergnes et Chapet (2001)]

Les travaux de Dennis *et al.* (2001) portent sur la comparaison d'extrudeuses bivis corotative interpénétrée, contrarotative interpénétrée et contrarotative non interpénétrée (tangente) pour plusieurs profils de vis en fixant la vitesse de rotation des vis ainsi que le débit d'alimentation et le profil de température. Les dimensions de ces trois extrudeuses bivis sont similaires. Une extrudeuse monovis est également utilisée à titre comparatif. En quantifiant la dispersion des argiles par MET, les auteurs montrent que l'augmentation du temps de séjour moyen (qui varie en fonction du profil de vis utilisé) favorise la dispersion dans le cas des extrudeuses bivis, à l'exception de la

contrarotative interpénétrée (*cf.* Figure I.36a). Néanmoins, différents niveaux de dispersion peuvent être atteints pour un même temps de séjour moyen (*cf.* Figure I.36b), ce qui montre que la dispersion ne dépend pas uniquement du temps de mélange mais également du type d'extrudeuse et du profil de vis choisis. L'extrudeuse monovis conduit à un très faible niveau de dispersion de l'argile malgré un temps de séjour moyen relativement élevé. Ce résultat n'est cependant pas étonnant car les extrudeuses monovis ne sont pas conçues pour réaliser des opérations de mélange. Ces résultats confirment que d'autres paramètres que le temps de mélange, tels que l'écoulement dans l'extrudeuse et l'intensité du cisaillement jouent un rôle important vis-à-vis de la dispersion. Les auteurs concluent que des bons résultats en terme de dispersion peuvent être atteints autant en extrusion bivis corotative que contrarotative en cherchant à optimiser les profils de vis ainsi que les conditions en vitesse de rotation, débit d'alimentation et température, ce qui n'a pas été exploité dans ces travaux.

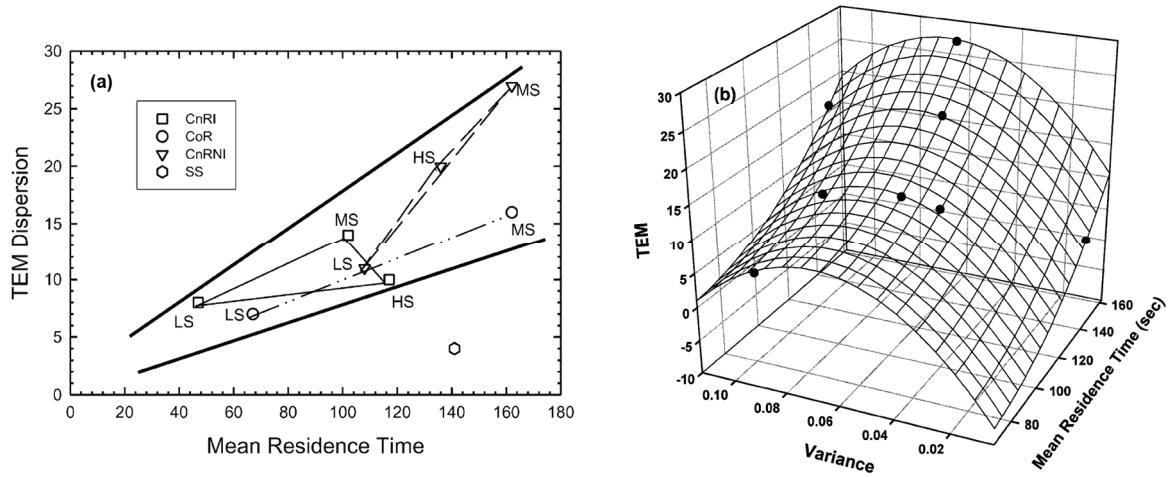


Figure I.36 : (a) Tracé du paramètre de dispersion en fonction du temps de séjour moyen pour différentes extrudeuses et différents profils de vis ; CnRI = bivis contrarotative interpénétrée ; CoR = bivis corotative interpénétrée ; CnRNI = bivis contrarotative non interpénétrée (tangente); SS = monovis ; LS = profil de vis à faible cisaillement ; MS = profil de vis à cisaillement moyen ; HS = profil de vis à fort cisaillement ;
(b) influence du temps de séjour moyen et de la variance de la distribution des temps de séjour sur la dispersion [Dennis et al. (2001)]

I.6.2 Influence du profil de vis

Comme nous venons de le voir, la conception des profils de vis d'extrusion a un effet important sur la capacité de mélange dispersif. Les éléments de vis à pas inverse ainsi que les éléments malaxeurs (exempts d'hélicité) forment une sorte de barrière à l'écoulement du fluide visqueux et le ralentissent. Ainsi, les zones du profil de vis qui contiennent ces éléments se retrouvent remplies de matière et sont caractérisées par un pic de pression et une élévation du taux de déformation [Vergnes et Chapet (2001)]. Il est important de préciser que l'efficacité des blocs d'éléments malaxeurs dépend de l'angle de décalage des sommets et de l'épaisseur des éléments. L'ajout de tels éléments le long du profil de vis entraîne ainsi une augmentation des temps de séjours, accompagnée d'un élargissement de la distribtution des temps de séjours comme l'ont constaté Dennis *et al.* (2001), de même qu'une augmentation du cisaillement global induit par le profil de vis. Les résultats illustrés sur la Figure I.36a indiquent que l'ajout d'éléments restrictifs le long du profil

de vis peut améliorer la dispersion jusqu'à un certain niveau, après lequel une baisse de la qualité de dispersion est observée. Lertwimolnun et Vergnes (2007) ont également observé que l'utilisation de profils de vis plus restrictifs ne favorisait pas l'exfoliation d'une argile organophile dans le cas d'une matrice PP/PP-g-MA, comme le décrit la Figure I.37. Il semble que l'augmentation simultanée des temps de séjours et de l'intensité de cisaillement induit par une restriction plus importante du profil puisse conduire à une dégradation de la matrice polymère ou des tensioactifs des argiles organophiles, ce qui pourrait expliquer la chute du niveau de dispersion observée.

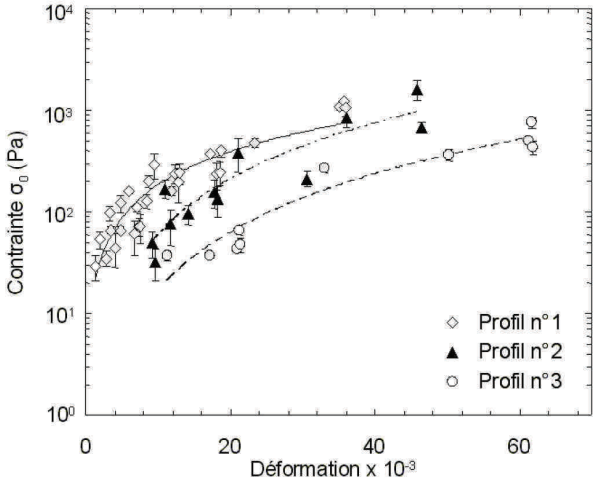


Figure I.37 : Évolution de l'exfoliation mesurée par la contrainte seuil en rhéologie en fonction de la déformation globale subie par le matériau au cours du procédé d'extrusion pour trois profils de vis différents [Lertwimolnun et Vergnes (2007)] ; ordre de restriction des profils : profil n°1 < profil n°2 < profil n°3

I.6.3 Influence des conditions opératoires

Plusieurs auteurs ont montré que l'augmentation de la vitesse de rotation (*N*, exprimée en révolution par minute, abrégé "rpm") des vis permet d'améliorer le niveau de dispersion des argiles pour différentes matrices polymères [Incarnato *et al.* (2003), Zhu et Xhantos (2004), Lertwimolnun et Vergnes (2005, 2006), Peltola *et al.* (2006), Médéric *et al.* (2006)]. L'accroissement de l'état de dispersion avec le temps de mélange, initialement mis en avant par Dennis *et al.* (2001) dans le cas d'une matrice polyamide 6, a également été observé pour d'autres matrices [Lertwimolnun et Vergnes (2005), Médéric *et al.* (2006)]. En extrusion bivis, le temps de séjour est inversement proportionnel au débit d'alimentation (*Q*). Lertwimolnun et Vergnes (2005) ont montré que l'augmentation du débit d'alimentation conduit à une diminution du niveau d'exfoliation pour un système PP/PP-g-MA/argile. Ils obtiennent une courbe maîtresse en traçant l'évolution de la contrainte seuil mesurée en rhéologie à l'état fondu en fonction du rapport *N*/*Q* pour un même profil de vis [Lertwimolnun et Vergnes (2007)]. Modesti *et al.* (2005) ont observé une diminution de la qualité de dispersion lorsque la température de régulation est augmentée dans le cas d'une matrice PP/PP-g-MA. Ce résultat a été confirmé par Lertwimolnun et Vergnes (2005). L'affaiblissement de la viscosité de la matrice, et donc des contraintes de cisaillement appliquées aux charges d'argile, causé par l'augmentation de la température pourrait être l'explication de ce résultat, de façon similaire à l'influence de la masse molaire de la matrice sur l'état de dispersion discutée en I.5.3.

I.6.4 Mélange par voie mélange maître

Lors de la réalisation de nanocomposites par mélange à l'état fondu via une extrudeuse bivis, il est possible d'introduire simultanément le polymère et l'argile ainsi que d'éventuels compatibilisants au niveau de la trémie d'alimentation principale, ou bien d'introduire les polymères dans un premier temps en ajoutant l'argile après la zone de fusion sur le profil d'extrusion. On parle alors de *mélange direct*. Une autre méthode consiste à préparer un mélange polymère/argile fortement chargé en argile, appelé *mélange maître* (*masterbatch* en anglais), puis à le diluer dans la matrice polymère afin d'obtenir la formulation souhaitée. Shah et Paul (2004) ont utilisé cette méthode pour préparer des nanocomposites à matrice PA6. Ils observent que plus le mélange maître est concentré en argile, plus la pré-dispersion des argiles au sein de celui-ci est difficile. Zhu et Xanthos (2004) concluent que la méthode mélange maître permet d'obtenir une meilleure dispersion que la méthode directe pour une formulation finale identique. Treece *et al.* (2007) ont réalisé une étude très détaillée sur la réalisation de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître. Ils ont focalisé leurs travaux sur l'influence du type d'extrudeuse bivis utilisée pour la préparation du mélange maître ainsi que lors de sa dilution dans la matrice polypropylène. Les modes corotatif et contrarotatif de l'extrudeuse ont été employés. Les mélanges maîtres sont des mélanges binaires PP-g-MA/argile de rapport 3/1 en masse. Les conditions en vitesse de rotation des vis *N*, débit d'alimentation *Q* et température de régulation du fourreau T_b ont été fixées pour la préparation des mélanges maîtres et lors de leur dilution. Les analyses en DRX ainsi que la mesure des plateaux de *G'* aux basses fréquences en rhéologie permettent aux auteurs de conclure que les différences obtenues pour les différentes séquences d'extrusion sont relativement faibles (*cf.* Figure I.38). En revanche, la méthode mélange maître permet d'obtenir un niveau d'exfoliation sensiblement supérieur à celui atteint par une méthode de mélange direct. Les mélanges non compatibilisés présentent un état de dispersion largement inférieur ainsi qu'une réduction de la distance basale, probablement due à une dégradation ou une désorption des tensioactifs dans l'espace interfoliaire. Tous les mélanges compatibilisés présentent une morphologie mixte intercalée/exfoliée.

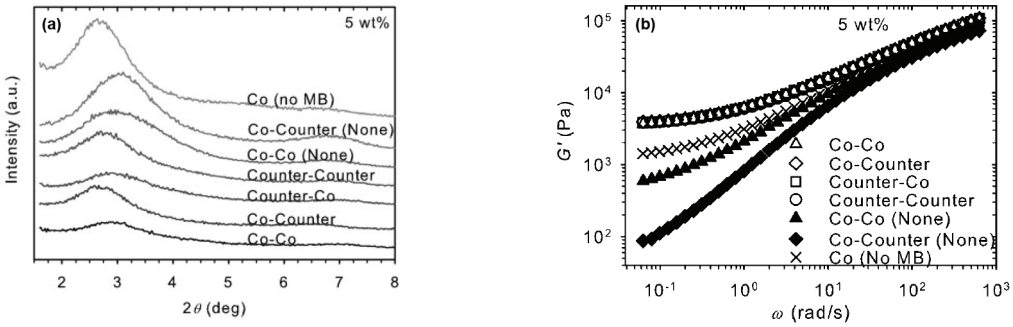


Figure I.38 : Diffractogrammes (a) et balayages en fréquence (b) des nanocomposites chargés à 5 % d'argile en masse obtenus par dilution de mélanges maîtres [Treece et al. (2007)]. Co = extrusion corotative ; Counter = extrusion contrarotative ; le premier terme désigne l'extrudeuse utilisée pour la préparation du mélange maître et le second terme désigne celle utilisée pour l'étape de dilution ; (no MB) : mélange direct des trois éléments ; (None) : mélange maître PP/argile (non compatibilisé).

I.6.5 Amélioration de la dispersion par des techniques d'extrusion assistée

Depuis 2003, plusieurs articles dont le sujet traite de l'amélioration de l'état de dispersion des nanocomposites polymère/argile lamellaire par de nouvelles méthodes sont parus. Parmi ces nouvelles méthodes, on trouve essentiellement trois techniques : l'emploi de "slurry" (sorte de boue) d'argile, l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique et la propagation d'ultrasons. Bien que l'utilisation de telles méthodes soit encore en développement, il est intéressant d'en présenter quelques résultats.

➢ **Dispersion de *"slurry"* d'argile :**

Cette technique a été introduite par Hasegawa *et al.* (2003) pour former des nanocomposites PA6/argile naturelle. Le principe est de pré-disperser l'argile naturelle dans l'eau afin d'obtenir une pâte et de la mélanger à la matrice fondue par extrusion bivis. L'eau est évaporée à la fin du profil d'extrusion. Kato *et al.* (2004) ont employé une technique similaire pour réaliser des nanocomposites à matrice polypropylène. Étant donnée la faible affinité entre l'argile naturelle et le polypropylène, les auteurs incorporent du PP-g-MA ainsi qu'un tensioactif en même temps que l'argile. L'eau est ensuite incorporée, à la différence de la technique proposée par Hasegawa *et al.* (2003). Les morphologies obtenues sont similaires à celles observées dans le cas du mélange à l'état fondu conventionnel (sans utilisation d'eau) mais un taux de PP-g-MA important (30 % en masse) est nécessaire pour éviter la réagrégation de l'argile naturelle. L'objectif initial de ce procédé est de supprimer le traitement organique des argiles afin de réduire le coût de production, néanmoins la nécessité d'utiliser une quantité importante de PP-g-MA et l'ajout de tensioactifs et d'eau pour un résultat similaire à la méthode classique met en doute l'efficacité de cette démarche.

➢ **Utilisation de dioxyde de carbone en phase supercritique (sc-CO_2) :**

L'état supercritique est considéré comme un état de la matière lorsqu'elle est soumise à une forte pression ou température. Par définition, un fluide supercritique est un fluide chauffé au-delà de sa température critique et comprimé au dessus de sa pression critique et dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Dans le cadre de l'utilisation de fluides supercritiques, le dioxyde de carbone est généralement choisi pour ses remarquables propriétés de solubilité de substances organiques ainsi que pour sa non-toxicité. Horsch *et al.* (2006) ont fait des essais de dispersion par sc-CO2 sur différentes montmorillonites organophiles (Cloisite® 93A et 15A), ainsi que sur une montmorillonite naturelle (Na+), seules ou à l'intérieur d'une matrice polydiméthylsiloxane (PDMS). La matrice PDMS a été choisie pour sa compatibilité avec le dioxyde de carbone, ainsi que pour sa haute diffusivité et pour sa faible viscosité afin de permettre une pénétration interlamellaire du sc-CO_2 dans l'argile. Le protocole expérimental consiste à mettre les argiles ou les mélanges polymère/argile en contact avec du dioxyde de carbone dans une cuve haute pression. Le système est ensuite élevé au dessus du point critique du CO_2 pendant une période appropriée, puis la pression du système est ramenée rapidement à la pression atmosphérique. Dans le cas des argiles seules, uniquement la Cloisite® 93A a vu sa distance basale d_{001} augmenter après le traitement par sc-CO_2. Les auteurs expliquent que ce résultat est probablement lié au fait que la Cloisite® 93A dispose de protons H^+ en surface, favorisant ainsi une affinité avec le CO_2, contrairement aux autres argiles qui empêchent le dioxyde de carbone de diffuser dans leurs galeries. Pour la formation de nanocomposites, les essais ont été réalisés avec la Cloisite® Na^+ (argile

naturelle) chargée à 15 % dans la matrice PDMS, ce qui est trois fois plus élevé que le taux de charge habituel d'environ 5 %. Les résultats sont très concluants. En effet, les analyses de diffraction des rayons X ne montrent aucun pic de diffraction et le comportement rhéologique montre la disparition du plateau newtonien de la viscosité complexe aux basses fréquences (*cf.* Figure I.39), ce qui est caractéristique d'une morphologie exfoliée. Les auteurs ont montré qu'il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés avec des argiles naturelles (sans traitement chimique des surfaces par échange cationique) par une méthode sc-CO_2 dans le cas particulier d'une matrice PDMS. Néanmoins, cette méthode rajoute une contrainte sur la matrice polymère vis-à-vis de la diffusivité du dioxyde de carbone.

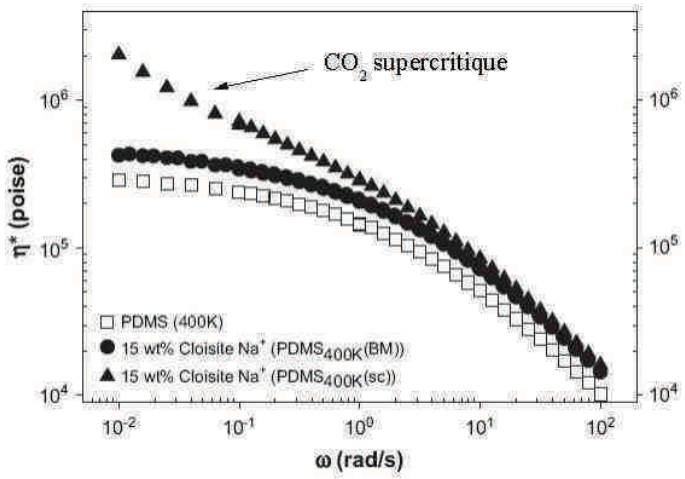


Figure I.39 : Comportement rhéologique des nanocomposites PDMS/argiles naturelles réalisés par diffusion de sc-CO2 [Horsch et al. (2006)]

➢ **Utilisation d'ultrasons :**

Ryu *et al.* (2004) ont réalisé des nanocomposites polyméthacrylate d'éthyle/montmorillonite organophile en mélangeur interne (Haake Rheomix 600) assisté par ultrasons. Les argiles utilisées sont de type Cloisite® 10A et 20A. Elles sont chargées à 3 % en masse dans la matrice polyméthacrylate de méthyle (PMMA). La vitesse de rotation des rotors a été fixée à 120 rpm et le mélange a duré 20 minutes sous ultrasonication. La Figure I.40 montre les analyses en diffraction des rayons X ainsi qu'en rhéométrie dynamique. Les résultats obtenus pour les mêmes conditions de mélange sans ultrasons sont donnés à titre de comparaison. On constate que la figure de diffraction des nanocomposites obtenus avec l'utilisation d'ultrasons ne contient qu'une légère bosse aux faibles angles (*cf.* Figure I.40a), ce qui semble correspondre à une morphologie essentiellement exfoliée, avec des zones contenant des empilements de feuillets intercalés. L'apparition d'un plateau aux basses fréquences sur la courbe du module élastique *G'* (*cf.* Figure 40b) correspond également à ce type de morphologie. Les analyses correspondant aux nanocomposites faits dans les mêmes conditions de mélange mais sans utilisation d'ultrasons mettent en évidence une morphologie intercalée (et partiellement exfoliée) dont les distances interlamellaires sont similaires à celles obtenues dans le cas de l'utilisation d'ultrasons. Cette étude montre qu'une amélioration modérée de l'état de dispersion peut être obtenue via une méthode utilisant des ultrasons pendant la phase de mélange à l'état fondu.

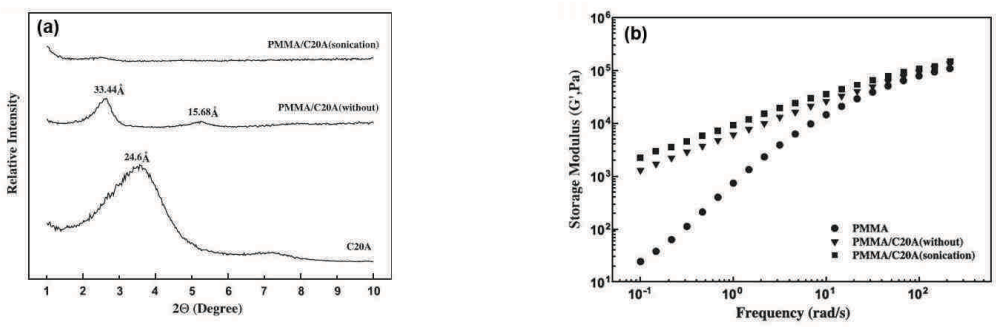


Figure I.40 : Caractérisation des nanocomposites PMMA/Cloisite® 20A [Ryu et al. (2004)]
(a) Diffraction des rayons X (b) Rhéométrie dynamique

I.7 Conclusions de l'étude bibliographique

La dispersion d'argiles lamellaires au sein d'une matrice polymère est un facteur qu'il est essentiel de maîtriser si l'on souhaite réaliser des matériaux nanocomposites de haute performance. La méthode la plus adaptée pour fabriquer ce type de matériaux à l'échelle industrielle est le mélange à l'état fondu. Les études issues de la littérature s'accordent à dire que l'état de dispersion est influencé par le traitement chimique des surfaces d'argiles et les conditions de procédé. Une très grande partie de la littérature s'est intéressée à l'influence de la compatibilité chimique entre les argiles et la matrice sur la morphologie finale des nanocomposites, tandis que l'influence des conditions opératoires était peu abordée. Ce n'est que récemment qu'un certain nombre de recherches ont été menées en ce sens. L'extrusion bivis corotative interpénétrée semble être le bon choix pour la réalisation de tels matériaux, notamment grâce à ses propriétés dispersives, comme l'ont montré différents auteurs. Chaque paramètre de ce procédé (tels que le profil de température, le débit d'alimentation massique, la vitesse de rotation des vis, le profil des vis ou encore le temps de séjour) est à prendre en compte afin d'obtenir une dispersion optimale. L'utilisation d'une matrice polyoléfine, telle que le polypropylène, est intéressante notamment pour son coût relativement faible. L'apolarité de ce type de matrices implique l'utilisation d'agents compatibilisants, de type PP-g-MA, avec des taux de greffage d'anhydride maléique adaptés de façon à obtenir une bonne interaction entre le PP-g-MA et l'argile, tout en ayant une bonne miscibilité avec la matrice polyoléfine. Nous avons vu que certains chercheurs essayent d'améliorer l'état de dispersion grâce à des méthodes plus spécifiques, comme l'utilisation de dioxyde de carbone en phase supercritique ou bien d'ultrasons.

Cette étude bibliographique a montré l'importance des conditions opératoires du procédé de mélange à l'état fondu pour la mise en oeuvre de nanocomposites polymère/argiles lamellaires. Le traitement chimique des surfaces d'argile à l'aide de tensioactifs et le rôle des agents compatibilisants dans le cas de matrices polyoléfines apolaires jouent aussi un rôle très important. Le couplage entre ces facteurs vient compliquer la compréhension des mécanismes de dispersion des feuillets d'argiles au sein de la matrice polymère. Enfin, la caractérisation de la structure des nanocomposites reste limitée à des observations morphologiques locales et des mesures de distances interlamellaires des zones intercalées. La rhéologie permet une analyse plus globale du matériau, mais ne permet pas non plus de description "détaillée" de l'état de dispersion. Ces différents points s'inscrivent dans la problématique de cette thèse.

CHAPITRE II :

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

1. PROCÉDÉS DE MÉLANGE À L'ÉTAT FONDU.....39

2. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX.....42

3. PRÉSENTATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE.....48

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Cette thèse concerne la réalisation de nanocomposites d'argile lamellaire organophile à matrice polypropylène. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il est nécessaire d'employer un agent compatibilisant de même que de chercher à optimiser le procédé d'élaboration afin de favoriser la dispersion des argiles. Les matériaux sélectionnés pour cette étude ainsi que les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre.

II.1 Procédés de mélange à l'état fondu

II.1.1 Mélangeur interne

Il s'agit d'une machine constituée d'une chambre fermée, contrôlée en température, à l'intérieur de laquelle la rotation d'un couple de rotors permet de réaliser l'opération de mélange à l'état fondu. Ce dispositif fût inventé par Pfleiderer en 1876 avant d'être décliné en de nombreuses variantes concernant la géométrie des rotors (notamment les rotors développés par Banbury, très utilisés pour les mélanges à matrice élastomère). Le principe de fonctionnement est proche de celui rencontré en extrusion bivis, à la différence majeure qu'il n'y a pas de débit de matière au travers d'une filière. L'appareil utilisé est un Haake Rheomix 600 piloté par un moteur Rheocord 300p, dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau II.1. Les rotors sont non-interpénétrés (*cf.* Figure I.35a) et tournent en mode contrarotatif avec un rapport en vitesse de 3/2. Les rotors utilisés sont les *roller* (*cf.* Figure II.1.b). Ils permettent d'obtenir des niveaux de cisaillement relativement élevés et sont adaptés aux mélanges à matrice thermoplastique. La chambre est chauffée électriquement et refroidie par air comprimée. La matière est introduite via une trémie. Un piston mécanique assure la fermeture de la chambre (*cf.* Figure II.1a).

Tableau II.1 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors roller

Vitesse de rotation (rotor gauche)	2 à 200 tr/min
Vitesse relative des rotors	3/2 (gauche/droite)
Température de régulation	30 à 400°C
Volume de la chambre	120 cm^3
Volume des rotors roller	51 cm^3
Volume effectif de mélange	69 cm^3
Entraxe	41 mm
Profondeur de la chambre	48 mm

Le taux de remplissage a été fixé à 80 % dans tous les cas. Le mélangeur interne permet ainsi de réaliser des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Les conditions opératoires sont constituées par le choix de la vitesse de rotation des rotors (N), la température de la chambre (T_{ch}) et le temps de mélange ($t_{mélange}$). Le Rheomix 600 dispose d'un thermocouple permettant de mesurer la température de la matière fondue (T_m) à l'intérieur de la chambre. Le couple (C) exercé par la matière sur les rotors est également mesuré. Une fois l'opération de mélange terminée, le piston est

relevé et la chambre ouverte. La matière est alors prélevée à l'état fondu avant d'être laissée à refroidir à l'air libre jusqu'à atteindre une température ambiante d'environ 25°C. Les échantillons sont ensuite réduits sous forme de granulés à l'aide d'un broyeur Hellweg.

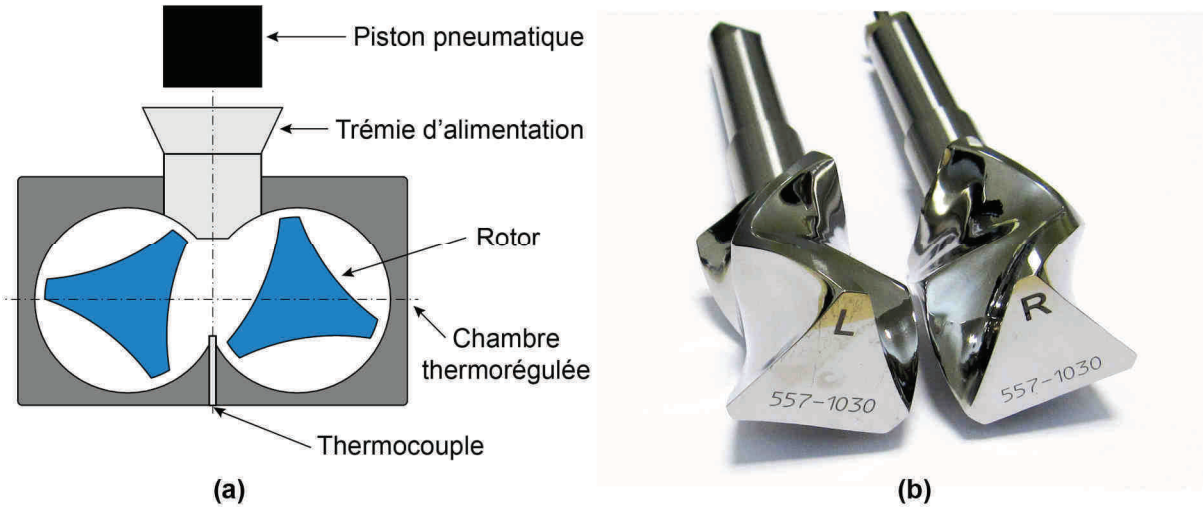


Figure II.1 : Schéma du mélangeur interne Rheomix 600 (a) et photo des rotors roller (b)

II.1.2 Extrudeuse bivis

L'extrudeuse bivis utilisée pour cette étude est une ThermoFisher Rheomex PTW24. Cette extrudeuse bivis corotative d'échelle laboratoire dispose d'un profil de vis modulable. Ses principales caractéristiques sont listées dans le Tableau II.2. Il est possible d'ouvrir le fourreau afin d'accéder à la matière le long des vis à la suite de l'interruption d'un essai d'extrusion. La régulation thermique du fourreau et de la filière est assurée par des colliers chauffants ainsi que par un circuit de refroidissement par circulation d'eau. Le profil de vis utilisé pour cette étude est représenté sur la Figure V.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'extrudeuse bivis ThermoFisher Rheomex PTW24

Diamètre interne du fourreau (D)	24 mm
Longueur totale (L)	960 mm
Rapport L/D	40
Entraxe	18,75 mm
Nombre de zones de régulation	10
Température de régulation	25 à 400°C
Vitesse de rotation des vis	2 à 1000 tr/min
Couple maximum	180 N.m
Puissance moteur	11 000 W
Filière	3 sections circulaires d = 3 mm

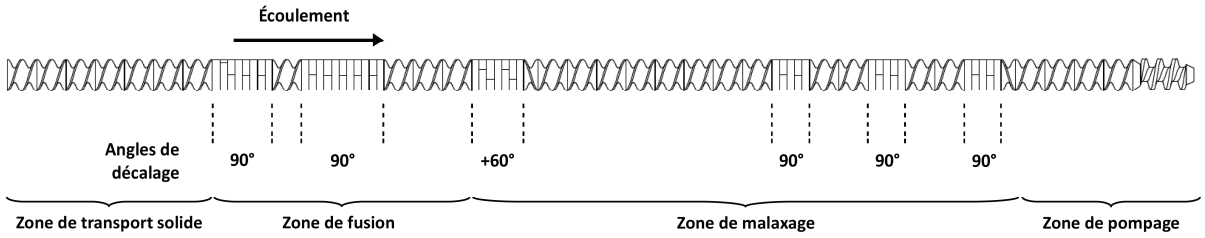


Figure II.2 : Description du profil de vis utilisé

L'introduction des granulés dans l'extrudeuse a été réalisée à l'aide d'un doseur pondéral Brabender DDW-MD3-DDSR20-10. Un autre doseur pondéral Brabender DDW-MD1-MT-1, dédié au dosage de poudres, a également été utilisé pour introduire l'argile. Ces doseurs fonctionnent avec une précision de ± 1 % du débit massique entré en consigne. Leur gamme de débit dépend à la fois de la densité et de la granulométrie des matériaux dosés. Dans notre cas, la gamme de débit accessible s'étend de 2 à 22 kg/h pour le doseur granulé et de 0,01 à 0,20 kg/h pour le doseur poudre.

En sortie d'extrusion, les joncs de matière fondue sont refroidis en traversant un bain d'eau puis découpés en continu grâce à un granulateur ThermoFisher PRISM Varicut. Le diamètre des granulés obtenus varie de 1,5 à 3,0 mm et dépend des conditions opératoires, notamment du débit qui influe sur le gonflement en sortie de filière.

II.1.3 Présentation du logiciel de simulation du procédé d'extrusion bivis corotative *LUDOVIC*©

Le logiciel *LUDOVIC*© (Logiciel pour l'Utilisation des DOubles VIs Corotatives) permet une modélisation globale du procédé d'extrusion bivis corotative *via* une approche simplifiée et 1D des écoulements à l'état fondu au sein du système vis-fourreau. Il a été développé par l'École des Mines de Paris (CEMEF), en collaboration avec l'Institut National de la Recherche Agronomique, et est commercialisé par Sciences Computers Consultants. Le modèle utilisé permet de calculer les principaux paramètres de l'écoulement, tels que la pression, la température, le temps de séjour, le taux de cisaillement, la déformation, le taux de remplissage, *etc*. Les points où démarre la mise en pression sont déterminés en partant de la filière et en remontant pas à pas vers l'amont du profil de vis. L'algorithme général du logiciel est présenté à la Figure II.3. La fusion (ou transition vitreuse dans le cas des matériaux amorphes) de la matière est supposée instantanée, en amont de l'élément où commence la montée en pression. L'approche utilisée a été validée expérimentalement, ainsi que par comparaison avec des méthodes 2D et 3D. Une description plus complète du modèle figure dans les publications de Della Valle *et al.* (1993), Vergnes *et al.* (1998) et Vergnes et Chapet (2001). Le mode de transfert thermique entre le fourreau et la matière est décrit par le nombre adimensionnel de Nüsselt, qui correspond au rapport entre le transfert thermique total et le transfert par conduction, h_T étant le coefficient de transfert thermique, L_c une longueur caractéristique du système et k la conductivité thermique du matériau :

$$Nu = \frac{h_T \cdot L_c}{k} \qquad \text{(II.1)}$$

Nos simulations ont été réalisées en fixant Nu = 40 le long du fourreau. Une condition adiabatique a été imposée en filière (Nu = 0), le temps de séjour de la matière y étant faible.

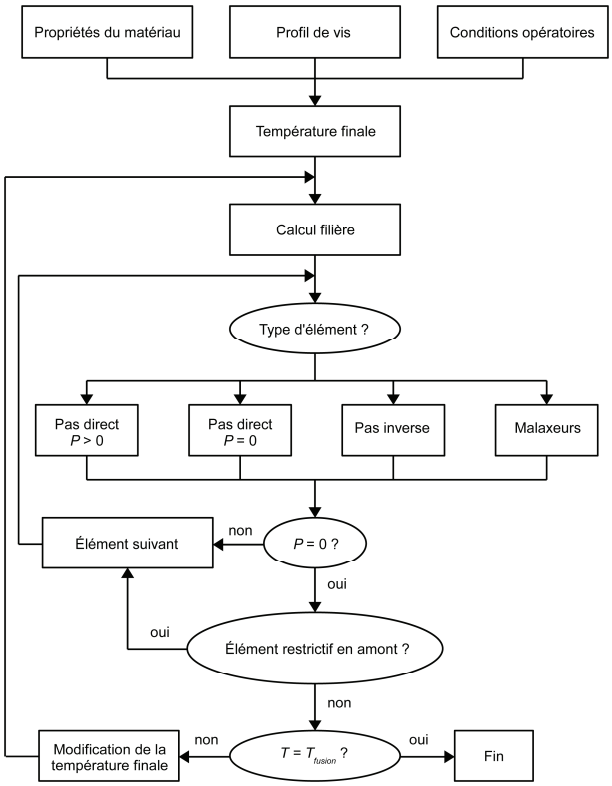


Figure II.3 : Algorithme général du logiciel LUDOVIC© [Vergnes et al. (1998)]

II.2 Méthodes de caractérisation des matériaux

II.2.1 Préparation des échantillons

Les granulés récupérés à l'issue de chaque opération de mélange à l'état fondu sont ensuite mis en forme de pastilles de 25 mm en diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur par compression à chaud. Cette étape est réalisée à l'aide d'une presse thermorégulée Carver M 3853-0. La matière est placée dans un moule de préforme en aluminium, lui-même situé entre deux feuilles de PTFE et deux plaques d'acier. L'ensemble est compressé sous 275 bars à une température de 180°C pendant 8 minutes. La presse est ensuite refroidie à température ambiante par circulation d'eau.

Des éprouvettes de traction ont été injectées en utilisant une presse ThermoFisher MiniJet II. À la différence d'une presse à injection classique, cette machine ne dispose pas d'un système vis-fourreau permettant de fondre et d'homogénéiser la matière. Elle est constituée d'une chambre cylindrique et d'un moule, tous les deux thermorégulés, ainsi que d'un piston pneumatique permettant d'injecter la matière sous une pression pouvant aller jusqu'à 1200 bars. Les granulés sont introduits dans la chambre cylindrique, régulée au dessus de la température de fusion du polymère. Un piston d'injection permet de compresser manuellement la matière à l'intérieur de la chambre pendant 120 secondes afin de fondre les granulés. Lorsque la matière commence à s'écouler de la chambre au travers de la buse d'injection, la chambre est placée au dessus du moule et le déclenchement du piston pneumatique entraîne l'injection de la matière fondue de la chambre vers le moule (*cf.* Figure II.4a). Le moule utilisé permet de former des éprouvettes de traction dont les dimensions respectent la norme ISO 527-2 1BA (*cf.* Figure II.4b).

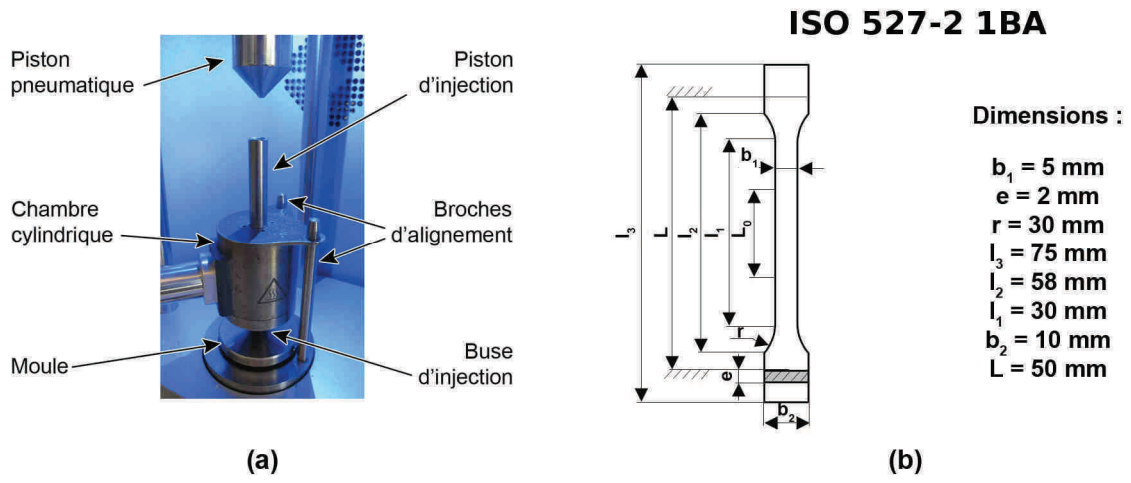


Figure II.4 : Description de la presse MiniJet II (a) et dimensions des éprouvettes aux normes ISO 527-2 1BA (b)

De même qu'en injection classique, la phase d'injection est suivie d'une phase de maintien en pression afin de limiter le retrait thermique [Agassant *et al.* (1996)]. Les paramètres ajustables sont les températures de chambre et de moule ainsi que les pressions et durées des phases d'injection et de maintien. Les températures utilisées sont de 200°C pour la chambre et de 70°C pour le moule. Ces valeurs ont été choisies en accord avec les températures de fusion et de cristallisation du polypropylène utilisé, qui seront présentées en II.3.1. Des pressions de 800 bars (injection) et 400 bars (maintien) sont utilisées afin d'obtenir une compaction de matière importante. La durée d'injection est de 10 secondes. La durée de la phase de maintien doit être de l'ordre du temps de refroidissement t_1 de l'éprouvette injectée :

$$t_1 \approx \frac{e^2}{a} \qquad \text{(II.2)}$$

La demi épaisseur e étant de 1 mm et la diffusivité thermique a des polymères étant de l'ordre de 10^{-7} m²/s, on obtient un temps de refroidissement t_1 d'environ 10 secondes [Agassant *et al.* (1996)]. La durée de maintien utilisée est donc fixée à 10 secondes. Le volume de la chambre est de 5 cm^3, ce qui permet d'injecter les éprouvettes par série de trois. Les temps de séjour dans la chambre régulée à 200°C sont respectivement d'environ 140, 190 et 240 secondes pour chacune des éprouvettes injectées en série.

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des amas d'argile résiduels après mélange avec la matrice à l'état fondu a été effectuée avec un MEB Philips XL30 ESEM équipé d'une cathode LaB_6. Les clichés ont été acquis à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés afin d'obtenir un contraste de phase prononcé entre la matrice polymère et l'argile, étant donnée leur importante différence en numéro atomique. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles (25 mm en diamètre, 1,5 mm en épaisseur) avant de subir un polissage mécanique afin d'observer le matériau "à cœur", les amas d'argile pouvant être absents en surface des échantillons. Le paramètre de rugosité R_a de la surface après polissage est inférieur à 1 µm. Les polymères étant très faiblement conducteurs, la surface des échantillons a été métallisée à l'aide d'un JEOL équipé d'une cible Au/Pd. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de

100 Å. Une tension d'accélération de 15 kV et une distance échantillon-détecteur d'environ 10 mm ont été utilisées. La taille des amas d'argile a été quantifiée à l'aide du logiciel d'analyse d'image Visilog 6 (*cf.* Figure II.5).

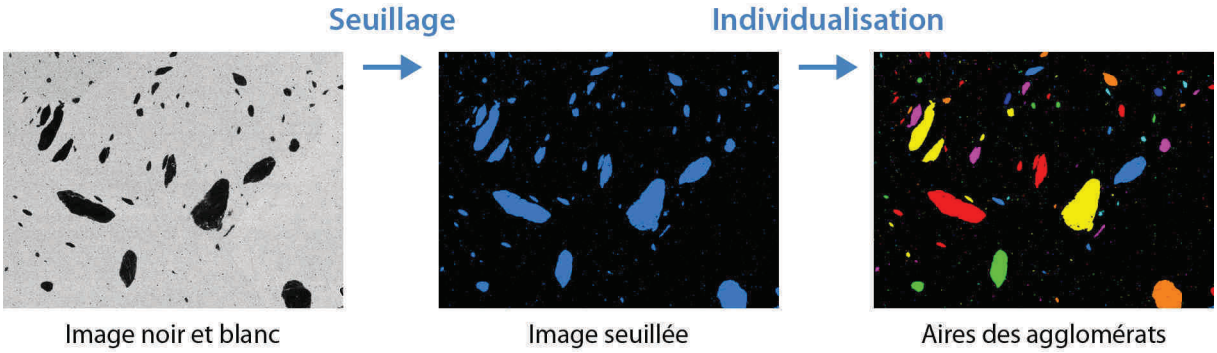


Figure II.5 : Traitement des images MEB pour l'analyse quantitative

Les amas d'argile ayant un diamètre équivalent inférieur à 10 µm n'ont pas été considérés pour des raisons de résolution et d'état de surface. L'état de dispersion observé en MEB est donc caractéristique de l'échelle microscopique. Un MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG) a également été utilisé pour l'observation de l'argile avant dispersion.

II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'état de dispersion de l'argile à l'échelle nanoscopique est caractérisé à l'aide d'un Philips CM12, également équipé d'une cathode LaB_6, fonctionnant avec une tension d'accélération de 120 kV. La transmission des électrons au travers de la matière ne peut être réalisée que sur des sections ultrafines (dont l'épaisseur est typiquement inférieure à 100 nm). La température de transition vitreuse du polypropylène étant d'environ -10°C, les échantillons sont coupés à froid à l'aide d'un ultracryomicrotome Leica Ultracut. Des sections ultrafines d'une épaisseur nominale de 50 nm sont coupées à une température de -100°C en utilisant des couteaux en diamant Diatome Cryotrim et Cryo. La coupe est réalisée dans la zone centrale d'une éprouvette injectée (*cf.* Figure II.5a). Les coupes sont récupérées sur une grille en cuivre munie d'un film de formvar (Agar S162). Pour chaque échantillon, cinq coupes sont préparées afin de vérifier la reproductibilité des observations.

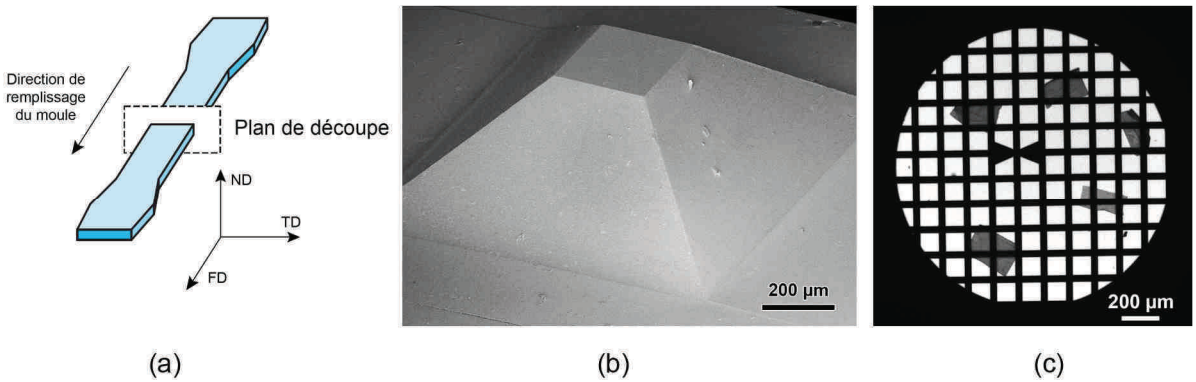


Figure II.5 : (a) Localisation du plan de découpe en ultracryomicrotomie sur une éprouvette injectée, (b) Cliché MEB-FEG de la pyramide aplatie formée par ultracryomicrotomie au centre de l'éprouvette injectée, le plan situé au sommet de la pyramide correspond au plan de découpe des sections ultrafines, (c) Cliché MET des sections ultrafines disposées sur une grille en cuivre

II.2.4 Diffraction de rayons X (DRX)

Un diffractomètre Philips Xpert' Pro permet de réaliser les analyses DRX. Cet appareil dispose d'un tube à rayons X utilisant une cible en cuivre dont la radiation monochromatique en K_α (λ = 1,54056 Å) est récoltée par un détecteur après diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon comme l'illustre la Figure II.6. Les pics en intensité de diffraction correspondent aux distances interréticulaires dont les valeurs sont obtenues par la loi de Bragg (eq. I.3).

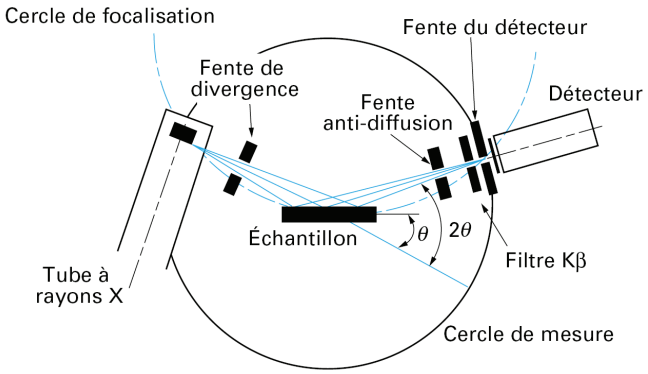


Figure II.6 : Schéma du diffractomètre goniomètre, d'après Broll (1996)

II.2.5 Analyses rhéologiques

Le rhéomètre utilisé est un ARES (Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments). Il s'agit d'un rhéomètre rotatif à déformation imposée, constitué d'une paire d'outils de géométrie plan-plan ou cône-plan. Lorsque l'échantillon fondu est confiné entre les deux outils, la rotation de l'outil inférieur, entraînée par un moteur, permet d'appliquer une déformation par cisaillement simple dont la valeur dépend du déplacement angulaire Ω et des paramètres géométriques des outils (*cf.* Figure II.7). L'outil supérieur est relié à des capteurs de couple et de force normale permettant d'évaluer la contrainte de cisaillement ainsi que la différence des contraintes normales. Les deux capteurs de couple FRT permettent de couvrir une gamme allant de $0{,}2.10^{-5}$ à 0,2 N.m (*cf.* Annexe I). Le moteur de l'ARES permet de fonctionner en régime oscillatoire ou permanent. Toutes les mesures sont réalisées sous atmosphère d'azote afin d'éviter tout phénomène d'oxydation.

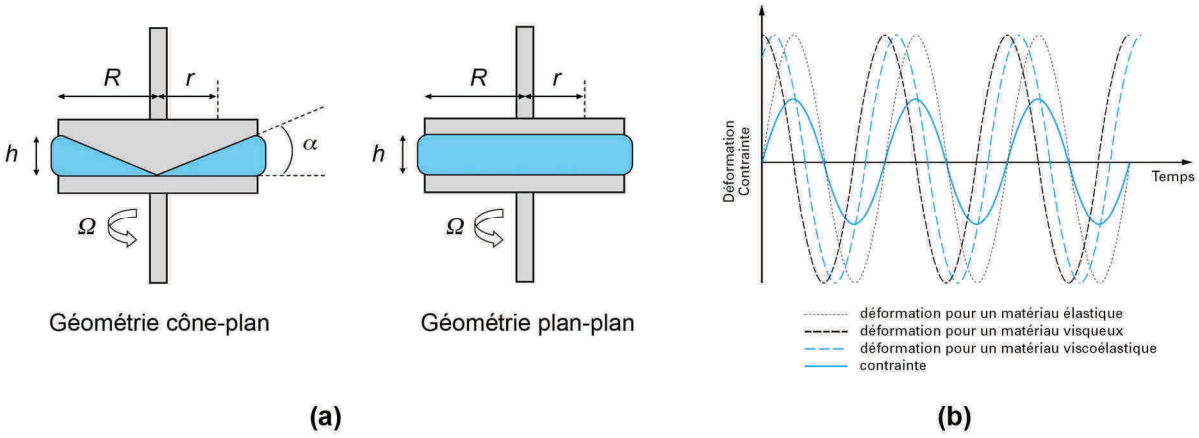


Figure II.7 : (a) Géométries cône-plan et plan-plan,
(b) principe de la rhéométrie harmonique, d'après Carrot et Guillet (1999)

La déformation γ et la contrainte σ sont calculées à partir de la valeur du déplacement angulaire Ω et du couple C :

$$\gamma = \frac{\Omega}{\alpha} \quad \text{(II.3)} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad \text{(II.4)} \quad \text{pour la géométrie cône-plan}$$

La valeur de la déformation n'étant pas constante dans tout l'entrefer pour la géométrie plan-plan ($\gamma = \gamma(r)$), les valeurs sont déterminées au rayon $r = R$:

$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \quad \text{(II.5)} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{C}{2\pi R^3}\left(\frac{d\ln(C)}{d\ln(\dot{\gamma}_R)} + 3\right) \quad \text{(II.6)} \quad \text{pour la géométrie plan-plan}$$

La contrainte σ calculée à partir de la valeur du couple correspond à la contrainte σ_{12} du tenseur des contraintes dans le cas d'un cisaillement simple. Le principe de la rhéométrie dynamique (encore appelée *rhéométrie oscillatoire* ou *rhéométrie harmonique*) consiste à appliquer une déformation oscillatoire tout en mesurant le déphasage δ entre les signaux sinusoïdaux de la contrainte et de la déformation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{(II.7)}$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \; ; \; 0 \le \delta \le \pi/2 \quad \text{(II.8)}$$

Le cas $\delta = 0$ correspond à des signaux en phase, obtenus dans le cas d'un comportement purement élastique, tandis que le cas $\delta = \pi/2$ correspond à des signaux en quadrature de phase, obtenus dans le cas d'un comportement purement visqueux. Lorsque δ est compris entre ces deux valeurs, on parle alors de comportement viscoélastique. La notation complexe facilite les calculs :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad \text{(II.9)}$$

$$\dot{\gamma}^* = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) \quad \text{(II.10)}$$

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \quad \text{(II.11)}$$

Le module de cisaillement complexe G^* correspond au rapport de la contrainte complexe σ^* et de la déformation complexe γ^*. Les parties réelle et imaginaire de G^* correspondent respectivement au module élastique G' (également appelé module de conservation) et au module visqueux G'' (également appelé module de perte) :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}[\cos(\delta) + i\sin(\delta)] \quad \text{(II.12)}$$

$$G^* = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \quad \text{(II.13)}$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos(\delta) \quad \text{(II.14)} \; ; \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin(\delta) \quad \text{(II.15)} \; ; \quad \tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{(II.16)}$$

La viscosité de cisaillement complexe η^* est définie comme le rapport de la contrainte complexe σ^* et du taux de cisaillement complexe $d\gamma^*/dt$. Elle se décline également en une partie réelle η' et une partie imaginaire η'' :

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{i\omega\gamma_0}\exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\omega\gamma_0}[\sin(\delta) - i\cos(\delta)] \qquad \text{(II.17)}$$

$$\eta^* = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) \qquad \text{(II.18)}$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{(II.19) ;} \qquad \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad \text{(II.20)}$$

Le module de la viscosité complexe est donc relié aux modules élastique et visqueux par la relation suivante :

$$\left|\eta^*\right| = \frac{1}{\omega}\left(G'^2 + G''^2\right)^{1/2} \qquad \text{(II.21)}$$

II.2.6 Essais de traction uniaxiale

Le comportement mécanique des nanocomposites à l'état solide est caractérisé au cours d'essais en traction uniaxiale, réalisés à température ambiante sur une machine Erichsen, équipée d'un capteur de force limité à 2 kN. Chaque extrémité d'une éprouvette injectée est pincée par une mâchoire mécanique sous 6 bars de pression. La force, ainsi que le déplacement de la traverse, sont enregistrés à une fréquence de 10 Hz pendant l'essai. La contrainte est calculée en rapportant la force sur la section de l'éprouvette et la déformation correspond au rapport entre l'allongement de l'éprouvette et sa longueur initiale :

$$\sigma = \frac{F}{S} \qquad \text{(II.22)}$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \qquad \text{(II.23)}$$

Ces valeurs sont nominales étant donnée que la variation de la section S ainsi que l'évaluation précise des déformations locales ne sont pas prises en compte. Le but de ces essais est de pouvoir comparer les matériaux obtenus en terme de rigidité et de ténacité, évaluées respectivement par le module de Young (également appelé module d'élasticité) et la déformation à la rupture. La consigne de la vitesse de la traverse supérieure est fixée à 0,51 cm/min pour chaque essai dont la durée est de 300 secondes. Pour chaque échantillon, dix éprouvettes sont testées afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

II.3 Présentation et caractérisation des matériaux de l'étude

II.3.1 La matrice polypropylène

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels. Il peut être semi-cristallin ou totalement amorphe selon sa tacticité (*cf.* Figure II.8). Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, l'important développement des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [Duval (2004)].

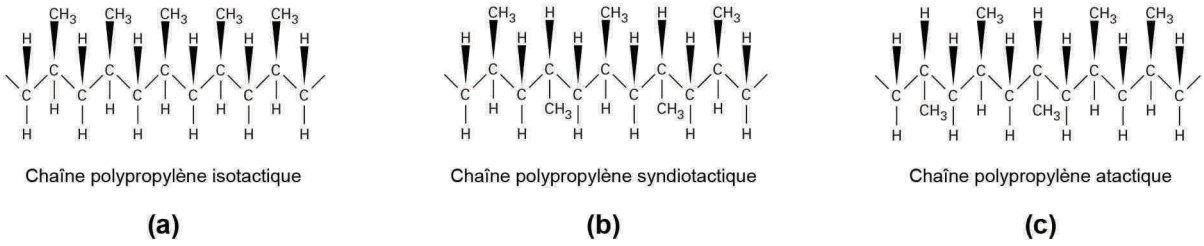


Figure II.8 : Tacticités du polypropylène. La chaîne est isotactique lorsque chaque groupe méthyle se trouve du même côté du plan contenant la chaîne carbonée (a), syndiotactique lorsque les groupes méthyle alternent successivement de côté (b) et actactique lorsque cette répartition est aléatoire (c). D'après [Duval (2004)]

Le polypropylène utilisé dans cette étude est un homopolymère isotactique commercialisé par LyondellBasell sous la référence Moplen HP400R. Il s'agit d'un grade injection dont les principales propriétés physiques sont résumées dans le Tableau II.3. Les températures de fusion et de cristallisation ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour une vitesse de balayage de 10°C/min.

Tableau II.3 : Propriétés physiques du polypropylène Moplen HP400R
(*) Données fournisseur ; (**) Données issues de la littérature [Duval (2004)]

Indice de fluidité* (230°C/2,16 kg)	25 g/10 min
Masse volumique* (25°C)	0,905 g/cm^3
Température de fusion T_f	165 °C
Température de cristallisation T_c	110 °C
Température de transition vitreuse T_g	-10 °C
Conductivité thermique** k_l	0,22 W.m^{-1}.K^{-1}
Capacité thermique massique** c_l	1700 J.kg^{-1}.K^{-1}

➢ **Caractérisation moléculaire**

La distribution des masses molaires du Moplen HP400R a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (UMR5265, Lyon). Elle est représentée sur la Figure II.9. Les masses molaires moyennes en nombre, en poids et en z (masse centrifuge), ainsi que l'indice de polydispersité et le degré de polymérisation moyen en nombre, sont indiqués dans le Tableau II.4.

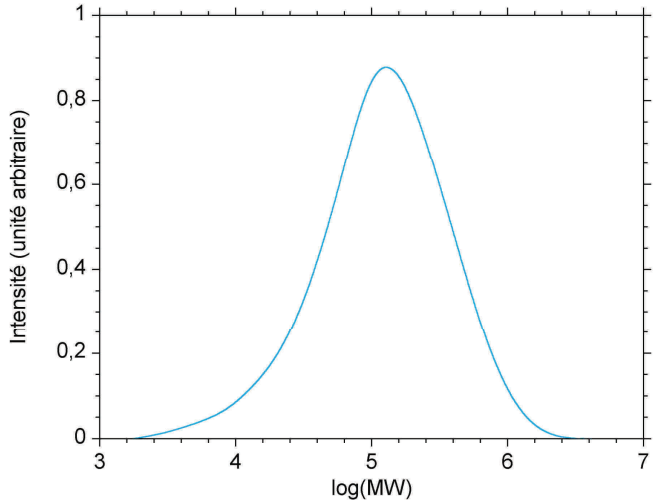


Figure II.9 : Distribution des masses molaires du Moplen HP400R

Tableau II.4 : Caractéristiques moléculaires du polypropylène Moplen HP400R

$\overline{M_n}$ (g/mol)	$\overline{M_w}$ (g/mol)	$\overline{M_z}$ (g/mol)	$I_p = \overline{M_w}/\overline{M_n}$	$\overline{DP_n}$
58 466	204 397	488 552	3,5	1392

➢ Caractérisation rhéologique

Le domaine de viscoélasticité linéaire du polypropylène Moplen HP400R a été déterminé par un test de balayage en déformation à une température de 180°C pour une fréquence angulaire de 1 rad/s. La gamme de déformation sur laquelle les modules *G'* et *G''* sont indépendants de la déformation correspond au domaine de viscoélasticité linéaire. Au-delà d'une déformation critique γ_c d'environ 30 %, on observe une chute des modules, correspondant au domaine de viscoélasticité non-linéaire (*cf.* Figure II.10.a). Les tests rhéologiques suivants sont réalisés pour une déformation constante de 10 % afin de rester dans le domaine linéaire. L'évolution des modules dynamiques au cours du temps, pour une température de 180°C et une fréquence angulaire de 1 rad/s, est tracée sur la Figure II.10.b.

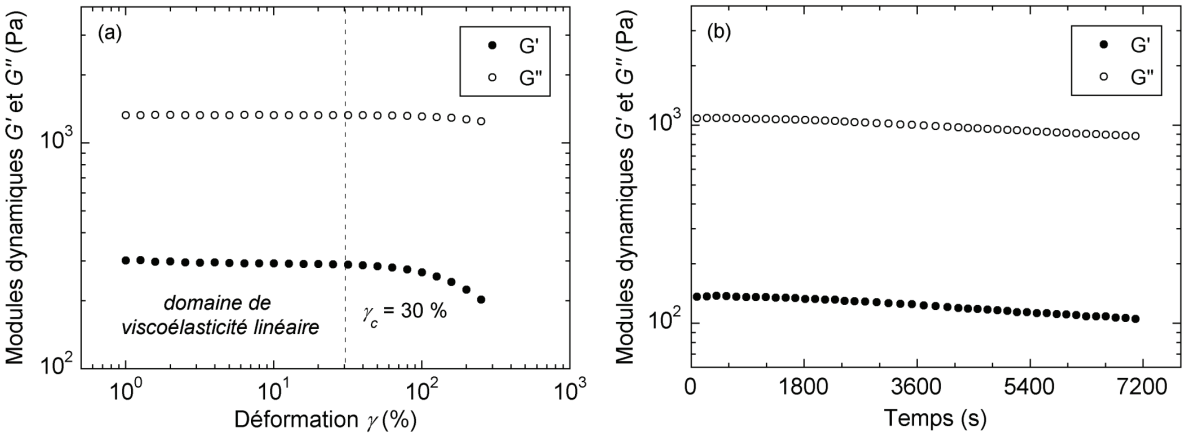


Figure II.10 : Balayage en déformation (a) et balayage en temps pour une déformation de 10 % (b) du polypropylène Moplen HP400R. T=180°C et ω=1 rad/s.

On remarque une lente décroissance, correspondant à la dégradation thermique par scission des chaînes de polypropylène. Une diminution des modules d'environ 20 % est observée deux heures après le début du test. Des balayages en fréquence allant de 10^2 à 10^{-1} rad/s ont été effectués pour des températures de 160 à 240°C par incrément de 10°C. Pour les températures de 160 et 170°C, les échantillons ont préalablement été fondus à 180°C avant de descendre à ces valeurs, étant données les températures de fusion et de cristallisation du polypropylène Moplen HP400R. L'allure des modules et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence est similaire, quelle que soit la température, leurs valeurs diminuant lorsque la température augmente. Les propriétés viscoélastiques linéaires des polymères fondus dépendent de façon similaire du temps et de la température. Ce principe d'équivalence temps-température permet de construire une courbe maîtresse en appliquant un glissement horizontal des courbes obtenues aux différentes températures T par rapport à une température de référence $T_{réf}$ [Ferry (1980)]. La superposition temps-température des modules *G'* et *G''* pour $T_{réf}$ = 180°C est représentée sur la Figure II.11. La dépendance de *G'* en ω^2 et de *G''* en ω^1 aux basses fréquences (zone terminale) correspond à la relaxation décrite par le modèle de Maxwell [Agassant *et al.* (1996)], typique des polymères fondus. Le point de croisement des modules (*crossover*) correspond à une fréquence angulaire ω_c de 82 rad/s, équivalent à un temps λ_c de 0,012 s.

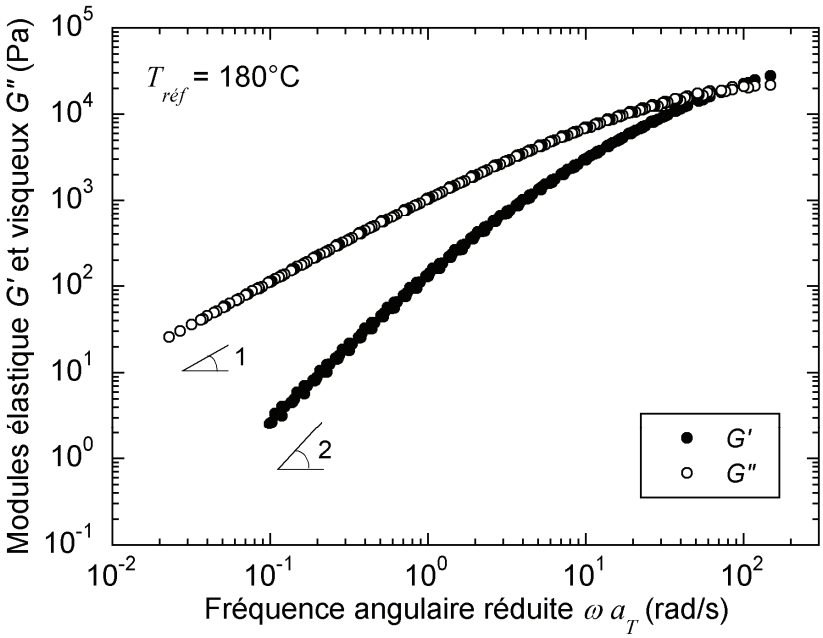


Figure II.11 : Courbe maîtresse des modules G' et G'' du polypropylène Moplen HP400R d'après le principe de superposition temps-température pour $T_{réf}$ = 180°C

Pour des températures inférieures à T_g + 100, la dépendance des coefficients de glissement a_T avec la température peut être décrite par la loi de Williams-Landel-Ferry (W.L.F.). Au-delà de T_g + 100, cette dépendance est dictée par la loi d'Arrhénius [Agassant *et al.* (1996)] :

$$a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right) \qquad \text{(II.24)}$$

Cette loi fait intervenir la constante des gaz parfaits R ainsi que l'énergie d'activation E_a. La Figure II.12 représente les facteurs de glissement a_T en fonction de $1/T$ et permet d'estimer une valeur de l'énergie d'activation d'environ 40,7 ± 4,9 kJ/mol.

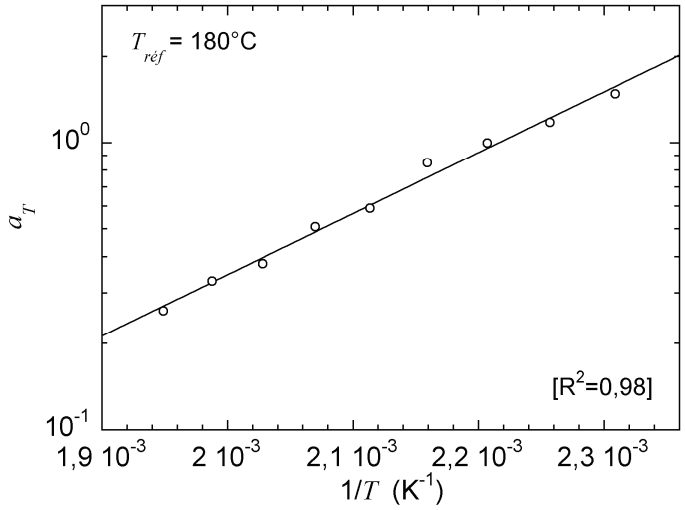


Figure II.12 : Graphe d'Arrhénius du polypropylène Moplen HP400R.
T varie de 160 à 240°C par incrément de 10°C. $T_{réf}$ = 180°C.

Des mesures en rhéométrie capillaire ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Rhéoplast© (Courbon) à débit imposé, en y introduisant directement les granulés de polypropylène Moplen HP400R pour une température de régulation de 180°C. Des filières de diamètre D = 0,93 mm et de rapport L/D = 0, 8 et 16 ont été utilisées. Les corrections de Bagley et de Rabinovitsch sont utilisées afin de déterminer les courbes d'écoulement. La courbe maîtresse en viscosité complexe obtenue en rhéométrie dynamique pour $T_{réf}$ = 180°C, ainsi que la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (courbe d'écoulement) pour T = 180°C sont tracées sur la Figure II.13. On remarque que les données de rhéométrie dynamique et capillaire suivent la règle empirique de Cox-Merz, reliant les comportements viscoélastiques linéaire et non-linéaire des polymères linéaires à l'état fondu [Cox et Merz (1958)] :

$$\left|\eta^*(\omega)\right| = \eta(\dot{\gamma}) \qquad \text{(II.25)}$$

La viscosité du polypropylène Moplen HP400R montre un comportement newtonien dans la zone terminale, caractérisé par une valeur indépendante du taux de cisaillement ou de la fréquence angulaire (appelée viscosité au plateau newtonien). Pour des taux de cisaillement supérieurs, la viscosité chute lorsque le taux de cisaillement augmente (comportement *pseudoplastique* ou *rhéofluidifiant*) et peut être décrite par une loi puissance à l'approche de la zone caoutchoutique. Ce comportement peut être décrit par une loi de Carreau-Yasuda [Carreau (1972), Yasuda *et al.* (1981)] :

$$\left|\eta^*(\omega \cdot a_T)\right| = \eta_0 \cdot \left[1 + (\lambda \cdot \omega \cdot a_T)^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \qquad \text{(II.26)}$$

Ce modèle comporte quatre paramètres : la viscosité au plateau newtonien η_0, le temps caractéristique λ, l'indice de pseudoplasticité m et un paramètre d'ajustement a.

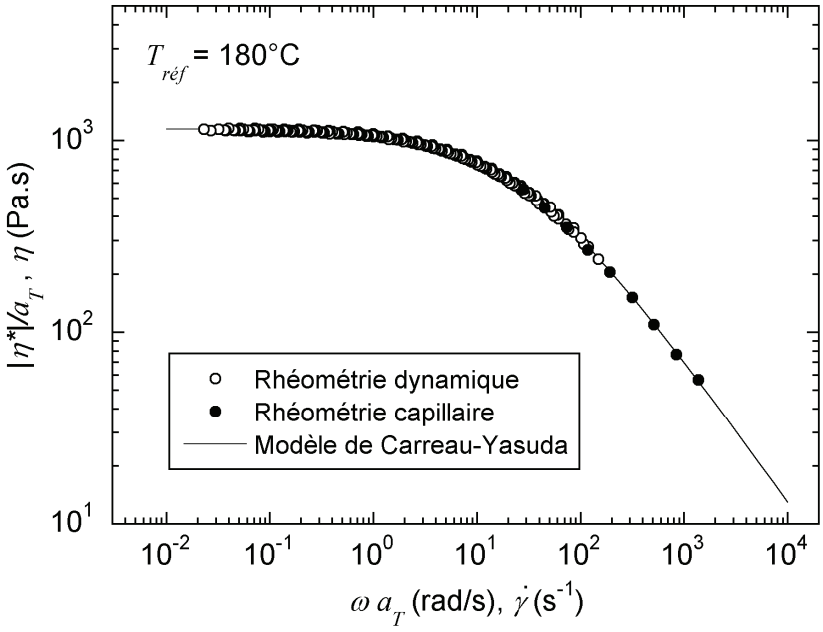


Figure II.13 : Courbe maîtresse en viscosité complexe à partir des analyses en rhéométrie dynamique ($T_{réf}$ = 180°C) et courbe d'écoulement obtenue en rhéométrie capillaire (T = 180°C). La superposition des données montre que le polypropylène Moplen HP400R obéit à la règle de Cox-Merz. L'ensemble des données est lissé par un modèle de Carreau-Yasuda.

Un lissage de l'ensemble des données de rhéométrie dynamique et capillaire avec une loi de Carreau-Yasuda est réalisé par une méthode des moindres carrés. Le résultat est représenté sur la Figure II.13 et les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau II.5. On remarque que le comportement rhéologique du polypropylène Moplen HP400R est parfaitement décrit par cette loi.

Tableau II.5 : Valeurs des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda obtenues pour le polypropylène Moplen HP400R à 180°C.

η_0 (Pa.s)	λ (s)	m	a
1155	0,039	0,25	0,74

Le graphe de Cole-Cole, représenté à la Figure II.14, permet également de déterminer un temps caractéristique λ à partir de la relation $\lambda = 1/\omega_{max}$ où ω_{max} est la fréquence correspondant au sommet de l'arc de cercle. La viscosité au plateau newtonien η_0 correspond à la valeur de η' lorsque η'' tend vers 0. On obtient λ = 0,019 s et η_0 = 1132 Pa.s par la méthode de Cole-Cole. Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées par la méthode des moindres carrés avec la loi de Carreau-Yasuda présentées dans le Tableau II.5.

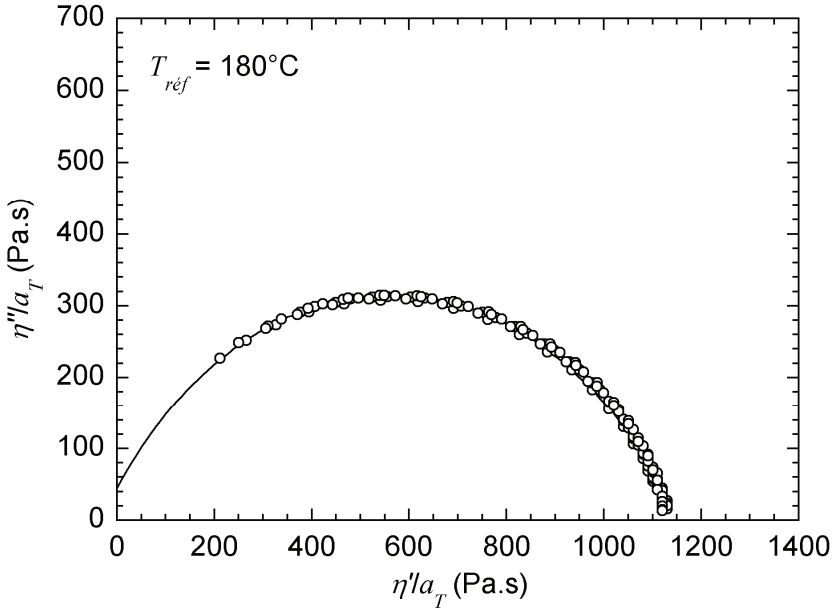


Figure II.14 : Représentation de Cole-Cole pour le polypropylène Moplen HP400R. $T_{réf}$ = 180°C

➢ Caractérisation à l'état solide

Les distances interréticulaires de la phase cristalline de la matrice polypropylène ont été mesurées par diffraction de rayons X. Le diffractogramme présenté en Figure II.15b révèle des plans cristallins majoritairement liés à la phase α, représentée à la Figure II.15a. Le taux de cristallinité x_c a été calculé à partir du diffractogramme selon la méthode de Weidinger et Hermans (1961). On obtient x_c = 63 %, soit un taux de cristallinité relativement élevé, mais néanmoins réaliste pour un polypropylène isotactique [Duval (2004)].

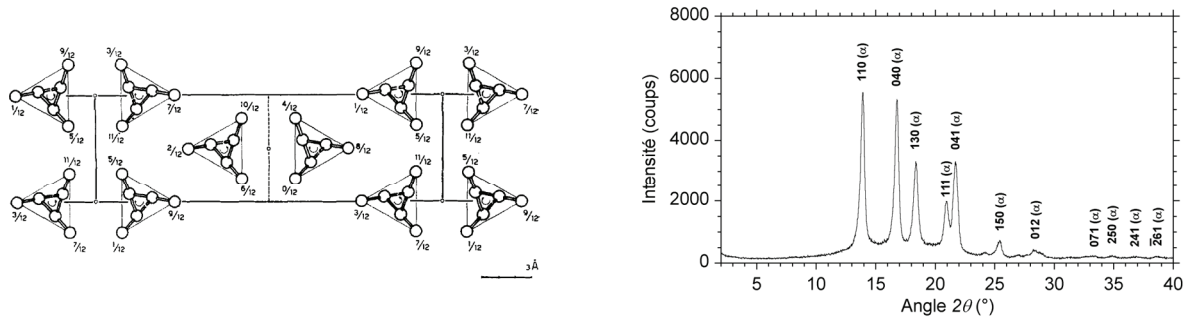


Figure II.15 : (a) Représentation de la structure monocyclique de la phase α du polypropylène isotactique [Natta et Corradini (1960)], (b) diffractogramme du polypropylène Moplen HP400R

La courbe contrainte-déformation obtenue en traction uniaxiale est représentée sur la Figure II.16a. Pour des déformations inférieures à 2 %, on observe un comportement linéaire, caractéristique d'une déformation élastique (associée au module de Young E par la relation $\sigma = E.\varepsilon$), correspondant à la déformation des sphérolites. Au-delà d'une déformation de 2 %, on retrouve un régime de déformation plastique où la contrainte nominale augmente avec la déformation jusqu'à atteindre une valeur maximum, appelée seuil d'écoulement, puis diminue avant de se stabiliser.

Cette diminution de contrainte nominale est accompagnée d'un phénomène de striction, c'est-à-dire une localisation des déformations dans une zone de l'éprouvette, entraînant une diminution de la section dans cette zone. La zone de striction présente un blanchiment, dû à un phénomène de diffusion de la lumière provoquée par la microfissuration intersphérolitique [Duval (2004)]. Au dessus d'environ 20 % en déformation, on remarque une croissance lente de la contrainte, correspondant au durcissement des fibres formées dans la zone de striction par l'importante élongation. Aucune rupture fragile n'est observée dans ces conditions et l'allongement à la rupture pour un polypropylène isotactique homopolymère est généralement compris entre 400 et 800 %, selon ses valeurs de masses molaires et selon la vitesse d'étirement employée [Duval (2004)], mettant en évidence la ductilité de ce matériau. Les essais de reproductibilité montrent que l'amorce de la striction est systématiquement localisée dans une zone excentrée de l'éprouvette, comme on peut le constater sur la Figure II.16b. Ce phénomène est probablement relié au procédé de mise en forme des éprouvettes assez particulier (machine d'injection MiniJet présentée en II.2.1). Néanmoins, le comportement observé est identique aux nombreux exemples de la littérature et la localisation excentrée de la striction ne semble pas fausser le comportement mécanique du polymère. On obtient un module de Young de 1,064 ± 0,040 GPa et un seuil d'écoulement de 30,7 ± 1,0 MPa.

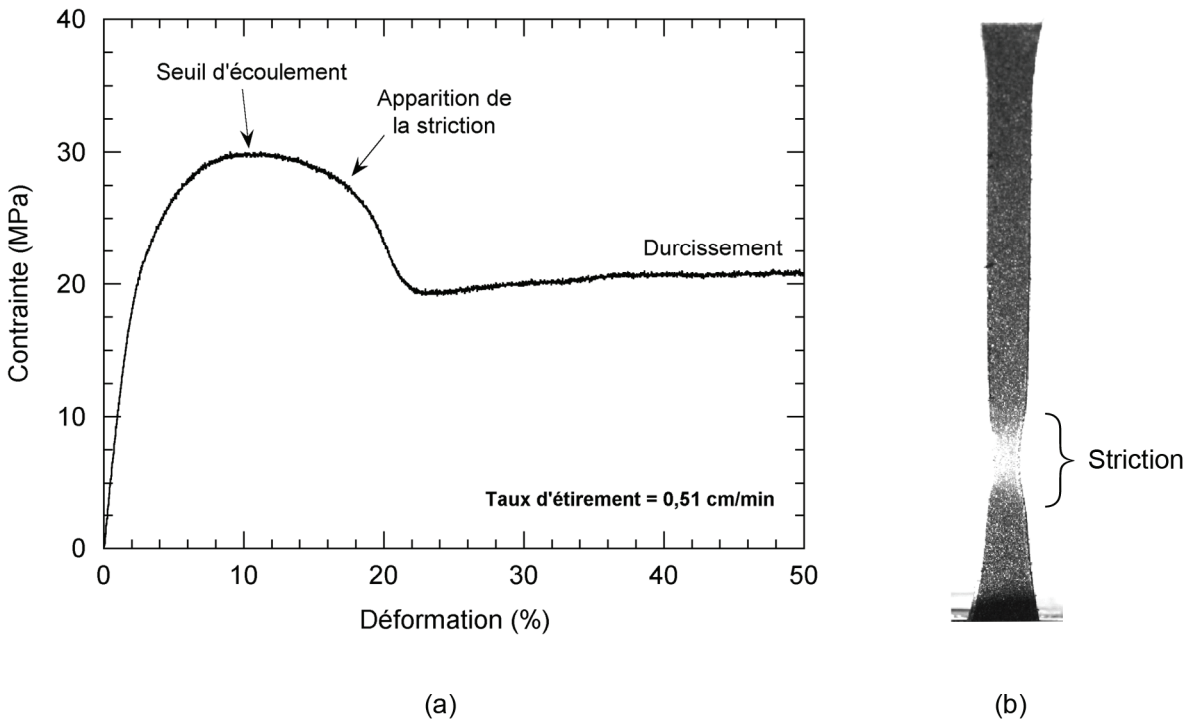


Figure II.16 : (a) Courbe contrainte-déformation du polypropylène Moplen HP400R en traction uniaxiale, (b) localisation de la striction sur les éprouvettes injectées. T = 25°C

II.3.2 Le compatibilisant : polypropylène greffé anhydride maléique

Le compatibilisant utilisé est un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), commercialisé par Eastman sous la référence G-3015, dont les principales caractéristiques physiques sont regroupées dans le Tableau II.6. Ses températures de fusion et de cristallisation ainsi que de transition vitreuse sont proches de celles du PP. Les fonctions anhydride maléique sont greffées le long de la chaîne polypropylène et distribuées de manière aléatoire (*cf.* Figure II.17). Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre et en poids sont sensiblement inférieures à celles de la matrice PP. De même, le degré de polymérisation moyen en nombre du PP-g-MA est de 571, tandis qu'il vaut 1392 dans le cas de la matrice PP. L'obtention de chaînes courtes dans le cas du PP-g-MA s'explique par leur procédé de synthèse. En effet, les différents grades de PP-g-MA sont généralement obtenus en extrusion réactive au cours de laquelle le greffage est réalisé par l'utilisation de peroxydes qui entraîne une dégradation des chaînes PP par β-scission [Sclavons *et al.* (2000), Pruthtikul et Liewchirakorn (2010)].

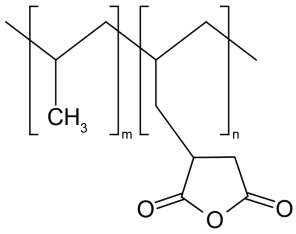


Figure II.17 : Structure moléculaire du PP-g-MA

Tableau II.6 : Caractéristiques physiques du PP-g-MA G-3015
(*) Données fournisseur

Masse volumique* (25°C)	0,913 g/cm^3
Taux de greffage en anhydride maléique*	3,1 % en masse
Température de fusion T_f	162 °C
Température de cristallisation T_c	115 °C
Température de transition vitreuse T_g	-10 °C
Masse molaire moyenne en nombre* $\overline{M_n}$	24 800 g/mol
Masse molaire moyenne en poids* $\overline{M_w}$	47 000 g/mol
Indice de polydispersité* I_p	1,9

➢ Caractérisation rhéologique

Le comportement rhéologique du PP-g-MA dans le domaine de viscoélasticité linéaire à 180°C est illustré sur la Figure II.18. Sa déformation critique γ_c est similaire à celle de la matrice PP. Une diminution des modules dynamiques d'environ 19 % est observée après deux heures, signe d'une dégradation thermique semblable à celle de la matrice PP. La dépendance des modules dynamiques et de la viscosité complexe avec la fréquence, représentée sur la Figure II.16.c, est atypique. En effet, le comportement est dominé par la composante visqueuse (*G''* > *G'*) sur l'ensemble du domaine de

fréquences étudié, tout en présentant une remontée des modules *G'* et *G''* ainsi que de la viscosité complexe aux basses fréquences, généralement signe d'une élasticité prononcée des matériaux de type gel. Ce comportement a déjà été observé avec d'autres grades de PP-g-MA [Lertwimolnun (2006)], ainsi que dans le cas de copolymères blocs PP-PE également dégradés par des peroxydes en extrusion réactive [Berzin *et al.* (2001)]. Aucune interprétation permettant de justifier ces observations n'a été indiquée dans la littérature à notre connaissance. Une éventuelle réticulation des chaînes de PP-g-MA pourrait justifier l'absence de zone terminale, sans toutefois expliquer la supériorité de *G''* sur *G'*.

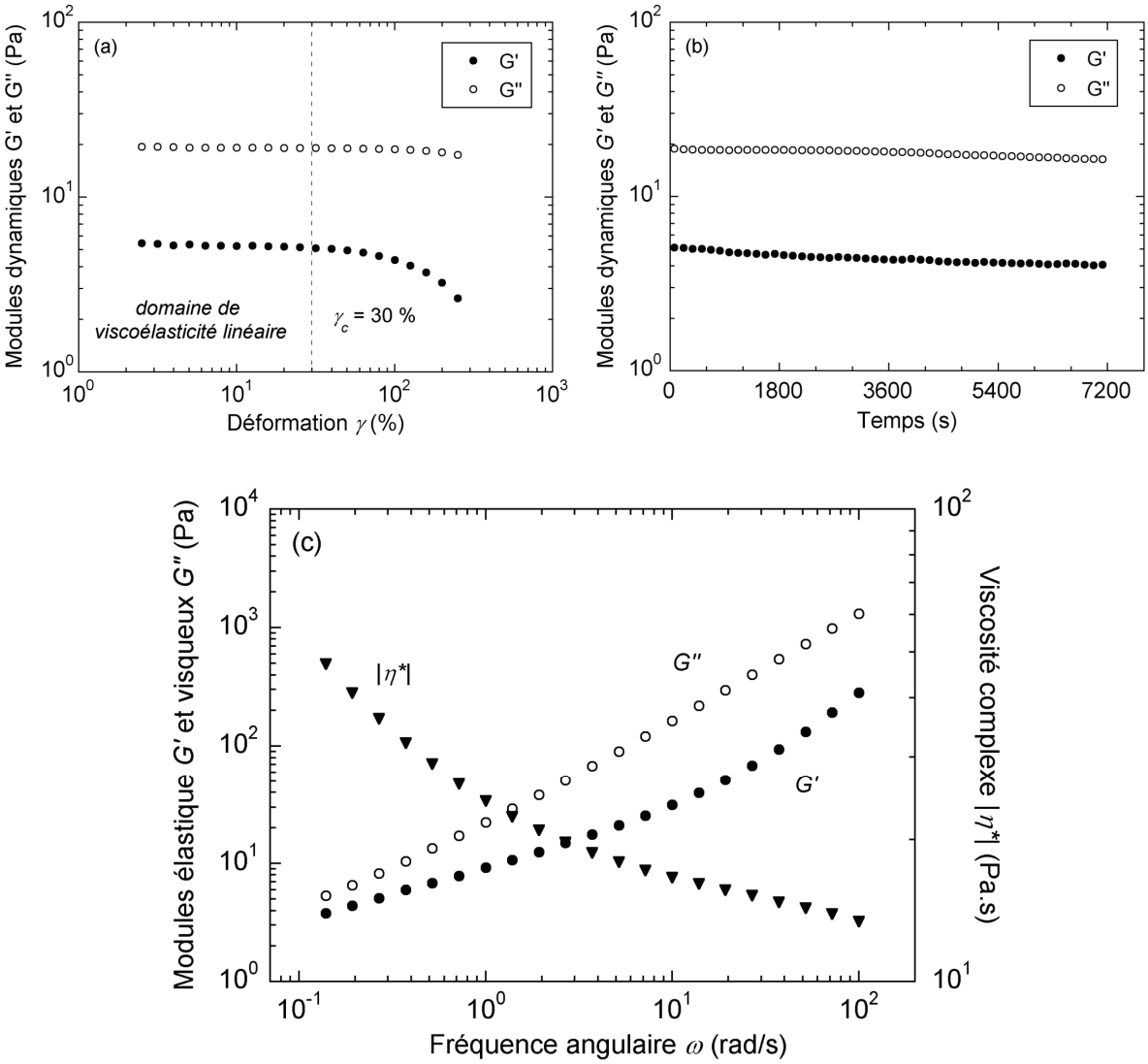


Figure II.18 : Comportement rhéologique du PP-g-MA à T = 180°C - (a) Balayage en déformation pour ω= 1 rad/s - (b) Balayage en temps pour γ= 10 % et ω= 1 rad/s - (c) Balayage en fréquence pour γ= 10 %

➢ Caractérisation à l'état solide

Le diffractogramme du PP-g-MA est présenté à la Figure II.19. On remarque la présence des mêmes pics de diffraction de la phase α du PP (*cf.* Figure II.15.b), ce qui indique que le polypropylène utilisé par Eastman pour la synthèse du PP-g-MA en extrusion réactive est probablement un grade isotactique. Cependant, l'intensité des pics de diffraction diffère de celle des pics obtenus pour le PP

selon les plans cristallographiques, pouvant signifier une influence du greffage en anhydride maléique sur la structure cristalline finale.

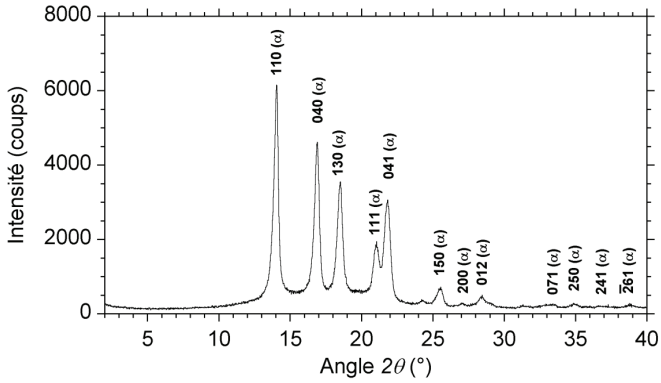


Figure II.19 : Diffractogramme du PP-g-MA G-3015

Un tracé contrainte-déformation représentatif du PP-g-MA en traction uniaxiale est représenté en Figure II.20. La zone de déformation élastique est suivie d'une rupture fragile, intervenant avant l'apparition d'un seuil d'écoulement et donc avant l'apparition d'une striction du polymère, caractéristique des matériaux fragiles. On obtient un module de Young de 0,914 ± 0,018 GPa, légèrement inférieur à celui du PP, et une déformation à la rupture de 4,2 ± 0,7 %. Les propriétés mécaniques du PP-g-MA sont donc inférieures à celles de la matrice PP, en particulier au niveau de la ténacité puisque le PP-g-MA présente une déformation à la rupture quasiment cent fois inférieure à celle du PP. Cette fragilité est probablement reliée à la faible longueur des chaînes du PP-g-MA.

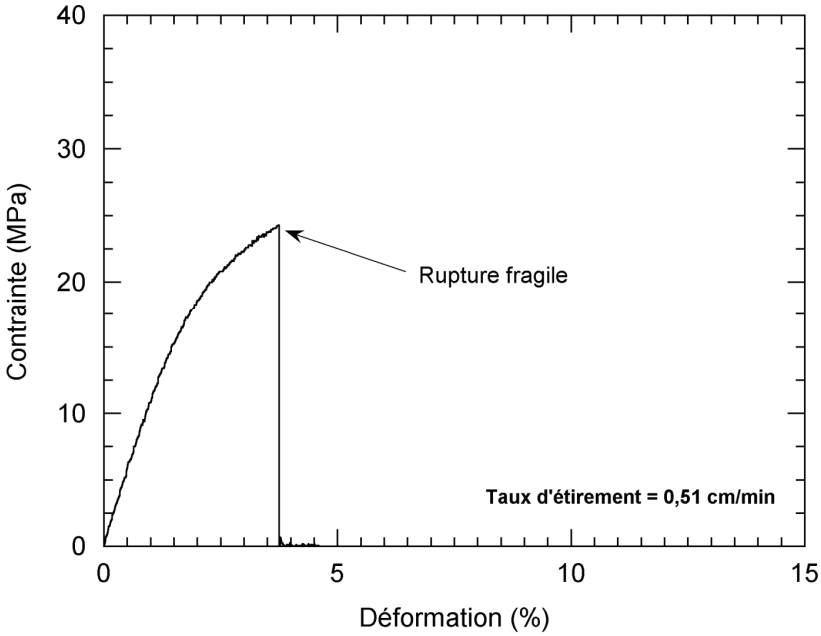


Figure II.20 : Courbe contrainte-déformation du PP-g-MA G-3015 en traction uniaxiale

II.3.3 L'argile lamellaire organophile

Pour cette étude, nous utilisons une montmorillonite modifiée organiquement, commercialisée par Laviosa Chimica Mineraria (Livorno, Italie) sous la référence Dellite® 67G. Cette montmorillonite sodique est extraite d'une bentonite avant d'être traitée organiquement par procédé d'échange cationique. Le tensioactif utilisé pour la modification organique de l'argile est un ammonium quaternaire diméthyle dialkyle, dont la majorité des chaînes aliphatiques est constituée de 18 atomes de carbone. Les caractéristiques physico-chimiques données par Laviosa Chimica Mineraria pour la Dellite® 67G sont regroupées dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Caractéristiques physico-chimiques de l'argile lamellaire organophile Dellite® 67G

Taille des feuillets	épaisseur = 1 nm ; taille latérale = 500 nm
Capacité d'échange cationique (*CEC*)	115 meq/100g
Modifiant organique	Ammonium quaternaire diméthyle dialkyle
Taux de modifiant organique	45 % en masse
Taux d'humidité	3 % en masse (valeur maximum)
Masse volumique	1,7 g/cm^3
Masse volumique apparente	0,45 g/cm^3

➢ **Caractérisation structurale**

L'analyse DRX permet d'identifier les différentes distances interréticulaires des argiles, en particulier leur distance basale d_{001}. Les montmorillonites sodiques naturelles contiennent une couche d'eau dans leur espace interfoliaire, donnant lieu à une distance basale de 1,25 nm [Grim (1953)], supérieure à toutes les autres distances interréticulaires de ces argiles. Comme nous l'avons vu à la section I.1.3, le traitement organique de l'argile peut entraîner une expansion de la distance interlamellaire par l'intercalation des tensioactifs. La Figure II.21a montre le diffractogramme de l'argile Dellite® 67G pour un angle 2θ compris entre 2 et 8°. On observe trois pics correspondant à des distances de 3,37 , 2,01 et 1,22 nm, l'intensité du premier pic étant nettement supérieure à celle des deux autres. Le second pic semble être convolué avec le premier, donnant lieu à un épaulement plutôt qu'à un pic bien distinct. La littérature mentionne la possibilité de diffractions de la distance d_{001} à des ordres supérieurs également appelés réflexions [Giannelis *et al.* (1998)]. Le pic associé à la distance 3,37 nm correspond bien à une distance interlamellaire, en revanche les deux autres pics peuvent correspondre à des réflexions ou à d'autres valeurs de distance interlamellaire d_{001}. D'après la loi de Bragg, les second et troisième pics ne correspondent pas à des réflexions du premier, et sont donc reliés à des distances interlamellaires attribuées à différentes configurations des tensioactifs dans l'espace interfoliaire. En se basant sur les travaux de Lagaly (1986), il est possible de conclure que la majorité de l'argile est intercalée par les molécules tensioactives en configuration type paraffine (d_{001} = 3,37 nm) tandis qu'une faible partie semble correspondre à une configuration pseudotricouche des intercalants (d_{001} = 2,01 nm). La distance associée au troisième pic (d_{001} = 1,22 nm) indique qu'une partie minoritaire de l'argile présente un espace interfoliaire occupé

par une configuration monocouche des ammoniums quaternaires. Cette coexistence de différentes structures des molécules tensioactives au sein d'une argile a été mise en évidence par Le Pluart *et al.* (2002) et semble dépendre des paramètres du procédé d'échange cationique. Les principaux pics caractéristiques de la montmorillonite pour un angle 2θ compris entre 10 et 60° sont représentés sur la Figure II.21b. Des traces d'impuretés telles que le quartz et la calcite y sont également indiquées, ces minéraux étant présents dans la bentonite d'où est extraite la montmorillonite.

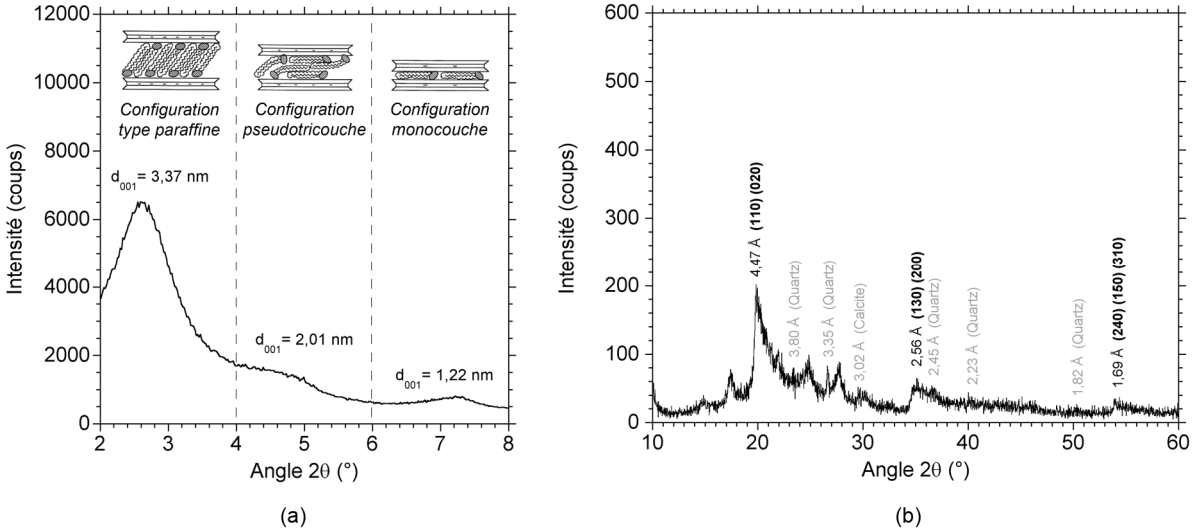


Figure II.21 : Diffractogrammes de l'argile Dellite® 67G - (a) distances interlamellaires, (b) pics caractéristiques de la montmorillonite. Illustrations issues de [Lagaly (1981)]

➢ Caractéristiques thermiques

L'analyse thermogravimétrique de l'argile a été fournie par Laviosa Chimica Mineraria. Elle permet de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Les résultats obtenus sous ambiance d'azote sont présentés sur la Figure II.22. Une légère perte de masse est observée aux alentours de 60°C, correspondant à l'évaporation de l'eau adsorbée en surface des feuillets. La plus importante perte de masse est attribuée à la dégradation des tensioactifs qui a lieu entre 200 et 400°C. Le premier pic situé à T = 264°C correspondrait à la dégradation des molécules tensioactives excédentaires, c'est-à-dire les molécules n'étant pas liées à la surface des particules d'argile, tandis que le second pic, observé pour une température de 312°C, serait lié à la dégradation des ammoniums quaternaires intercalés et liés à la surface de l'argile [Xie *et al.* (2001)]. Les pertes de masse observées entre 500 et 800°C reflètent des phénomènes complexes de déshydroxylation et de déshydratation des argiles difficilement discernables. Il est important de considérer les phénomènes de dégradation des tensioactifs amorcés au-delà d'une température de 200°C. En effet, lors de la mise en œuvre des nanocomposites par mélange à l'état fondu, la viscosité élevée de la matrice entraîne des phénomènes d'auto-échauffement importants par dissipation visqueuse. La température de fusion du polypropylène étant de 165°C, on peut considérer que la matière fondue peut aisément atteindre et même dépasser les 200°C au cours du procédé de mise en œuvre.

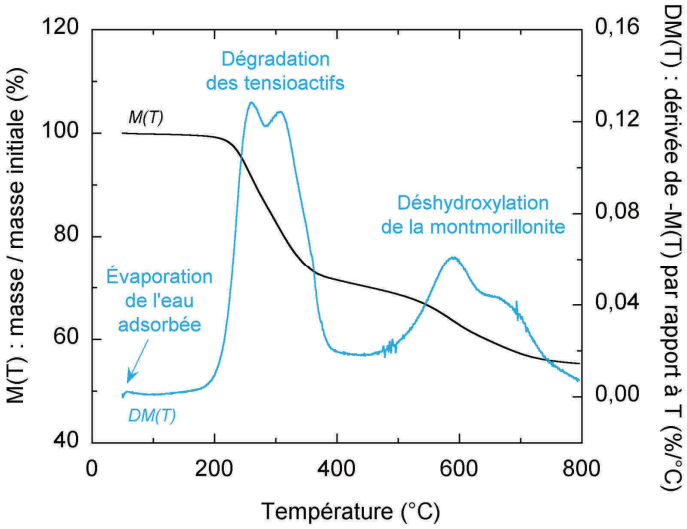
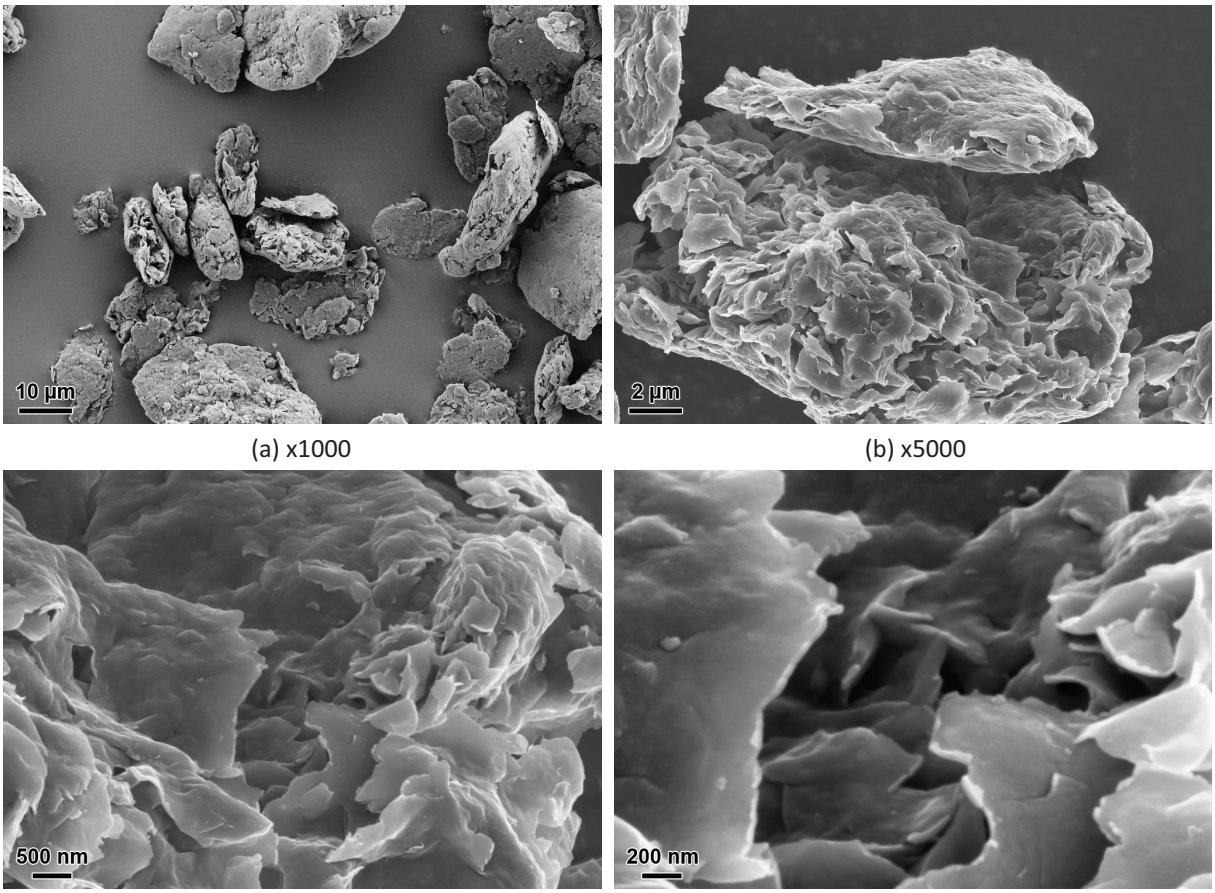


Figure II.22 : Analyse thermogravimétrique de l'argile Dellite® 67G sous ambiance d'azote.

➢ Observations morphologiques

L'argile est fournie sous forme de poudre de couleur blanc cassé. L'observation de la morphologie de l'argile pure a été réalisée en MEB-FEG avec un détecteur d'électrons secondaires. L'argile a préalablement été métallisée par une couche d'Au/Pd d'environ 5 nm. Les clichés obtenus pour des grossissements allant de x1000 à x30000 sont représentés sur la Figure II.23.



(a) x1000 (b) x5000

(c) x15 000 (d) x30 000

Figure II.23 : Clichés MEB-FEG de l'argile Dellite® 67G à différents grossissements

L'argile se présente sous forme d'agglomérats dont la taille caractéristique est comprise entre 10 et 40 µm (*cf.* Figure II.23a). On peut distinguer la structure lamellaire de la montmorillonite en surface des agglomérats pour les grossissements supérieurs (*cf.* Figure II.23b, c et d). La haute résolution du MET permet un bonne observation de l'empilement des feuillets et révèle leur flexibilité, comme en témoigne la Figure II.24.

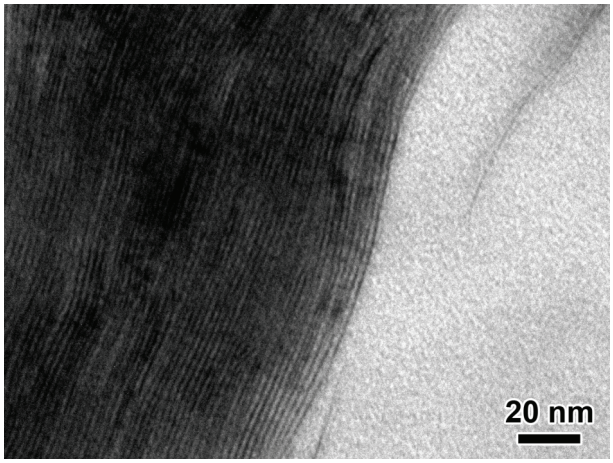


Figure II.24 : Image MET de la Dellite® 67G. Grossissement x510 000

II.3.4 Les mélanges maîtres

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la réalisation de nanocomposites par voie mélange maître semble être une technique prometteuse quant à l'obtention d'une bonne qualité de dispersion des argiles. Trois mélanges maîtres de formulations différentes ont été utilisés au cours de cette étude. Ils ont été réalisés par le *Danish Technological Institute* dans le cadre du projet NanoTough. Leur mise en œuvre a été effectuée par extrusion bivis corotative (Brabender PL2000) pour des conditions opératoires fixes (température de régulation = 200°C, vitesse de rotation des vis = 200 tr/min, débit d'alimentation = 5 kg/h). Ces mélanges maîtres se distinguent essentiellement par la quantité de compatibilisant employé. Le Tableau II.8 regroupe les différentes formulations de ces mélanges maîtres. Leurs propriétés seront explicitées au chapitre suivant.

Tableau II.8 : Formulations des mélanges maîtres de l'étude

Référence	PP (% en masse)	PP-g-MA (% en masse)	argile (% en masse)	Rapport PP-g-MA/argile
MM76-4-20	76,25	3,75	20	0,1875/1
MM40-40-20	40	40	20	2/1
MM0-80-20	0	80	20	4/1

CHAPITRE III :

RÉALISATION DE NANOCOMPOSITES EN MÉLANGEUR INTERNE

1. ÉTUDE DES MÉLANGES BINAIRES..... 62

2. MORPHOLOGIE DES MÉLANGES MAÎTRES.....71

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN COMPATIBILISANT.....78

4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ARGILE.....97

5. COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE NON-LINÉAIRE.....112

6. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.....119

Chapitre III : Réalisation de nanocomposites en mélangeur interne

Nous nous intéressons ici à l'influence de la formulation des systèmes ternaires PP/PP-g-MA/argile sur leur structure ainsi que sur leurs propriétés rhéologiques et mécaniques. Les mélanges de cette étude sont réalisés en mélangeur interne, permettant ainsi de travailler sur des quantités de matière inférieures à celles requises en extrusion bivis. Un intérêt particulier est porté sur la quantité de compatibilisant à ajouter afin de favoriser la dispersion de l'argile au sein de la matrice polypropylène. Il est effectivement préférable de limiter cette quantité étant donné le coût élevé du PP-g-MA, ainsi qu'en raison de ses propriétés mécaniques inférieures à celle de la matrice PP. La comparaison des méthodes de mélange à l'état fondu par voie directe et par voie mélange maître est abordée en terme de structure et de propriétés des nanocomposites obtenus. Nous examinons également l'importance de la concentration en argile dans le cas de mélanges préparés avec et sans compatibilisant. L'accent est aussi porté sur l'interprétation des analyses rhéologiques en conjonction avec les observations morphologiques réalisées à différentes échelles. L'importance des conditions opératoires n'est pas explicitée dans ce chapitre. Les conditions opératoires ont été fixées en se basant sur une étude détaillée portant sur la mise en œuvre de nanocomposites à matrice polypropylène en mélangeur interne réalisée par Lertwimolnun et Vergnes (2005). La vitesse de rotation des rotors est fixée à 100 tr/min, le temps de mélange est de 10 min et la température de régulation de la chambre est maintenue à 180°C. Préalablement à l'étude des systèmes ternaires PP/PP-g-MA/argile, des mélanges binaires PP/PP-g-MA, PP/argile et PP-g-MA/argile sont caractérisés afin de clarifier l'analyse des systèmes ternaires.

III.1 Étude des mélanges binaires

III.1.1 Mélanges PP/PP-g-MA

Comme nous l'avons constaté au chapitre précédent, la matrice PP et le compatibilisant PP-g-MA présentent des niveaux de viscosité sensiblement différents, liés aux longueurs de leurs chaînes macromoléculaires. L'ajout de PP-g-MA dans la matrice PP peut donc influer sur le comportement rhéologique du mélange. On réalise une série de mélanges binaires PP/PP-g-MA dont les proportions sont listées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Liste des mélanges binaires PP/PP-g-MA préparés en mélangeur interne

Référence	PP (% en masse)	PP-g-MA (% en masse)
94,7/5,3	94,7	5,3
89,5/10,5	89,5	10,5
84,2/15,8	84,2	15,8
78,9/21,1	78,9	21,1
73,7/26,3	73,7	26,3
68,4/31,6	68,4	31,6
63,2/36,8	63,2	36,8
57,9/42,1	57,9	42,1
52,6/47,4	52,6	47,4
47,4/52,6	47,4	52,6

Ces proportions PP/PP-g-MA couvrent celles des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile qui seront présentés en III.3.1. Le couple exercé sur les rotors ainsi que la température de la matière au cours de l'opération de mélange sont présentés sur la Figure III.1. Le comportement est identique quel que soit le mélange : la mise en rotation des rotors entraîne une montée brusque du couple pendant les premières secondes, puis celui-ci chute rapidement lors de la première minute. Une diminution progressive du couple est ensuite observée et la valeur semble stable au bout d'approximativement quatre minutes. Une chute en température d'environ 5 °C est observée lors des 30 premières secondes, suivie par une augmentation progressive qui semble se stabiliser au bout des 10 minutes de l'opération de mélange. La première phase correspond à la fusion progressive des granulés de polymères dont la fin du processus se traduit par la stabilisation de la valeur du couple [Shih *et al.* (1991)]. L'homogénéisation du mélange par malaxage à l'état fondu a donc majoritairement lieu lors de la seconde phase. On remarque que la température de la matière fondue dépasse assez rapidement la température de régulation qui est de 180°C. Ce phénomène est connu des polymères visqueux qui présentent cette capacité d'*auto-échauffement* liée à la dissipation visqueuse sous cisaillement. En effet, lors de la mise en œuvre des polymères, la dissipation visqueuse obtenue par cisaillement contribue largement à l'élévation en température permettant de maintenir la matière à l'état fondu, simultanément à la conduction thermique provenant des parois régulées en température. Ce phénomène peut être quantifié par le nombre de Brinkman (Br) qui permet d'évaluer l'importance relative de la dissipation visqueuse et de la conduction dans un écoulement [Agassant *et al.* (1996)] :

$$Br = \frac{\eta \cdot \overline{V}^2}{k \cdot (T_p - \overline{T})} \qquad \text{(III.1)}$$

$\overline{T}$: température moyenne ; T_p température de régulation ; $\overline{V}$: vitesse moyenne

η : viscosité ; k : conductivité thermique

Dans notre cas, $\left|\overline{T} - T_p\right|$ est de l'ordre de 10°C, ce qui correspond à $Br \approx 20$, montrant ainsi un phénomène de dissipation visqueuse plus important que la conduction thermique. On remarque que l'ajout de PP-g-MA tend à diminuer la température matière ainsi que les valeurs de couple. Cette observation est parfaitement logique si l'on considère que l'augmentation de la concentration en PP-g-MA tend à diminuer la viscosité du mélange.

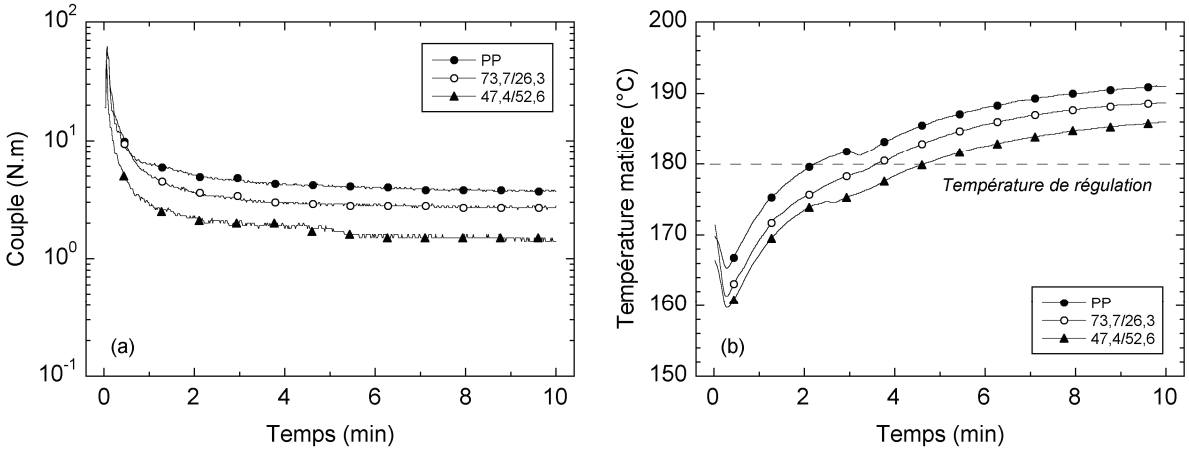


Figure III.1 : Progression du couple (a) et de la température matière (b) pendant le l'opération de mélange du PP et du PP-g-MA dans les proportions indiquées. Le comportement du PP pur est indiqué à titre comparatif

Il est possible de calculer l'énergie mécanique spécifique (*EMS*) à partir de la courbe d'évolution du couple dans le temps, de la masse m, de la vitesse de rotation N et du temps de mélange t_m :

$$EMS = \frac{N}{m} \cdot \int_0^{t_m} C(t)dt \qquad \text{(III.2)}$$

Cette grandeur représente l'énergie mécanique fournie par le moteur, rapportée à l'unité de masse de la matière. L'évolution de la température matière finale et de l'*EMS* avec la concentration en PP-g-MA est représentée à la Figure III.2. La tendance observée précédemment se confirme sur toute la gamme de concentration étudiée : l'ajout de PP-g-MA dans la matrice PP diminue la température matière ainsi que le travail mécanique exercé par les rotors.

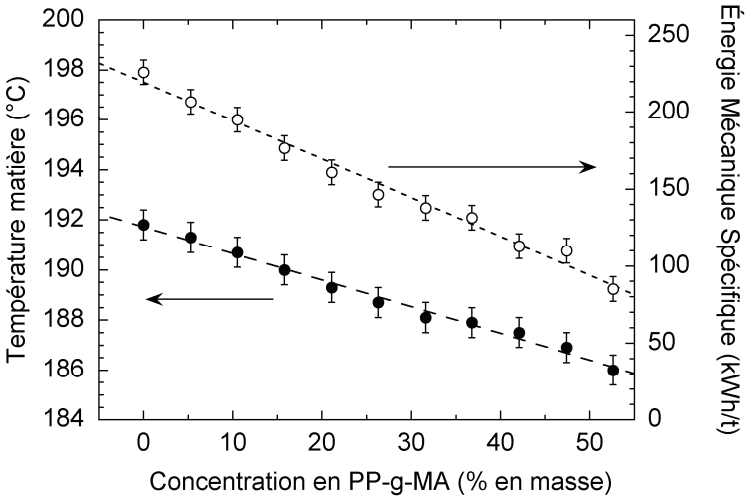


Figure III.2 : Influence de la concentration en PP-g-MA sur la température matière finale (a) et l'EMS (b)

Le comportement rhéologique des mélanges PP/PP-g-MA dans le domaine de viscoélasticité linéaire est représenté sur la Figure III.3. Il parait évident que l'augmentation de la concentration en PP-g-MA entraîne une diminution des modules *G'* et *G''* ainsi que de la viscosité complexe. Cela confirme que le compatibilisant agit comme un plastifiant sur la matrice, entraînant une diminution de l'EMS et de la dissipation visqueuse lors de l'opération de mélange. Une légère remontée du module élastique aux basses fréquences est observée pour les mélanges dont la concentration en PP-g-MA est supérieure à environ 30 % en masse. Ce comportement peut être mis en avant en traçant un graphe de Cole-Cole modifié, qui consiste à tracer *G''* en fonction de *G'* pour les différents mélanges PP/PP-g-MA (*cf.* Figure III.3d). Pour des concentrations en PP-g-MA inférieures à 30 % en masse, on obtient des courbes maîtresses placées dans le domaine gouverné par un comportement visqueux (*G''* > *G'*). Au-delà de cette concentration, les mesures correspondant aux basses fréquences ont tendance à se rapprocher du domaine gouverné par le comportement élastique (*G'* > *G''*). Ce comportement a déjà été mis en avant par Lertwimolnun (2006) dans le cas d'autres mélanges PP/PP-g-MA. Ce critère peut être utilisé pour mettre en avant l'immiscibilité de certains mélanges de polymères [Han et Chuang (1985)]. Il est néanmoins important de rappeler que le PP-g-MA pur présente un comportement rhéologique similaire, il est donc probable que cette caractéristique des mélanges très concentrés en PP-g-MA soit simplement due au comportement rhéologique du PP-g-MA, plutôt qu'à une séparation de phase des mélanges PP/PP-g-MA.

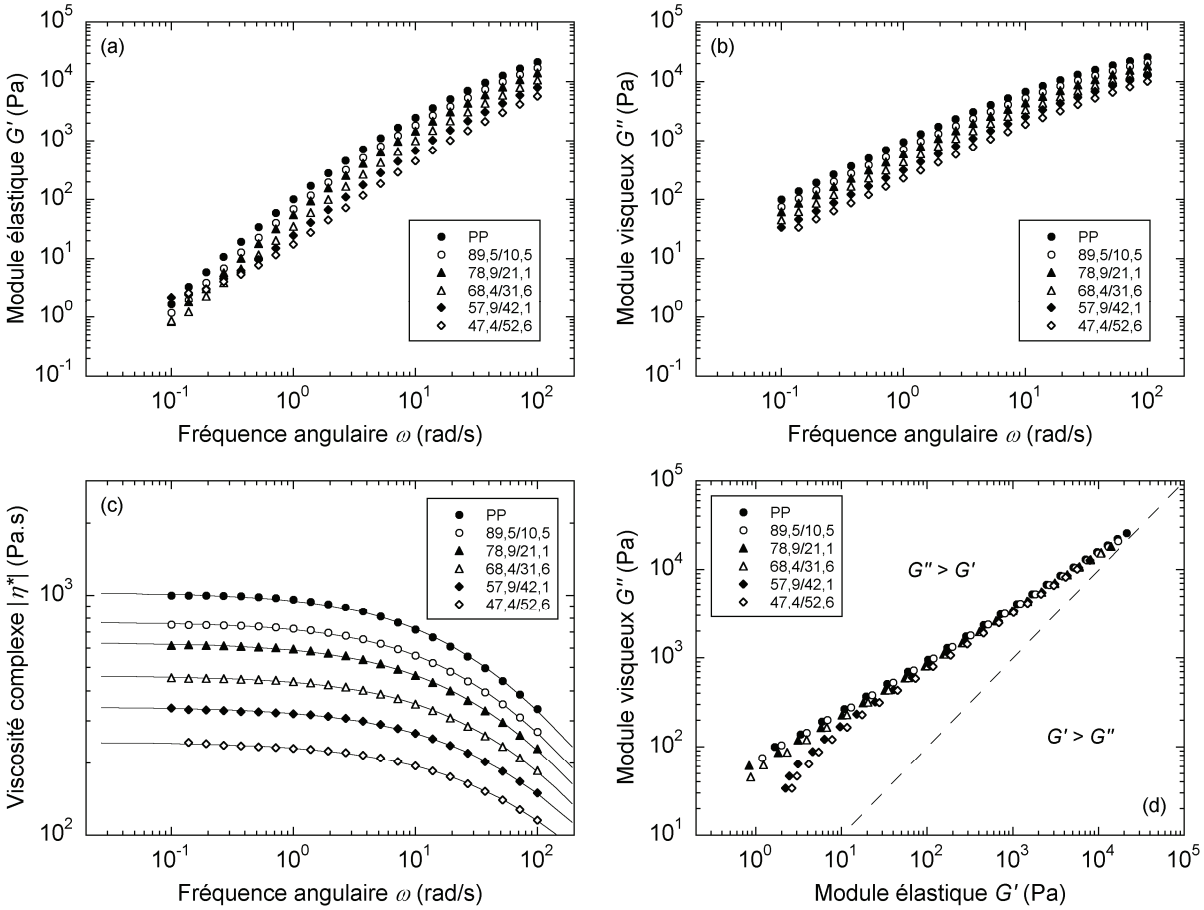


Figure III.3 : (a) Module élastique, (b) module visqueux et (c) viscosité complexe en fonction de la fréquence - les courbes continues représentent les lissages des données par la loi de Carreau-Yasuda - (d) graphe de Cole-Cole modifié

Les données de viscosité complexe sont lissées en utilisant la loi de Carreau-Yasuda. La valeur de l'indice de pseudoplasticité *m* est fixée à 0,25 (valeur obtenue dans le cas de la matrice pure). La dépendance des autres paramètres de la loi avec la concentration en PP-g-MA est représentée sur la Figure III.4. La viscosité newtonienne, le temps caractéristique et le paramètre de Yasuda ont tous les trois tendance à diminuer lorsque la concentration en PP-g-MA augmente.

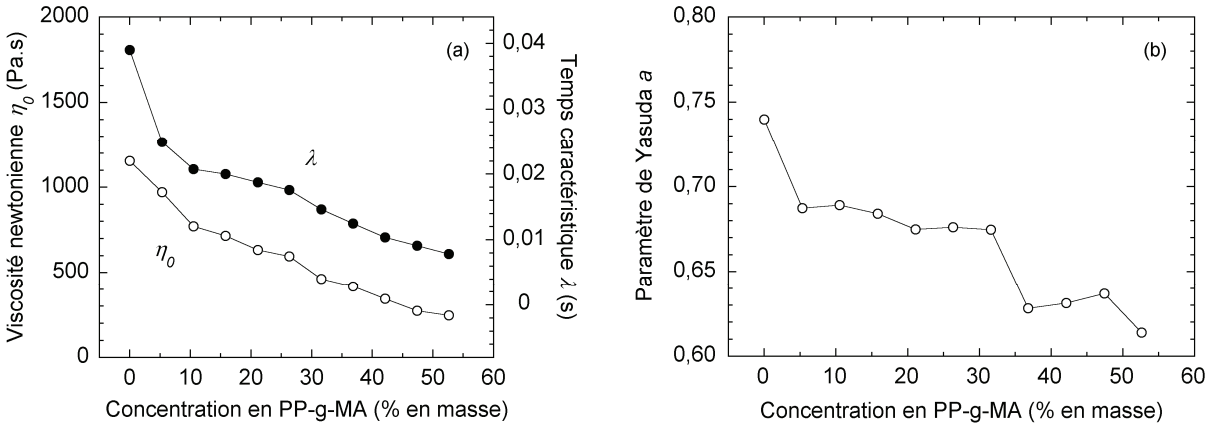


Figure III.4 : Évolution des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda en fonction de la concentration en PP-g-MA

Le module de Young apparent *E* des mélanges binaires PP/PP-g-MA a été déterminé en traction uniaxiale à *T* = 25°C. Les valeurs de *E* obtenues pour les différentes concentrations en PP-g-MA sont représentées à la Figure III.5. On constate que l'ajout de PP-g-MA entraîne une diminution du module de Young des mélanges binaires, particulièrement prononcée entre 0 et 20 % en masse de PP-g-MA, du fait de la rigidité inférieure du PP-g-MA comparativement à celle du PP. La diminution maximale est d'environ 15 % sur la gamme de concentration en PP-g-MA considérée. Une tendance similaire a été observée par Kim *et al.* (2007a) dans le cas d'autres grades de PP et de PP-g-MA. Aucune rupture fragile n'a été observée dans les conditions employées.

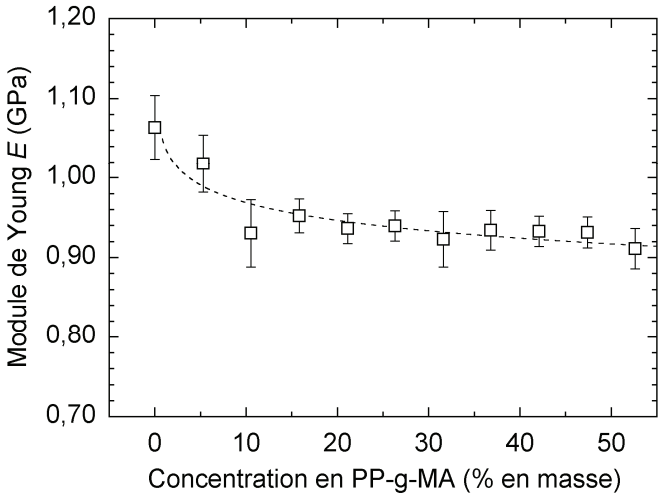


Figure III.5 : Évolution du module de Young apparent en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges binaires PP/PP-g-MA en traction uniaxiale. T = 25°C, taux d'étirement = 0,51 cm/min

III.1.2 Mélanges PP/argile et PP-g-MA/argile

L'affinité de l'argile organophile avec la matrice PP ainsi qu'avec le compatibilisant PP-g-MA est testée en préparant des mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA/argile dans des proportions 95/5 % en masse. L'argile et les granulés de polymère sont pré-mélangés à l'état solide par simple agitation. L'ensemble est ensuite introduit dans la chambre du mélangeur interne régulée en température avant d'abaisser le piston et de démarrer la rotation des rotors. Lors de l'opération de mélange, on constate à nouveau que la différence des niveaux de viscosité entre le PP et le PP-g-MA induit une différence importante en température matière et en *EMS* (*cf.* Tableau III.2).

Tableau III.2 : Température matière et EMS des mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA/argile

Échantillon	Température matière (°C)	EMS (kWh/t)
PP/argile (95/5)	192,7	216,6
PP-g-MA/argile (95/5)	185,0	19,9

➢ **Observations morphologiques**

Une première série d'observations est réalisée en MEB. La Figure III.6 montre une image typique de l'échantillon PP/argile sur laquelle on distingue nettement la matrice PP (fond gris) ainsi que les amas d'argile (zones noires). Une analyse dispersive en énergie (EDS) permet de confirmer la composition de ces zones distinctes (*cf.* Figure III.6), la zone sombre étant essentiellement constituée d'oxygène, de silicium, d'aluminium, de fer et de magnésium (éléments constitutifs de la

montmorillonite) tandis que le fond gris est majoritairement constitué de carbone (chaîne carbonée du PP). De faibles quantités des éléments or et palladium, correspondant à la couche métallisée en surface, sont également relevées.

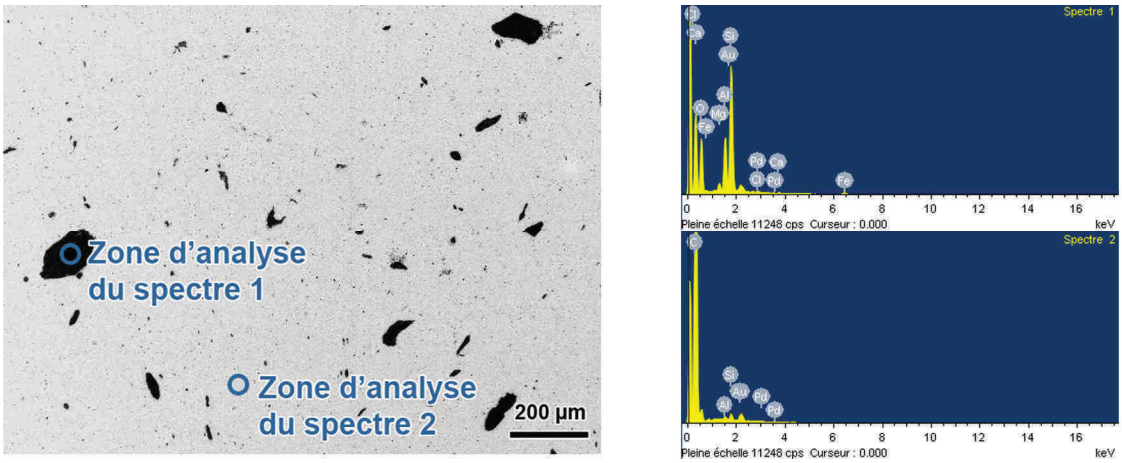
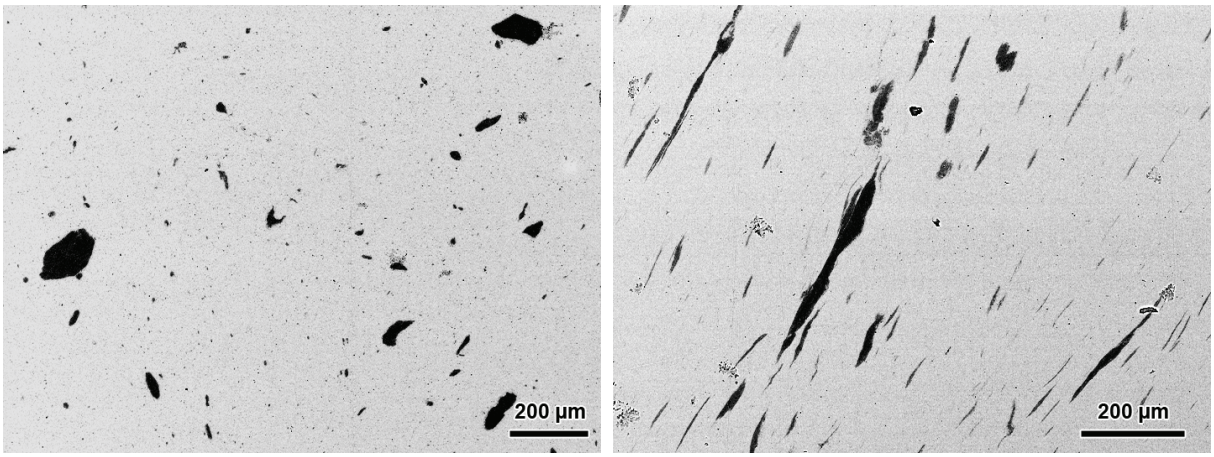


Figure III.6 : Analyse EDS du mélange binaire PP/argile (95/5)

La comparaison des morphologies obtenues pour les mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA/argile est présentée à la Figure III.7. Dans les deux cas, on observe la présence d'agglomérats d'argile dont la taille caractéristique va jusqu'à dépasser les 100 µm. La taille des poudres d'argile d'origine ne dépassant généralement pas les 40 µm (*cf.* Figure II.21), il semble qu'une partie de l'argile ait tendance à s'agglomérer à un stade du procédé de mélange. De nombreux amas d'argile de tailles inférieures peuvent également être distingués. Les sections des agglomérats d'argile observées dans la matrice PP ont une forme proche de l'ellipse, voire circulaire. Dans le cas du PP-g-MA, les formes apparaissent nettement plus allongées. Cette différence peut provenir de la viscosité des deux polymères : en effet, la dispersion des agglomérats de taille importante peut se produire par un mécanisme de rupture, sensible aux niveaux de contraintes exercées par la matrice et donc dépendant de la viscosité. Un glissement des tactoïdes les uns par rapport aux autres à l'intérieur des agglomérats présents dans la matrice PP-g-MA pourrait également être la cause de cette morphologie allongée, en particulier dans le cas d'une intercalation par le PP-g-MA.



(a) PP/argile (95/5) (b) PP-g-MA/argile (95/5)

Figure III.7 : Observations MEB des mélanges PP/argile et PP-g-MA/argile de proportion 95/5 % en masse. Grossissement x200

L'analyse quantitative effectuée sur ces échantillons permet de tracer la distribution en taille des amas d'argiles (*cf.* Figure III.8). Cette taille est caractérisée en diamètre équivalent (diamètre calculé à partir de la valeur de l'aire d'un amas d'argile). La résolution des images MEB permettant d'estimer précisément les tailles jusqu'à une valeur de quelques µm, les amas d'argile dont le diamètre équivalent est inférieur à 10 µm n'ont pas été considérés. On constate que la majeure partie de la population des amas d'argile correspond aux plus faibles tailles quantifiées (entre 10 et 15 µm en diamètre équivalent) dans les deux cas. Quelques amas de diamètre équivalent compris entre 100 et 240 µm sont également repérés.

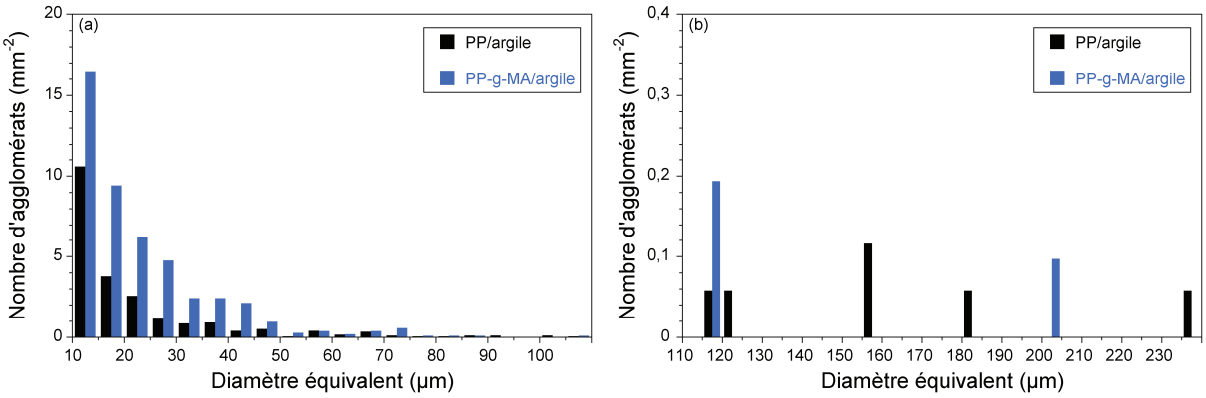


Figure III.8 : Distribution en taille des amas d'argile pour les mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA/argile (a) de 10 à 110 µm, (b) de 110 à 240 µm

Il est possible de déterminer un rapport d'aires A_r à partir des valeurs d'aires occupées par les agglomérats d'argile :

$$A_r = \frac{1}{A_0} \sum A_{MMT} \qquad \text{(III.3)}$$

A_{MMT} est l'aire occupée par un agglomérat d'argile et A_0 correspond à l'aire totale de la surface analysée (17,2 mm^2). Un indice de dispersion micrométrique ID peut être calculé à partir du rapport d'aires et de la concentration volumique v [Villmow *et al.* (2008), Kasaliwal *et al.* (2010)] :

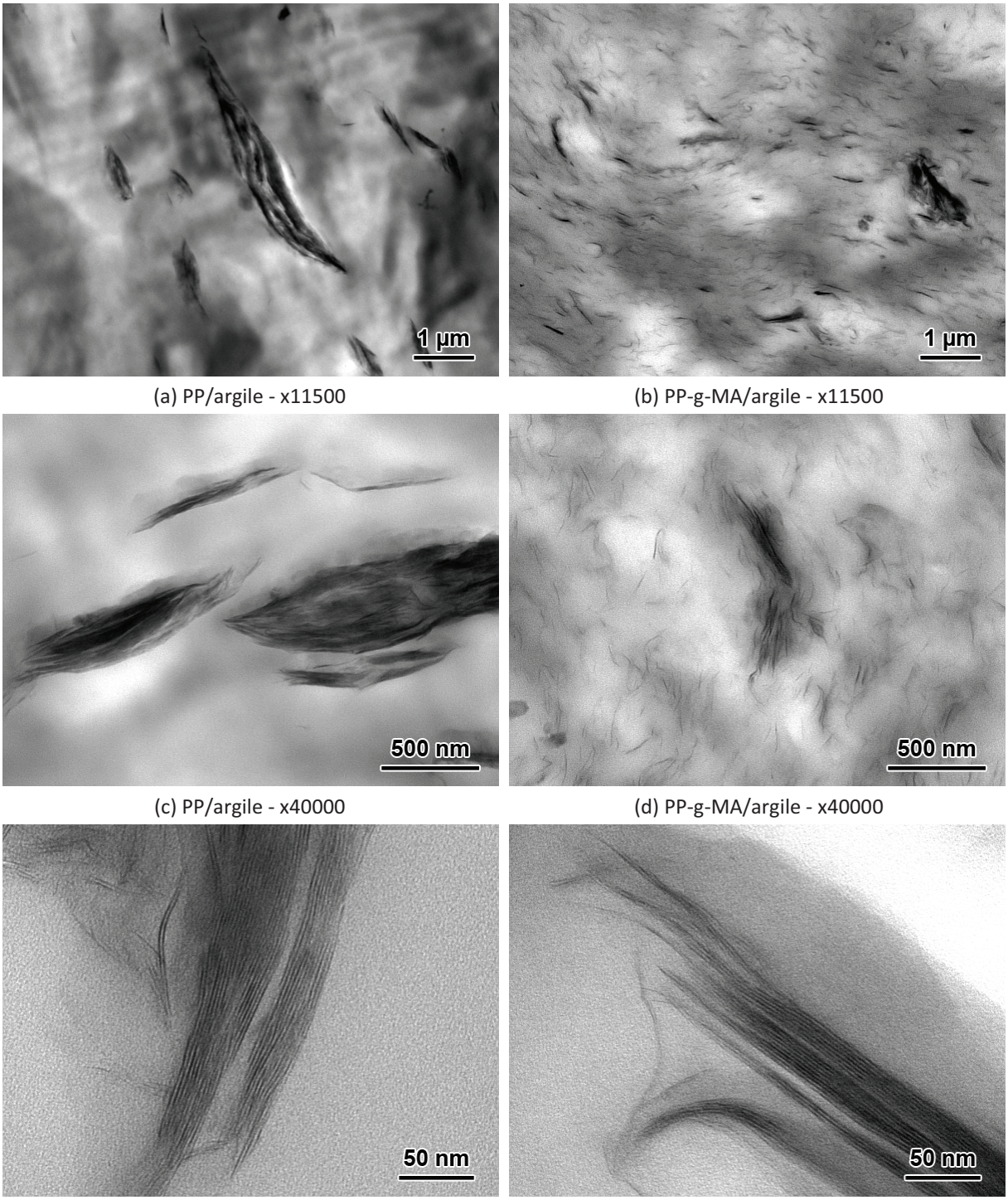
$$ID = 1 - \frac{f}{v} A_r \qquad \text{(III.4)}$$

Il est néanmoins nécessaire de déterminer le facteur f, relié au volume effectif de la montmorillonite. Cette valeur n'ayant pas été trouvée dans la littérature, nous nous contenterons de raisonner en terme de rapport d'aires pour quantifier la dispersion micrométrique des argiles. La densité surfacique d'agglomérats N_s, égale au nombre d'agglomérats rapporté sur l'aire de la surface analysée, permet également d'apprécier l'état de dispersion micrométrique. Les valeurs de A_r, N_s et du diamètre médian d_{med} obtenues pour les deux mélanges binaires sont listées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres de l'état de dispersion micrométrique des argiles pour les mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA argile

Échantillon	A_r (%)	N_s (mm^{-2})	d_{med} (µm)
PP/argile (95/5)	2,19	22,8	15,8
PP-g-MA/argile (95/5)	3,27	47,4	18,7

Il semble que le mélange PP/argile dispose d'un meilleur état de dispersion micrométrique que le mélange PP-g-MA/argile (*cf.* Tableau III.3), bien que cette différence soit modérée. Comme nous l'avons vu précédemment, l'*EMS* obtenue pour le mélange PP-g-MA/argile est dix fois moindre que dans le cas du mélange PP/argile, ce qui peut justifier cette différence en terme de dispersion micrométrique. Des observations aux plus petites échelles ont été effectuées en MET et sont présentées à la Figure III.9.



(a) PP/argile - x11500 (b) PP-g-MA/argile - x11500

(c) PP/argile - x40000 (d) PP-g-MA/argile - x40000

(e) PP/argile - x300000 (f) PP-g-MA/argile - x300000

Figure III.9 : Clichés MET des mélanges PP/argile et PP-g-MA/argile de proportion 95/5 % en masse à différents grossissements.

Le mélange PP/argile présente une morphologie immiscible, caractérisée par la présence d'agrégats d'argile et l'absence de feuillets individuels (*cf.* Figure III.9a et c). En revanche, le mélange PP-g-MA/argile présente une morphologie mixte, constituée de tactoïdes et de nombreux feuillets individualisés distribués dans la matrice (*cf.* Figure III.9b et d). Il semble également que certains tactoïdes soient intercalés par le PP-g-MA (*cf.* Figure III.9d). Les Figures III.9e et f sont des observations localisées sur des tactoïdes d'argile non dispersés pour chacun des mélanges PP/argile et PP-g-MA/argile, respectivement, permettant une visualisation de la structure feuilletée de l'argile. On remarque une certaine flexibilité des feuillets d'argile, déjà évoquée dans l'étude bibliographique du premier chapitre. Malgré une dispersion micrométrique moins prononcée, le mélange PP-g-MA/argile présente indéniablement un meilleur état de dispersion à l'échelle nanométrique, en particulier au niveau de l'exfoliation des feuillets d'argile. Ces observations confirment la faible affinité du PP avec les argiles ainsi que l'efficacité du greffage de fonctions anhydride maléique pour palier cette incompatibilité.

➢ **Caractérisation de l'état d'intercalation**

Ces observations morphologiques sont complétées par l'analyse en DRX afin d'évaluer le niveau d'intercalation de ces mélanges binaires. Leur diffractogramme ainsi que celui de l'argile d'origine sont présentés à la Figure III.10.

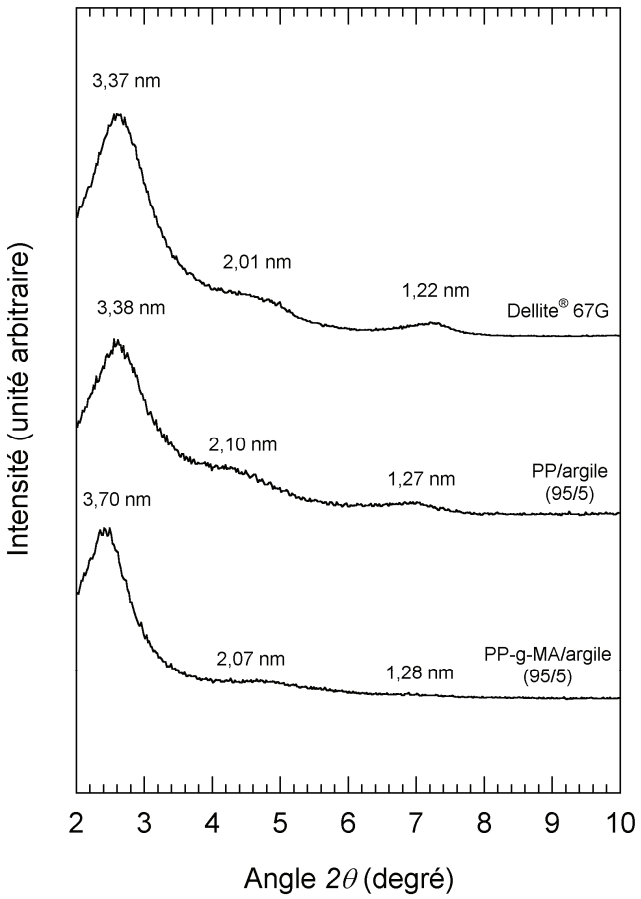


Figure III.10 : Diffractogrammes des mélanges binaires PP/argile, PP-g-MA/argile et de l'argile pure

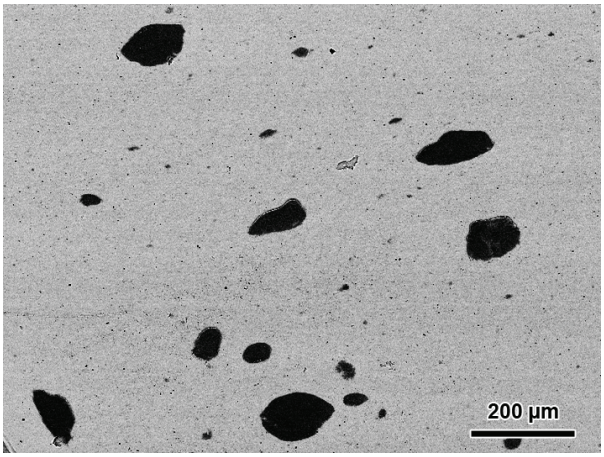
Aucun déplacement significatif du pic principal n'est observé dans le cas du mélange PP/argile comparativement à l'argile d'origine, signe qu'aucune intercalation n'a eu lieu. Il semble également qu'il n'y ait pas eu de dégradation des tensioactifs présents entre les feuillets car celle-ci est généralement accompagnée d'une diminution de la distance basale (déplacement du pic de diffraction vers des valeurs d'angle supérieures). Le mélange PP-g-MA/argile présente un pic de diffraction décalé vers les angles de valeurs inférieures, signe d'une augmentation de la distance basale qui passe de 3,37 à 3,70 nm. Cela montre la capacité des chaînes de PP-g-MA à s'intercaler entre les feuillets d'argile, comme le suggéraient les observations MET. La présence d'un pic de diffraction distinct montre également que l'exfoliation est loin d'être totale, tout comme l'ont montré les observations MEB et MET.

III.2 Morphologie des mélanges maîtres

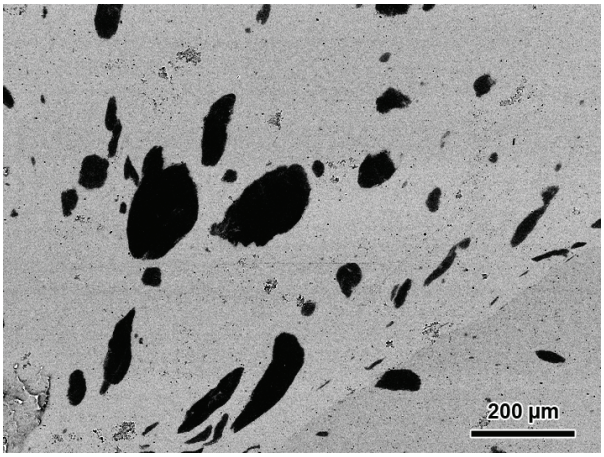
La réalisation de nanocomposites par voie mélange maître fait partie des techniques employées afin de favoriser la dispersion de l'argile dans les matrices polymères. Les trois mélanges maîtres utilisés pour cette étude sont ici présentés en terme d'état de dispersion des argiles.

III.2.1 Observations en microscopie électronique

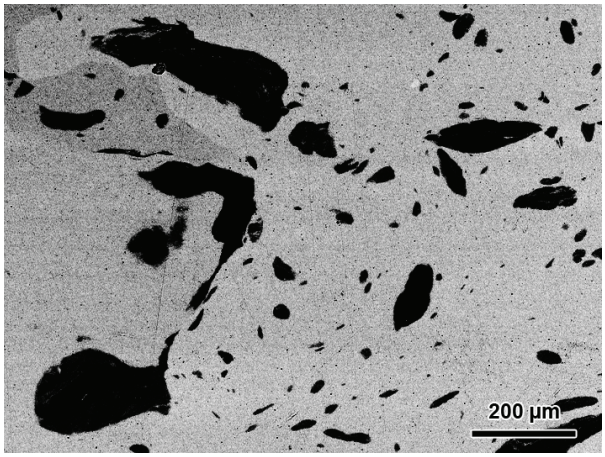
Les clichés MEB représentant la structure des mélanges maîtres sont présentés à la Figure III.11.



(a) MM76-4-20



(b) MM40-40-20



(c) MM0-80-20

Figure III.11 : Observations MEB des mélanges maîtres. Grossissement x200

La présence de gros amas d'argile est le signe d'un phénomène d'agglomération durant la mise en oeuvre des mélanges maîtres en extrusion bivis. Le taux d'argile élevé (20 % en masse) favorise probablement l'agglomération de l'argile. Les distributions en taille des agglomérats sont illustrées à la Figure III.12 et les paramètres de l'état de dispersion sont regroupés dans le Tableau III.4.

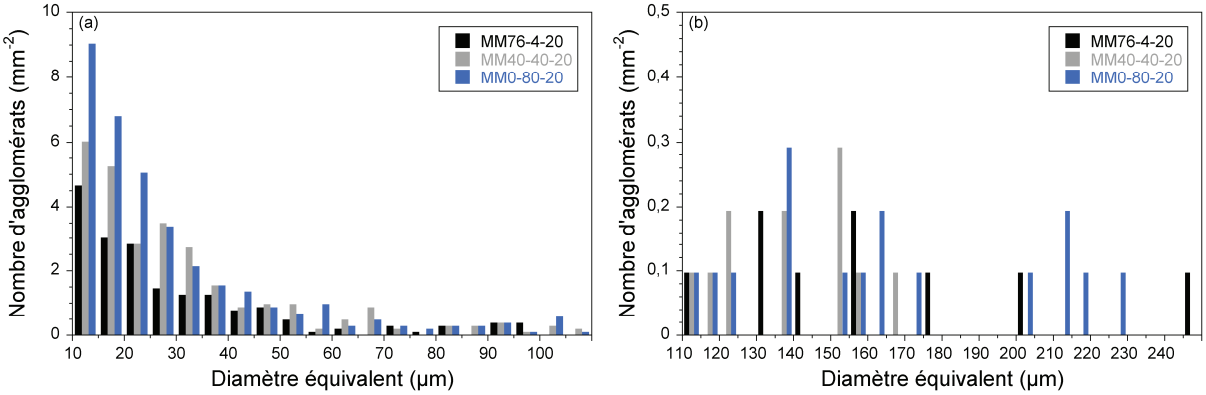


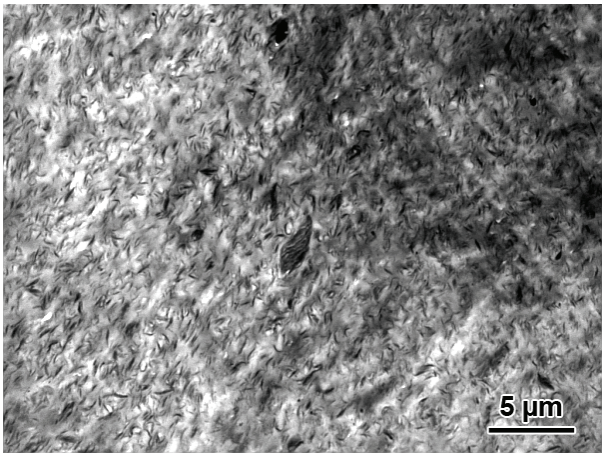
Figure III.12 : Distribution de taille (en diamètre équivalent) des agglomérats d'argile contenus à l'intérieur des mélanges maîtres déterminée à partir des observations en MEB. (a) de 10 à 110 µm, (b) de 110 à 250 µm

Tableau III.4 : Paramètres de l'état de dispersion micrométrique des argiles pour les mélanges maîtres

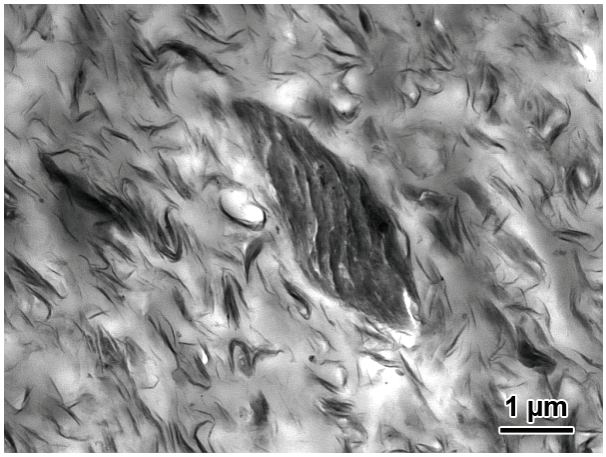
Mélange maître	A_r (%)	N_s (mm^{-2})	d_{med} (µm)
MM76-4-20	3,81	19,2	23,2
MM40-40-20	4,76	29,1	25,6
MM0-80-20	6,97	36,4	22,4

La gamme des tailles d'agglomérats est équivalente pour les trois mélanges maîtres. On remarque néanmoins que le rapport d'aires a tendance à augmenter avec la concentration en PP-g-MA des mélanges maîtres, ce qui est lié à l'augmentation du nombre d'agglomérats, quantifié par N_s. La diminution de la qualité de dispersion observée lors de la croissance du taux de PP-g-MA est cohérente avec les résultats obtenus dans le cas des mélanges binaires PP/argile et PP-g-MA/argile réalisés en mélangeur interne. Les différences sont cependant plus marquées dans le cas des mélanges maîtres, ce qui peut être dû à la quantité importante en argile.

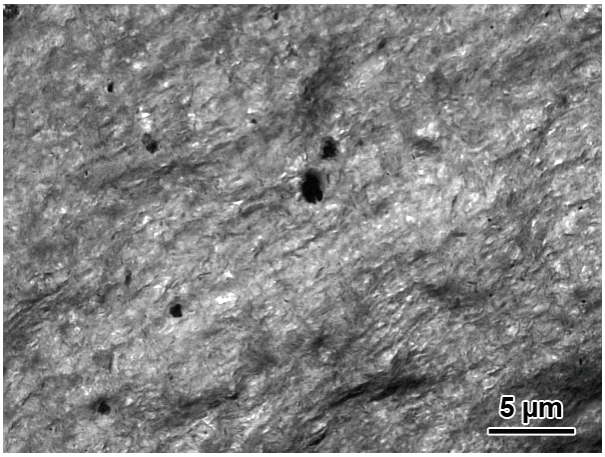
Les observations MET à faibles grossissements des mélanges maîtres sont présentées à la Figure III.13. On distingue des agrégats d'argile pour les trois mélanges maîtres, bien qu'ils soient particulièrement nombreux dans le cas du mélange maître ayant la plus faible concentration en PP-g-MA (MM76-4-20). Les tactoïdes sont répartis de façon dense à l'intérieur des mélanges maîtres, donnant lieu à de faibles distances interparticulaires. Plus la concentration en compatibilisant est élevée, plus les empilements de feuillets d'argile sont fins, mettant une fois de plus en évidence la capacité du PP-g-MA à exfolier l'argile. Les observations à forts grossissements, représentées sur la Figure III.14, permettent de mieux apprécier ces différences.



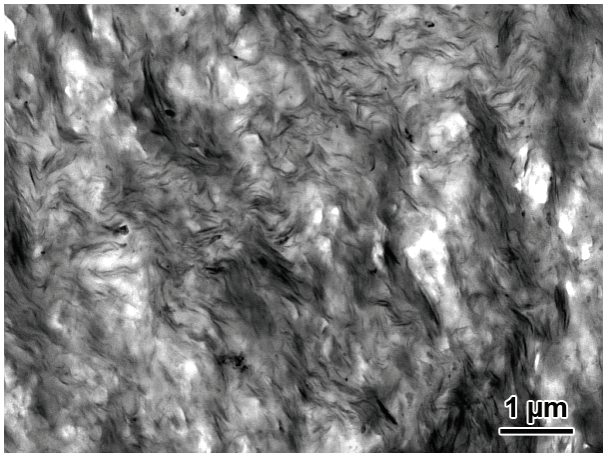
(a) MM76-4-20, x2650



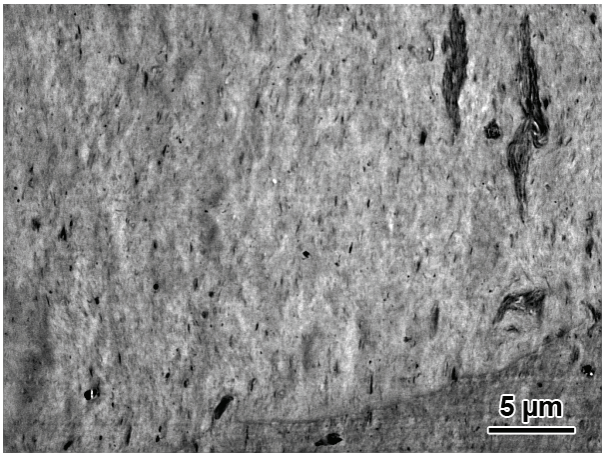
(b) MM76-4-20, x11 500



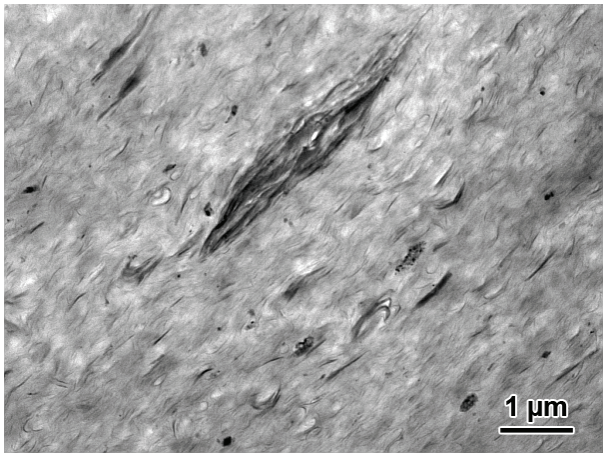
(c) MM40-40-20, x2650



(d) MM40-40-20, x11 500

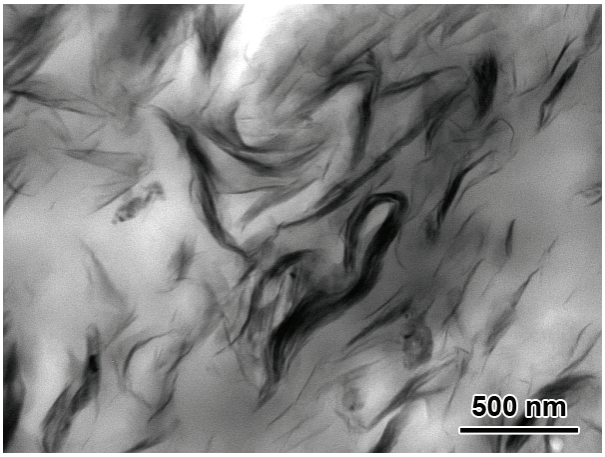


(e) MM0-80-20, x2650

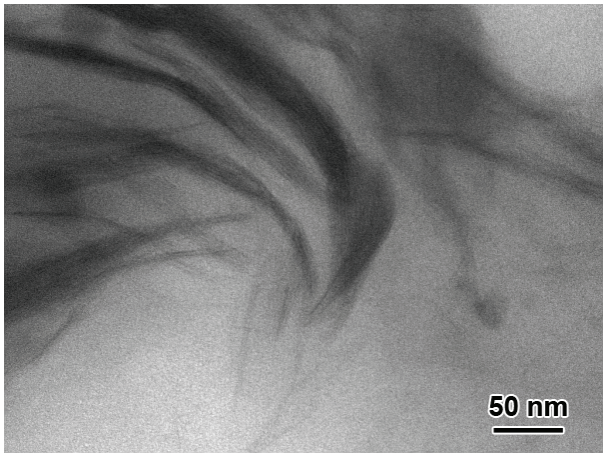


(f) MM0-80-20, x11 500

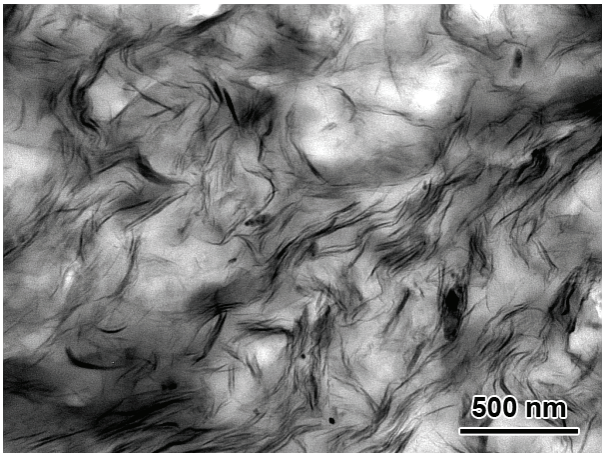
Figure III.13 : Clichés MET à faibles grossissements des mélanges maîtres



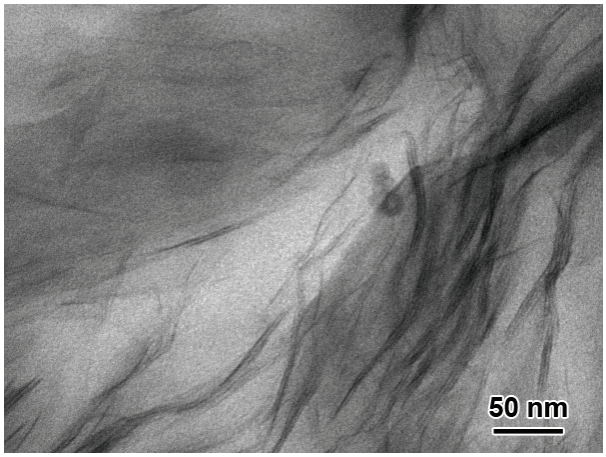
(a) MM76-4-20, x40 000



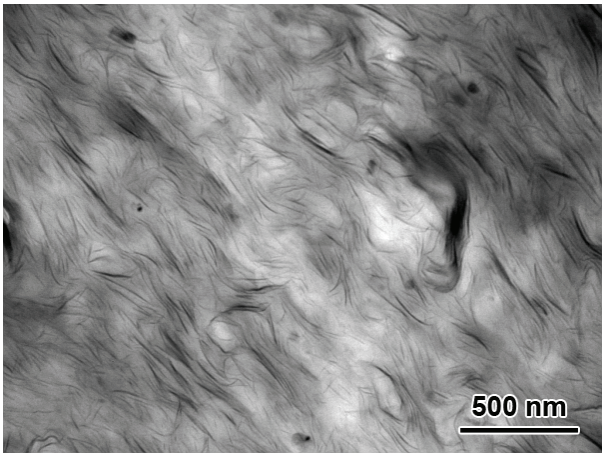
(b) MM76-4-20, x230 000



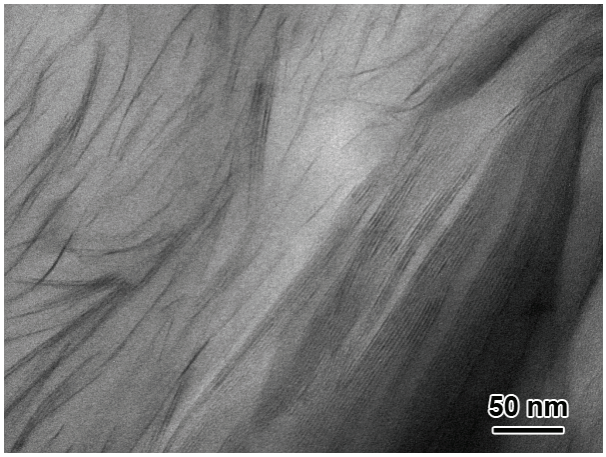
(c) MM40-40-20, x40 000



(d) MM40-40-20, x230 000



(e) MM0-80-20, x40 000



(f) MM0-80-20, x230 000

Figure III.14 : Clichés MET à forts grossissements des mélanges maîtres

III.2.2 Caractérisation de l'état d'intercalation

Nous venons de voir que l'augmentation de la concentration en PP-g-MA favorise l'exfoliation de l'argile au sein des mélanges maîtres. Les diffractogrammes représentés à la Figure III.15 permettent de déterminer leur état d'intercalation. Le mélange maître MM76-4-20 voit sa distance basale diminuée de 0,13 nm comparativement à l'argile d'origine, ce qui laisse penser qu'une dégradation des tensioactifs présents dans l'espace interfoliaire de l'argile s'est produite, conduisant à une modification de l'agencement des alkylammoniums, accompagnée d'une diminution de la distance basale. Les mélanges maîtres ayant été préparés en extrusion bivis à une température de régulation de 200°C et à une vitesse de rotation des vis de 200 tr/min, il est fort probable que la température matière ait dépassé les 200°C et ainsi entraîné une dégradation partielle des tensioactifs. Cette diminution de la distance basale est également le signe que la faible quantité de PP-g-MA présente dans le mélange maître MM76-4-20 n'a pas permis l'intercalation d'une importante proportion d'argile. Les mélanges maîtres MM40-40-20 et MM0-80-20 montrent quant à eux une distance basale augmentée de 0,07 et 0,41 nm, respectivement. L'augmentation de la concentration en PP-g-MA dans les mélanges maîtres permet donc d'obtenir l'intercalation de l'argile, bien que la distance basale obtenue pour le mélange maître MM40-40-20 montre un phénomène d'intercalation modéré. La fraction non négligeable d'argile non dispersée (et *a priori* non intercalée) observée en MEB pour les trois mélanges maîtres peut contribuer à diminuer la distance basale moyenne observée lors de l'analyse DRX.

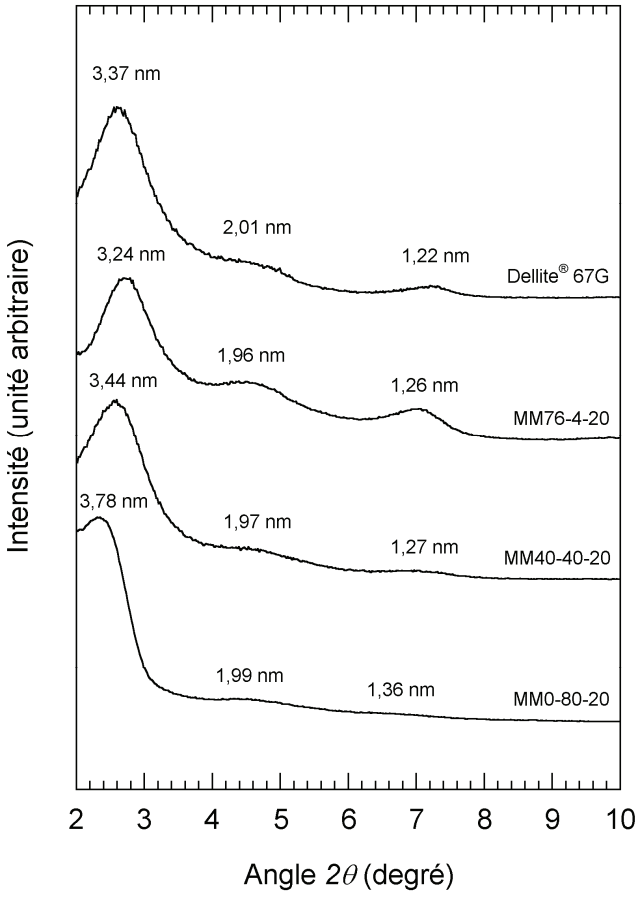


Figure III.15 : Diffractogrammes des mélanges maîtres et de l'argile pure

III.2.3 Comportement rhéologique

Des mesures de viscoélasticité linaire sont réalisées sur les mélanges maîtres afin d'observer l'impact de leur état de dispersion sur leur comportement rhéologique. Le domaine de viscoélasticité linéaire est déterminé par un balayage en déformation, représenté à la Figure III.16a. On obtient une déformation critique γ_c d'environ 0,3 % pour les trois mélanges maîtres, soit un domaine linéaire nettement plus restreint que dans le cas des PP et PP-g-MA purs (γ_c = 30 %). Ce phénomène, connu sous le nom d'*effet Payne*, est caractéristique des polymères chargés et est lié à la rupture du réseau de percolation formé par les charges [Cassagnau (2008)]. Les balayages en temps et en fréquence sont réalisés pour une déformation constante de 0,1 % afin de rester dans le domaine linéaire.

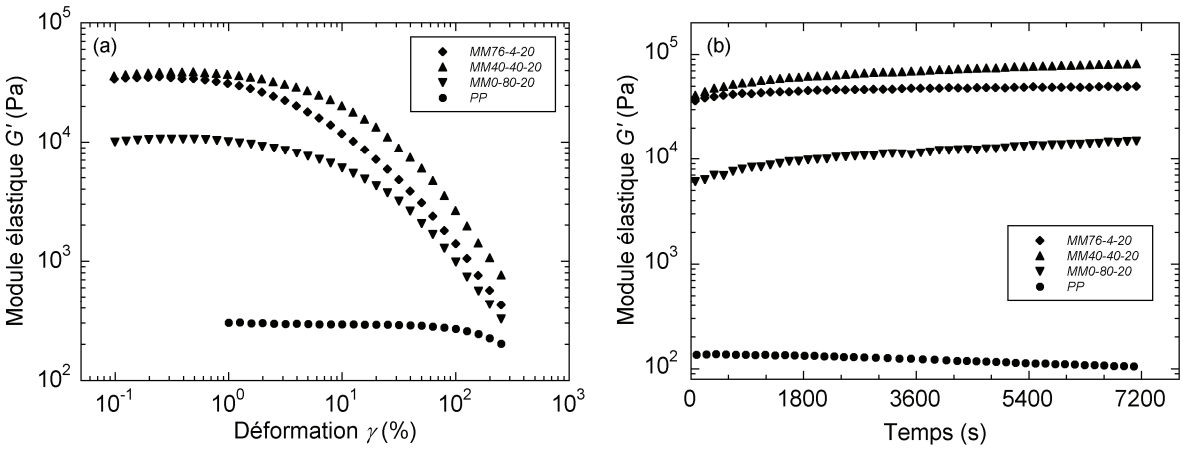


Figure III.16 : Évolution du module élastique des mélanges maîtres lors d'un balayage en déformation (a) et d'un balayage en temps pour une déformation γ= 0,1 % (b). Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω= 1 rad/s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

L'évolution du module élastique des mélanges maîtres au cours du temps, représentée sur la Figure III.16b, montre une augmentation contrairement au cas de la matrice PP. L'augmentation en *G'* observée après deux heures pour les mélanges maîtres MM76-4-20, MM40-40-20 et MM0-80-20 est de 42 %, 112 % et 181 %, respectivement. Une évolution rhéologique similaire a déjà été observée dans le cas de nanocomposites chargés à plus faibles taux d'argile [Solomon *et al.* (2001), Ren *et al.* (2003), Lertwimolnun et Vergnes (2005)], bien que rarement abordée dans la littérature. Cette propriété particulière est, comme nous le verrons plus en détail au chapitre V, reliée à une évolution structurale du réseau d'argile, bien que ce phénomène ne soit pas encore totalement compris. L'augmentation de *G'* est particulièrement marquée pendant les 1800 premières secondes. Par conséquent, les échantillons des mélanges maîtres sont laissés pendant 1800 secondes à l'intérieur du rhéomètre en température avant de démarrer les essais de balayage en fréquence, afin de "stabiliser" le comportement rhéologique, comme l'ont proposé Solomon *et al.* (2001) ainsi que Lertwimolnun et Vergnes (2005) dans le cas de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile. La dépendance en fréquence des modules *G'* et *G''* est représentée à la Figure III.17.

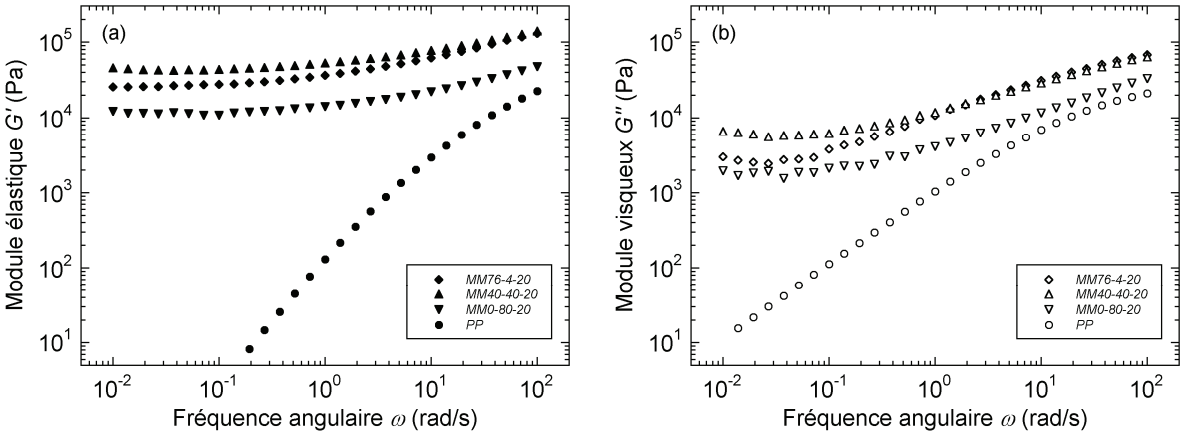


Figure III.17 : Évolution des modules élastique (a) et visqueux (b) des mélanges maîtres lors d'un balayage en fréquence pour une déformation γ= 0,1 %. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C après avoir laissé l'échantillon en température pendant 1800 s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

Le comportement rhéologique des mélanges maîtres est de toute évidence très différent de celui de la matrice PP. On observe une dominance de l'élasticité (*G'* > *G''*) sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée, ainsi qu'un plateau en *G'* et *G''* aux basses fréquences. Ce comportement pseudo-solide se traduit par une augmentation prononcée de la viscosité complexe aux basses fréquences (entre 3 et 4 décades à 10^{-2} rad/s), comme le montre la Figure III.18.

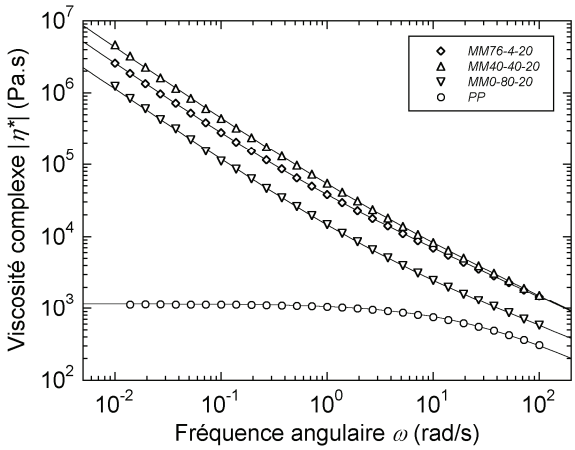


Figure III.18 : Évolution de la viscosité complexe des mélanges maîtres lors d'un balayage en fréquence pour une déformation γ= 0,1 %. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C après avoir laissé l'échantillon en température pendant 1800 s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5), extrapolée sur la gamme de fréquence représentée.

Ces données sont lissées en utilisant le modèle de Carreau-Yasuda à seuil (eq. I.5). Les résultats obtenus sont représentés par les courbes continues sur la Figure III.18 et l'on remarque que ce modèle est particulièrement adapté pour décrire le comportement rhéologique des mélanges maîtres. Les paramètres du modèle sont regroupés dans le Tableau III.5. L'indice de pseudoplasticité *m* est fixé à 0,25, valeur obtenue dans le cas de la matrice PP. Ce choix peut paraître discutable,

notamment dans le cas du mélange maître MM0-80-20 qui ne contient pas de PP. Cependant, la valeur de l'exposant de la viscosité complexe obtenue à hautes fréquences (égal à m-1 par définition) pour les mélanges maîtres est quasiment identique à celle du PP. Les valeurs de la contrainte seuil σ_0 ne peuvent pas être directement reliées au niveau d'exfoliation dans ce cas, étant donnée la forte concentration en argile. En effet, les observations MET (*cf.* Figures III.13 et 14) montrent clairement que le niveau d'exfoliation croit avec la concentration en PP-g-MA des mélanges maîtres. Les interactions particule-particule sont élevées dans tous les cas, étant données les faibles distances interparticulaires engendrées par la concentration élevée en argile. Le MM76-4-20 possède un niveau d'exfoliation quasi-nul mais sa contrainte seuil est relativement élevée (25350 Pa). Le MM0-80-20 dispose du niveau d'exfoliation le plus élevé, ainsi que de la contrainte seuil la plus basse des trois mélanges maîtres (11340 Pa). Quant au MM40-40-20, son niveau d'exfoliation est moins prononcé que pour le MM0-80-20 mais sa contrainte seuil est la plus élevée (43108 Pa). Les analyses MEB permettent de mieux comprendre ces résultats. Le MM76-4-20 possède le meilleur état de dispersion micrométrique, ce qui engendre un nombre important de tactoïdes, favorisant ainsi les interactions particule-particule. En revanche, le MM0-80-20 possède une partie importante d'argile non dispersée (sous forme d'agglomérats). Il semble donc que la réponse rhéologique dépende de l'état de dispersion micrométrique (dépendant de la viscosité de la matrice) ainsi que du niveau d'exfoliation (dépendant de l'affinité polymère-argile). Comme nous avons pu le constater, l'augmentation de la concentration en PP-g-MA a tendance à diminuer la viscosité de la matrice et donc à diminuer le niveau de dispersion micrométrique, tandis qu'il tend à augmenter l'affinité de la matrice avec l'argile et donc à favoriser l'exfoliation des feuillets. Il est donc difficile de découpler l'influence de ces deux aspects sur les valeurs de contrainte seuil obtenues. On peut cependant retenir que, dans le cas du MM0-80-20, une contrainte seuil élevée est obtenue grâce à son important niveau d'exfoliation. D'autre part, sa viscosité est nettement plus élevée que dans le cas du PP-g-MA pur, mettant en avant un effet de renforcement important dans le cas d'un tel niveau d'exfoliation.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges maîtres. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Mélange maître	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
MM76-4-20	25350	91227	1,463	0,29
MM40-40-20	43108	35753	0,640	0,38
MM0-80-20	11341	12000	0,231	0,28

III.3 Influence de la concentration en compatibilisant

Nous avons vu que l'utilisation du PP-g-MA en tant qu'agent compatibilisant pour des systèmes PP/argile est justifiée étant donnée son affinité avec l'argile organophile ainsi que sa miscibilité avec la matrice PP. Toutefois se pose la question de la quantité optimale à employer afin d'obtenir un matériau nanostructuré aux propriétés supérieures à celle de la matrice PP. Le coût relativement élevé du PP-g-MA ainsi que sa faible ténacité en font d'emblée un constituant à utiliser dans des proportions modérées dans l'optique d'une production industrielle. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la concentration en PP-g-MA sur la structure et les propriétés des

systèmes ternaires PP/PP-g-MA/argile dont le taux d'argile est fixé à 5 % en masse. L'influence des méthodes de mise en œuvre par voie directe et par voie mélange maître est également exploitée.

III.3.1 Mélange par voie directe

Des mélanges dont la concentration en PP-g-MA varie de 0 à 50 % en masse par incrément de 5 % ont été réalisés par voie directe. Les granulés de polymère et l'argile ont été prémélangés à l'état solide par agitation mécanique avant d'être introduits simultanément dans la chambre du mélangeur interne. La composition des mélanges ternaires est indiquée dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Composition des mélanges PP/PP-g-MA/argile par voie directe en mélangeur interne

Référence	PP (% en masse)	PP-g-MA (% en masse)	Argile (% en masse)
95/0/5	95	0	5
90/5/5	90	5	5
85/10/5	85	10	5
80/15/5	80	15	5
75/20/5	75	20	5
70/25/5	70	25	5
65/30/5	65	30	5
60/35/5	60	35	5
55/40/5	55	40	5
50/45/5	50	45	5
45/50/5	45	50	5

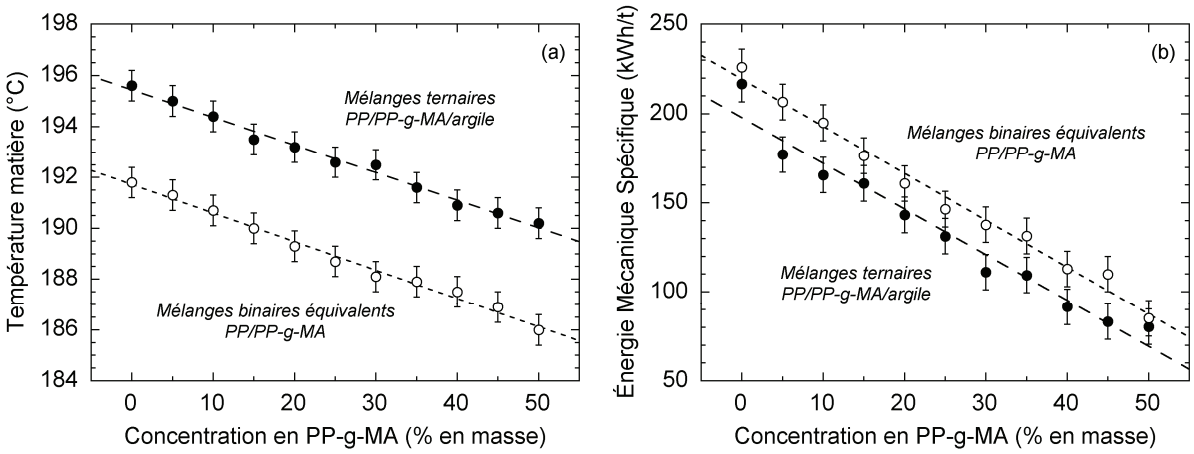


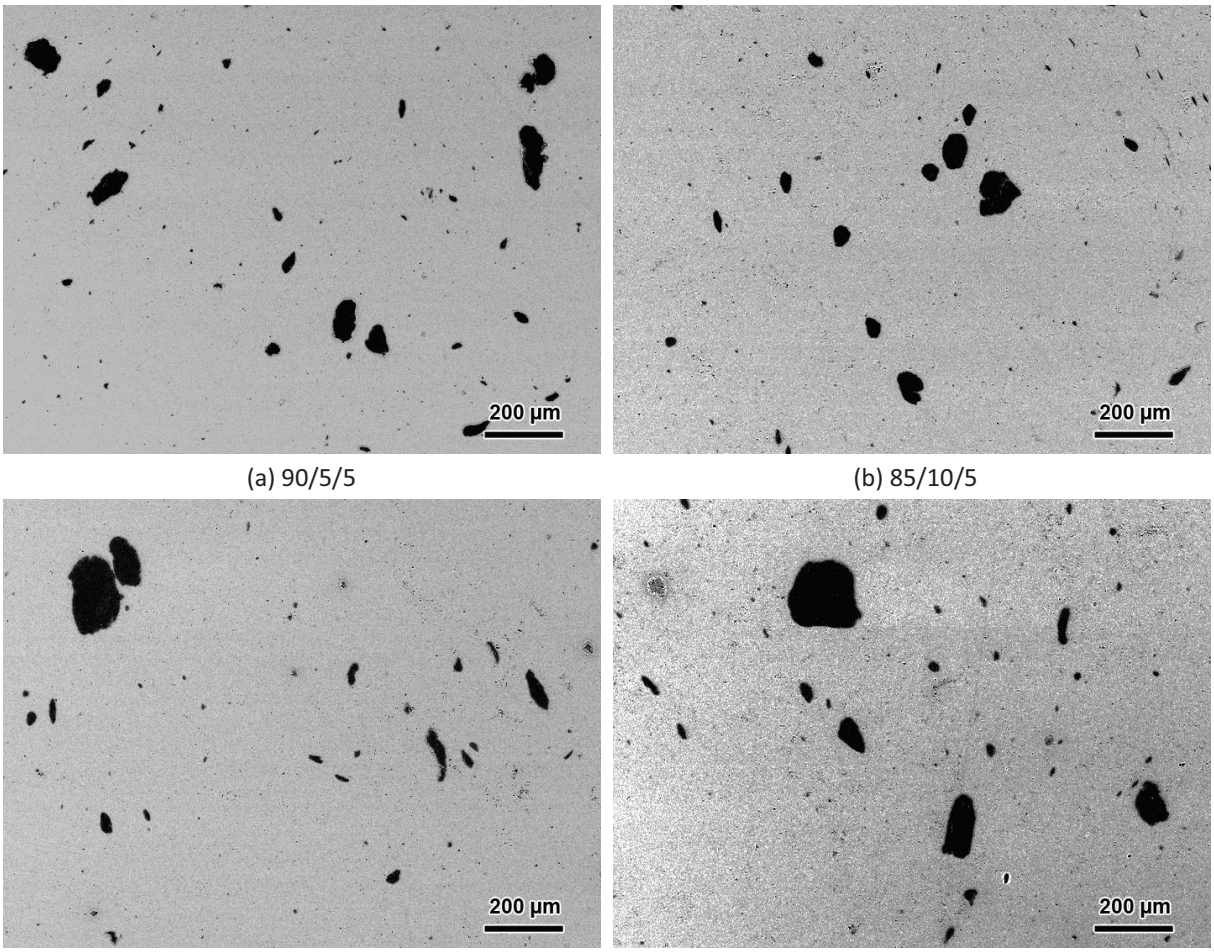
Figure III.19 : Évolution de la température matière (a) et de l'EMS (b) pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile et les mélanges binaires PP/PP-g-MA équivalents

La température matière et l'énergie mécanique spécifique obtenues lors du procédé de mélange sont tracées en fonction de la concentration en PP-g-MA sur la Figure III.19. Les résultats obtenus pour les mélanges binaires équivalents y sont rappelés. La diminution de la température matière et de l'*EMS* avec la concentration en PP-g-MA est similaire dans les deux cas. Cependant, l'ajout d'argile entraîne une dissipation visqueuse plus importante, environ 4°C de plus pour les mélanges ternaires

PP/PP-g-MA/argile comparativement aux mélanges binaires PP/PP-g-MA équivalents. Cette augmentation en température entraîne une légère diminution de l'*EMS* des mélanges ternaires par rapport aux mélanges binaires, bien que cette différence soit faible (*cf.* Figure III.19b).

➢ Observations morphologiques

La Figure III.20 représente les observations MEB réalisées pour différentes concentrations en PP-g-MA. L'état de dispersion micrométrique parait similaire quelle que soit la concentration en compatibilisant, caractérisé par la présence d'agglomérats dont la majorité est située entre 10 et 20 µm en diamètre équivalent. Les plus gros agglomérats observés ont un diamètre équivalent compris entre 150 et 330 µm, selon la concentration en PP-g-MA. Les analyses quantitatives sont résumées sur la Figure III.21. Le rapport d'aires A_r varie peu lorsque la concentration en PP-g-MA est comprise entre 0 et 30 % en masse. Au-delà, il semble que le rapport d'aires soit plus grand, traduisant ainsi une dispersion micrométrique moins bonne lorsque la concentration en PP-g-MA devient élevée. Par ailleurs, cette observation est consistante avec les analyses réalisées sur les mélanges maîtres dont la concentration en PP-g-MA varie de façon significative (*cf.* III.2.1).



(a) 90/5/5 (b) 85/10/5

(c) 65/30/5 (d) 55/40/5

Figure III.20 : Observations MEB des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe. Grossissement x200

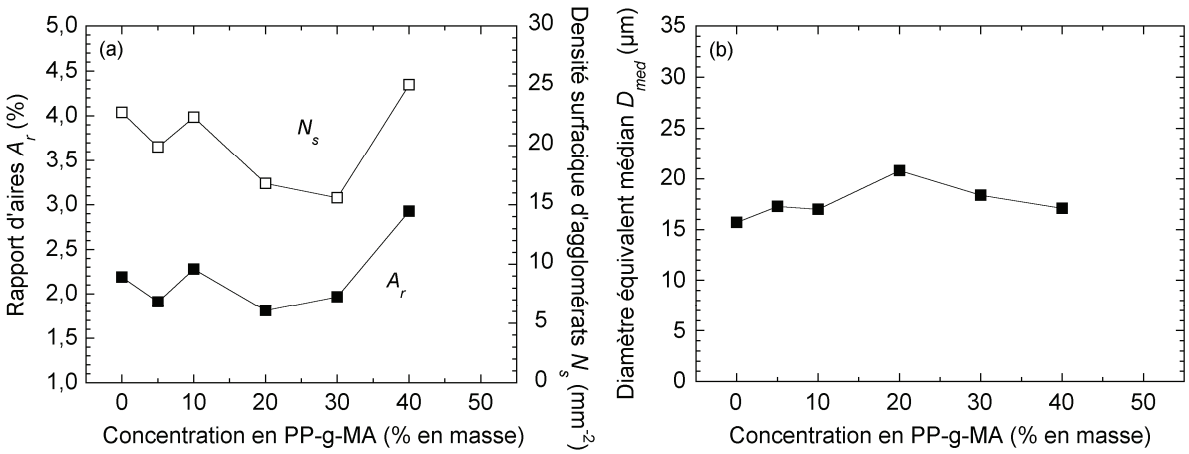
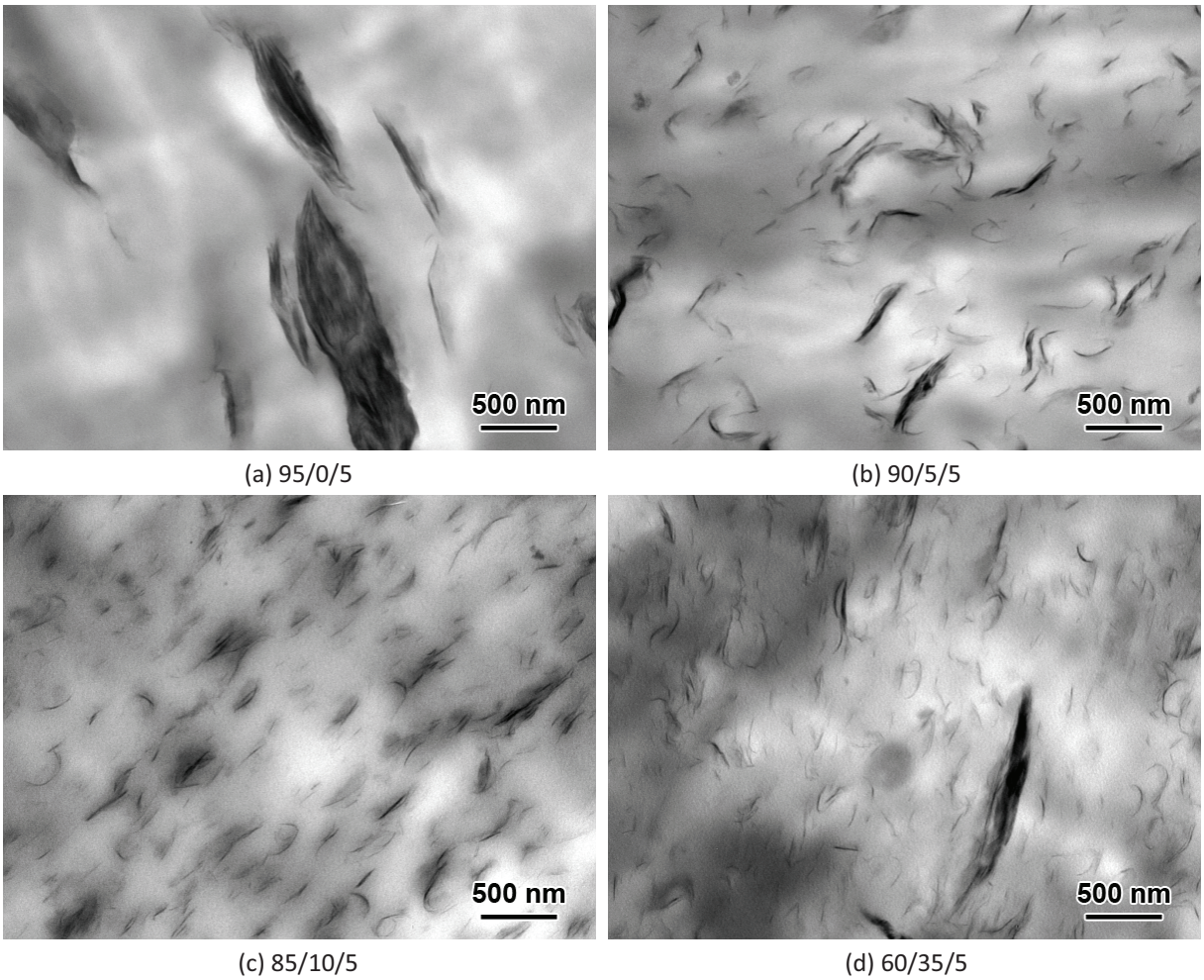


Figure III.21 : Évolution de A_r (a), N_s (a) et d_{med} (b) en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe

Les observations MET, présentées à la Figure III.22, montrent clairement que l'ajout de PP-g-MA facilite l'exfoliation de l'argile et donne lieu à la coexistence de feuillets individuels et de tactoïdes. L'absence de PP-g-MA ne permet pas d'exfolier l'argile pendant le procédé de mélange et conduit à une morphologie microcomposite.



(a) 95/0/5 (b) 90/5/5

(c) 85/10/5 (d) 60/35/5

Figure III.22 : Clichés MET des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe. Grossissement x25 000

➢ État d'intercalation

Les analyses DRX ont précédemment permis de mettre en évidence que l'intercalation de l'argile organophile est réalisée par les chaînes de PP-g-MA. La Figure III.23 illustre les diffractogrammes des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe.

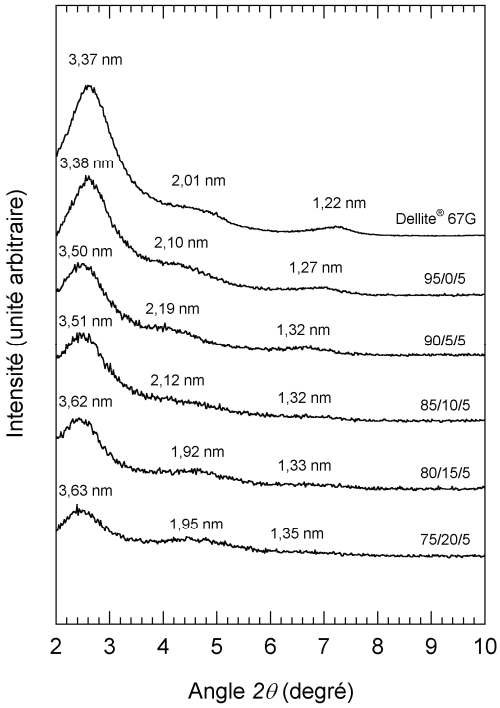


Figure III.23 : Diffractogrammes des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe

On observe une croissance de la distance basale d_{001} avec la concentration en PP-g-MA, suivie d'une stabilisation à partir d'une concentration en compatibilisant de 25 % en masse, comme le montre la Figure III.24. Cela confirme que l'intercalation est favorisée par l'ajout de PP-g-MA. Il semble cependant que l'augmentation de la distance interlamellaire n'ait plus lieu au-delà des 25 % en masse de PP-g-MA dans les conditions testées.

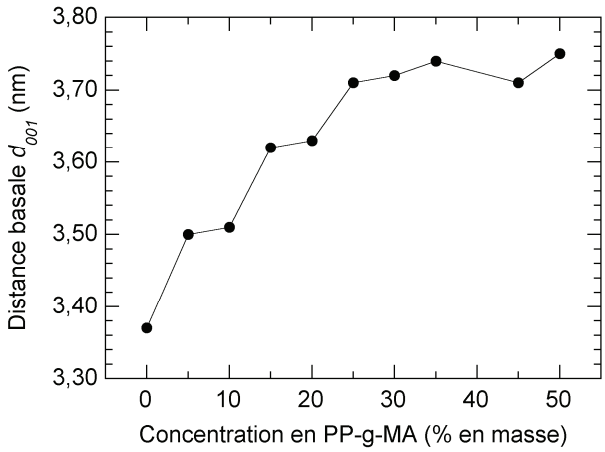


Figure III.24 : Évolution de la distance basale avec la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe

➢ Caractérisation rhéologique

Nous nous intéressons ici au comportement rhéologique des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe. Les balayages en déformation sont représentés à la Figure III.25. On remarque une restriction du domaine linéaire des mélanges ternaires, comme cela était le cas de façon plus marquée pour les mélanges maîtres. Les modules élastiques augmentent avec la concentration en PP-g-MA lorsque celle-ci est comprise entre 0 et 10 % en masse. Nous avons vu lors de l'analyse rhéologique des mélanges binaires PP/PP-g-MA que l'augmentation de la concentration en PP-g-MA diminue la viscosité et les modules. Cette augmentation du module élastique est donc due à un effet de renforcement de l'argile. L'ajout de PP-g-MA à une concentration comprise entre 0 et 10 % en masse entraînerait ainsi une amélioration de l'état de dispersion. Au-delà d'une concentration en compatibilisant de 10 % en masse, les modules diminuent lorsque la concentration augmente. L'effet fluidifiant du PP-g-MA est donc plus important que celui du renforcement par l'argile dans cette gamme de concentration. Les balayages en temps et en fréquence sont réalisés pour des déformations constantes, comprises entre 1 et 5 % selon la concentration en PP-g-MA, afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. L'évolution temporelle du module élastique des mélanges ternaires est représentée à la Figure III.26. On remarque que, contrairement à la matrice PP ou au mélange non-compatibilisé 95/0/5, les mélanges compatibilisés présentent une augmentation de leur module élastique au cours du temps, de façon similaire aux mélanges maîtres (*cf.* Figure III.16b). On remarque que l'augmentation dépend de la concentration en PP-g-MA, ce qui peut signifier que l'évolution observée au cours du temps dépend de l'état de dispersion de l'argile. Les échantillons sont par conséquent laissés au repos pendant 1800 secondes après leur mise en place dans le rhéomètre régulé à 180°C afin de "stabiliser" leur comportement rhéologique avant de démarrer les balayages en fréquence.

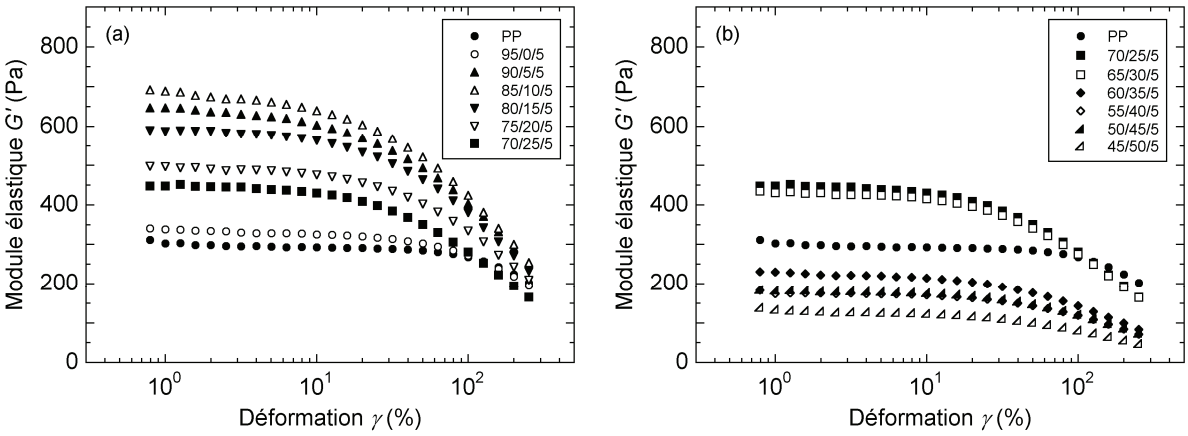


Figure III.25 : Module élastique des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe en fonction de la déformation. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω = 1 rad/s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

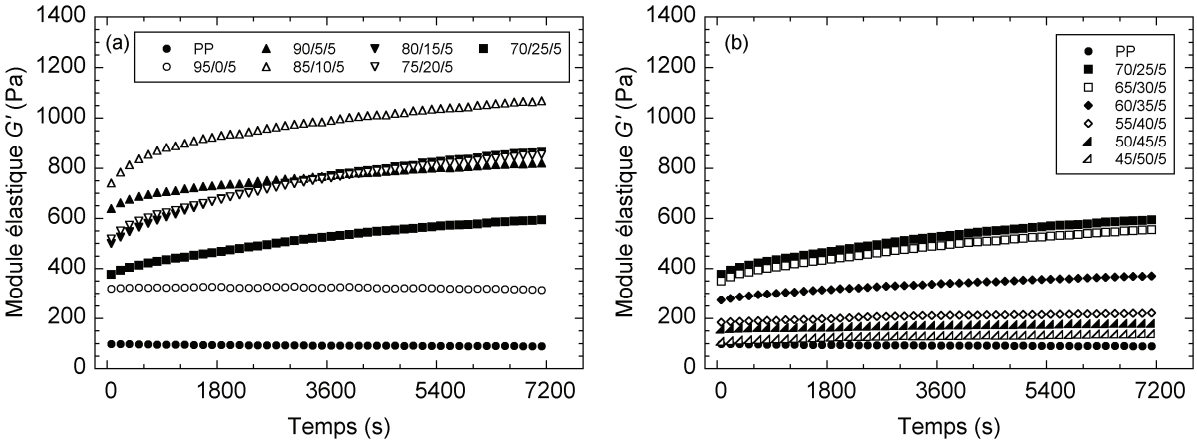


Figure III.26 : Module élastique des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie directe en fonction du temps. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω = 1 rad/s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

La dépendance en fréquence des modules *G'* et *G''* est respectivement représentée aux Figures III.27 et 28. Le mélange non compatibilisé 95/0/5 a un comportement similaire à celui de la matrice PP, l'ajout d'argile à 5 % en masse entraînant cependant une augmentation des modules dynamiques sur l'ensemble de la gamme de fréquence testée. L'ajout de compatibilisant engendre un comportement rhéologique se démarquant de la matrice aux basses fréquences, avec l'apparition d'un plateau en *G'*. Il semble que *G''* tende également vers un plateau, de façon moins prononcée que *G'*. L'absence d'exfoliation au sein du mélange non compatibilisé 95/0/5 observée en MET (*cf.* Figure III.9) correspond à un comportement rhéologique présentant une zone terminale aux basses fréquences, tout comme la matrice PP. Le comportement pseudo-solide des mélanges compatibilisés est relié au réseau de percolation tridimensionnel formé par les feuillets d'argile exfoliés, le niveau d'exfoliation dépendant ici de la concentration en PP-g-MA. La valeur du module élastique au plateau G'_p croît lorsque la concentration en PP-g-MA augmente entre 0 et 15 % en masse, puis diminue lorsque la concentration dépasse les 15 % en masse. On remarque également une diminution des modules *G'* et *G''* aux hautes fréquences (entre 10 et 100 rad/s), particulièrement prononcée au dessus d'une concentration en PP-g-MA de 30 % en masse, traduisant l'effet fluidifiant du PP-g-MA. En effet, les hautes fréquences reflètent le comportement rhéologique proche du plateau caoutchoutique du PP, où la réponse dans le domaine de viscoélasticité linéaire correspond à la relaxation des segments de chaînes polymères, tandis qu'aux basses fréquences, le comportement rhéologique reflète l'élasticité du réseau des nanocharges d'argile. Ces effets sont également observés sur la viscosité complexe, présentée sur la Figure III.29. Les mélanges compatibilisés ne montrent pas de plateau newtonien aux basses fréquences, mais une augmentation de la viscosité lorsque la fréquence décroît. Les données de viscosité ont été lissées par une loi de Carreau-Yasuda à seuil, en fixant l'indice de pseudoplasticité à 0,25. Les résultats obtenus montrent que cette loi décrit bien le comportement rhéologique observé (*cf.* Figure III.29). La variation de ces paramètres en fonction de la concentration en PP-g-MA est représentée sur la Figure III.30.

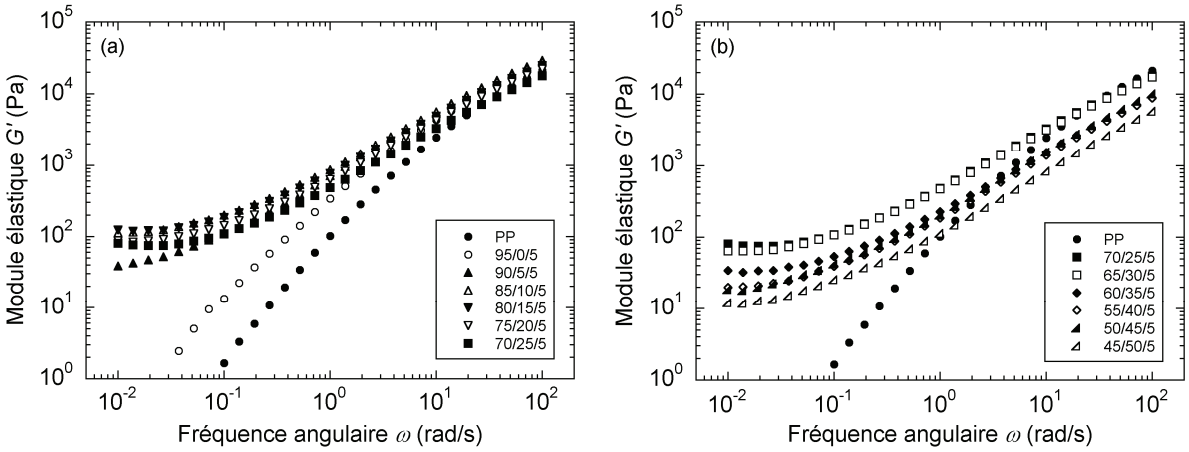


Figure III.27 : Dépendance en fréquence du module élastique des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

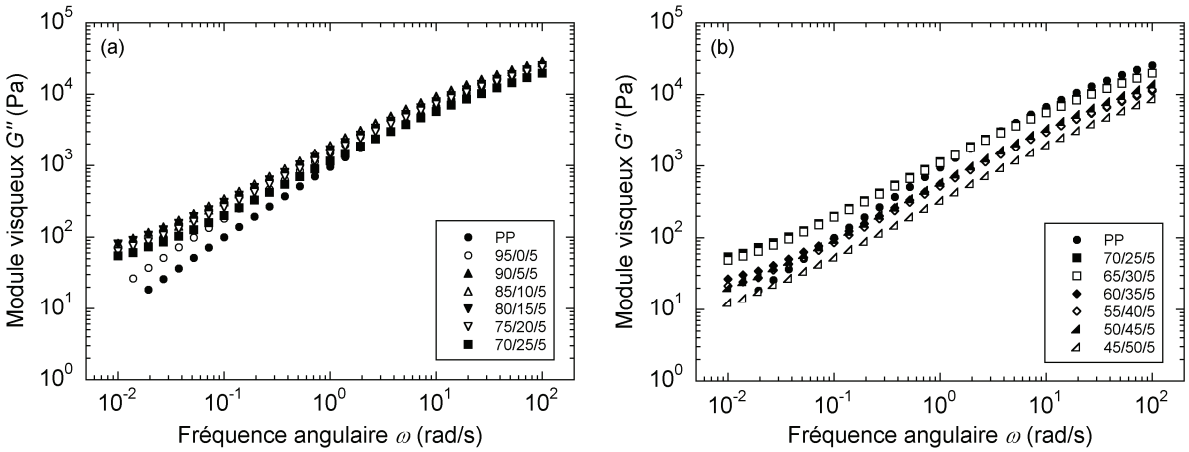


Figure III.28 : Dépendance en fréquence du module visqueux des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

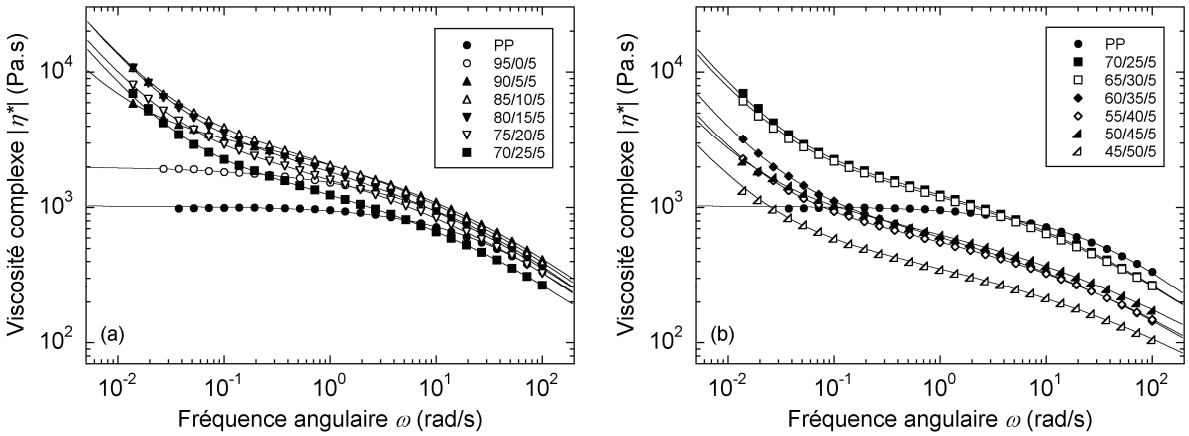


Figure III.29 : Dépendance en fréquence de la viscosité complexe des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolée sur la gamme de fréquence représentée.

La contrainte seuil augmente de façon significative entre 0 et 10 % en masse de PP-g-MA, avant de redescendre progressivement à partir d'une concentration en PP-g-MA de 15 % en masse. Cela montre que l'ajout de compatibilisant permet de promouvoir l'exfoliation jusqu'à une certaine concentration, au-delà de laquelle le niveau d'exfoliation diminue. Cette diminution ne signifie pas pour autant que le PP-g-MA perd sa capacité à exfolier l'argile lorsqu'il est présent en quantité importante, comme le montre la Figure III.22, mais est plutôt liée à la faible dispersion micrométrique obtenue lorsque l'augmentation de la concentration en PP-g-MA induit une diminution significative de la viscosité de la matrice, entraînant ainsi une réduction des efforts mécaniques appliqués à la matière lors de l'opération de mélange. Une partie importante de l'argile se retrouve alors sous forme agglomérée plutôt qu'exfoliée.

La viscosité newtonienne et le temps caractéristique des mélanges ternaires varient en fonction de la concentration en PP-g-MA de façon similaire à la contrainte seuil. Le niveau d'exfoliation obtenu pour cette série de mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile semble donc dépendre d'une combinaison de l'affinité matrice/argile avec l'état de dispersion global de l'argile, donnant lieu à l'obtention d'interactions maximales entre les charges d'argile pour un rapport PP-g-MA/argile compris entre 2/1 et 3/1 dans les conditions testées.

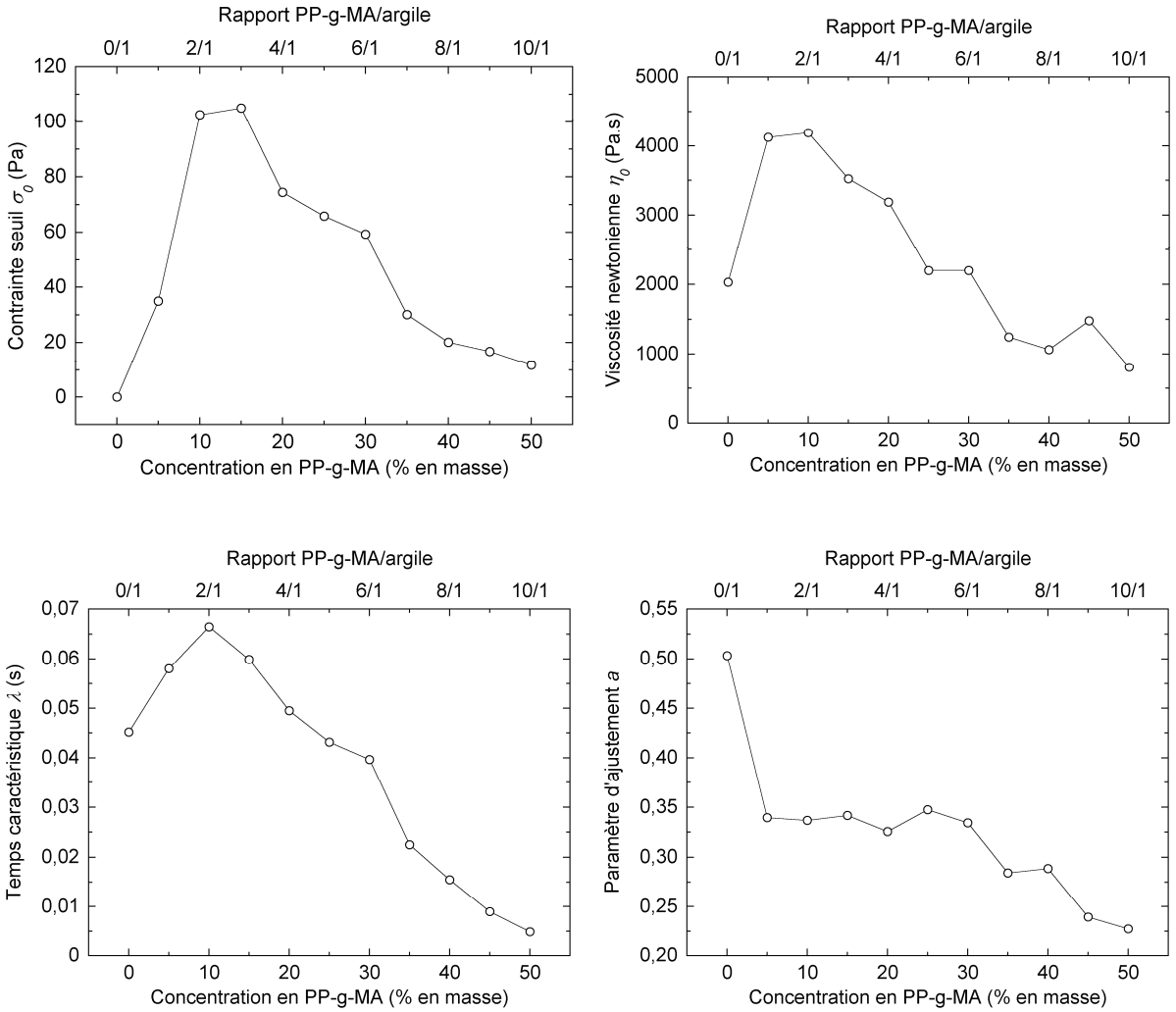


Figure III.30 : Variation des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile. Le taux d'argile est fixé à 5 % en masse

➢ Propriétés mécaniques

Les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe ont été testés en traction uniaxiale afin d'observer l'influence du taux de PP-g-MA sur les propriétés mécaniques. L'évolution du module de Young en fonction de la concentration en compatibilisant est représentée à la Figure III.31a. On constate une augmentation entre 0 et 10 % en masse de PP-g-MA, suivie d'une diminution entre 10 et 20 %. L'accroissement de la quantité de compatibilisant entre 20 et 40 % donne lieu à un module de Young variant peu et correspondant à la valeur obtenue pour 5 %. Au-delà d'une concentration de 40 % en masse, on observe une diminution du module de Young, correspondant aux valeurs les plus faibles obtenues. La Figure III.31b représente l'allongement à la rupture obtenu en fonction de la concentration en PP-g-MA. Les mélanges ternaires dont la concentration en PP-g-MA est inférieure à 15 % ne présentent pas de rupture fragile sur la gamme d'allongement testée (de 0 à 50 %). Au-delà de 15 % de PP-g-MA en masse, on constate l'apparition d'une rupture fragile, intervenant pour un allongement de plus en plus faible lorsque la concentration en PP-g-MA est augmentée, traduisant un abaissement de la ténacité pour cette gamme de teneur en PP-g-MA. Ce résultat est essentiellement lié à la fragilité du PP-g-MA plutôt qu'à l'état de dispersion des argiles, le PP-g-MA étant un matériau de faible ténacité (*cf.* Figure II.18).

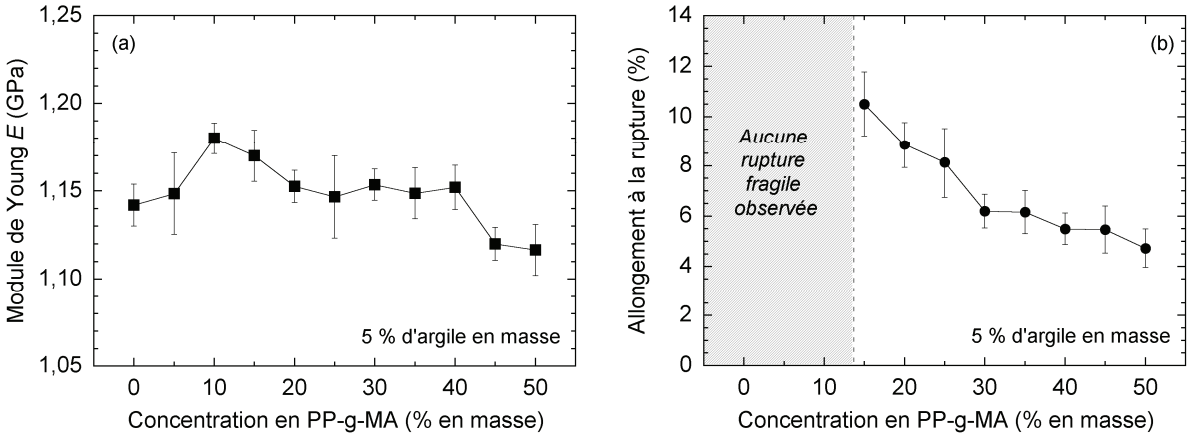


Figure III.31 : Évolution du module de Young (a) et de l'allongement à la rupture (b) en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile en traction uniaxiale. T = 25°C, taux d'étirement = 0,51 cm/min

La relation entre la rigidité des matériaux obtenus et leur niveau d'exfoliation est illustrée par la Figure III.32. On constate une tendance à l'augmentation du module de Young au dessus d'une contrainte seuil de 60 Pa, correspondant aux concentrations en PP-g-MA de 10 et 15 % en masse, bien que cette amélioration soit modérée. Il est néanmoins important de préciser que les niveaux d'exfoliation obtenus sont faibles, ce qui peut expliquer la faible amélioration des propriétés mécaniques. Nous allons maintenant voir si le recours à un procédé d'élaboration par voie mélange maître permet d'obtenir un meilleur état de dispersion, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques prononcée.

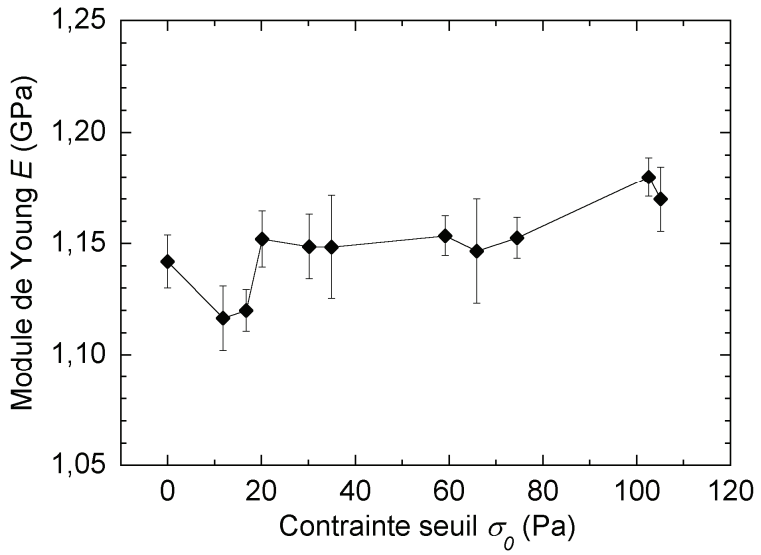


Figure III.32 : Évolution du module de Young en fonction de la contrainte seuil pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe

III.3.2 Mélange par voie mélange maître

Trois mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile sont réalisés par dilution de mélanges maîtres en mélangeur interne, pour des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour les mélanges binaires PP/PP-g-MA et les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe. Les granulés de PP et de mélange maître sont prémélangés à l'état solide, avant d'être introduits simultanément dans la chambre du mélangeur interne. La composition des mélanges ternaires obtenus est indiquée dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Composition des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile réalisés par voie mélange maître

Référence	Mélange maître utilisé	PP (% en masse)	PP-g-MA (% en masse)	argile (% en masse)
94/1/5	MM76-4-20	94	1	5
85/10/5	MM40-40-20	85	10	5
75/20/5	MM0-80-20	75	20	5

La Figure III.33a montre que la température matière obtenue décroît linéairement avec la concentration en PP-g-MA, comme nous l'avions remarqué lors de l'élaboration des mélanges ternaires par voie directe. Cependant, les valeurs de température matière sont inférieures d'environ 4°C sur la gamme de concentration en PP-g-MA testée, comparativement au cas des mélanges ternaires par voie directe. Les raisons de cet écart en température ne sont pas évidentes et sont probablement reliées à l'état physique des constituants introduits dans le mélangeur : deux types de granulés et une poudre dans le cas de la voie directe, deux types de granulés dont un contenant le PP-g-MA et l'argile dans le cas de la voie mélange maître. Cette différence de température n'induit toutefois pas d'écart entre les valeurs d'EMS obtenues par les deux méthodes (*cf.* Figure III.33b).

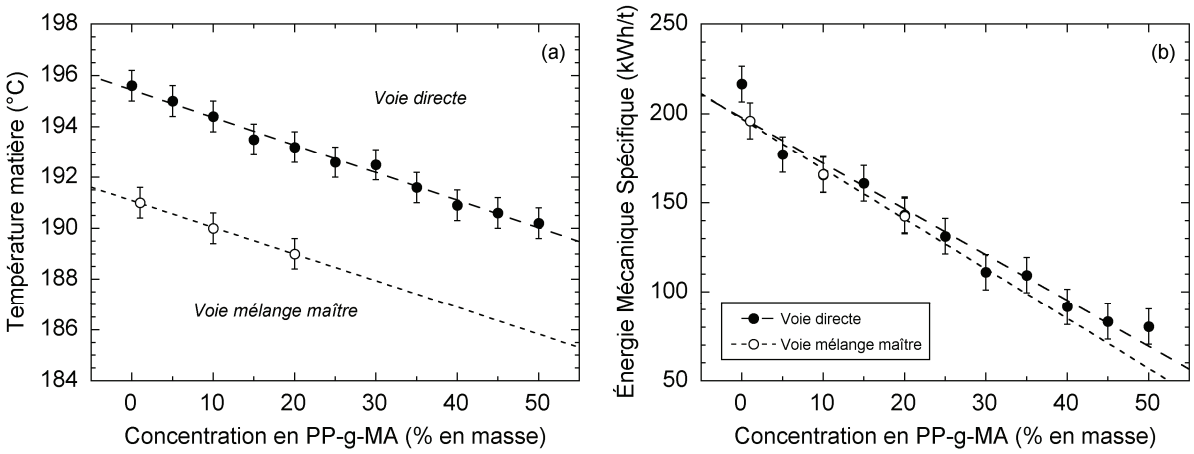
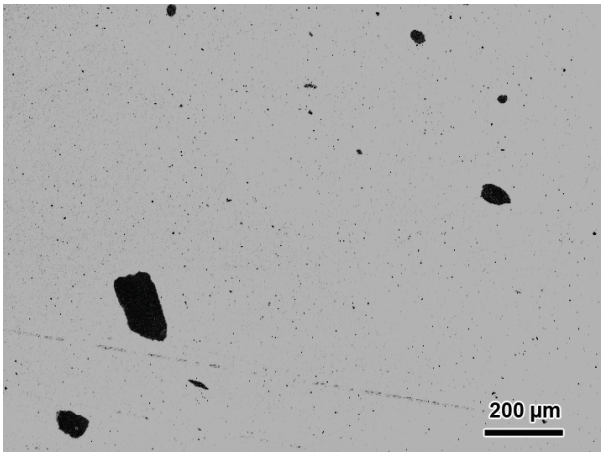


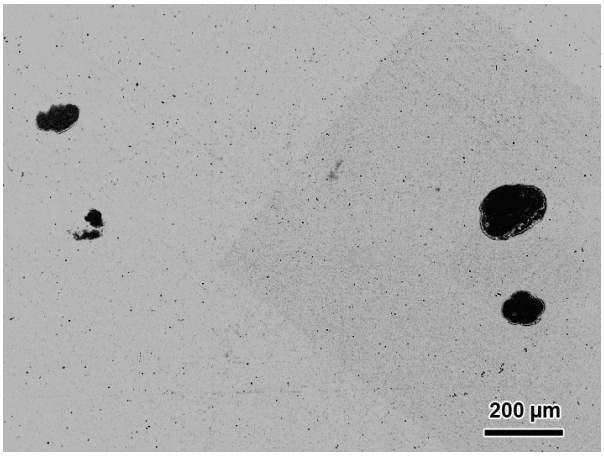
Figure III.33 : Dépendance de la température matière (a) et de l'EMS (b) avec la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe et par voie mélange maître

➢ Observations morphologiques

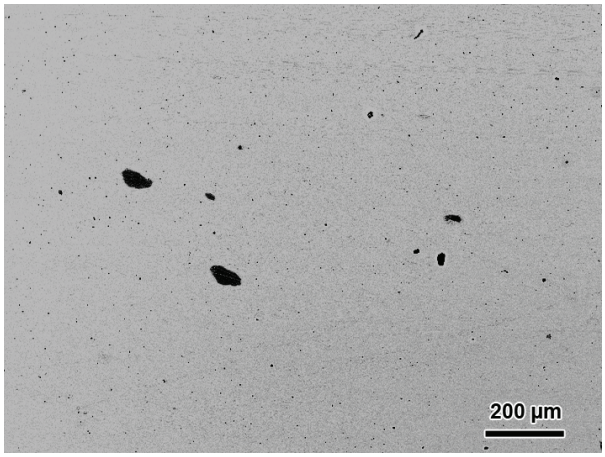
Les observations MEB caractéristiques des trois mélanges ternaires obtenus par voie mélange maître sont représentées sur la Figure III.34. On remarque une fois de plus la présence d'agglomérats d'argile. Leurs tailles sont cependant inférieures à celles observées dans le cas des mélanges maîtres avant leur dilution dans la matrice PP (*cf.* Figure III.11). Les morphologies obtenues sont semblables à celles observées dans le cas du mélange par voie directe (*cf.* Figure III.20), bien que les agglomérats de taille importante paraissent moins nombreux dans le cas des mélanges par voie mélange maître. Les analyses quantitatives, présentées à la Figure III.35, permettent d'établir que la dispersion micrométrique est favorisée dans le cas de la voie mélange maître. Effectivement, pour une gamme de concentration en PP-g-MA équivalente, le passage de la méthode d'élaboration par voie directe à celle par voie mélange maître donne lieu à un rapport d'aire divisé par deux, ainsi qu'à une densité surfacique d'agglomérats divisée par quatre. Cela montre que, malgré la faible pré-dispersion micrométrique observée pour les mélanges maîtres, la dilution du mélange maître dans la matrice PP permet d'obtenir un meilleur état de dispersion micrométrique que lors du mélange direct des trois composants, et ce pour une formulation et des conditions opératoires identiques. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Treece *et al.* (2007) en extrusion bivis.



(a) 94/1/5



(b) 85/10/5



(c) 75/20/5

Figure III.34 : Observations MEB des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie mélange maître. Grossissement x200

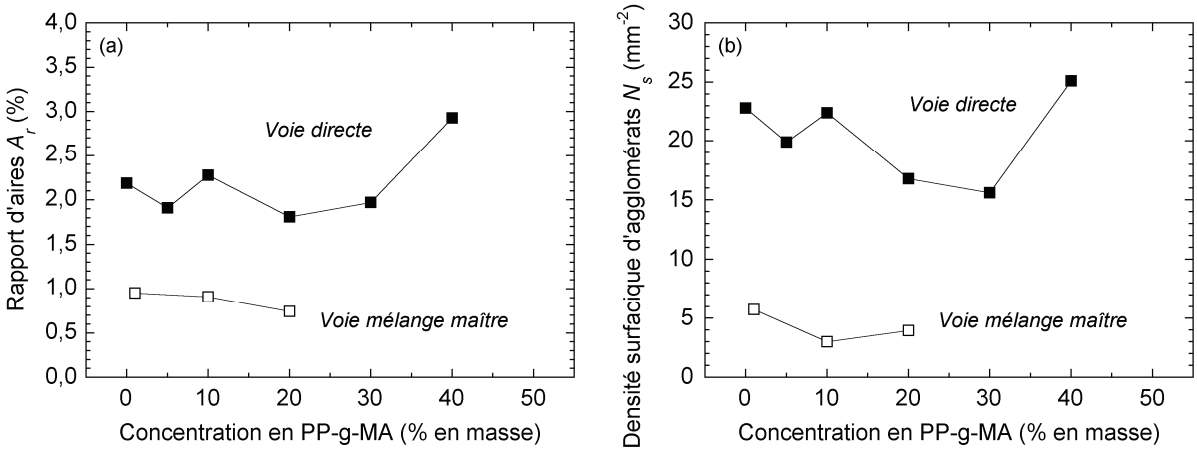
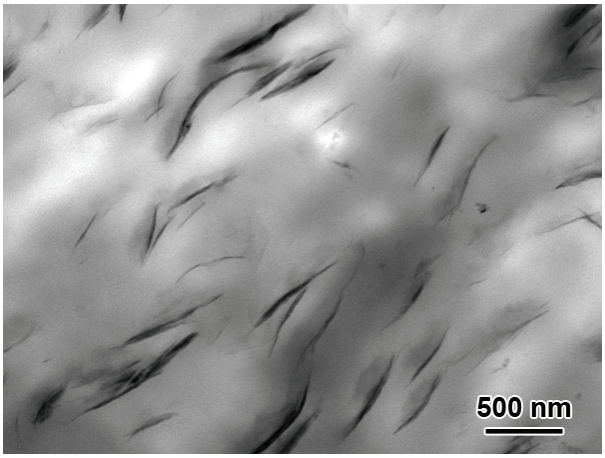
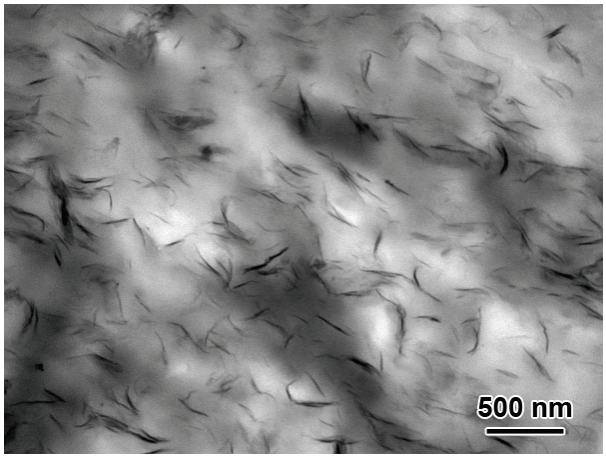


Figure III.35 : Évolution de A_r (a) et N_s (b) avec la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile réalisés par voie directe et par voie mélange maître

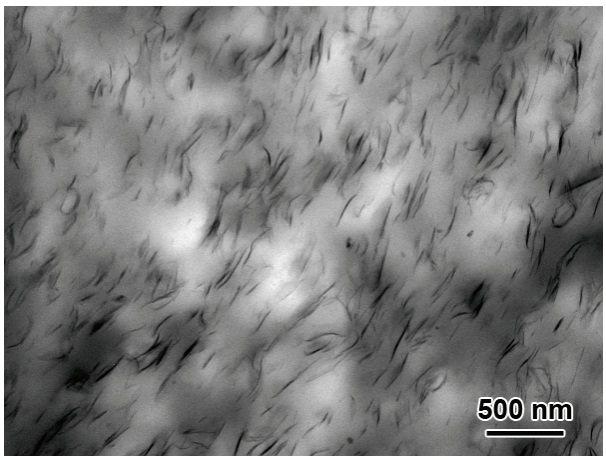
L'état de dispersion à l'échelle nanométrique est caractérisé par MET. Les observations caractéristiques des mélanges ternaires obtenus par voie mélange maître sont présentées à la Figure III.36. Les différences observées en terme de dispersion, et en particulier d'exfoliation, sont flagrantes. On observe une structure composée d'empilements de feuillets d'argile, ainsi que de feuillets isolés (exfoliés). L'épaisseur des empilements de feuillets diminue lorsque la quantité de PP-g-MA augmente et les nombres moyens de feuillets par empilement pour les mélanges 94/1/5, 85/10/5 et 75/20/5 sont d'environ 15, 7 et 2, respectivement. Le niveau d'exfoliation est donc plus prononcé lorsque la quantité de PP-g-MA augmente dans la gamme de concentration étudiée. Une analyse quantitative de l'état d'exfoliation est réalisée à partir des clichés MET en se basant sur la méthode proposée par Fornes (2003), qui consiste à calculer la densité spécifique de particule D_{sp}, égale à la densité de particules par unité de surface rapportée à la fraction massique d'argile. Les valeurs obtenues sont listées dans le Tableau III.8. L'augmentation de la densité spécifique de particule avec la concentration en PP-g-MA confirme l'élévation du niveau d'exfoliation observée.



(a) 94/1/5



(b) 85/10/5



(c) 75/20/5

Figure III.36 : Clichés MET des nanocomposites obtenus par voie mélange maître. Grossissement x25000

Tableau III.8 : Valeurs des densités spécifiques de particule déterminées à partir des images MET pour les mélanges ternaires réalisés par voie mélange maître

Nanocomposite PP/PP-g-MA/argile	Densité de particule (μm^{-2})	Densité spécifique de particule (μm^{-2})
94/1/5	10,3 ± 0,9	2,1 ± 0,2
85/10/5	30,4 ± 1,4	6,1 ± 0,3
75/20/5	61,2 ± 1,8	12,2 ± 0,4

➢ État d'intercalation

La Figure III.37 représente les diffractogrammes des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie mélange maître. Les distances basales obtenues sont supérieures à celles des mélanges maîtres avant leur dilution dans la matrice PP, signifiant que l'argile a également été intercalée lors de la dilution des mélanges maîtres en mélangeur interne. La voie mélange maître permet donc d'obtenir une structure mixte intercalée/exfoliée, les niveaux d'intercalation et d'exfoliation étant augmentés par l'apport en PP-g-MA dans la gamme de concentration testée. La Figure III.38 met en avant une intercalation plus prononcée dans le cas de la voie mélange maître que pour la voie directe, à concentration en PP-g-MA équivalente.

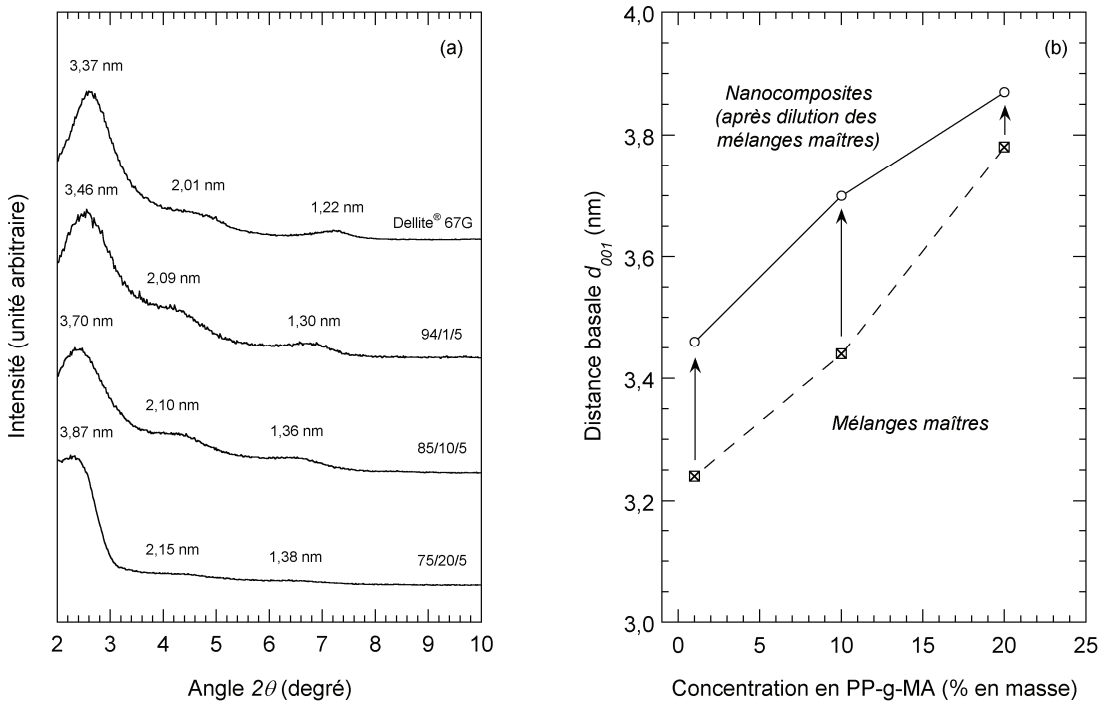


Figure III.37 : (a) Diffractogrammes des mélanges ternaires obtenus par voie mélange maître et de l'argile pure (b) évolution de d_{001} après dilution des mélanges maîtres

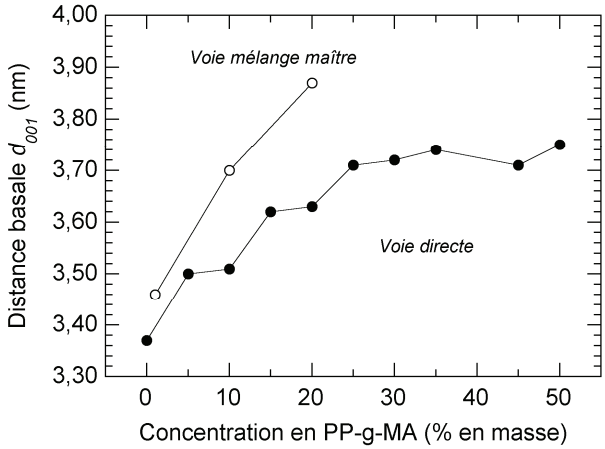


Figure III.38 : Évolution de la distance basale en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe et par voie mélange maître

➢ Caractérisation rhéologique

Les balayages en déformation et en temps son représentés à la Figure III.39a et b, respectivement. On remarque une diminution du domaine de viscoélasticité linéaire avec l'accroissement du taux de PP-g-MA. Les balayages en temps et en fréquence sont effectués pour une déformation constante de 1 % afin de rester dans le domaine linéaire.

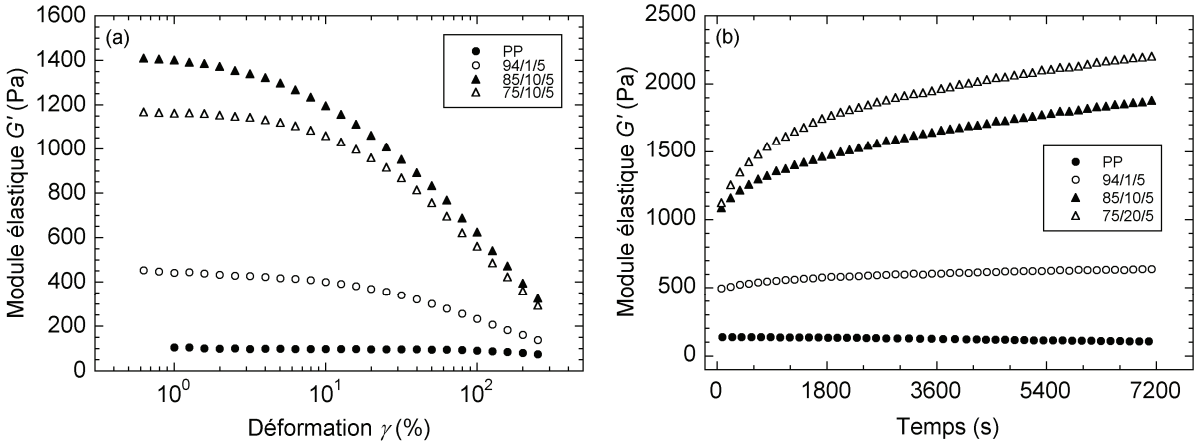


Figure III.39 : Évolution du module élastique des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître en fonction de la déformation (a) et du temps (b). T = 180°C et ω = 1 rad/s.

Une augmentation progressive du module élastique est observée au cours du temps pour les mélanges ternaires, comme on peut le constater sur la Figure III.39b. L'accroissement du module élastique est d'autant plus important que la concentration en PP-g-MA est grande. Ces évolutions sont similaires à celles observées pour les mélanges maîtres ainsi que pour les mélanges ternaires réalisés par voie directe. Un délai de 1800 secondes après le chargement des échantillons dans le rhéomètre régulé à 180°C est respecté avant de démarrer les essais de balayage en fréquence. La Figure III.40a montre un plateau en *G'* aux basses fréquences très marqué pour les mélanges 85/10/5 et 75/20/5, signe d'une exfoliation prononcée. Ces plateaux en *G'* sont accompagnés d'une remontée de la viscosité complexe aux basses fréquences comprise entre une et deux décades sur la gamme de fréquence angulaire allant de 10^{-1} à 10^{-2} rad/s.

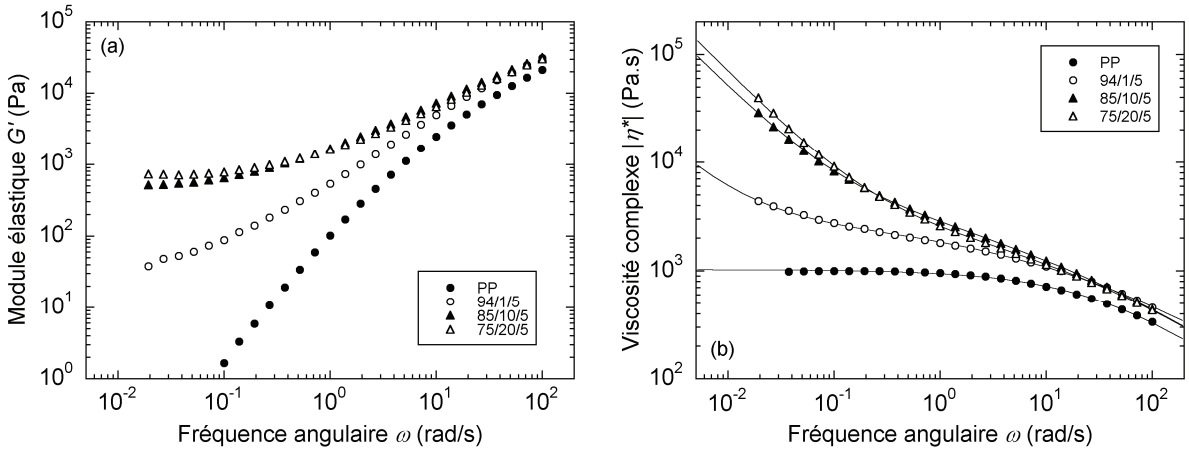


Figure III.40 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître. T = 180°C. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (eq. I.5), extrapolée sur la gamme de fréquence représentée.

L'importante fluidité du PP-g-MA entraîne une légère diminution de *G'* et $|\eta^*|$ au dessus de 0,2 rad/s dans le cas du nanocomposite 75/20/5. Les données de viscosité sont lissées par une loi de Carreau-Yasuda à seuil en fixant l'indice de pseudoplasticité à 0,25 (*cf.* Figure III.40b). Les paramètres obtenus sont listés dans le Tableau III.9. L'augmentation de la contrainte seuil avec le taux de PP-g-MA confirme le développement du niveau d'exfoliation induit par l'ajout de compatibilisant dans les conditions testées.

Tableau III.9 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Nanocomposite	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
94/1/5	33,9	3081	0,027	0,35
85/10/5	473,0	5664	0,091	0,33
75/20/5	678,9	3112	0,050	0,40

La Figure III.41 illustre la corrélation entre la contrainte seuil et le niveau d'exfoliation, quantifié par la densité spécifique de particule obtenue précédemment par les analyses en MET (*cf.* Tableau III.8). Ce résultat étaye la théorie d'un réseau de percolation tridimensionnel formé par les particules d'argile exfoliées et dont l'élasticité dépend des interactions particule-particule, favorisées par des faibles distances interparticulaires (synonyme d'une densité spécifique de particule élevée).

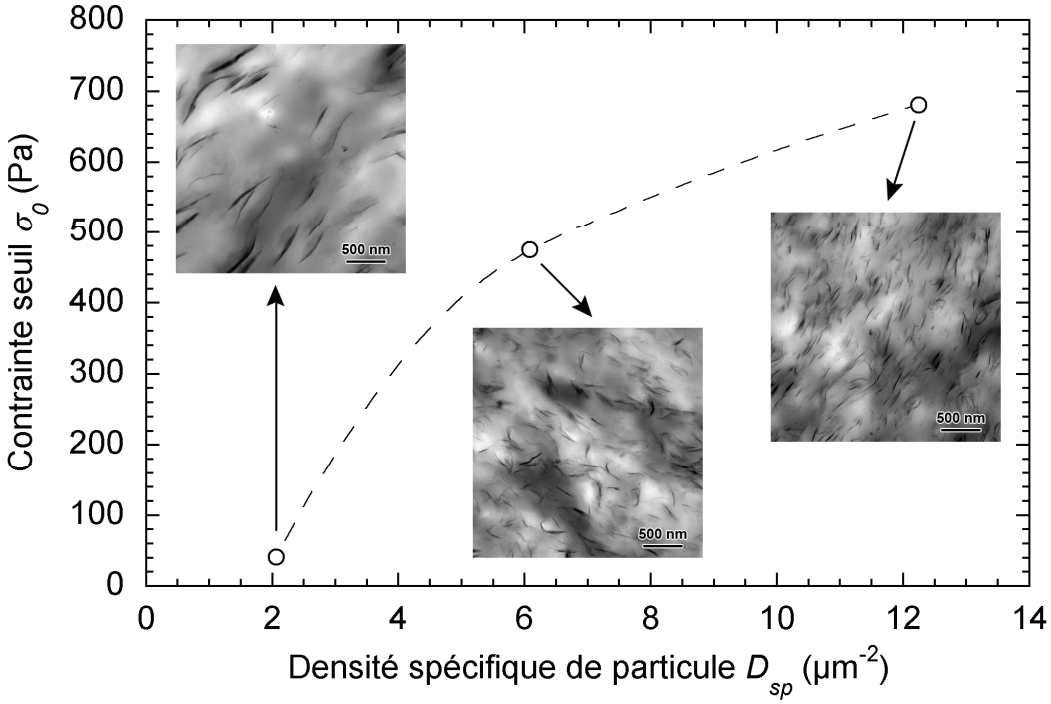


Figure III.41 : Corrélation entre la contrainte seuil mesurée par analyse rhéologique et la densité spécifique de particule évaluée à partir des images MET pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître. La concentration en PP-g-MA vaut respectivement 1, 10 et 20 % en masse. La concentration en argile est égale à 5 % en masse dans tous les cas.

La comparaison des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges ternaires obtenus par voie directe et par voie mélange maître est représentée sur la Figure III.42. La différence obtenue en terme d'exfoliation est clairement visible au travers des variations de contrainte seuil, mettant en évidence une meilleure capacité à exfolier l'argile par la voie mélange maître dans les conditions testées. Une augmentation de la viscosité newtonienne η_0 est obtenue lorsque la concentration en masse de PP-g-MA est comprise entre 0 et 10 %, suivie d'une chute sur le reste de la gamme de concentration en PP-g-MA testée. Ce comportement traduit une compétition entre l'effet renforçant de l'argile (prépondérant en dessous de 10 % de PP-g-MA) et la fluidité du compatibilisant (effet prononcé au-delà de 10 % de PP-g-MA). La baisse de viscosité newtonienne observée pour le nanocomposite 75/20/5 obtenu par voie mélange maître reflète l'effet fluidifiant du PP-g-MA, visible aux hautes fréquences sur la Figure III.40. Cela confirme que le comportement rhéologique aux hautes fréquences est dominé par la relaxation de la matrice, tandis que la réponse observée aux basses fréquences correspond à l'élasticité du réseau tridimensionnel formé par les feuillets d'argile, lorsque celui-ci existe.

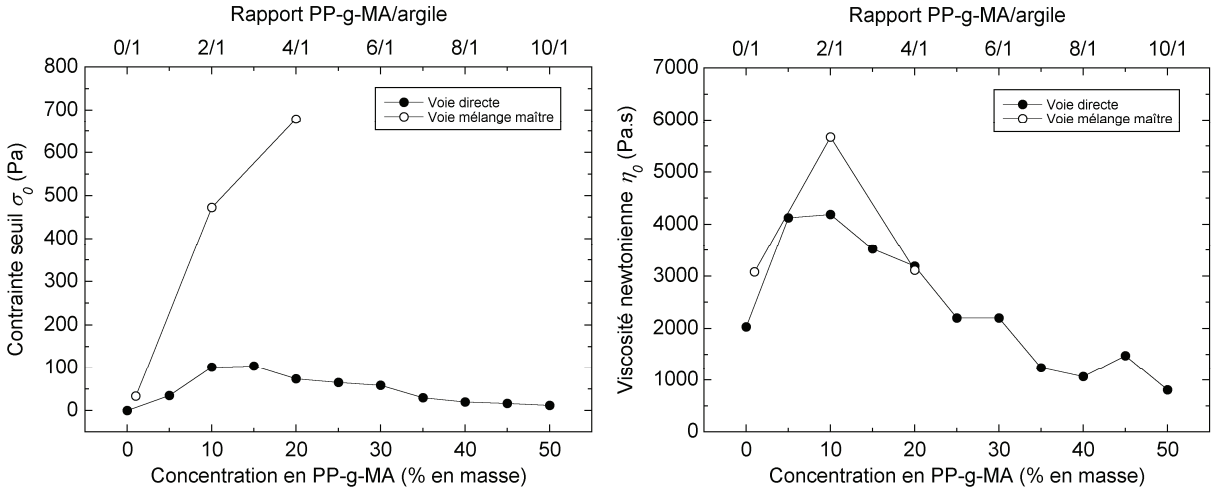


Figure III.42 : Variation des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe et par voie mélange maître. Le taux d'argile est fixé à 5 % en masse.

Lorsque l'exfoliation est suffisamment prononcée, les nanocomposites présentent un comportement pseudo-solide, caractérisé par une dominance du module élastique dont la valeur devient constante aux basses fréquences. On observe alors un croisement des modules *G'* et *G''* à une fréquence angulaire ω_{cr}, caractéristique du gel physique formé par le réseau de percolation de l'argile. On peut ainsi calculer le temps de croisement t_{cr} du système nanocomposite via la relation :

$$t_{cr} = \frac{1}{\omega_{cr}} \qquad \text{(III.5)}$$

Plus l'élasticité du système est importante, plus le croisement des modules aura lieu à haute fréquence, c'est-à-dire aux temps courts. La Figure III.43 illustre l'évolution du temps de croisement des nanocomposites obtenus par voie directe et par voie mélange maître en fonction de la concentration en PP-g-MA. Pour une concentration en PP-g-MA comprise entre 10 et 20 % en masse, on obtient des temps de croisement nettement inférieurs dans le cas de la voie mélange maître.

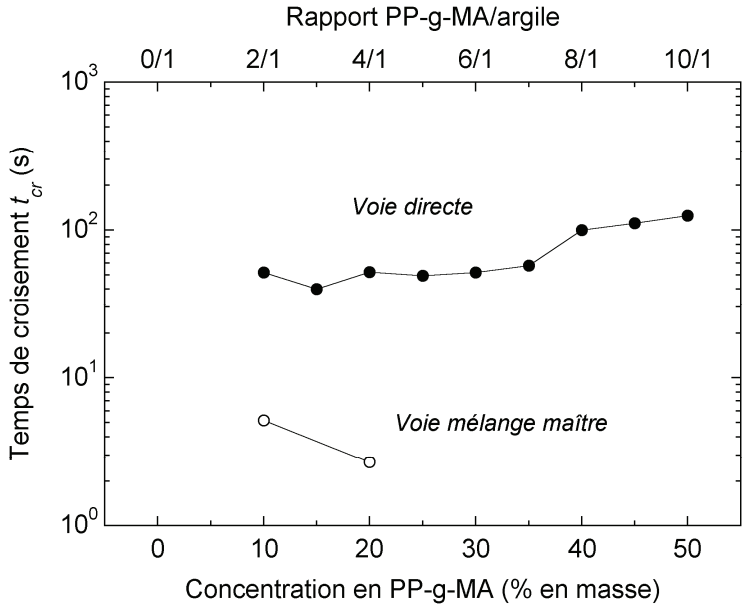


Figure III.43 : Variation du temps de croisement en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe et par voie mélange maître.
Le taux d'argile est fixé à 5 % en masse

➢ Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des nanocomposites obtenus par voie directe et par voie mélange maître sont regroupées sur la Figure III.44. Une augmentation du module de Young plus importante est obtenue dans le cas des nanocomposites réalisés par voie mélange maître et l'ajout de compatibilisant semble favoriser cette tendance dans la gamme de concentration en PP-g-MA testée. Sur les trois mélanges ternaires réalisés par voie mélange maître, seul le nanocomposite 75/20/5 présente une rupture fragile lors des essais de traction et sa valeur d'allongement à la rupture est proche de celle obtenue dans le cas du mélange par voie directe.

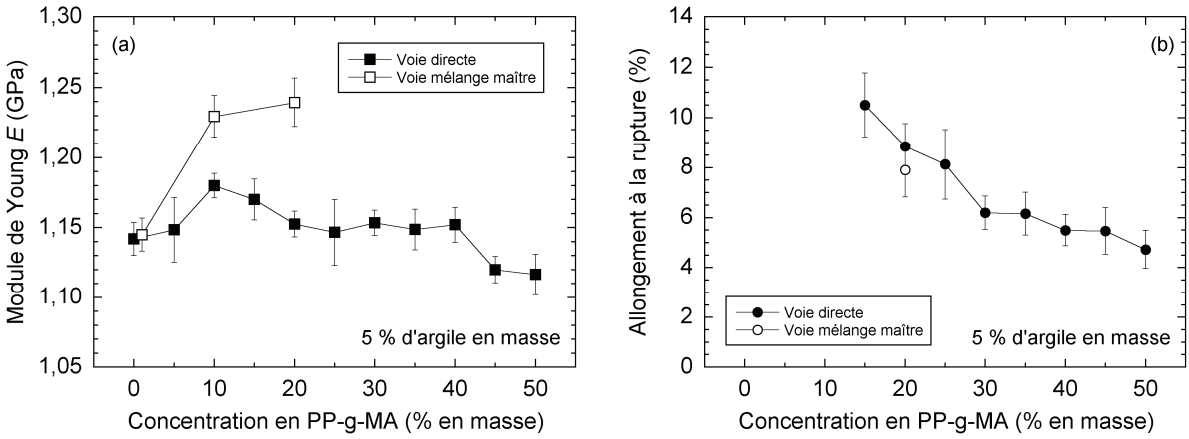


Figure III.44 : Évolution du module de Young (a) et de l'allongement à la rupture (b) en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile en traction uniaxiale.
T = 25°C, taux d'étirement = 0,51 cm/min

La relation entre le module de Young des nanocomposites et leur niveau d'exfoliation quantifié par la contrainte seuil est représentée sur la Figure III.45. L'ensemble des données montre une tendance cohérente, indiquant une amélioration de la rigidité lorsque le niveau d'exfoliation augmente.

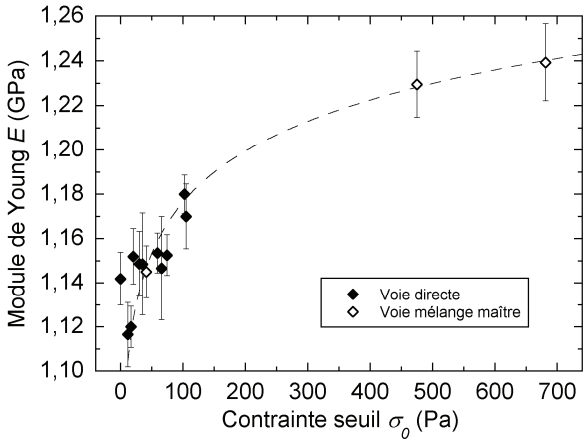


Figure III.45 : Évolution du module de Young en fonction de la contrainte seuil pour les mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile obtenus par voie directe et par voie mélange maître

III.4 Influence de la concentration en argile

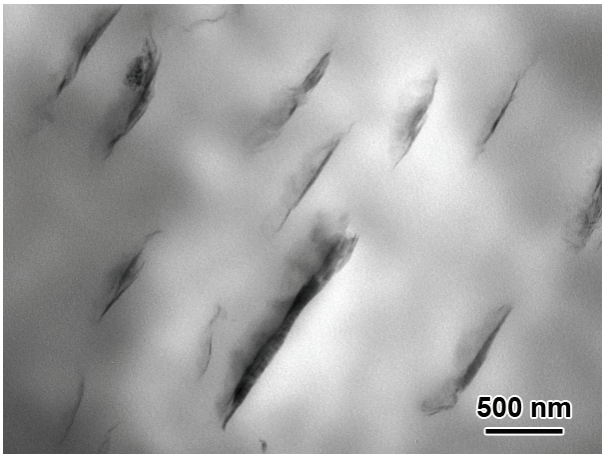
Nous venons de voir l'influence du taux de PP-g-MA pour des systèmes ternaires PP/PP-g-MA/argile dont la concentration en argile était fixée à 5 % en masse. Nous nous intéressons maintenant à l'impact que peut avoir le taux d'argile sur les propriétés des nanocomposites. Pour cela, une série de mélanges ne contenant pas de compatibilisant est préparée par voie directe et une seconde série de mélanges compatibilisés est réalisée par voie mélange maître à partir du MM0-80-20. Les deux séries sont réalisées en mélangeur interne, dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées précédemment, pour des taux d'argile de 1, 2, 3, 5, 7 et 9 % en masse. Les mélanges compatibilisés ont un rapport PP-g-MA/argile fixe de 4/1. La composition des mélanges réalisés est résumée dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Composition des mélanges non-compatibilisés et compatibilisés réalisés en mélangeur interne

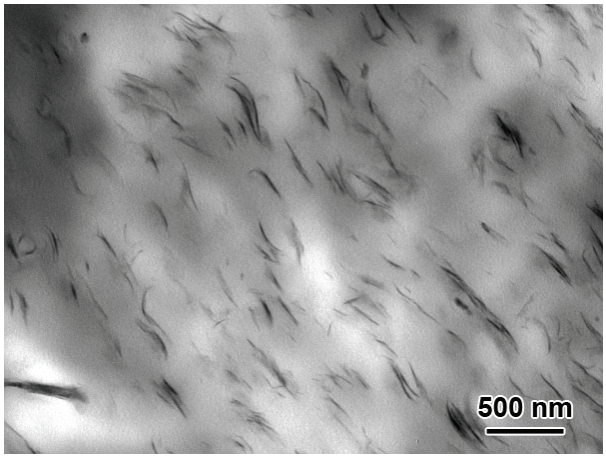
Échantillons	PP (% en masse)	PP-g-MA (% en masse)	Argile (% en masse)
Mélanges non-compatibilisés			
99/0/1	99	0	1
98/0/2	98	0	2
97/0/3	97	0	3
95/0/5	95	0	5
93/0/7	93	0	7
91/0/9	91	0	9
Mélanges compatibilisés			
95/4/1	95	4	1
90/8/2	90	8	2
85/12/3	85	12	3
75/20/5	75	20	5
65/28/7	65	28	7
55/36/9	55	36	9

III.4.1 Observations morphologiques

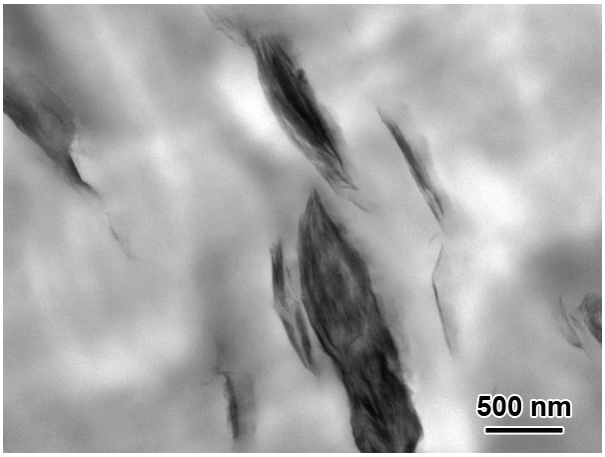
L'état de dispersion est caractérisé par MET à la Figure III.46. Qualitativement, la concentration en argile ne semble pas influencer la taille des particules observées, tant pour les mélanges réalisés avec que sans compatibilisant. Seule la densité de particule évolue avec la concentration en argile. Les mélanges non-compatibilisés présentent une morphologie immiscible caractérisée par la présence d'agrégats d'argile et par une faible densité de particules. En revanche, les mélanges compatibilisés exhibent une structure dispersée, constituée de feuillets exfoliés et d'empilements de quelques feuillets (tactoïdes), dont les longueurs sont comprises entre 90 et 400 nm. Ces longueurs peuvent paraître faibles étant donné que les dimensions latérales des feuillets de montmorillonite avant dispersion sont d'environ 500 nm. Cela peut signifier qu'une rupture des feuillets a lieu lors de l'opération de mélange. Une autre explication serait que les faibles longueurs observées en MET sont dues à la localisation des feuillets par rapport à la coupe des sections ultrafines, les longueurs apparentes pouvant être inférieures aux diamètres des feuillets [Fornes et Paul (2003b)]. Les rapports d'aspect obtenus pour les particules d'argile sont compris entre 3 et 10 pour les mélanges non-compatibilisés et entre 40 et 230 dans le cas des mélanges compatibilisés. La présence d'argile non-dispersée sous forme d'agglomérats est observée en MEB pour les deux séries d'échantillons, bien que moins importante dans le cas des mélanges compatibilisés.



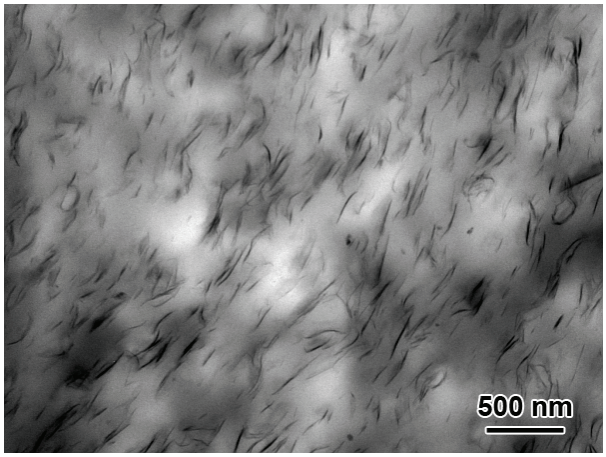
(a) 97/0/3



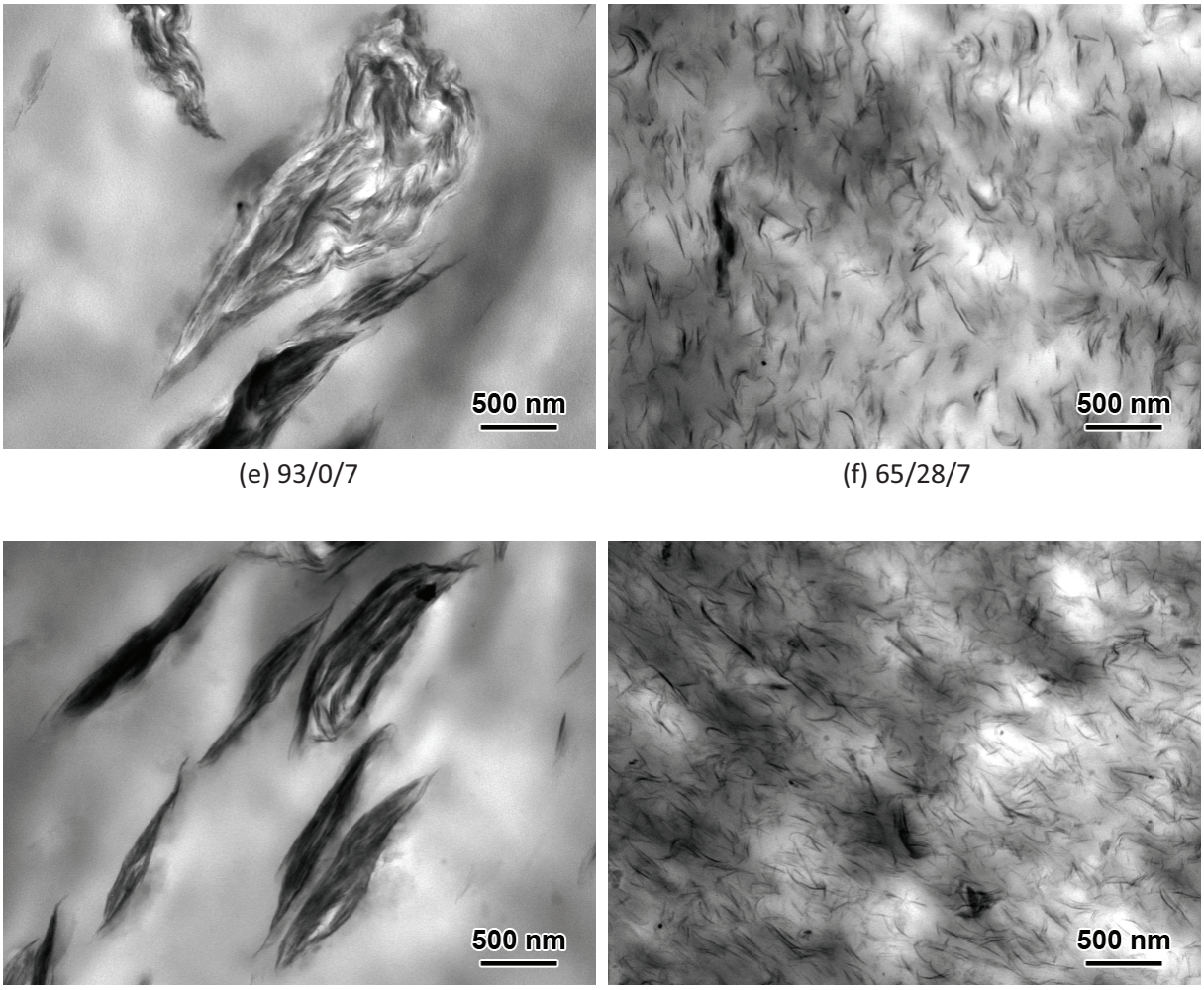
(b) 85/12/3



(c) 95/0/5



(d) 75/20/5



(e) 93/0/7 (f) 65/28/7

(g) 91/0/9 (h) 55/36/9

Figure III.46 : Observations MET des mélanges non-compatibilisés (a,c,e et g) et compatibilisés (b,d,f et h) pour différentes fractions massiques en argile

III.4.2 État d'intercalation

La dépendance de la distance basale avec la concentration en argile pour les mélanges préparés avec et sans compatibilisant est présentée à la Figure III.48. Les mélanges non-compatibilisés sont caractérisés par une distance basale équivalente à celle de l'argile d'origine, quelle que soit la concentration en argile, confirmant leur morphologie immiscible observée en MET. Dans le cas des mélanges compatibilisés, la distance basale est augmentée d'une valeur comprise entre 0,23 et 0,50 nm par rapport à l'argile pure selon la concentration en argile, signe d'une structure intercalée (déjà présente au sein du mélange maître MM0-80-20). On remarque cependant une croissance de d_{001} pour un taux d'argile compris entre 1 et 5 % en masse, suivie d'une chute lorsque la concentration en argile varie de 5 à 9 % en masse. Cela signifie qu'une intercalation moins marquée est obtenue pour les concentrations élevées en argile.

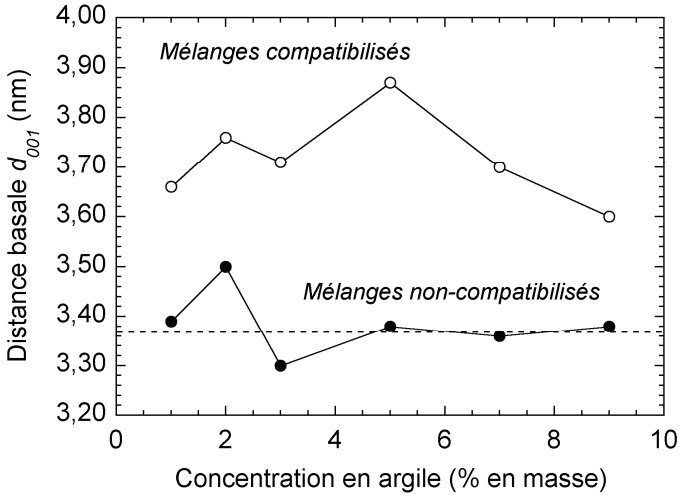


Figure III.48 : Évolution de la distance basale avec la concentration en argile pour les mélanges non-compatibilisés et compatibilisés. Le trait en pointillé représente la distance basale de l'argile pure.

III.4.3 Caractérisation rhéologique

➢ Mélanges non-compatibilisés

Les balayages en déformation sont présentés à la Figure III.49a. Une augmentation du module élastique aux faibles déformations G'_0 est observée à partir d'une concentration en argile de 2 % en masse, accompagnée d'un raccourcissement du domaine linéaire lorsque le taux d'argile augmente. Le mélange 91/0/9 se démarque par une valeur en G'_0 élevée et une déformation critique γ_c sensiblement inférieure à celle des mélanges plus faiblement chargés en argile. Le module élastique des mélanges reste constant au cours des deux heures de balayage en temps représenté sur la Figure III.49b, à l'exception du mélange 91/0/9 qui voit son module G' augmenter de façon similaire à celle observée dans le cas des nanocomposites étudiés en III.3, bien qu'ici l'augmentation constatée soit peu importante (18 % après deux heures). Le balayage en fréquence du mélange 91/0/9 est donc démarré après un temps de 1800 secondes en température, comme pour les systèmes évolutifs précédemment analysés.

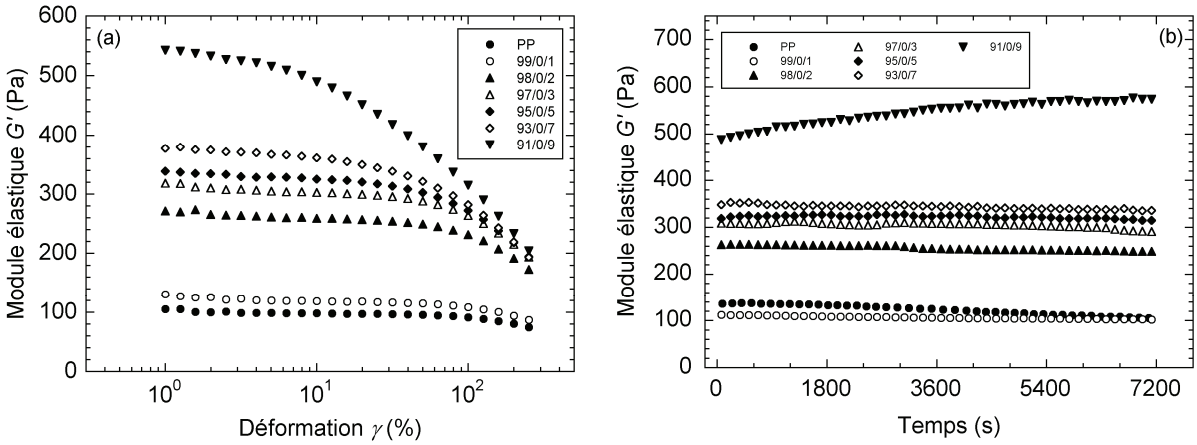


Figure III.49 : Évolution du module élastique des mélanges non-compatibilisés en fonction de la déformation (a) et du temps (b). Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω = 1 rad/s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

Les balayages en fréquence, présentés sur la Figure III.50, montrent un comportement similaire à celui de la matrice pour tous les mélanges, à l'exception du mélange 91/0/9 qui présente un comportement à seuil. La loi de Carreau-Yasuda à seuil, dont les valeurs des paramètres sont listées dans le Tableau III.11, permet d'évaluer une contrainte seuil de 29 Pa pour le mélange 91/0/9. La diminution de γ_c, l'augmentation de *G'* au cours du temps et l'apparition d'une contrainte seuil observées pour le mélange 91/0/9 sont semblables au comportement rhéologique des nanocomposites étudiés en III.3, mettant en évidence des interactions entre les particules d'argile, bien que le mélange 91/0/9 ne soit absolument pas exfolié (*cf.* Figure III.46g). Ce comportement particulier est donc *a priori* dû à une concentration en argile suffisamment élevée pour entraîner un rapprochement des agrégats et ainsi favoriser des interactions entre ces derniers. On peut néanmoins remarquer que la valeur de contrainte seuil obtenue est assez faible, ce qui est consistant avec le faible état de dispersion observé. Les mélanges dont le taux d'argile est compris entre 2 et 7 % en masse montrent une augmentation de la viscosité sur l'ensemble du domaine de fréquence étudié, traduisant un effet renforçant de l'argile sur la matrice.

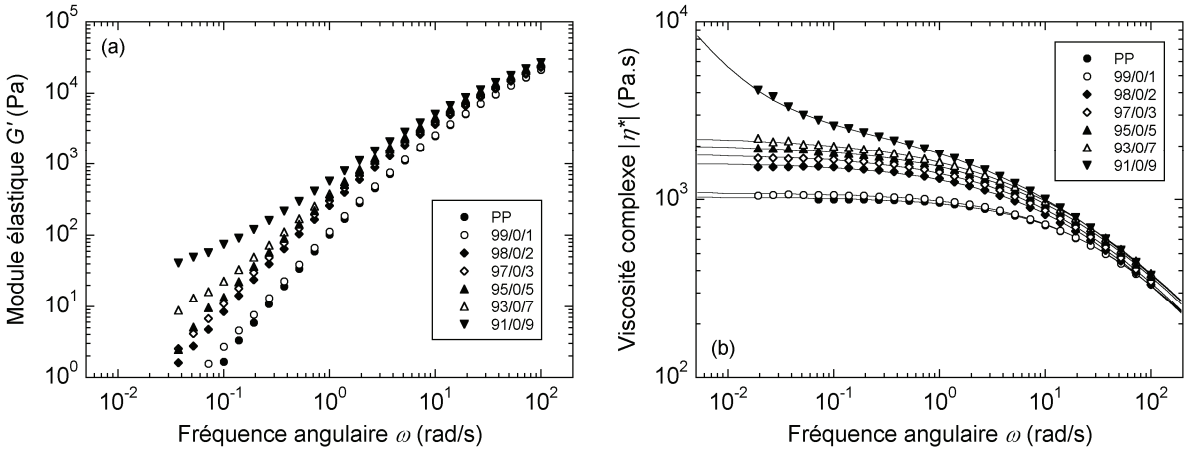


Figure III.50 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des mélanges non-compatibilisés. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolé sur la gamme de fréquence représentée.

Tableau III.11 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges non-compatibilisés. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Échantillon	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
99/0/1	0	1091	0,024	0,64
98/0/2	0	1605	0,042	0,55
97/0/3	0	1802	0,046	0,53
95/0/5	0	2028	0,045	0,50
93/0/7	0	2253	0,046	0,47
91/0/9	29	2887	0,059	0,42

➢ Mélanges compatibilisés

La Figure III.51a met en évidence une diminution prononcée du domaine de viscoélasticité linéaire lorsque le taux d'argile est augmenté. Cette diminution de la déformation critique γ_c est accompagnée d'une élévation du module élastique aux faibles déformations G'_0. Le comportement général de la transition du domaine linéaire vers le domaine non-linéaire à différentes concentrations en argile peut être décrit par la courbe maîtresse obtenue en traçant le module élastique normalisé par G'_0 en fonction de la déformation normalisée par γ_c, comme le montre la Figure III.52 pour les mélanges non-compatibilisés et compatibilisés. Une relation similaire a été signalée par Buscall *et al.* (1988) pour des systèmes chargés en particules de silice, cependant la déformation avait été normalisée par un facteur de glissement arbitraire plutôt que par la déformation critique γ_c. Les balayages en temps révèlent une évolution temporelle du module élastique similaire à celles observées en III.3. Les échantillons ont donc été laissés en température dans le rhéomètre pendant 1800 secondes avant de démarrer les essais de balayage en fréquence.

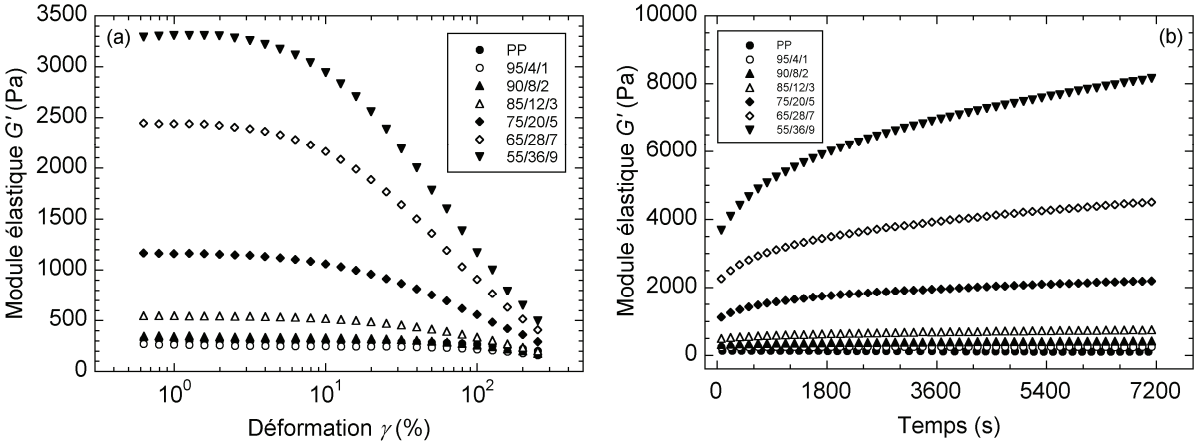


Figure III.51 : Évolution du module élastique des mélanges compatibilisés en fonction de la déformation (a) et du temps (b). Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω= 1 rad/s. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

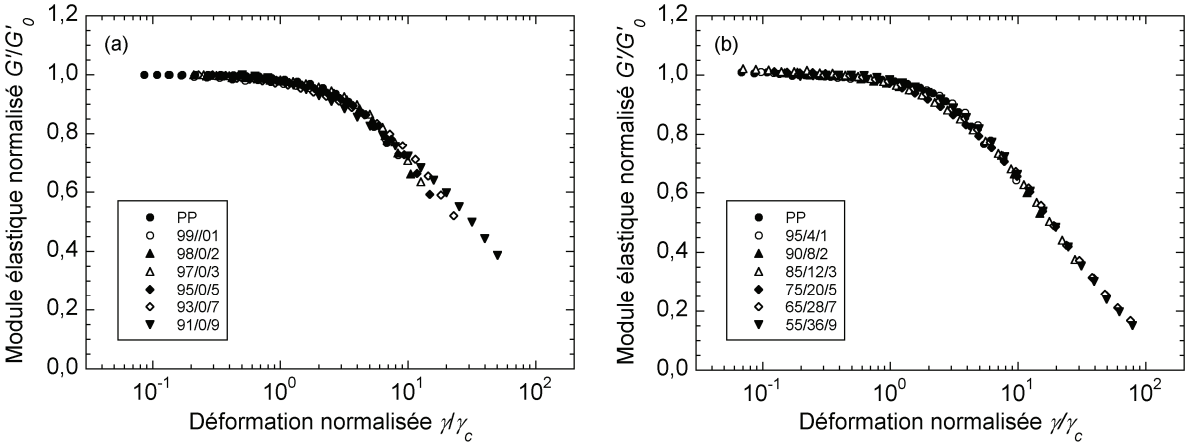


Figure III.52 : Courbe maîtresse du module élastique normalisé G'/G'_0 en fonction de la déformation normalisée γ/γ_c – (a) mélanges non-compatibilisés – (b) mélanges compatibilisés

Les balayages en fréquence sont présentés sur la Figure III.53. On observe une transition du comportement liquide vers un comportement pseudo-solide de plus en plus prononcé lorsque la concentration en argile augmente. En particulier, le module élastique tend vers un plateau aux basses fréquences à partir d'une concentration en argile de 3 % en masse. En revanche, un comportement similaire à la matrice non-chargée est obtenu pour le nanocomposite contenant 1 % d'argile, et un comportement pseudo-solide légèrement marqué est observé à 2 % d'argile. Les paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil obtenus à partir des données expérimentales son regroupés dans le Tableau III.12. Les variations de ces paramètres en fonction de la concentration en argile sont tracées à la Figure III.54. L'importante croissance de la contrainte seuil observée en fonction de la concentration en argile dans le cas des mélanges compatibilisés traduit une intensification des interactions entre les charges d'argile du fait de la réduction des distances interparticulaires, induite par l'élévation du nombre de particules d'argile anisotropes. Les mélanges non-compatibilisés, quant à eux, ne présentent aucun signe d'interactions significatives entre charges d'argile lors de l'augmentation de la concentration, étant donné leur mauvais état de dispersion, caractérisé par la présence d'amas agrégés/agglomérés et d'un niveau d'exfoliation nul (*cf.* Figure III.46). L'effet renforçant des charges d'argile, bien que plus marqué en présence de compatibilisant, est observé pour les deux séries de mélanges via l'augmentation de η_0 avec la concentration en argile.

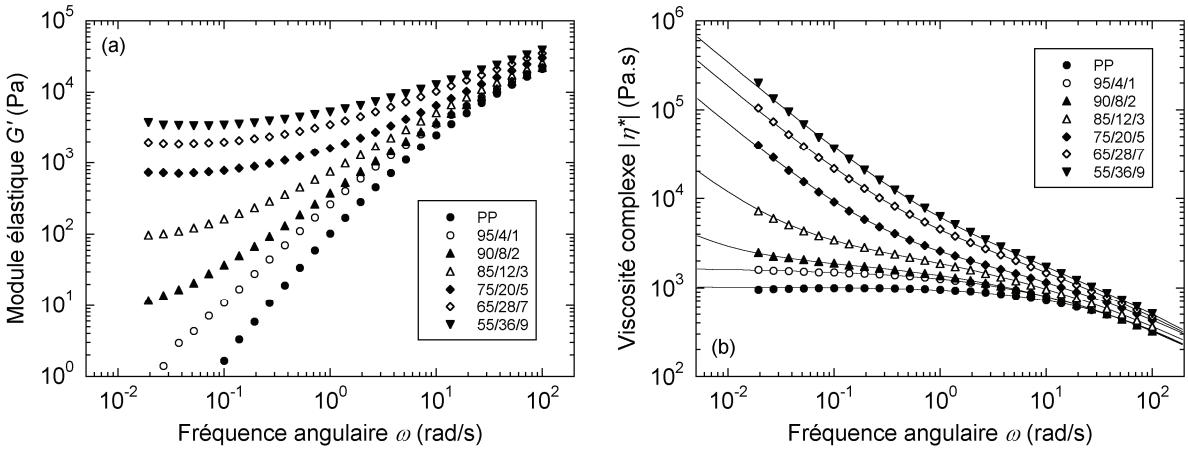


Figure III.53 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des mélanges compatibilisés. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (eq. I.5), extrapolée sur la gamme de fréquence représentée.

Tableau III.12 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges compatibilisés. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Échantillon	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
95/4/1	0	1637	0,040	0,51
90/8/2	9	2216	0,040	0,39
85/12/3	89	3408	0,065	0,37
75/20/5	679	3112	0,050	0,40
65/28/7	1815	5708	0,123	0,37
55/36/9	3378	5466	0,123	0,40

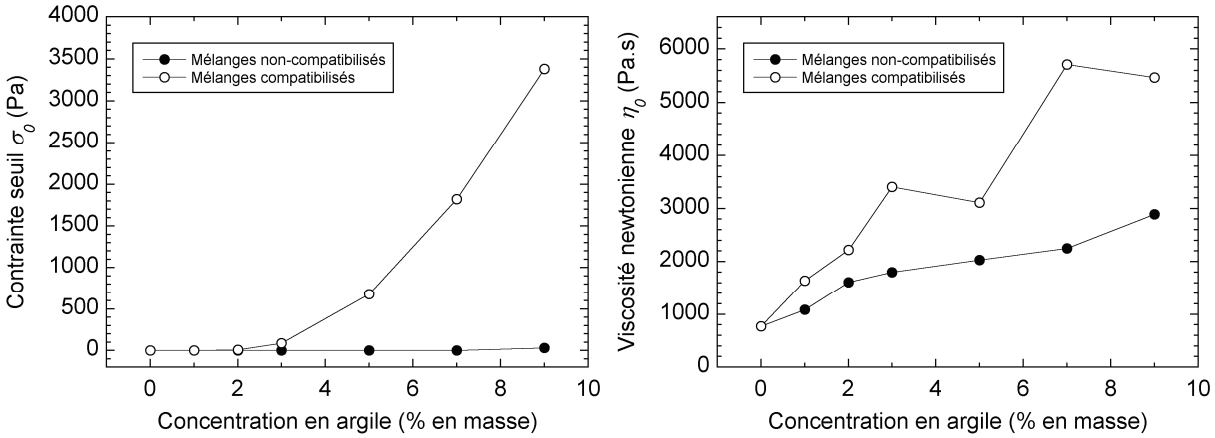


Figure III.54 : Variation des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges compatibilisés et non-compatibilisés

Nous avons vu précédemment que, dans le cas de nanocomposites à taux d'argile fixe, l'augmentation de la contrainte seuil traduit un développement du niveau d'exfoliation de l'argile. Ici, l'élévation de la contrainte seuil peut être reliée aux interactions entre les particules d'argile, simultanément favorisées par l'accroissement de la concentration en argile ainsi que par une amélioration du niveau d'exfoliation. Il parait donc impossible de découpler le gain en contrainte seuil provenant de l'augmentation de la quantité d'argile non-exfoliée de celui apporté par les feuillets exfoliés. Néanmoins, la contrainte seuil, tout comme la valeur du plateau en *G'* aux basses fréquence, reflète l'élasticité du réseau tridimensionnel formé par les particules d'argile. Plusieurs auteurs ont utilisé un modèle de percolation pour décrire le comportement rhéologique des systèmes nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polymère [Meincke *et al.* (2003), Vermant *et al.* (2007), Durmus *et al.* (2007)]. Ce modèle relie le module élastique au plateau G'_p, mesuré aux basses fréquences, à la fraction volumique d'argile ϕ par la relation III.6 [Stauffer (1981)], les paramètres ϕ_p et υ représentant respectivement le seuil de percolation et l'exposant de la loi puissance :

$$G'_p \propto (\phi - \phi_p)^{\upsilon} \qquad \text{(III.6)}$$

Comme nous avons pu le constater, la loi de Carreau-Yasuda avec seuil d'écoulement (eq. I.5) permet une très bonne description du comportement rhéologique des nanocomposites. Cette loi est composée de deux termes : la loi classique de Carreau-Yasuda, correspondant au comportement rhéologique aux hautes fréquences, ainsi que d'un terme de seuil d'écoulement, équivalent à une loi puissance d'exposant -1 et de consistance σ_0, permettant la description du comportement rhéologique aux basses fréquences (*cf.* Figure III.55a). La rhéologie des nanocomposites est également caractérisée par des modules élastique et visqueux atteignant des plateaux de valeurs G'_p et G''_p aux basses fréquences. On peut ainsi écrire :

$$\omega << 1 : \quad \left|\eta^*\right| = \frac{1}{\omega} \cdot \left[(G'_p)^2 + (G''_p)^2\right]^{1/2} = \frac{\left|G^*_p\right|}{\omega} \qquad \text{(III.7)}$$

$$\omega << 1 : \quad \left|\eta^*\right| = \frac{\sigma_0}{\omega} \qquad \text{(III.8)}$$

Les relations III.7 et III.8 aboutissent à l'expression suivante :

$$\sigma_0 = \left| G^*{}_p \right| \qquad \text{(III.9)}$$

De plus, le comportement pseudo-solide dû au réseau de percolation de l'argile étant marqué par une forte réponse élastique :

$$G'_p >> G''_p \quad \Rightarrow \quad \sigma_0 \approx G'_p \qquad \text{(III.10)}$$

La contrainte seuil d'écoulement est donc équivalente à la valeur du module élastique au plateau observé aux basses fréquences, comme l'illustre la Figure III.55b.

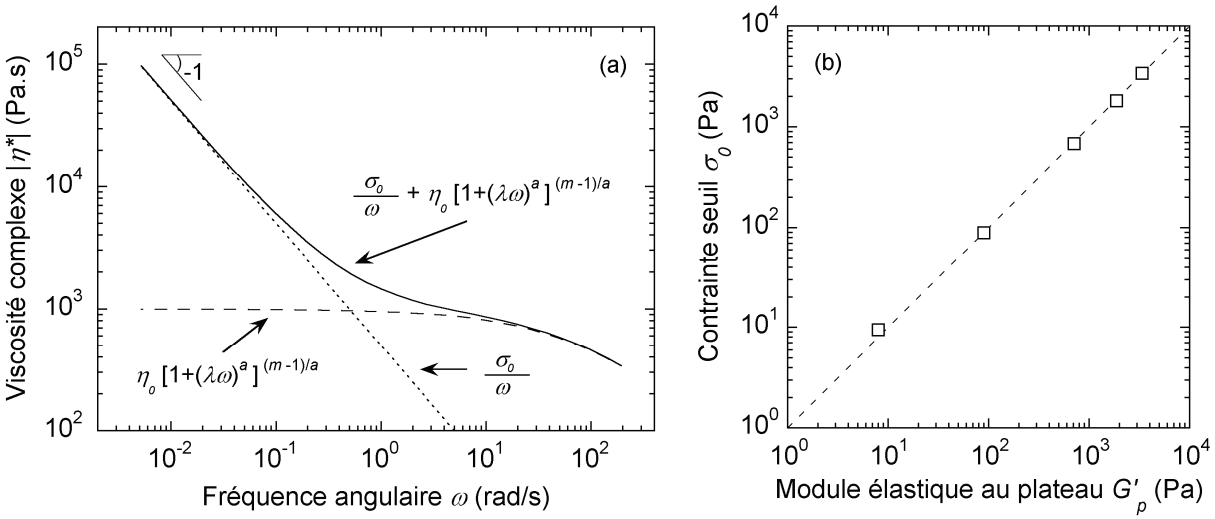


Figure III.55 : (a) Description de la viscosité complexe des nanocomposites en fonction de la fréquence angulaire par la loi de Carreau-Yasuda à seuil. Les paramètres utilisés sont σ_0 = 500 Pa, $\eta_0 = 10^3$ Pa.s, λ = 0,01 s, m = 0,2 et a = 0,7
(b) comparaison de σ_0 avec G'_p pour les concentrations en argile comprises entre 2 et 9 % en masse

Nous proposons d'appliquer le modèle de percolation en utilisant la contrainte seuil σ_0 plutôt que les valeurs de G'_p, les plateaux de G' aux basses fréquences étant parfois peu marqués. L'équation III.6 devient donc :

$$\sigma_0 \propto (\phi - \phi_p)^{\upsilon} \qquad \text{(III.11)}$$

Si l'on considère que les tailles des particules d'argile sont équivalentes quelle que soit la concentration, il est possible de déterminer le seuil de percolation ϕ_p du système à partir des données rhéologiques. Pour cela, Jeon *et al.* (2004) propose de tracer G'_p en fonction de ϕ, le décollement de G'_p observé intervenant pour une valeur de ϕ égale à ϕ_p. Les auteurs obtiennent une valeur de 0,020 pour un système polyisoprène/argile. La dépendance de σ_0 avec ϕ, représentée à la Figure III.56, nous permet de déterminer ϕ_p = 0,013. Vermant *et al.* (2007) obtiennent des valeurs de 0,011 et 0,016 pour des systèmes PP/PP-g-MA/argile et Durmus *et al.* (2007) trouvent une valeur de 0,011 pour un système PEBDL/PE-g-MA/argile. La valeur obtenue dans notre cas semble cohérente avec ces valeurs issues de la littérature.

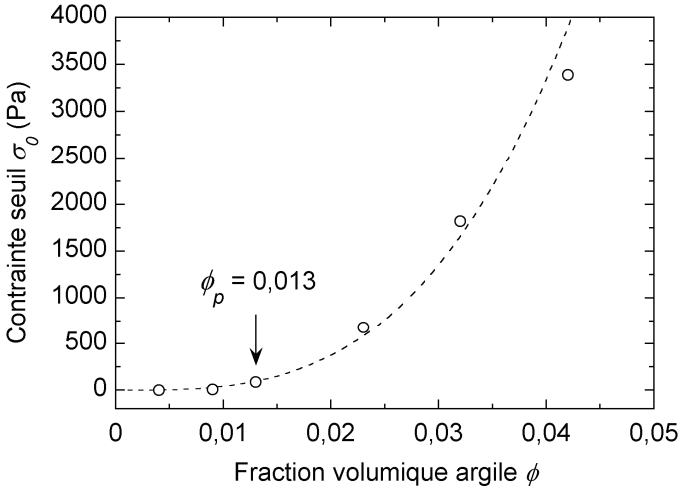


Figure III.56 : Graphe de percolation obtenu à partir des analyses rhéologiques

Ren *et al.* (2000) relient le seuil de percolation à la valeur moyenne du rapport d'aspect des tactoïdes A_f au travers de la relation suivante :

$$A_f = \frac{3\phi_{pR}}{4\phi_p} \qquad \text{(III.12)}$$

où ϕ_{pR} correspond au seuil de percolation d'un empilement aléatoire de sphère, égal à 0,30 [Isichenko (1992)]. On obtient ici une valeur de A_f d'environ 17. Cette valeur paraît faible comparativement aux rapports d'aspect évalués en MET. Il est cependant possible que la fraction d'argile non dispersée tende à diminuer significativement la valeur moyenne du rapport d'aspect. Des valeurs de 14 et 20 sont obtenues par Vermant *et al.* (2007) pour des systèmes PP/PP-g-MA/argile. Si l'on considère que les mélanges non-compatibilisés ont un seuil de percolation rhéologique d'environ 9 % en masse (*cf.* Figure III.50), soit 4,18 % en volume, on obtient $A_f \approx 5$.

L'agrégation de particules solides dans les systèmes colloïdaux a souvent été décrite comme un réseau physique de géométrie fractale [Schaefer *et al.* (1984), Buscall *et al.* (1988), Shih *et al.* (1990)]. La notion de structure fractale, introduite par Mandelbrot (1983), correspond à un objet dont le motif géométrique est similaire aux différentes échelles d'observation. On parle alors d'*autosimilarité* ou bien encore d'*invariance d'échelle*. La forte élasticité des systèmes chargés tels que les nanocomposites est due à une connectivité de longue portée des charges au-delà du seuil de percolation. La concentration en charge influence les interactions entre charges et ainsi, l'élasticité du réseau tridimensionnel. Ces systèmes sont notamment caractérisés par leur dimension fractale d_f. Parmi l'importante littérature traitant des phénomènes d'agrégation dans les fluides complexes, on peut notamment citer le modèle DLA (*Diffusion Limited Agregation*) de Meakin (1983) ainsi que le modèle CCA (*Cluster-Cluster Aggregation*) de Kolb *et al.* (1983), largement employés dans le cas des systèmes colloïdaux. Shih *et al.* (1990) ont également proposé un modèle pour décrire les propriétés élastiques de gels colloïdaux. Leur modèle considère un réseau de particules formé par l'agrégation de flocs de taille finie ξ. Ces flocs sont constitués d'un squelette de particules physiquement interconnectées. La structure décrite par ce modèle est représentée à la Figure III.57 dans le cas de particules d'argile lamellaire.

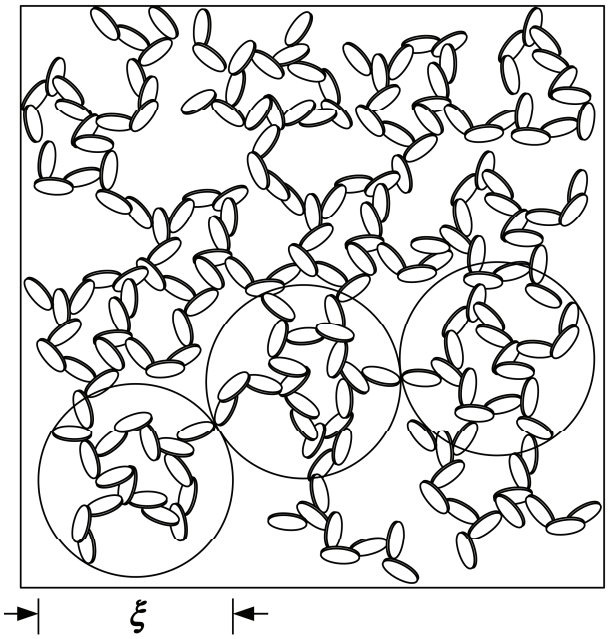


Figure III.57 : Illustration de l'agrégation fractale des particules d'argile. Les cercles représentent les flocs de taille ξ, également de structure fractale. L'agrégat fractal est ainsi constitué de flocs en interaction mécanique. Adaptée de Shih et al. (1990)

En se basant sur une approche similaire à celle introduite par de Gennes (1980) pour décrire les solutions de polymère en régime semi-dilué, Shih *et al.* (1990) supposent que la taille des flocs suit une loi d'échelle et peut ainsi être décrite par une loi puissance en fonction de la concentration :

$$\xi \propto \phi^{\frac{1}{(d_f-3)}} \qquad \text{(III.13)}$$

Leur modèle considère un réseau macroscopique de dimension fractale d_f constitué de flocs présentant eux même une structure fractale et de dimension fractale x. Le squelette élastique d'un floc est assimilé à un enchaînement linéaire de ressorts. La constante élastique d'un floc K_ξ est relié à la taille ξ de celui-ci par la loi d'échelle III.14. La constante élastique K d'un système macroscopique de taille L est alors reliée à celle des flocs par la relation III.15.

$$K_\xi \propto \xi^{-(2+x)} \qquad \text{(III.14)}$$

$$K \propto \left(\frac{L}{\xi}\right) K_\xi \qquad \text{(III.15)}$$

Dans le cas d'un régime fortement lié, *i.e.* lorsque les liens entre les flocs présentent une élasticité supérieure à celle des flocs eux-mêmes, les auteurs considèrent que l'élasticité macroscopique est dictée par l'élasticité des flocs. Les relations III.13, III.14 et III.15 permettent ainsi d'obtenir une loi d'échelle reliant G'_p à ϕ (*cf.* III.16). Les auteurs proposent également une loi d'échelle reliant γ_c à ϕ (*cf.* III.17) en considérant un critère de rupture des flocs.

$$G'_p \propto K \propto \phi^{\frac{(3+x)}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.16)}$$

$$\gamma_c \propto \phi^{-\frac{(1+x)}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.17)}$$

Ce modèle a été appliqué à des systèmes nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polymère par Vermant *et al.* (2007), Durmus *et al.* (2007) et Mobuchon *et al.* (2009). Nous employons ici ce modèle en nous basant sur les mesures de contrainte seuil, les relations III.10 et III.16 nous permettant d'utiliser la relation suivante :

$$\sigma_0 \propto \phi^{\frac{(3+x)}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.18)}$$

Les évolutions de la déformation critique et de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique d'argile pour les concentrations supérieures au seuil de percolation sont représentées à la Figure III.58.

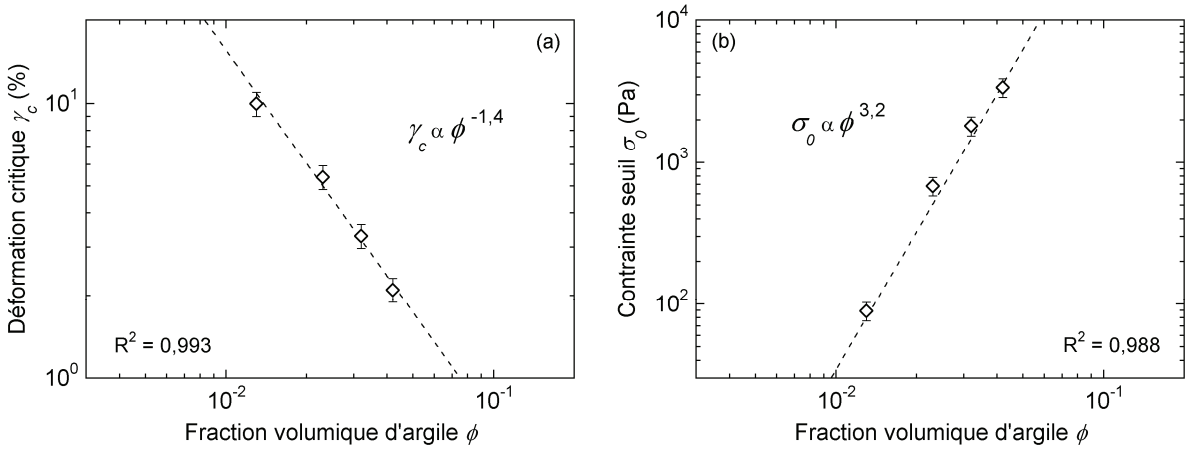


Figure III.58 : Lois puissance de γ_c et σ_0 en fonction de la fraction volumique d'argile

On observe une dépendance de type loi puissance pour γ_c et σ_0 en fonction de ϕ :

$$\gamma_c \propto \phi^n \qquad \text{(III.19)}$$

$$\sigma_0 \propto \phi^\nu \qquad \text{(III.20)}$$

La combinaison des relations III.17 à III.20 permet de déterminer les valeurs de d_f et x à partir des exposants n et ν :

$$d_f = 3 - \frac{2}{n+\nu} \qquad \text{(III.21)}$$

$$x = \frac{2\nu}{n+\nu} - 3 \qquad \text{(III.22)}$$

Les valeurs n = -1,4 ± 0,2 et ν = 3,2 ± 0,2 permettent ainsi d'obtenir d_f = 1,9 ± 0,2 et x = 0,6 ± 0,3. Par définition, la dimension fractale d_f est comprise entre 1 et 3. Cette valeur représente la compacité des flocs interconnectés et dépend du mode de formation du réseau agrégé. Des flocs constitués d'une répartition dense et uniforme de particules correspondent à d_f = 3, tandis qu'une structure de réseau hétérogène et moins compacte mène à une valeur inférieure de d_f [Mobuchon *et al.* (2009)]. La valeur obtenue ici (d_f = 1,9) indique que nos nanocomposites possèdent une structure fractale ouverte similaire à celle d'autres systèmes chargés, tels que des suspensions de silice [Piau *et al.* (1999)] ou des nanocomposites modèles PEO/laponite [Loiseau et Tassin (2006)].

Dans le cas de particules sphériques, le modèle de Shih *et al.* (1990) considère que la dimension fractale x du squelette des flocs doit être inférieure à d_f et supérieure à 1 afin de permettre un réseau de flocs connectés. Nous obtenons ici une valeur de x inférieure à l'unité, ce qui est probablement lié à l'anisotropie des charges d'argile. Par ailleurs, Durmus *et al.* (2007) ainsi que Mobuchon *et al.* (2009) ont obtenu des valeurs de x négatives et donc dépourvu de sens physique. La signification de ce paramètre vis-à-vis de l'état de dispersion de la montmorillonite dans une matrice polymère n'est donc pas clairement établie.

Nos résultats sont proches de ceux de Vermant *et al.* (2007), qui obtiennent, pour des systèmes PP/PP-g-MA/argile, des dimensions fractales d_f et x de 2,4 et 0,62 dans le cas d'une matrice copolymère hétérophasique, et de 2,2 et 0,84 pour une matrice homopolymère.

Des lois puissance reliant le module élastique à la fraction volumique d'argile sont souvent obtenues pour différents systèmes chargés. Notamment, Aubry *et al.* (2005) obtiennent $\nu = 2$ dans le cas de nanocomposites PA-12/montmorillonite. Un exposant ν = 3,2 (valeur identique à celle obtenue dans notre cas) est obtenu pour des suspensions aqueuses de montmorillonite par King *et al.* (2007). D'une manière générale, de nombreux systèmes chargés présentent une loi d'échelle entre G'_p et ϕ au-delà du seuil de percolation, avec un exposant généralement compris entre 2 et 8 [Cassagnau (2008)] et dont la valeur dépend vraisemblablement de différents facteurs tels que l'état de dispersion ou du protocole de caractérisation. Un constat similaire est fait en ce qui concerne la déformation critique γ_c, qui représente la limite de linéarité viscoélastique.

III.4.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques

Les résultats en traction uniaxiale sont résumés sur la Figure III.59. On remarque que l'augmentation de la concentration en argile entraîne une augmentation du module de Young, particulièrement marquée au-delà de 3 % d'argile en masse dans le cas des mélanges compatibilisés. Les mélanges non-compatibilisés ne présentent qu'une faible élévation du module de Young sur la gamme de concentration en argile étudiée, en accord avec les résultats de Koo *et al.* (2003). La concentration en PP-g-MA ayant tendance à diminuer la rigidité de la matrice dans le cas des mélanges binaires PP/PP-g-MA, il est logique de conclure que l'augmentation marquée du module de Young obtenue par l'addition de PP-g-MA est due à la structure partiellement exfoliée de l'argile résultant de la compatibilisation, observée en MET et se manifestant par une modification du comportement rhéologique. Les mélanges non-compatibilisés présentent une rupture ductile au-delà de 3 % d'argile en masse, contrairement aux mélanges compatibilisés qui se caractérisent par l'apparition d'une rupture fragile à partir de 3 % d'argile en masse et dont les valeurs d'allongement à la rupture sont présentées à la Figure III.59b. Nous avons précédemment vu que le phénomène de rupture fragile se manifestait au-dessus d'un taux de PP-g-MA d'environ 15 % en masse dans les conditions testées, l'allongement à la rupture diminuant lorsque la concentration en PP-g-MA est augmentée. Les mélanges compatibilisés contiennent une proportion de PP-g-MA importante (rapport PP-g-MA/argile de 4/1), et l'apparition d'une rupture fragile a lieu pour un échantillon contenant 12 % de PP-g-MA en masse (mélange 85/12/3). Il est donc probable que la faible ténacité observée soit due à la fragilité du PP-g-MA plutôt qu'aux charges d'argile, bien que la phase d'argile non-dispersée (agglomérats) puisse agir tel un défaut contribuant à la propagation de fissure au sein du matériau lors de son élongation.

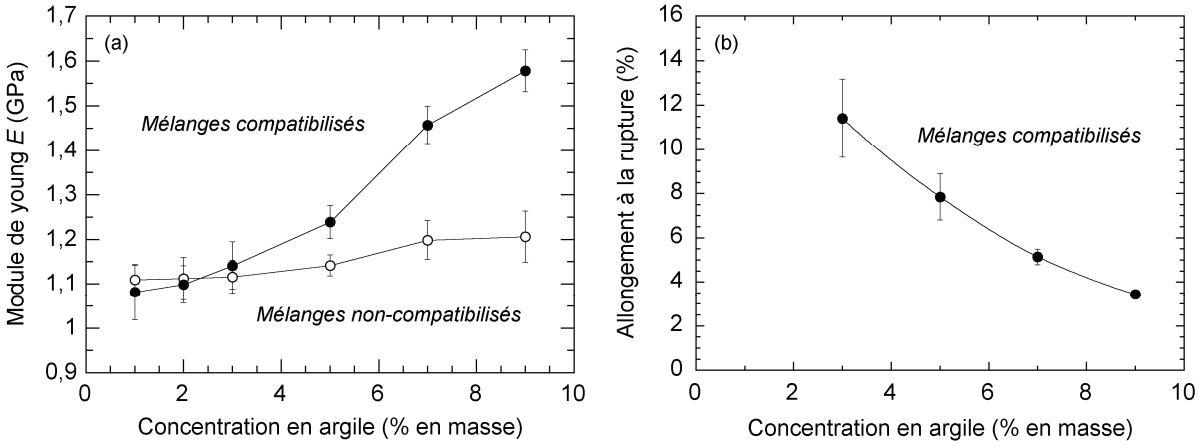


Figure III.59 : Évolution du module de Young (a) et de l'allongement à la rupture (b) en traction uniaxiale en fonction de la concentration en argile. T = 25°C, taux d'étirement = 0,51 cm/min

Plusieurs modèles issus de la théorie des matériaux composites classiques ont été utilisés dans la littérature afin de décrire l'amélioration de la rigidité des systèmes nanocomposites comparativement à la matrice polymère [Fornes et Paul (2003b)]. Le modèle de Guth modifié exprime l'évolution du module de Young relatif E_r en fonction de la fraction volumique d'argile ϕ et du rapport d'aspect f :

$$E_r = \frac{E_c}{E_m} = 1 + 0{,}67 f\phi + 1{,}62 f^2\phi^2 \qquad \text{(III.23)}$$

où E_c et E_m correspondent respectivement au module de Young du composite et de la matrice. Les résultats obtenus avec le module de Guth modifié sont représentés sur la Figure III.60.

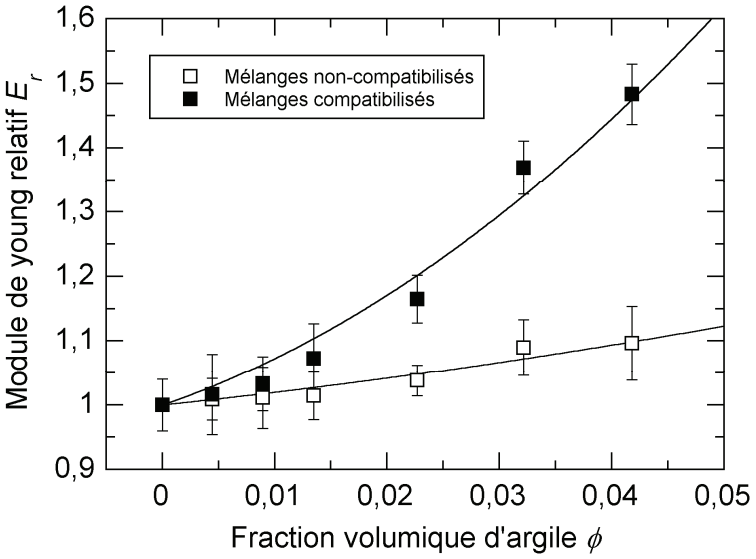


Figure III.60 : Module de Young relatif en fonction de la fraction volumique d'argile pour les mélanges préparés avec et sans compatibilisant. Les courbes continues représentent le modèle de Guth modifié, ajusté à partir des données expérimentales

Les rapports d'aspect *f* obtenus pour les mélanges non-compatibilisés et compatibilisés à partir de ce modèle sont d'environ 3 et 9, respectivement. Ces valeurs paraissent faibles comparativement au rapports d'aspect relevés en MET et peuvent être dues à la présence d'agglomérats de rapports d'aspect très faibles. Les mélanges concentrés en argile peuvent également présenter un état de dispersion inférieur comparativement aux mélanges moins chargés, impliquant ainsi une diminution de la valeur moyenne de *f*. Nous rappelons que les valeurs moyennes du rapport d'aspect pour les mélanges non-compatibilisés et compatibilisés, calculées à partir des données rhéologiques selon l'expression de Ren *et al.* (2000), sont d'environ 5 et 17, respectivement, et sont donc cohérentes avec les résultats obtenus par le modèle de Guth modifié.

III.5 Comportement rhéologique non-linéaire

La différence de comportement rhéologique observée dans le domaine de viscoélasticité linéaire pour les mélanges préparés avec et sans compatibilisant, notamment l'apparition d'un seuil d'écoulement, nous a amenés à étudier le comportement rhéologique des nanocomposites aux grandes déformations. Des essais de cisaillement continu ont été menés dans une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm et d'entrefer 1 mm, à une température de 180°C, sur les mélanges référencés au Tableau III.10. Pour chaque échantillon, des cisaillements successifs sont appliqués sur une période de 300 secondes pour chaque valeur de taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, afin d'atteindre le régime établi. Les taux de cisaillement appliqués vont de 0,019 à 5,179 s^{-1}. La forte viscosité de la matrice polypropylène et des mélanges chargés en argile entraîne des effets d'inertie pouvant causer l'éjection de l'échantillon de la géométrie plan-plan à des taux de cisaillement typiquement supérieurs à 1 s^{-1}. Les mesures dans cette gamme de taux de cisaillement peuvent donc être compromises.

III.5.1 Comportement en régime établi

Les valeurs en contrainte et en viscosité de cisaillement en régime établi sont relevées et tracées en fonction du taux de cisaillement (courbes d'écoulement). L'ensemble des mélanges compatibilisés ainsi que le mélange non-compatibilisé 91/0/9 sont laissés 1800 secondes en température après leur chargement dans le rhéomètre avant de démarrer les essais afin de stabiliser leur comportement rhéologique, identiquement aux essais précédemment réalisés dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les données en viscosité de cisaillement sont lissées par une loi de Carreau-Yasuda à seuil, précédemment utilisée lors des essais en rhéologie dynamique :

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \eta_0 \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \qquad \text{(III.24)}$$

Cette loi est également utilisée pour décrire l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement :

$$\tau = \tau_y + \eta_0 \cdot \dot{\gamma} \cdot \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \qquad \text{(III.25)}$$

➢ **Mélanges non-compatibilisés**

Les courbes d'écoulement en contrainte et en viscosité de cisaillement des mélanges non-compatibilisés sont représentées sur la Figure III.61. La contrainte et la viscosité augmentent avec le taux d'argile lorsque celui-ci est compris entre 1 et 5 % en masse, sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement étudiée. Cela montre un effet renforçant des charges d'argile malgré leur faible dispersion, comme cela avait été observé dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Seuls les échantillons contenant 7 et 9 % d'argile en masse présentent une diminution de leurs contraintes et viscosités au dessus de 0,03 s^{-1}. Cette tendance semble suspecte et est peut être causée par l'éjection d'une partie du produit pendant les essais de cisaillement, du fait de la forte élasticité des échantillons en question. Un éventuel glissement de ces échantillons à la paroi des outils pourrait également expliquer l'abaissement des contraintes et viscosités apparentes, en particulier aux taux

de cisaillement supérieurs. Une répétition des essais à entrefer réduit ainsi qu'avec des outils plans parallèles rainurés, ou de rugosité supérieure, permettrait de vérifier ces hypothèses. Ces essais n'ont malheureusement pas pu être réalisés, faute de temps. Dans ces conditions, le mélange 91/0/9 présente une remontée en contrainte aux faibles taux de cisaillement. Les courbes de viscosités montrent un comportement similaire à la matrice à l'exception du mélange 91/0/9 qui présente une augmentation de la viscosité aux faibles taux de cisaillement. Bien que ce résultat puisse être remis en question, on peut souligner que ce mélange présente également un comportement à seuil légèrement marqué dans le domaine de viscoélasticité linéaire (*cf.* Figure III.50). Les paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil sont listés dans le Tableau III.13.

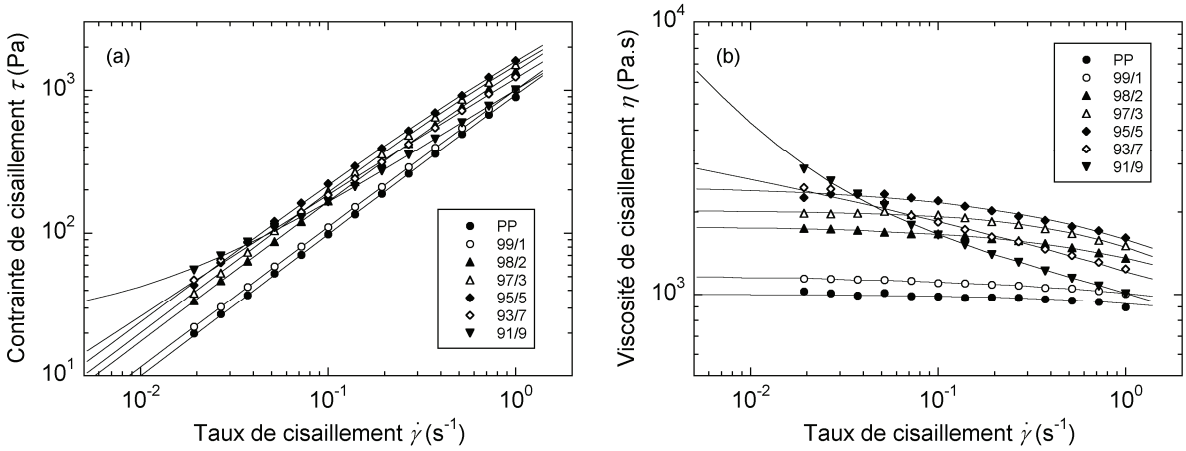


Figure III.61 : Courbes d'écoulement en contrainte (a) et en viscosité (b) de cisaillement des mélanges non-compatibilisés. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. III.24 et 25) extrapolée sur la gamme de taux de cisaillement représentée.

Tableau III.13 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges non-compatibilisés. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Échantillon	τ_y (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
PP	0	1005	0,033	0,72
99/0/1	0	1185	0,003	0,40
98/0/2	0	1781	0,113	0,63
97/0/3	0	2031	0,341	0,83
95/0/5	0	2513	0,168	0,54
93/0/7	0	5000	0,006	0,18
91/0/9	24	5217	0,0003	0,13

➢ Mélanges compatibilisés

Les courbes d'écoulement en contrainte et en viscosité de cisaillement des mélanges compatibilisés sont représentées sur la Figure III.62. On observe l'apparition d'un plateau en contrainte aux faibles taux de cisaillement, de plus en plus marqué avec l'augmentation de la concentration en argile. Ce comportement est semblable à celui obtenu dans le domaine de viscoélasticité linéaire où le module élastique *G'* marque un plateau aux basses fréquences angulaires. La forte élasticité des mélanges 65/28/7 et 55/36/9 induit une éjection des échantillons au-delà de 0,05 s^{-1}, limitant leur caractérisation en cisaillement aux bas taux de déformation. Le comportement observé en viscosité de cisaillement est lui aussi similaire au comportement dans le domaine de viscoélasticité linéaire, caractérisé par une élévation de la viscosité aux faibles taux de cisaillement. Les valeurs des paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil obtenues sont présentées dans le Tableau III.14. Seule la contrainte seuil τ_y est mesurée pour les mélanges 65/28/7 et 55/36/9, du fait de la gamme de taux de cisaillement considérée dans leur cas.

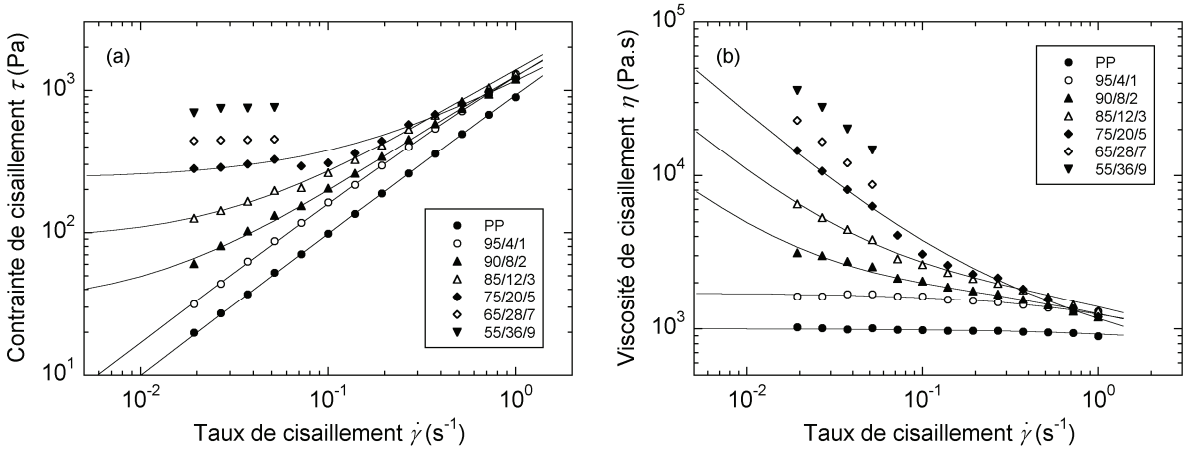


Figure III.62 : Courbes d'écoulement en contrainte (a) et en viscosité (b) de cisaillement des mélanges non-compatibilisés. T = 180°C. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. III.24 et 25) extrapolée sur la gamme de taux de cisaillement représentée.

Tableau III.14 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges compatibilisés. L'indice de pseudoplasticité m est fixé à 0,25

Échantillon	τ_y (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a
PP	0	1005	0,033	0,72
95/4/1	0	1721	0,165	0,65
90/8/2	31	1913	0,300	0,60
85/12/3	89	2172	0,250	0,52
75/20/5	242	2194	0,060	0,30
65/28/7	440	-	-	-
55/36/9	691	-	-	-

La Figure III.63 met en évidence la différence de comportement rhéologique en cisaillement continu induit par la compatibilisation réalisée par l'addition de PP-g-MA, passant d'un comportement d'écoulement à celui de fluide à seuil. Cette différence de comportement rhéologique est particulièrement marquée au-delà d'un taux d'argile de 3 % en masse.

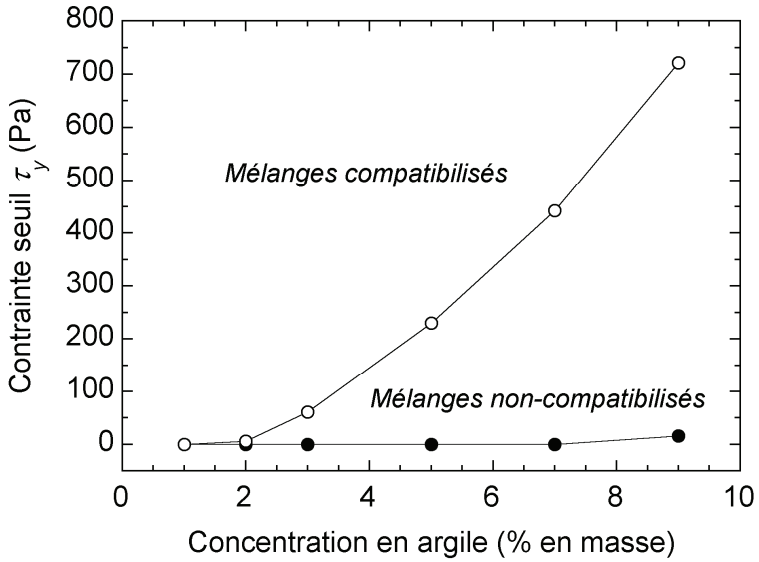


Figure III.63 : Dépendance de la contrainte seuil τ_y avec la concentration en argile pour les mélanges non-compatibilisés et compatibilisés

III.5.2 Comparaison des comportements viscoélastiques linéaire et non-linéaire

La superposition des courbes de viscosités mesurées en rhéométrie dynamique et en cisaillement continu, connue comme *règle de Cox-Merz* [Cox et Merz (1958)], fonctionne généralement pour les polymères linéaires. Dans le cas des systèmes chargés, cette règle empirique n'est que rarement vérifiée, la structure du matériau pouvant être affectée par les grandes déformations exercées pour atteindre un régime continu. Nous comparons ici les comportements rhéologiques obtenus aux petites et grandes déformations pour les mélanges non-compatibilisés et les mélanges compatibilisés.

➢ **Mélanges non-compatibilisés**

Les données sont reportées sur la Figure III.64, les symboles pleins correspondant au comportement dans le régime linéaire et les vides au comportement dans le régime non-linéaire. La matrice PP et les mélanges contenant jusqu'à 5 % d'argile en masse montrent une superposition des données. Les mélanges à 7 et 9 % d'argile en masse montrent un écart des données mesurées dans les deux régimes, la viscosité en cisaillement continu étant inférieure à la viscosité complexe. Néanmoins, cet écart pourrait être lié à une mesure erronée du comportement rhéologique en cisaillement des mélanges chargés à 7 et 9 %, comme nous l'avons évoqué à la section III.5.1.

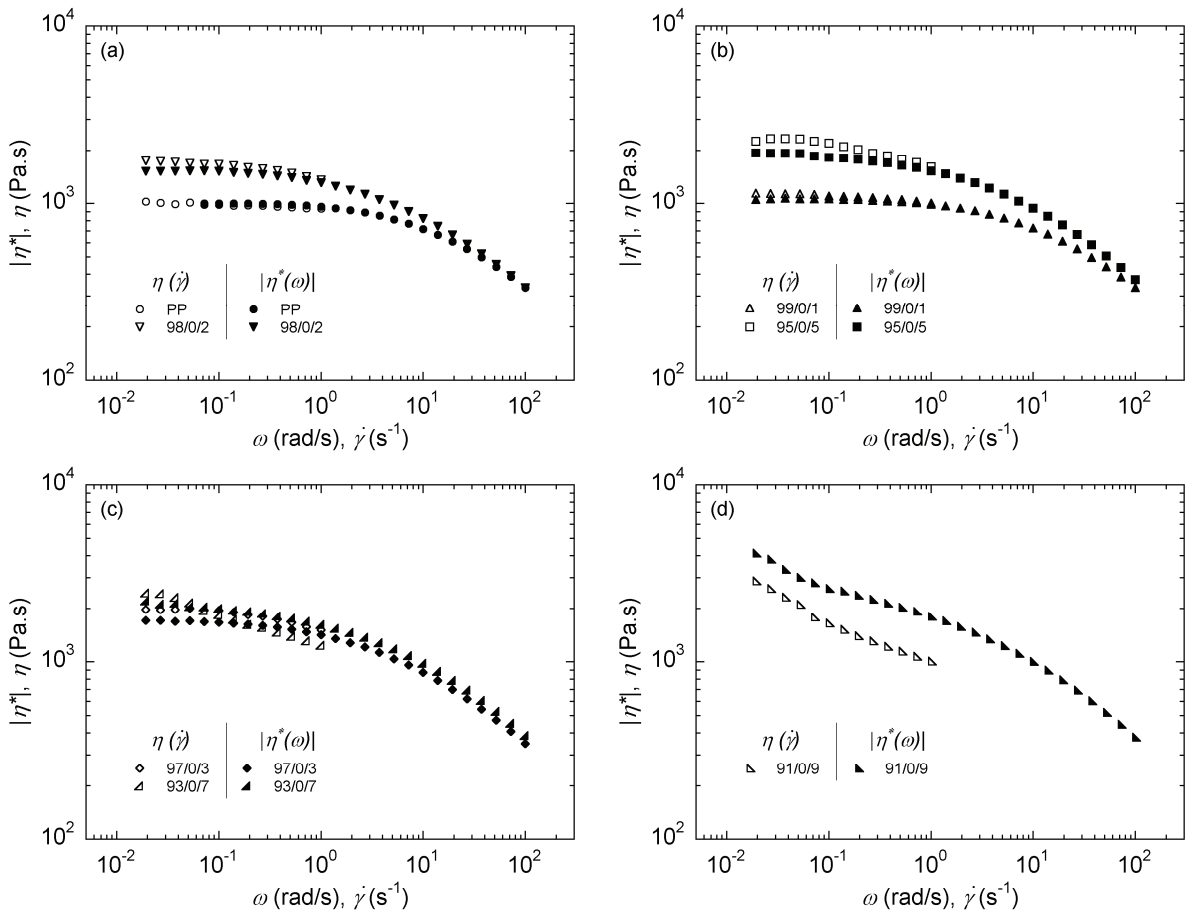


Figure III.64 : Comparaison des comportements rhéologiques linéaires et non-linéaire pour les mélanges non-compatibilisés. Les symboles pleins correspondent au régime oscillatoire, les vides au régime établi. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

➢ Mélanges compatibilisés

La comparaison dans le cas des mélanges compatibilisés est représentée à la Figure III.65. On peut considérer que, tout comme la matrice PP, les mélanges contenant jusqu'à 3 % d'argile en masse obéissent à la règle de Cox-Merz. Au-delà de cette concentration, on observe une infériorité des valeurs de viscosité de cisaillement comparativement à celles de la viscosité complexe, ce sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement étudiée. Cet écart atteint quasiment une décade aux faibles taux de cisaillement dans le cas des mélanges chargés à 7 et 9 % en argile. Cette différence peut être liée à la rupture du réseau de percolation. En effet, nous avons pu déterminer un seuil de percolation d'environ 3 % en masse, au-delà duquel la réponse rhéologique en régime dynamique reflète l'élasticité du réseau formé par les nanoparticules d'argile. La divergence des comportements rhéologiques dans les domaines linéaires et non linéaires intervient au dessus du seuil de percolation, comme l'illustre la Figure III.66, ce qui peut indiquer une destruction du réseau tridimensionnel d'argile formé au-delà de 3 % en masse d'argile dans ce cas.

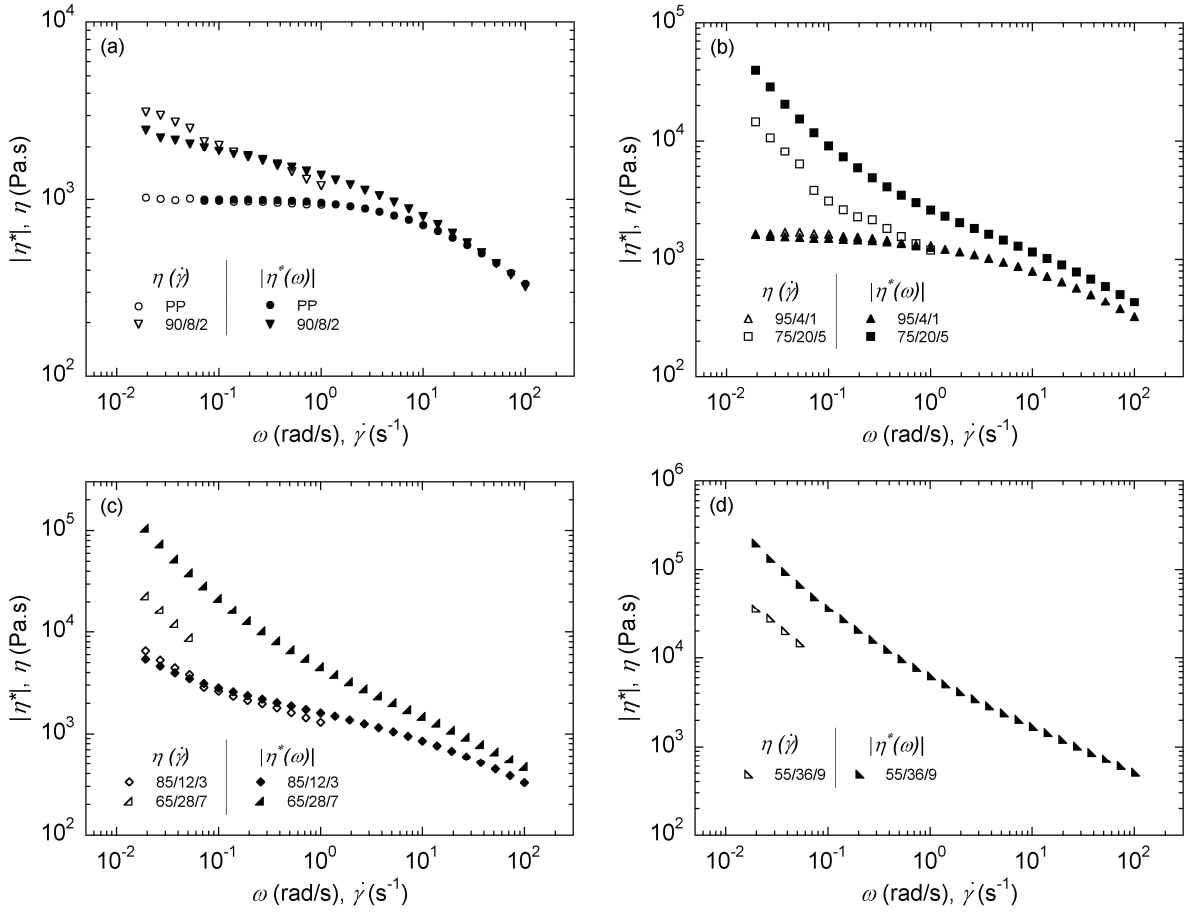


Figure III.65 : Comparaison des comportements rhéologiques linéaires et non-linéaire pour les mélanges compatibilisés. Les symboles pleins correspondent au régime oscillatoire, les vides au régime établi. Les résultats obtenus avec le PP pur sont indiqués à titre comparatif.

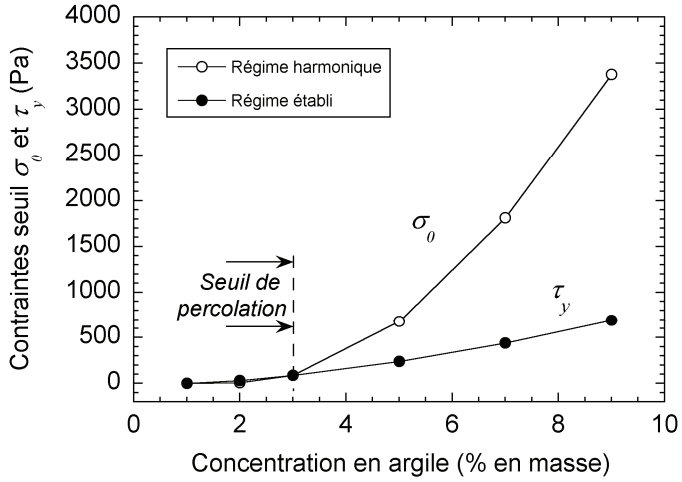


Figure III.66 : Comparaison des valeurs de contrainte seuil obtenues en régime harmonique et en régime établi

Au dessus du seuil de percolation, les nanocomposites compatibilisés présentent un comportement de fluide à seuil, aussi bien aux petites qu'aux grandes déformations. Ce comportement est caractérisé par une divergence de la viscosité pour une valeur constante de $|G^*|$ dans le domaine de viscoélasticité linéaire, et pour une valeur constante de σ en écoulement continu (*cf.* Figure III.67).

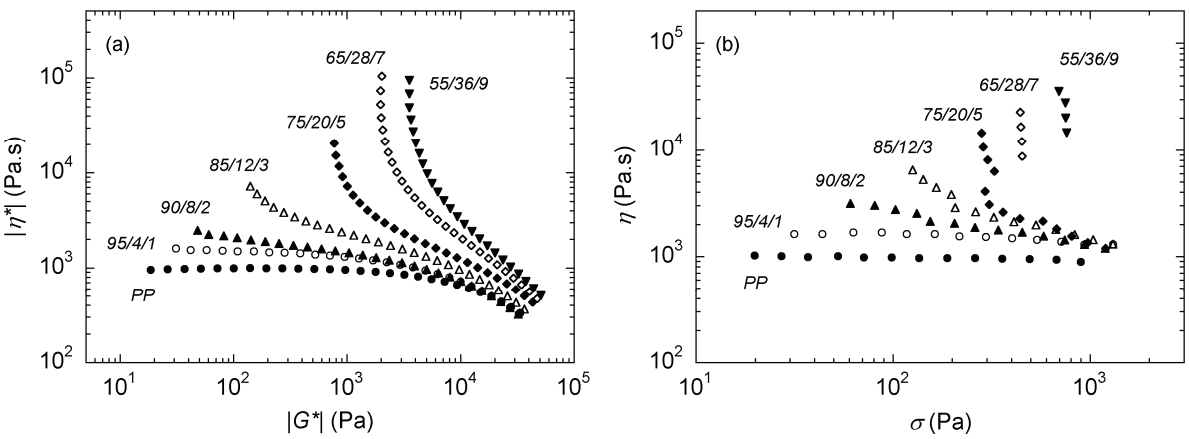


Figure III.67 : Représentation des bifurcations de viscosité au dessus du seuil de percolation pour les mélanges compatibilisés : (a) viscoélasticité linéaire – (b) viscoélasticité non-linéaire

L'évolution des contraintes seuil σ_0 et τ_y obtenues dans les domaines de viscoélasticité linéaire et non-linéaire, respectivement, en fonction de la fraction volumique d'argile est représentée à la Figure III.68 pour les mélanges compatibilisés. Une dépendance en loi puissance est également observée pour la contrainte seuil en écoulement continu, et on obtient :

$$\tau_y \propto \phi^{1,8\pm0,1} \qquad \text{(III.26)}$$

Aubry *et al.* (2005) ont proposé de relier les propriétés rhéologiques de nanocomposites PA-12/argile caractérisées aux petites et grandes déformations par l'expression III.27. Combinée aux relations III.16 et III.17 du modèle de Shih *et al.* (1990), il est possible de relier τ_y à la dimension fractale *via* la relation III.28.

$$\tau_y \propto G'_p \cdot \gamma_c \qquad \text{(III.27)}$$

$$\tau_y \propto \phi^{\frac{2}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.28)}$$

En combinant les relations III.10 et III.27, on remarque que la relation proposée par Aubry *et al.* fonctionne parfaitement dans notre cas :

$$\tau_y \propto \sigma_0 \cdot \gamma_c \propto \phi^{3,2} \cdot \phi^{-1,4} = \phi^{1,8} \qquad \text{(III.29)}$$

Piau *et al.* (1999) ont proposé un modèle d'agrégation fractale, différent de celui de Shih *et al.* (1990), afin de décrire les propriétés élastiques de suspensions de silice. Leur modèle prédit les dépendances suivantes :

$$G'_p \propto \phi^{\frac{5}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.30)}$$

$$\tau_y \propto \phi^{\frac{4}{(3-d_f)}} \qquad \text{(III.31)}$$

Dans notre cas, les relations III.30 et III.31 donnent respectivement une dimension fractale de 1,4 et 0,8. La divergence de ces valeurs de d_f signifie que ce modèle ne s'applique pas à nos matériaux. Cela est probablement dû à l'anisotropie des charges de montmorillonite, ce modèle ayant été

développé pour des systèmes contenant des charges sphériques de silices. On peut cependant relever que ce modèle s'applique dans le cas de nanocomposites modèles PEO/laponite [Loiseau et Tassin (2006)], les particules de laponite ayant un rapport d'aspect nettement inférieur à celui des particules de montmorillonite.

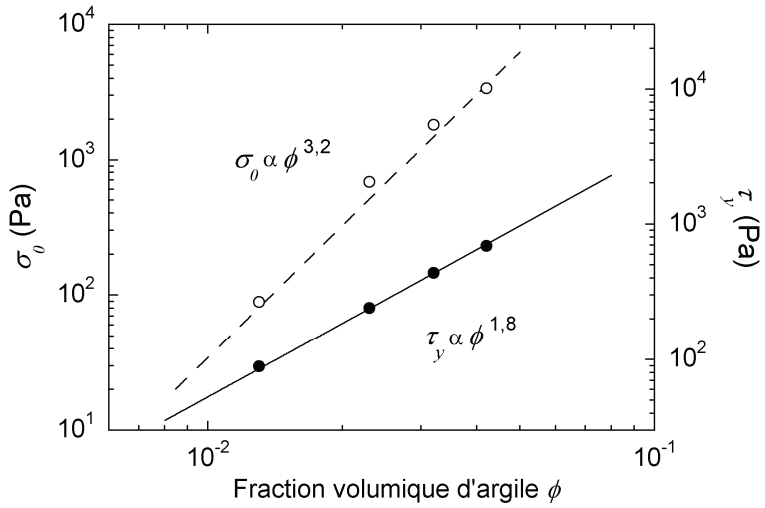


Figure III.68 : Évolution en lois puissance de σ_0 et τ_y en fonction de la fraction volumique d'argile ϕ

III.6 Synthèse des résultats et conclusions

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'influence de la formulation sur la structure et les propriétés des nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polypropylène au travers de leur mise en œuvre en mélangeur interne. Nous avons pu constater dans un premier temps l'incompatibilité de la matrice polypropylène avec l'argile organophile en l'absence d'agent compatibilisant, la structure obtenue étant de type immiscible, caractérisée par la présence d'agglomérats et d'agrégats d'argile. Le PP employé montre effectivement une incapacité à intercaler et à exfolier l'argile, signe que le traitement organique de l'argile est insuffisant pour former une nanostructure au sein de la matrice PP. Le compatibilisant polypropylène greffé en anhydride maléique montre quant à lui une affinité avec l'argile organophile, permettant son intercalation et son exfoliation partielle, révélées respectivement par les analyses DRX et MET. L'étude des mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile confirme la capacité du PP-g-MA à agir comme un compatibilisant car il permet d'obtenir une structure intercalée/exfoliée. La faible viscosité du PP-g-MA semble cependant limiter la dispersion de l'argile en mélangeur interne lorsque sa concentration est trop élevée (typiquement supérieure à 30 % en masse), la dispersion de l'argile semblant nécessiter des contraintes mécaniques relativement élevées lors du procédé de mélange. La réalisation de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile par voie mélange maître permet d'obtenir de meilleurs résultats concernant l'état de dispersion de l'argile, menant à une amélioration des propriétés mécaniques plus prononcée en terme de rigidité, comparativement à la voie d'élaboration directe pour une formulation équivalente. Le comportement rhéologique des nanocomposites dans leur domaine de viscoélasticité linéaire est sensible à l'état de dispersion de l'argile, en particulier au niveau d'exfoliation qui favorise des interactions entre les particules d'argile dispersées à l'échelle nanométrique. Le couplage des

analyses rhéologiques avec les observations MET a effectivement permis de mettre en évidence que l'exfoliation progressive de l'argile entraîne un rapprochement des particules (similaire à la transition d'un régime dilué vers un régime concentré), amenant le système chargé à un comportement rhéologique de type pseudo-solide, dont l'absence de zone terminale est due à la réponse élastique du réseau formé par les feuillets d'argile, comparable à un gel physique. Le niveau d'exfoliation peut ainsi être quantifié par la mesure d'une contrainte seuil d'écoulement. La quantité de PP-g-MA présent dans le mélange ternaire PP/PP-g-MA/argile doit être minimisée, d'une part pour des questions de coût, mais également parce que la fragilité de ce matériau à l'état solide entraîne une baisse significative de la ténacité des nanocomposites obtenus lorsque la quantité de PP-g-MA excède environ 15 % en masse. Cette diminution des propriétés de ténacité se manifeste par l'apparition d'une rupture fragile lors des essais en traction uniaxiale, ainsi que par la diminution de l'allongement à la rupture lorsque la quantité de PP-g-MA est augmentée. De plus, nous n'avons pas observé d'amélioration de l'état de dispersion ni des propriétés mécaniques au-delà d'une concentration en PP-g-MA de 20 % en masse (pour un taux d'argile fixé à 5 % en masse). L'étude de l'influence de la concentration en argile a permis de révéler une amélioration des propriétés au-delà d'un taux de 3 % en masse pour les mélanges compatibilisés. Les systèmes non-compatibilisés ne présentent aucun intérêt du point de vue des propriétés mécaniques, quel que soit le taux d'argile utilisé (limité dans notre cas à une gamme comprise entre 1 et 9 % en masse). Les analyses rhéologiques ont également permis de déterminer un seuil de percolation d'environ 3 % en masse pour les mélanges compatibilisés avec un rapport PP-g-MA/argile de 4/1. Au-delà du seuil de percolation, des effets de déstructuration du réseau d'argile ont été observés par comparaison des comportements rhéologiques dans les domaines de viscoélasticité linéaire et non-linéaire.

L'influence des paramètres de mise en œuvre n'a pas été abordée dans ce chapitre afin de se focaliser sur l'importance de la formulation. Le chapitre suivant est axé sur l'influence des conditions opératoires sur la formation de matériaux nanocomposites PP/PP-g-MA/argile par extrusion bivis, procédé continu de mélange déjà utilisé à l'échelle industrielle, notamment pour la mise en œuvre de matériaux composites classiques. Au vu des résultats de ce chapitre, nous avons choisi d'utiliser un procédé d'élaboration par voie mélange maître, qui permettra d'obtenir une formulation PP/PP-g-MA/argile de 85/10/5 (fractions massiques) après dilution du mélange maître dans la matrice polypropylène. Cette formulation réalisée en mélangeur interne a effectivement permis d'obtenir un état d'exfoliation satisfaisant, ainsi qu'un bon compromis rigidité/ténacité du point de vue des performances mécaniques. L'enjeu consiste maintenant à montrer à quel point les conditions d'extrusion permettront d'améliorer l'état de dispersion et les propriétés du système nanocomposite.

CHAPITRE IV :

DISPERSION D'ARGILE ORGANOPHILE DANS UNE MATRICE POLYPROPYLÈNE PAR EXTRUSION BIVIS COROTATIVE

1. INTRODUCTION AU PROCÉDÉ D'EXTRUSION BIVIS.....121

2. INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'EXTRUSION SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES.....125

3. COMPARAISON DES MÉTHODES PAR VOIE DIRECTE ET PAR VOIE MÉLANGE MAÎTRE.....155

4. CONSÉQUENCES SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOCOMPOSITES.....163

5. ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES LE LONG DU PROFIL DE VIS 165

6. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.....179

Chapitre IV : Dispersion d'argile organophile dans une matrice polypropylène par extrusion bivis corotative

L'étude réalisée au chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'importance de l'agent compatibilisant pour la réalisation de nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polypropylène en mélangeur interne. En particulier, nous avons pu constater que le recours à une méthode d'élaboration par voie mélange maître de rapport compatibilisant/argile égal à 2/1 permet d'obtenir un matériau nanostructuré aux propriétés mécaniques supérieures à celles de la matrice, bien que l'influence des conditions de mélange n'ait pas été exploitée. Le présent chapitre est consacré à la réalisation de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile par extrusion bivis corotative, procédé continu de mise en œuvre principalement utilisé pour réaliser des opérations de mélange ou d'extrusion réactive. L'accent est porté sur l'influence des conditions opératoires sur la structure et les propriétés des nanocomposites obtenus, ainsi que sur la structuration du matériau en écoulement au cours du procédé d'extrusion.

IV.1 Introduction au procédé d'extrusion bivis

Le principe de la mise en forme des matériaux polymères consiste à "plastifier" la matière, c'est-à-dire passer de l'état solide à l'état liquide (on peut parler de fusion dans le cas des polymères semi-cristallins) afin de lui imposer une forme que l'on fige ensuite par refroidissement. Les polymères étant de mauvais conducteurs de la chaleur (conductivité thermique d'environ 0,2 $W.m^{-1}C^{-1}$ pour les thermoplastiques), cette étape de plastification ne peut être réalisée uniquement par conduction thermique, même dans des entrefers étroits tels que les systèmes vis-fourreau employés en extrusion. La forte viscosité des polymères (de l'ordre de 10^3 Pa.s) entraîne un important phénomène d'auto-échauffement par dissipation visqueuse lorsqu'ils sont cisaillés entre le fourreau et la vis en rotation, contribuant ainsi largement à l'apport calorifique de la matière [Agassant *et al.* (1996)]. L'extrusion bivis est un procédé continu qui consiste à utiliser deux vis (parallèles dans la plupart des cas) en rotation dans un fourreau de section en forme de huit de façon à malaxer la matière après l'étape de plastification, combinant ainsi les principes du mélangeur interne et du procédé d'extrusion. Sont d'abord apparues des machines contrarotatives, suivies plus tard par des extrudeuses bivis corotatives.

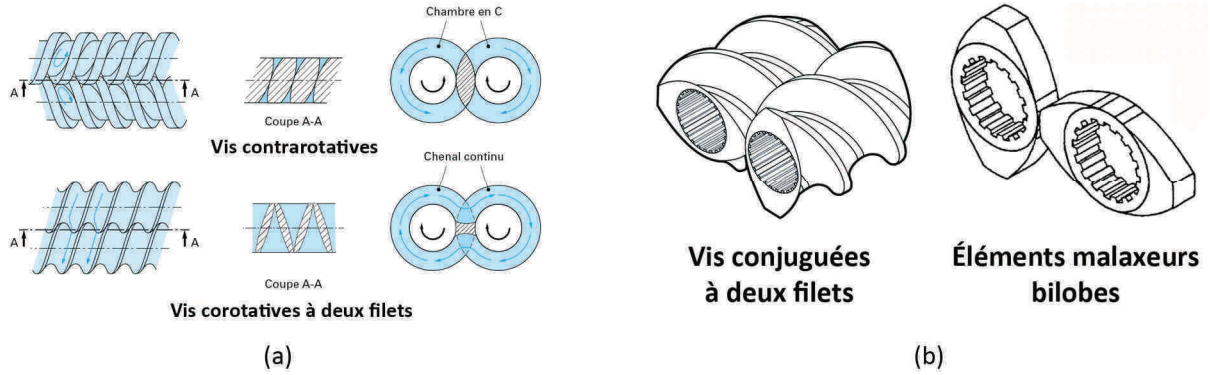


Figure IV.1 : (a) Échange de matière d'une vis à l'autre dans la zone d'interpénétration pour une configuration contrarotative et corotative, (b) représentation des éléments principalement utilisés en extrusion bivis [Vergnes et Chapet (2001)]

Ces deux catégories d'extrudeuses bivis se différencient notamment par leur capacité à créer un écoulement de matière d'une vis à l'autre dans la zone d'interpénétration, comme l'illustre la Figure IV.1a. Les vis contrarotatives ne permettent quasiment aucune circulation de matière entre elles et la matière progresse le long des vis en formant des chambres en forme de C. En revanche, les vis corotatives permettent une ouverture importante entre elles et la matière s'écoule le long d'une trajectoire hélicoïdale en huit, formant ainsi un chenal continu [Vergnes et Chapet (2001)]. Cette particularité fait de l'extrusion bivis corotative un procédé très utilisé pour élaborer des produits semi-finis (compoundage) ainsi que pour incorporer des charges dans des matrices polymères ou encore pour réaliser des opérations de mélange réactif. Une autre particularité du procédé d'extrusion bivis réside dans la modularité du profil de vis, principalement constitué par deux catégories d'éléments : les éléments de vis et les éléments malaxeurs (*cf.* Figure IV.1b).

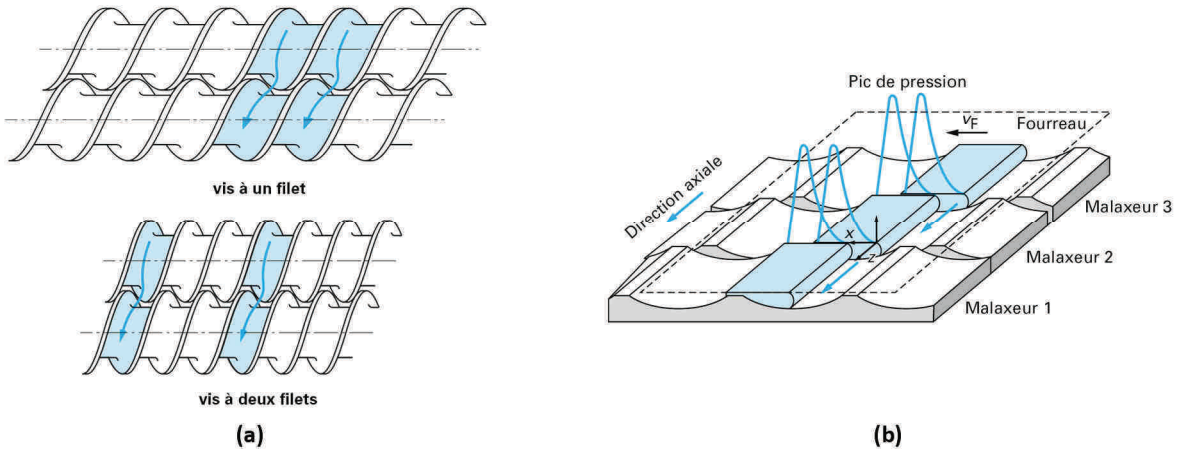


Figure IV.2 : (a) Écoulement de la matière dans des vis corotatives à un et deux filets, (b) représentation déroulée du convoyage de la matière dans un bloc d'éléments malaxeurs [Vergnes et Chapet (2001)]

Les éléments de vis se différencient par leurs dimensions (longueur, pas, épaisseur des filets), leur nombre de filets ainsi que par leur sens d'hélicité (positif si le déplacement va de l'amont vers l'aval de l'extrudeuse, négatif dans le cas contraire). Les éléments de vis à deux et trois filets permettent de répartir l'écoulement de la matière sur des chenaux parallèles et indépendants, contrairement aux vis à filet unique, comme l'illustre la Figure IV.2a. Les vis à deux et trois filets induisent une faible restriction lors du passage de la matière d'une vis à l'autre et facilitent sa progression, c'est la raison pour laquelle ces éléments sont utilisés dans les zones de convoyage (les vis à deux filets étant les plus couramment utilisées). Les vis à un filet imposent une restriction plus importante et entraînent une montée en pression dans la zone d'interpénétration. Elles sont souvent utilisées en amont de la filière pour créer une zone de pompage qui permet à la matière de traverser la filière sous l'effet de la pression engendrée dans ces éléments. Les éléments malaxeurs sont exempts d'hélicité et se présentent en général sous forme de disques bilobes ou trilobes, associés en série pour former une pseudo-hélice à pas positif, négatif ou neutre selon l'angle de décalage des lobes et les dimensions de ces éléments. Une première description du mode de convoyage de la matière dans ces éléments a été proposée par Werner (1976). Le mouvement relatif des éléments malaxeurs par rapport au fourreau engendre une montée en pression de la matière (de façon similaire à un patin hydrodynamique). Les malaxeurs étant décalés les uns par rapport aux autres, on obtient un gradient

de pression axial qui entraîne un débit de matière dans la direction axiale et dont le sens dépend des angles de décalage entre les malaxeurs (*cf.* Figure IV.2b). Il existe d'autres géométries d'éléments malaxeurs plus spécifiques, le principe restant de séparer et recombiner le flux de matière afin d'améliorer la qualité de mélange. La géométrie du profil peut donc être assez complexe selon la combinaison de ces différents éléments. L'extrusion bivis se démarque également de l'extrusion monovis par son mode de convoyage des granulés solides. En effet, le mouvement des vis interpénétrées entraîne un déplacement positif qui permet un transport solide caractérisé par un remplissage partiel des chenaux des vis, contrairement au cas de l'extrusion monovis où le transport solide est guidé par le frottement exercé entre les granulés, le fourreau et la vis. La fusion des granulés en extrusion bivis est généralement réalisée par une zone constituée d'éléments restrictifs (vis à pas inverse, éléments malaxeurs décalés de façon à créer une pseudo-hélice à pas négatif ou neutre). Les granulés passent de l'état solide à l'état fondu sur seulement quelques centimètres au travers des éléments restrictifs. Ce mécanisme de fusion assez complexe diffère de celui observé en extrusion monovis. Une autre spécificité des extrudeuses bivis est de pouvoir fonctionner en n'étant que partiellement remplies. Cette dernière caractéristique permet d'avoir un découplage partiel entre la vitesse de rotation des vis N et le débit massique d'alimentation en matière Q. Lors du fonctionnement, les éléments restrictifs sont généralement remplis tandis que les éléments de convoyage ne sont que très partiellement remplis. Le taux de remplissage global d'une extrudeuse bivis pour un profil de vis donné est proportionnel au rapport Q/N [Vergnes et Chapet (2001)].

➢ Méthodologie des essais d'extrusion

Les essais d'extrusion ont été réalisés en utilisant le profil de vis décrit au Chapitre II. Les principaux éléments constitutifs du profil sont présentés sur la Figure IV.3. Tous les matériaux (PP, PP-g-MA, mélange maître et argile) ont été étuvés sous vide à 80°C pendant 15 heures préalablement aux essais d'extrusion. Toutes les zones du fourreau, y compris la filière, ont été régulées à une même valeur de température, à l'exception de la première zone (correspondant à l'introduction des granulés) qui a été maintenu à 80°C afin de permettre le transport solide.

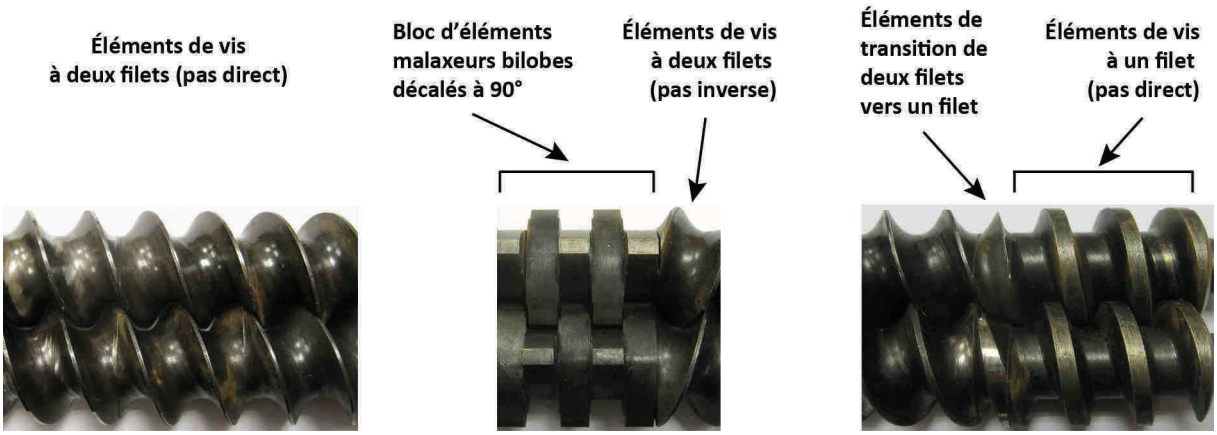


Figure IV.3 : Photos des principaux éléments utilisés pour constituer le profil de vis de l'extrudeuse Rheomex PTW24

La majorité des essais d'extrusion a été réalisée en utilisant une voie mélange maître, c'est-à-dire en diluant un prémélange hautement concentré en argile dans la matrice PP. Le mélange maître utilisé ici présente une proportion PP/PP-g-MA/argile de 40/40/20 (% en masse). Le PP et le mélange maître ont préalablement été mélangés à sec dans une proportion PP/mélange maître de 75/25 (% en masse) afin d'obtenir des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile de proportion 85/10/5 (% en masse), avant d'être simultanément introduits au niveau de la trémie d'alimentation principale, située au début du profil de vis (*cf.* Figure IV.4a). Quelques essais ont été réalisés par voie directe, à titre comparatif. Pour ces essais, un mélange à sec des granulés de PP et PP-g-MA a été introduit au niveau de la trémie d'alimentation principale à un débit Q_1 et l'argile a été introduite à l'aide d'un doseur de poudre au niveau de la zone centrale du profil de vis pour un débit Q_2, tel qu'illustré sur la Figure IV.4b. Les débits Q_1 et Q_2 ont été ajustés afin d'obtenir une formulation identique à celle utilisée par voie mélange maître.

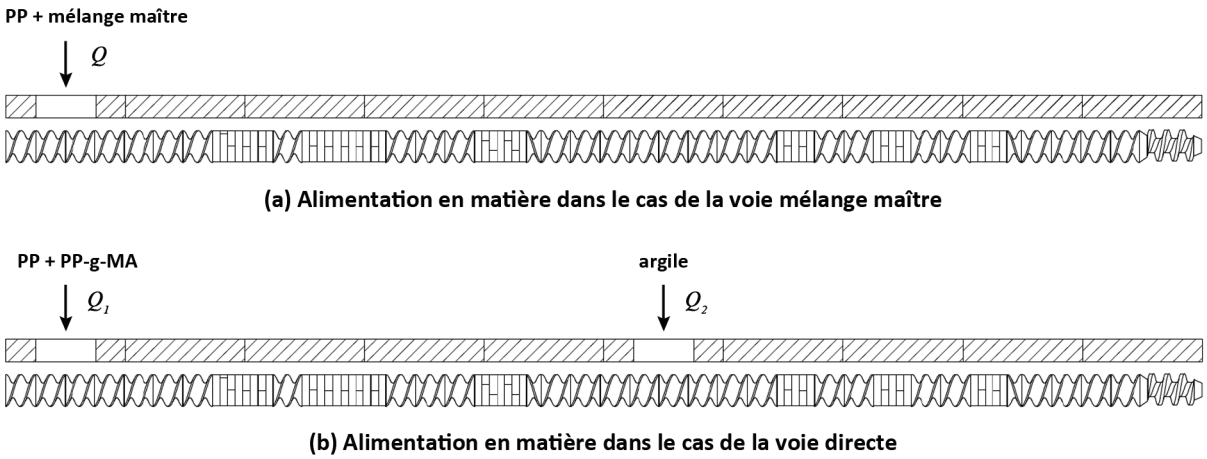


Figure IV.4 : Zones d'alimentation en matière par dosage pondéral.

Le logiciel PolySoft® permet de suivre la régulation en température du fourreau ainsi que d'enregistrer l'ensemble des paramètres mesurés au cours des essais (couple exercé sur les vis, pression en sortie de filière, températures des dix zones du fourreau). L'énergie mécanique spécifique est calculée à partir de la valeur du couple *C* selon la formule suivante :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{N_{\max} \cdot C_{\max}} \cdot \frac{C \cdot N}{Q} \qquad \text{(IV.1)}$$

P_{moteur} représente la puissance du moteur et vaut 11 kW, N_{max} et C_{max} correspondent aux valeurs maximales de vitesse de rotation des vis et de couple et valent respectivement 1000 tr/min et 180 N.m. La température de la matière fondue en sortie de filière a été mesurée à l'aide d'un thermocouple. Une estimation des temps de séjour a été réalisée en ajoutant un granulé coloré dans la trémie d'alimentation en matière. Le temps d'apparition de la teinte colorée correspond au temps de séjour minimal et le temps pour lequel l'intensité de la couleur paraît maximale est considéré comme le temps de séjour moyen. On estime que l'erreur de mesure de ces deux temps est de quelques secondes. Le temps auquel la couleur semble disparaître a également été mesuré et considéré comme le temps de séjour maximal, bien que ce troisième temps soit nettement moins

facile à déterminer. Par conséquent, cette dernière mesure ne peut être considérée comme valable et ne sera donnée qu'à titre indicatif.

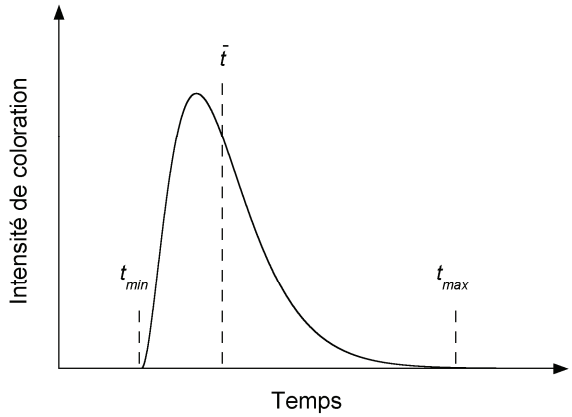


Figure IV.5 : Courbe typique de distribution des temps de séjour en extrusion bivis corotative et temps caractéristiques relevés lors des essais d'extrusion à l'aide d'un traceur coloré

Chaque essai nécessite environ dix minutes pour stabiliser l'ensemble des paramètres d'extrusion (couple, température et pression en sortie de filière, etc). Une fois ce régime stationnaire atteint, on effectue les mesures de temps de séjour et de température matière en sortie de filière, puis les joncs d'extrusion sont solidifiés en passant dans un bain d'eau à température ambiante avant d'être granulés en continu.

IV.2 Influence des paramètres d'extrusion sur la structure des nanocomposites

Les conditions opératoires sont déterminées par la valeur de la vitesse de rotation des vis *N*, le débit d'alimentation *Q* et la température de régulation du fourreau $T_{rég}$. L'influence de chacun de ces paramètres a été étudiée en faisant varier un seul paramètre à la fois. L'ensemble des conditions testées est regroupé dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales utilisées en extrusion bivis par voie mélange maître. Les proportions PP/PP-g-MA/argile sont 85/10/5 (% en masse) dans tous les cas

N (tr/min)	*Q* (kg/h)	$T_{rég}$ (°C)
100	3	180
300	3	180
500	3	180
700	3	180
900	3	180
500	6	180
500	10	180
500	15	180
500	20	180
300	3	200
300	3	220
300	3	240

IV.2.1 Relations entre les conditions opératoires et les paramètres d'extrusion

Lors des essais d'extrusion, il est possible de déterminer certains paramètres caractéristiques de l'écoulement de la matière fondue au sein de l'extrudeuse, tels que le temps de séjour et la température matière en sortie de filière. L'énergie mécanique spécifique, déterminée à partir du couple exercé par la matière sur les vis, fait également partie des paramètres caractéristiques d'un essai d'extrusion. Le comportement rhéologique des polymères entraîne une sensibilité de ces paramètres vis-à-vis des conditions opératoires (vitesse de rotation des vis, débit d'alimentation, température du fourreau et conception du profil de vis). Nous commençons donc par passer en revue l'incidence des paramètres opératoires *N*, *Q* et $T_{rég}$ sur les paramètres d'extrusion.

➢ Influence de la vitesse de rotation des vis

Cinq essais ont été réalisés en variant la vitesse de rotation des vis *N* de 100 à 900 tr/min par incréments de 200 tr/min en fixant les autres paramètres (*Q* = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C). L'évolution de la température matière mesurée en sortie de filière en fonction de *N* est représentée à la Figure IV.6. On y remarque un net accroissement de la température matière avec l'augmentation de *N*, les valeurs étant comprises entre 191 et 253 °C. Cette importante élévation en température matière comparativement à la température de régulation du fourreau ($T_{rég}$ = 180°C) est le signe d'un auto-échauffement de la matrice polymère sous l'effet du cisaillement, déjà constaté lors de la réalisation de nanocomposites en mélangeur interne au chapitre précédent. L'intensité de cisaillement étant plus importante lorsque *N* augmente, il est logique d'observer un phénomène de dissipation visqueuse de plus en plus marqué. L'analyse thermogravimétrique de l'argile organophile utilisée (Dellite® 67G), présentée au chapitre II, indique une dégradation des tensioactifs marquée au-delà d'une température de 220°C. Il est donc probable que cette dégradation ait lieu pour des valeurs de *N* supérieures à 600 tr/min dans les conditions testées.

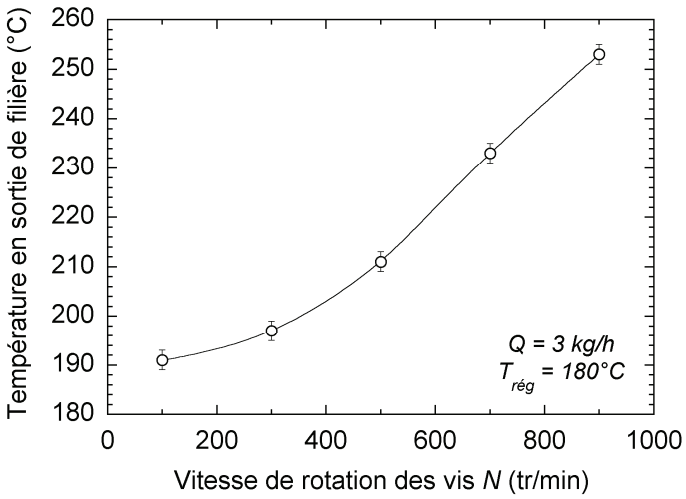


Figure IV.6 : Température matière en sortie de filière en fonction de la vitesse de rotation des vis N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

La valeur des temps de séjour en fonction de *N* est reportée sur la Figure IV.7. Une diminution des temps de séjour est observée lorsque *N* augmente, particulièrement prononcée entre 100 et 300 tr/min. Néanmoins, le temps de séjour moyen est réduit par un facteur inférieur à deux lorsque *N* est quasiment multiplié par dix. Ce résultat est par ailleurs déjà connu de la littérature [Poulesquen *et al.* (2003)].

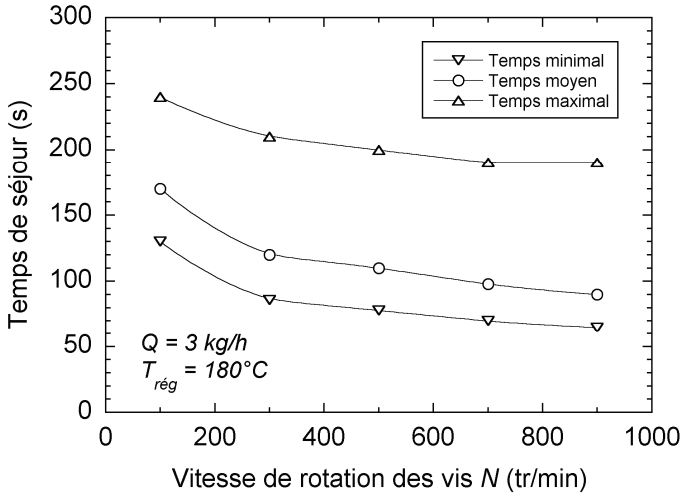


Figure IV.7 : Temps de séjour en fonction de la vitesse de rotation des vis N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Une diminution du couple exercé par la matière sur les vis est observée lorsque *N* augmente, comme le montre la Figure IV.8a. Nous avons vu que la température matière augmentait sensiblement avec *N*, ce qui induit une diminution de la viscosité de la matrice et ainsi de la valeur du couple mesuré pendant l'extrusion. Cette diminution de couple est également due à un remplissage plus faible de l'extrudeuse lorsque la valeur de *N* est augmentée en gardant *Q* constant, le taux de remplissage étant proportionnel au rapport *Q*/*N* [Noé (1992)]. On obtient une relation linéaire de l'énergie mécanique spécifique avec *N* (*cf.* Figure IV.8b).

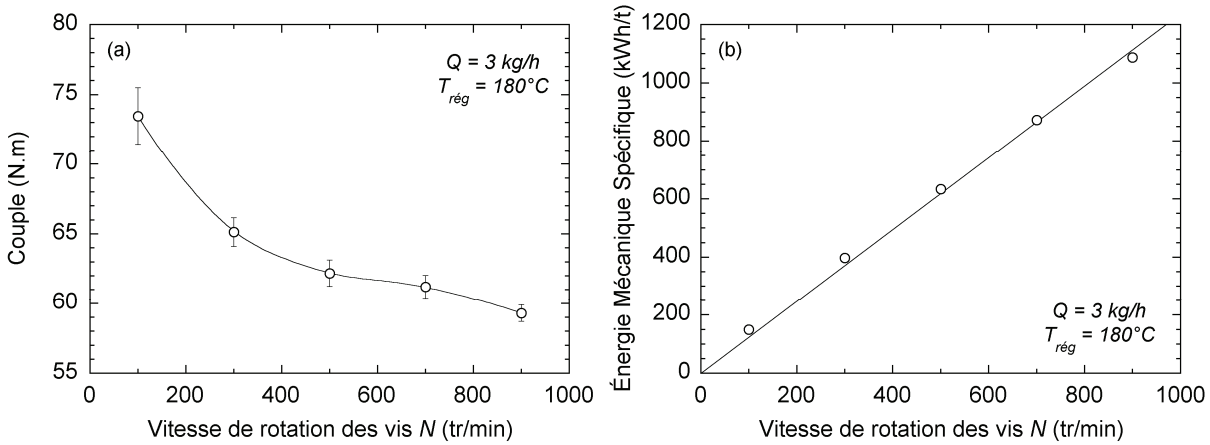


Figure IV.8 : Évolution du couple (a) et de l'énergie mécanique spécifique (b) en fonction de la vitesse de rotation des vis N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

➢ Influence du débit d'alimentation

Le débit d'alimentation a été varié de 3 à 20 kg/h tout en fixant N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C (*cf.* Tableau IV.1). La température matière mesurée en sortie de filière, représentée à la Figure IV.9, peut être considérée indépendante du débit d'alimentation sur la gamme testée. Cela montre que l'auto-échauffement de la matrice est principalement guidé par la vitesse de rotation des vis (ici constante).

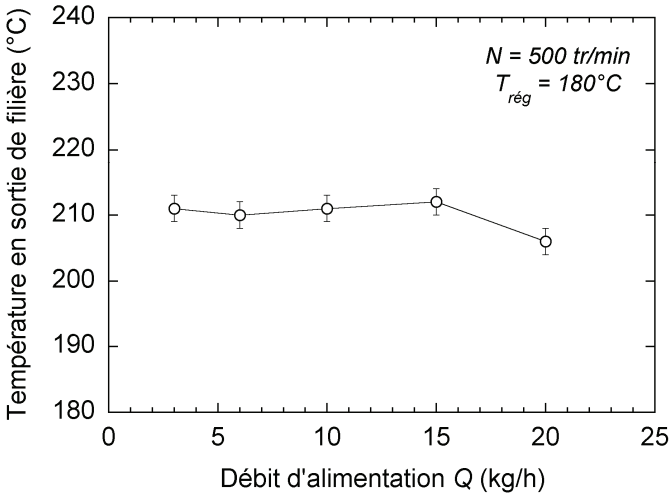


Figure IV.9 : Température matière en sortie de filière en fonction du débit d'alimentation Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

Les temps de séjour associés à la variation du débit d'alimentation sont représentés à la Figure IV.10. On observe logiquement une diminution des temps de séjour lorsque Q augmente, cette dépendance pouvant être décrite par une loi en Q^{-1}.

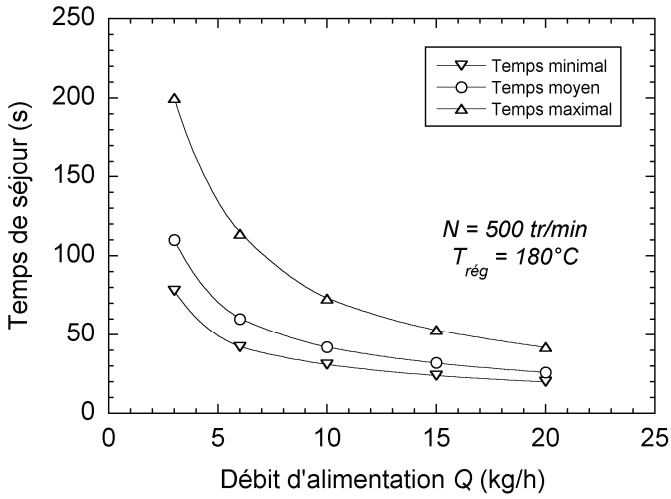


Figure IV.10 : Temps de séjour en fonction du débit d'alimentation Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

Il est possible d'estimer le temps de séjour moyen de la matière en considérant les différentes zones de l'extrudeuse, les conditions en N et Q_v (débit volumique) ainsi que la description géométrique des éléments [Vergnes et Chapet (2001), Poulesquen (2001)] :

• Zone de transport solide (éléments de vis à pas direct) :

$$t_1 = \frac{1}{N}\sum_i \frac{L_i}{B_i} \qquad \text{(IV.2)}$$

• Zone d'écoulement fondu sans pression (éléments de vis à pas direct) :

$$t_2 = \frac{2}{N}\sum_j \frac{L_j}{B_j \cos^2 \varphi_j} \qquad \text{(IV.3)}$$

• Zone d'écoulement fondu sous pression :

$$t_3 = \frac{1}{Q_v}\left(\sum_k S \cdot L_k + v_{fil}\right) \qquad \text{(IV.4)}$$

$L_{i,j}$ correspond à la longueur de chenal considérée, $B_{i,j}$ correspond au pas des éléments de vis considérés, φ_j est l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis, S est la surface de la section libre du fourreau, L_k correspond à la longueur cumulée des éléments restrictifs et v_{fil} correspond au volume de la filière. On obtient l'expression suivante pour le temps de séjour moyen :

$$\bar{t} = \frac{1}{N}\left(\sum_i \frac{L_i}{B_i} + 2\sum_j \frac{L_j}{Bj \cos^2 \varphi_j}\right) + \frac{1}{Q_v}\left(\sum_k S \cdot L_k + v_{fil}\right) = \frac{A}{N} + \frac{B}{Q_v} \qquad \text{(IV.5)}$$

À partir des mesures expérimentales réalisées en variant les paramètres N et Q, une méthode des moindres carrés permet d'obtenir l'expression suivante pour le profil de vis utilisé :

$$\bar{t}(s) = \frac{120}{N(tr/s)} + \frac{268}{Q(kg/h)} \qquad \text{(IV.6)}$$

La Figure IV.11 montre que les temps de séjours moyen calculés à partir de l'éq. IV.6 sont en très bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement.

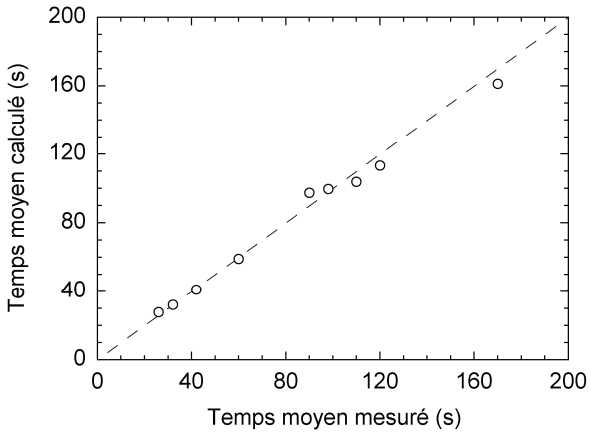


Figure IV.11 : Comparaison des valeurs du temps de séjour moyen calculées à partir de l'équation IV.6 et des valeurs mesurées expérimentalement

Les évolutions du couple et de l'*EMS* en fonction de Q sont représentées à la Figure IV.12. On observe un accroissement linéaire du couple avec le débit d'alimentation. Cet effet peut être relié au taux de remplissage de l'extrudeuse, également proportionnel à Q lorsque N est constant. Ainsi, l'augmentation de Q entraîne la présence d'une quantité de matière plus importante au sein de

l'extrudeuse, exerçant un couple plus élevé sur les vis. Malgré cet accroissement du couple, l'augmentation du débit d'alimentation entraîne une décroissance de l'*EMS* en Q^{-1} comme l'illustre la Figure IV.12b.

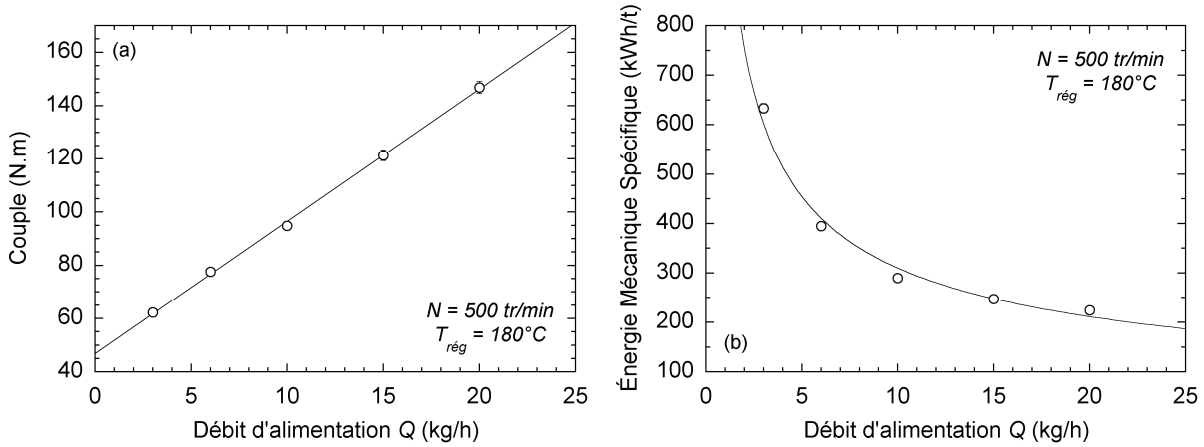


Figure IV.12 : Évolution du couple (a) et de l'énergie mécanique spécifique (b) en fonction du débit d'alimentation Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

➢ Influence de la température de régulation du fourreau

Des essais ont été réalisés pour une valeur de température de régulation du fourreau $T_{rég}$ allant de 180 à 240 °C par incrément de 20°C, en maintenant constantes les valeurs de *N* et *Q*, respectivement de 300 tr/min et 3 kg/h. La température matière mesurée en sortie de filière présente une augmentation linéaire avec $T_{rég}$ (*cf.* Figure IV.13), la valeur moyenne de l'écart entre la température matière et la température de régulation étant d'environ 17°C sur la gamme de température testée.

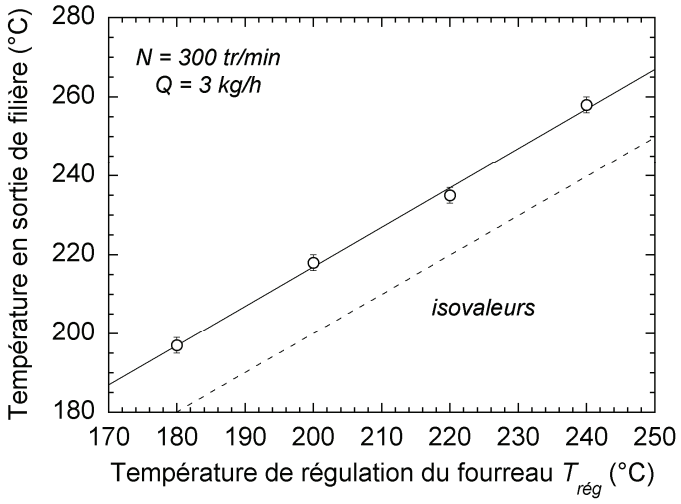


Figure IV.13 : Température matière en sortie de filière en fonction de la température de régulation du fourreau $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h. La droite en pointillés indique les isovaleurs.

Les temps de séjour mesurés se sont révélés être indépendants de la température de régulation du fourreau, comme le montre la Figure IV.14. Cela laisse supposer que la viscosité du fondu n'a aucune influence sur les temps de séjour pour des valeurs fixes en *N* et *Q*, ce qui a déjà été observé dans la littérature [Berzin (1998), Fornes *et al.* (2001), Poulesquen et Vergnes (2003)].

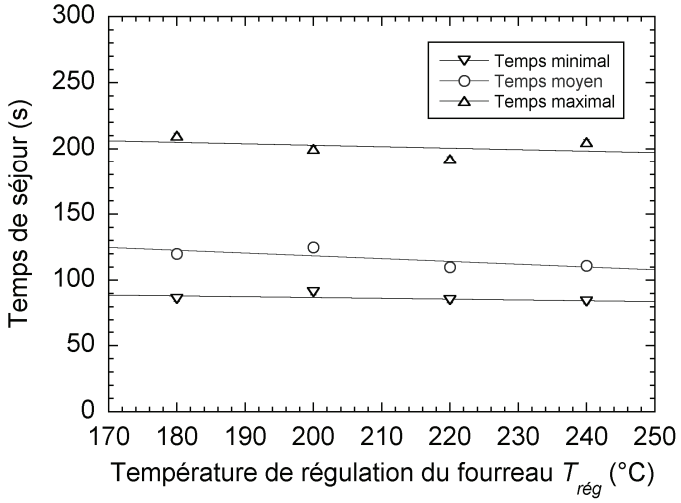


Figure IV.14 : Temps de séjour en fonction de la température de régulation du fourreau $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

En revanche, la diminution de viscosité entraînée par l'augmentation de température induit logiquement un affaiblissement du couple et de l'énergie mécanique spécifique, comme le montre la Figure IV.15.

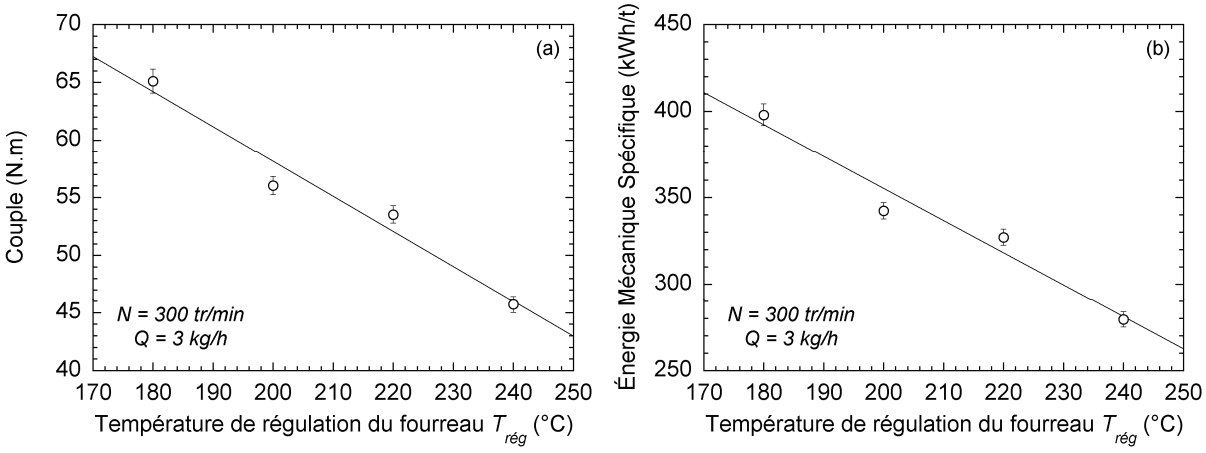


Figure IV.15 : Évolution du couple (a) et de l'énergie mécanique spécifique (b) en fonction de la température de régulation du fourreau $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

IV.2.2 Validation de la simulation numérique du procédé d'extrusion *via* le logiciel LUDOVIC©

Des calculs correspondant à chacune des conditions opératoires testées expérimentalement ont été réalisés grâce au logiciel LUDOVIC©. Le transfert thermique du fourreau a été associé à un nombre de Nüsselt de 40, tandis que des conditions adiabatiques ont été imposées en filière ($Nu_{filière}$ = 0). La comparaison entre les valeurs de température matière en sortie de filière calculées et obtenues expérimentalement est représentée à la Figure IV.16a. On observe un accord très satisfaisant des valeurs, l'écart relatif maximum étant inférieur à 5 %. La même comparaison est effectuée pour l'énergie mécanique spécifique à la Figure IV.16b. Une bonne concordance des valeurs est observée jusqu'à environ 600 kWh/t. Au-delà, les valeurs d'énergie calculées semblent être sous-estimées comparativement aux valeurs mesurées (ces cas correspondent à *N* > 500 tr/min).

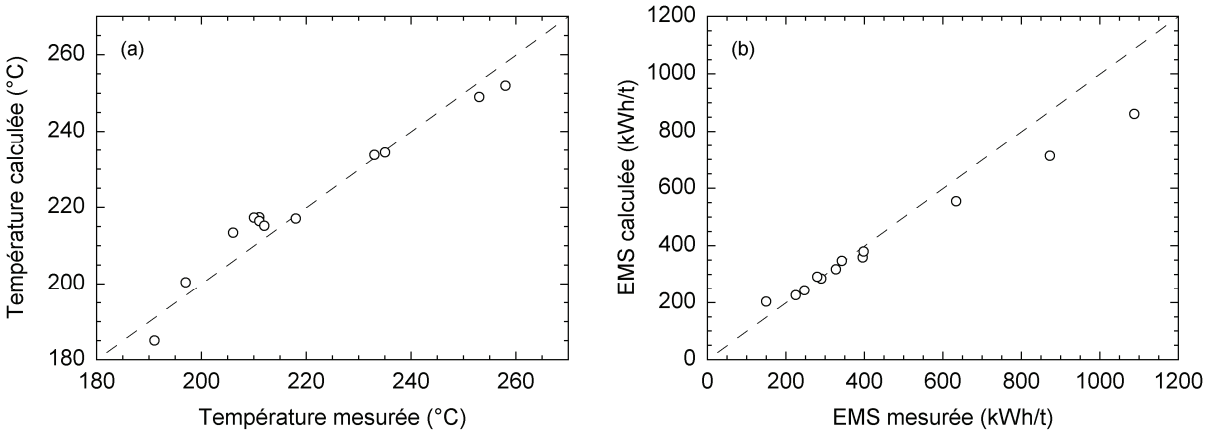
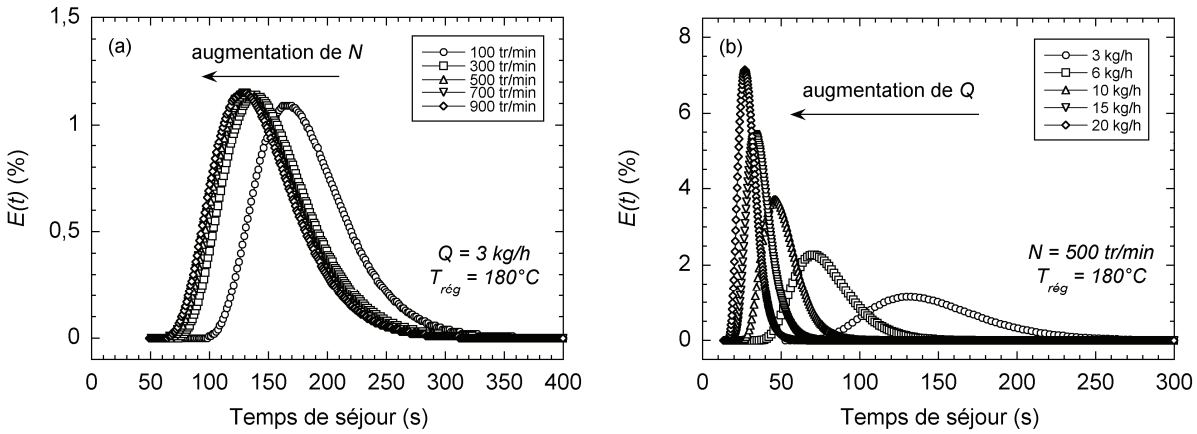


Figure IV.16 : Comparaison des valeurs calculées à l'aide du logiciel LUDOVIC© aux valeurs mesurées expérimentalement - (a) température matière en sortie de filière, (b) énergie mécanique spécifique

Les distributions de temps de séjour calculées sont représentées en fonction de *N* et *Q* aux Figures IV.17a et IV.17b, respectivement. Une diminution des temps de séjours est observée lorsque *N* augmente, en particulier entre 100 et 300 tr/min comme nous l'avions constaté au travers des mesures expérimentales (*cf.* Figure IV.7), de même lorsque *Q* augmente. Les variations en température de régulation du fourreau $T_{rég}$ n'ont aucune influence sur la distribution de temps de séjour. Les temps de séjour minimaux et moyens calculés pour l'ensemble des conditions opératoires testées sont en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre la Figure IV.17.



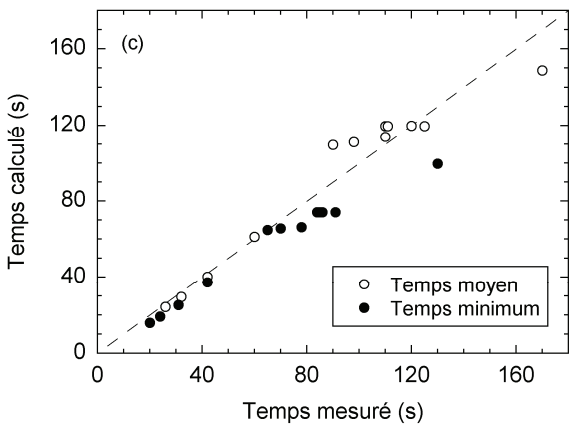


Figure IV.17 : Distribution de temps de séjour en fonction de N (a) et Q (b) obtenue à l'aide du logiciel LUDOVIC© - (c) comparaison des temps de séjour minimaux et moyens calculés et mesurés expérimentalement

La concordance entre les valeurs calculées et celles mesurées expérimentalement au niveau de la sortie de filière permet de valider la simulation numérique du procédé d'extrusion bivis réalisée en utilisant le logiciel LUDOVIC©. La simulation nous permettra ainsi de remonter à l'évolution des différents paramètres d'extrusion le long du profil de vis et à la connaissance de paramètres non mesurables (contraintes, déformation, taux de cisaillement, taux de remplissage, *etc.*).

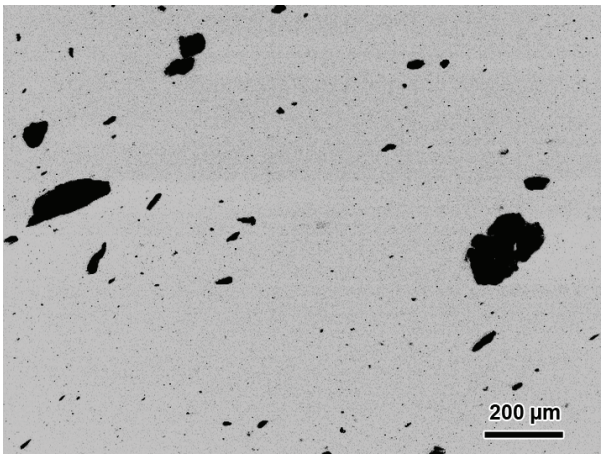
IV.2.3 Influence des conditions opératoires sur les structures obtenues

La répercussion des conditions opératoires sur l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice est présentée dans cette partie. Les techniques de microscopie électronique à balayage et en transmission, ainsi que la diffraction des rayons X et le comportement rhéologique des matériaux obtenus sont utilisés afin de décrire au mieux l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice, tant à l'échelle micrométrique que nanométrique.

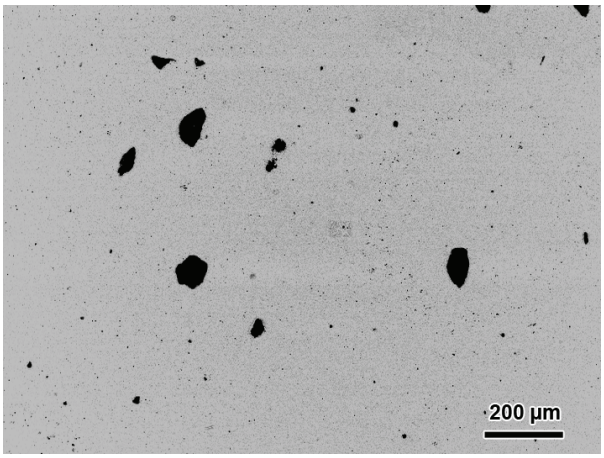
➢ Influence de la vitesse de rotation des vis

Lors du mélange à l'état fondu, l'état de dispersion de l'argile résulte de la compétition entre les fortes interactions cohésives des particules d'argiles et les contraintes de cisaillement engendrées par l'écoulement de la matière. L'intensité du cisaillement étant principalement reliée à la vitesse de rotation des vis *N*, il semble particulièrement intéressant d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'état de dispersion. La Figure IV.18 montre les images MEB typiques des structures obtenues pour différentes valeurs de *N*. On y remarque la présence d'agglomérats dont les tailles maximales diminuent lorsque *N* augmente. L'analyse quantitative des images MEB permet de tracer les distributions de taille des agglomérats présents dans ces échantillons (*cf.* Figure IV.19). Le diamètre équivalent des agglomérats atteint jusqu'à 172 µm dans le cas de la plus faible valeur de *N* testée (100 tr/min). La majorité de la population des agglomérats possède un diamètre équivalent compris entre 10 et 40 µm et l'augmentation de *N* entraîne une importante diminution du nombre d'agglomérats sur toute la gamme de taille considérée, ce qui s'explique par la rupture d'une partie des agglomérats vers des diamètres équivalents inférieurs à 10 µm qui ne sont pas pris en compte lors de cette analyse. Le rapport d'aires et la densité surfacique d'agglomérats, représentés sur la

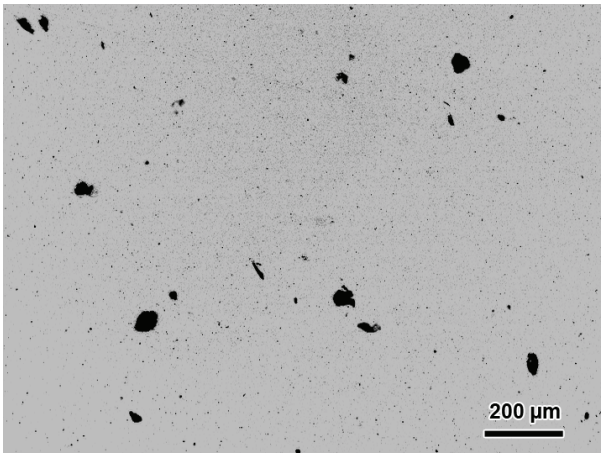
Figure IV.20, décroissent de façon similaire lorsque *N* augmente, confirmant une amélioration de la qualité de dispersion micrométrique sous l'effet de l'intensification du cisaillement.



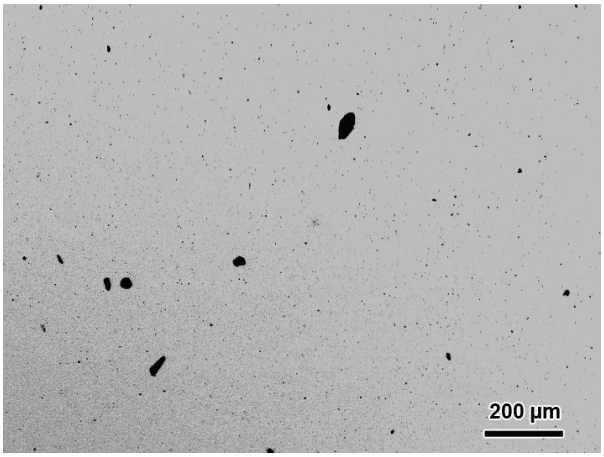
(a) *N* = 100 tr/min



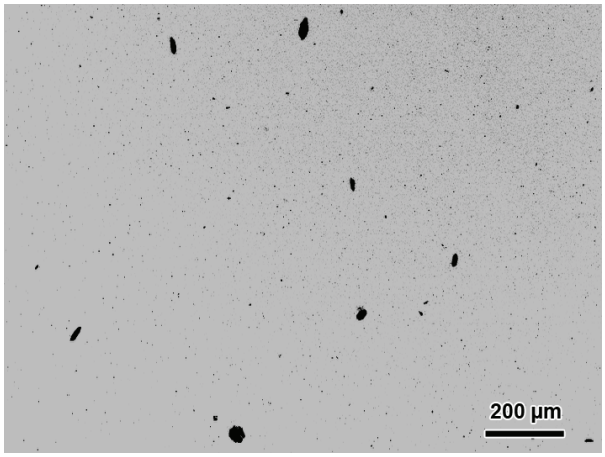
(b) *N* = 300 tr/min



(c) *N* = 500 tr/min



(d) *N* = 700 tr/min



(e) *N* = 900 tr/min

Figure IV.18 : Images MEB des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N.
Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x200

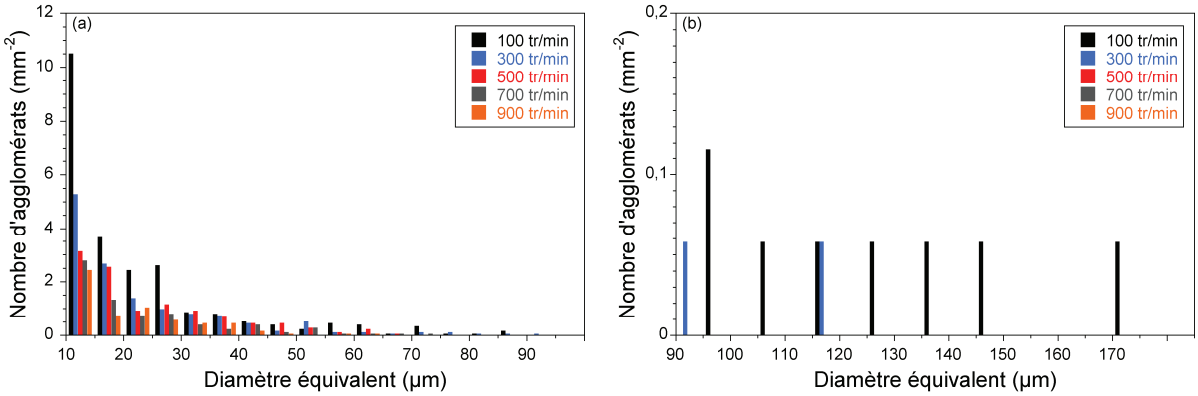


Figure IV.19 : Distributions de taille des agglomérats obtenues par analyse quantitative des images MEB pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C - (a) de 10 à 95 µm, (b) de 90 à 175 µm

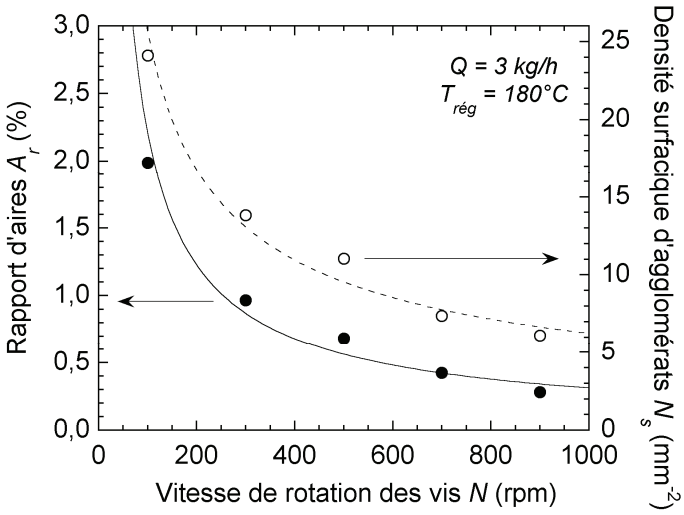
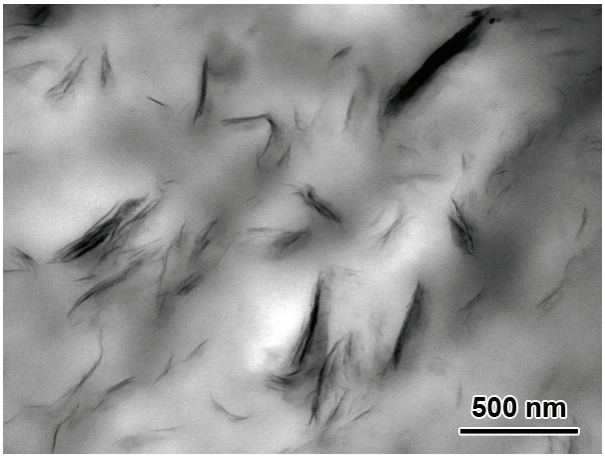
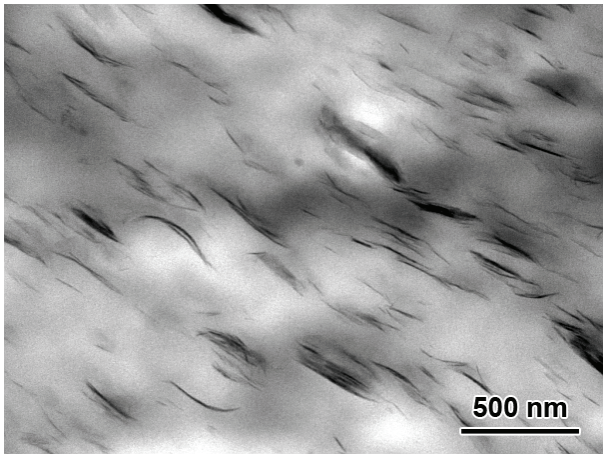


Figure IV.20 : Rapport d'aires et densité surfacique d'agglomérats en fonction de N.
Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

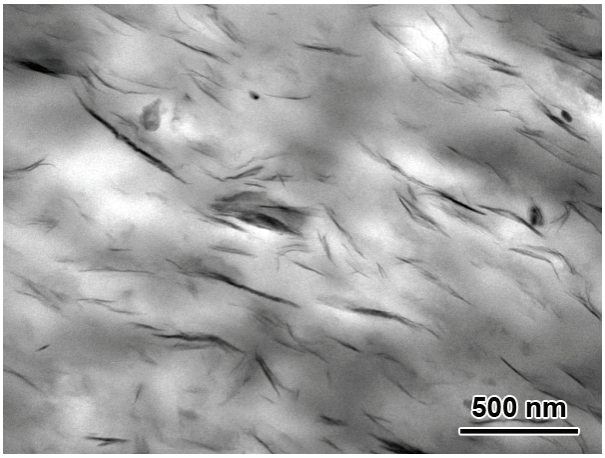
Des observations à plus fort grossissement réalisées en MET sont présentés à la Figure IV.21. On remarque la présence simultanée de tactoïdes et de feuillets exfoliés. La transition de 100 à 300 puis 500 tr/min mène à une réduction de l'épaisseur des tactoïdes qui passe d'environ 100 à 50 et 20 nm en moyenne, respectivement. Cette diminution du nombre de feuillets par empilement s'accompagne d'une réduction de la distance entre les particules d'argile. En revanche, aucune variation évidente de la nanostructure n'est observée au-delà de *N* = 500 tr/min. L'état de dispersion nanométrique est donc favorisé par l'augmentation de *N*, au moins jusqu'à une valeur proche de 500 tr/min. Ces observations mettent également en avant une orientation préférentielle des feuillets et tactoïdes d'argile qui correspond probablement au plan d'écoulement des éprouvettes injectées. Par ailleurs, les particules d'argile les moins dispersées ne sont parfois pas orientées dans la même direction que les particules fines, comme on peut le constater sur la Figure IV.21a. Cette orientation aléatoire peut être due à un rapport d'aspect plus faible des grosses particules d'argile.



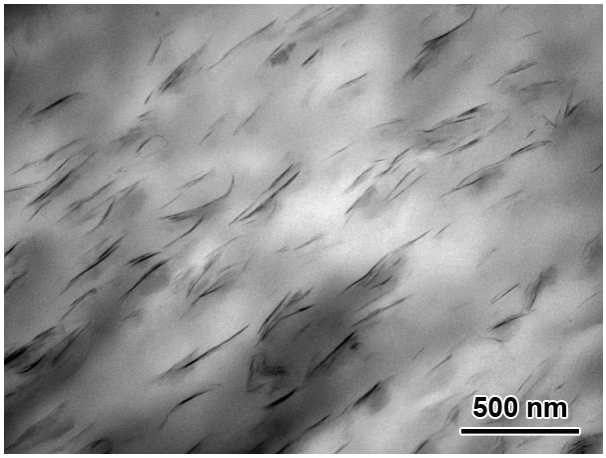
(a) *N* = 100 tr/min



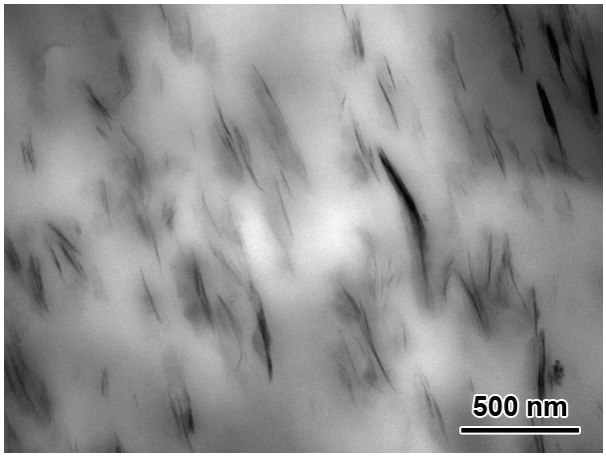
(b) *N* = 300 tr/min



(c) *N* = 500 tr/min



(d) *N* = 700 tr/min



(e) *N* = 900 tr/min

Figure IV.21 : Observations MET des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N.
Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x40000

Les diffractogrammes obtenus pour cette série de nanocomposites sont représentés à la Figure IV.22. Des pics de diffraction reliés à la distance basale de l'argile sont présents pour toutes les vitesses de rotation des vis testées. Cela signifie que l'exfoliation n'est que partielle, comme l'ont déjà montré les observations MEB et MET. Les valeurs de d_{001} des nanocomposites obtenus pour N = 100 et 300 tr/min sont supérieures à celle de l'argile pure, mettant en évidence une structure intercalée (*cf.* Figure IV.23). Au-delà de 300 tr/min, les nanocomposites présentent des distances basales inférieures à celle de l'argile pure. Cette diminution de d_{001} est probablement plus significative d'une dégradation partielle des tensioactifs ammonium quaternaires que de la non-intercalation des macromolécules de PP-g-MA dans l'espace interfoliaire. D'une façon générale, on remarque que la distance basale a tendance à diminuer lorsque N augmente. Ce phénomène est probablement lié à l'élévation en température matière, entraînée par la dissipation visqueuse sous l'effet de la vitesse de rotation des vis (*cf.* Figure IV.6). La température matière mesurée en sortie de filière atteignant jusqu'à 253°C dans le cas où N = 900 tr/min, il est plausible qu'une partie du tensioactif soit dégradée ou désorbée de l'espace interfoliaire.

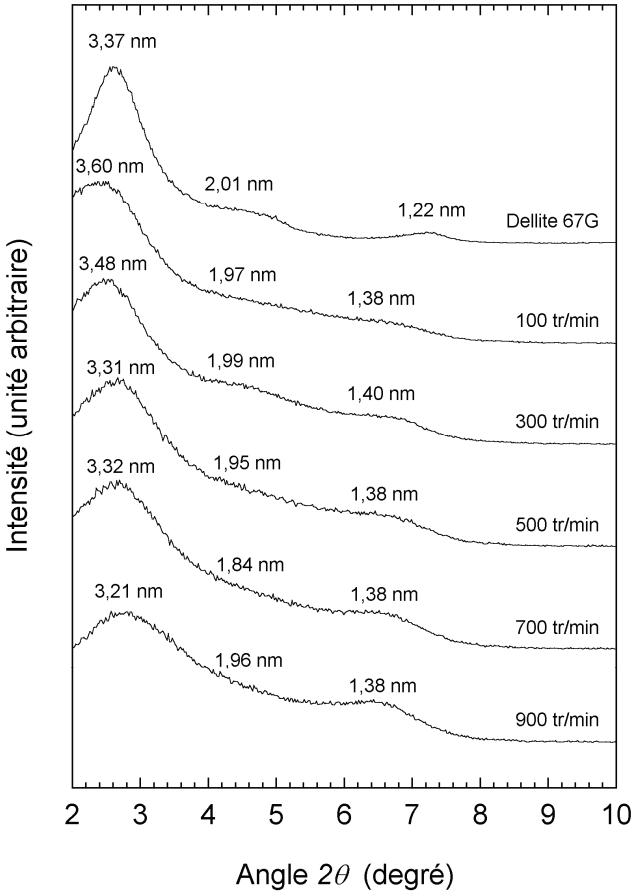


Figure IV.22 : Diffractogrammes des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N.
Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

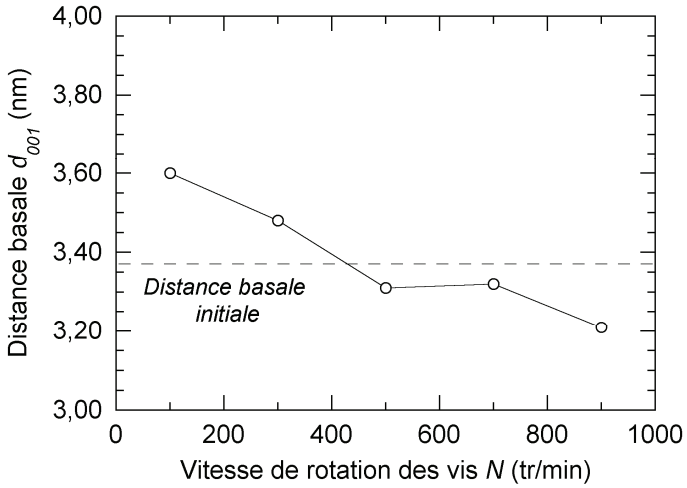


Figure IV.23 : Évolution de la distance basale en fonction de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C.

Nous avons vu au chapitre précédent que le comportement rhéologique des nanocomposites est sensible à leur nanostructure, en particulier à leur niveau d'exfoliation. Les nanocomposites réalisés en extrusion bivis ont été caractérisés dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Le domaine linéaire des échantillons obtenus pour les différentes valeurs en *N* a été déterminé par des tests de balayage en déformation, représentés sur la Figure IV.24a. Le comportement du mélange binaire PP/PP-g-MA dans des proportions équivalentes aux mélanges chargés en argile est donné à titre de comparaison sous la référence *matrice*. Une importante réduction du domaine linéaire est observée pour les nanocomposites comparativement à la matrice. On remarque également que l'effet de renforcement de l'argile, qui se traduit par un accroissement du module élastique aux faibles déformations, est d'autant plus prononcé que *N* augmente. Nous pensons que cela est dû à l'amélioration de l'état de dispersion de l'argile, dans la mesure où les observations MEB et MET corroborent cette hypothèse.

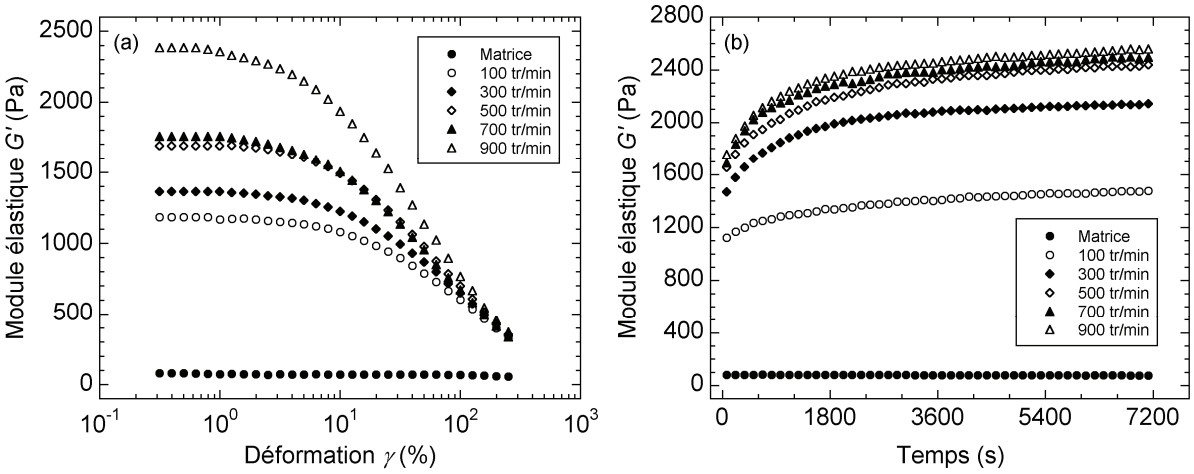


Figure IV.24 : Évolution du module élastique des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N en fonction de la déformation (a) et du temps (b). Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω = 1 rad/s. Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif.

Des balayages en temps sont ensuite réalisés pour une déformation constante de 1 % afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Similairement à ce que nous avons pu observer au chapitre précédent, les nanocomposites présentent une augmentation continue de leur module élastique au cours du temps (*cf.* Figure IV.24b), particulièrement prononcée sur les premières 1800 secondes. Cette évolution semble d'autant plus marquée que *N* augmente, bien que l'allure des courbes soit identique. Les balayages en fréquence sont donc réalisés avec le même protocole qu'au chapitre précédant : les échantillons sont laissés au repos en température (180°C) pendant 1800 secondes après leur mise en place dans le rhéomètre, afin de stabiliser leur comportement rhéologique. La dépendance du module élastique et de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire est représentée sur la Figure IV.25. Les nanocomposites se différencient de la matrice en montrant un plateau en *G'* accompagné d'une augmentation de $|\eta^*|$ aux basses fréquences. Ce comportement est de plus en plus marqué lorsque *N* varie de 100 à 500 tr/min. Les courbes associées aux conditions *N* = 500, 700 et 900 tr/min sont quasiment superposées. Les données en viscosité sont lissées par une loi de Carreau-Yasuda avec seuil (Equ. I.5).

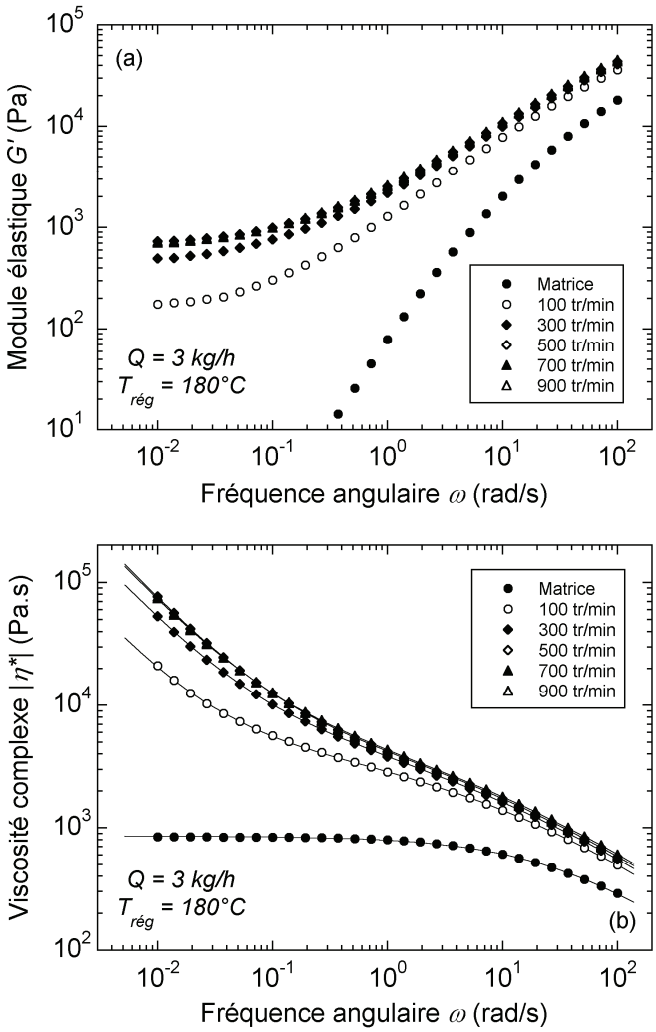


Figure IV.25 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C). Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolée sur la gamme de fréquence représentée. T = 180°C.

La contrainte seuil σ_0 est représentée en fonction de *N* sur la Figure IV.26. On obtient une augmentation linéaire de σ_0 entre *N* = 100 et 500 tr/min avant de saturer à une valeur limite aux valeurs de *N* supérieures à 500 tr/min. Cela suggère que l'augmentation en vitesse de rotation des vis ne contribue plus à l'exfoliation de l'argile au-delà d'une certaine limite. D'une manière plus qualitative, les observations MET présentées à la Figure IV.21 suggèrent également que la nanostructure varie peu au-delà de *N* = 500 tr/min. Il est possible que les contraintes de cisaillement aux hautes vitesses de rotation des vis soient atténuées par l'augmentation non négligeable de la température matière dans ces conditions extrêmes, défavorisant ainsi l'exfoliation des feuillets d'argile. De plus, la diminution de la distance basale observée à la Figure IV.23 au dessus de *N* = 500 tr/min ne facilite probablement pas la séparation des feuillets.

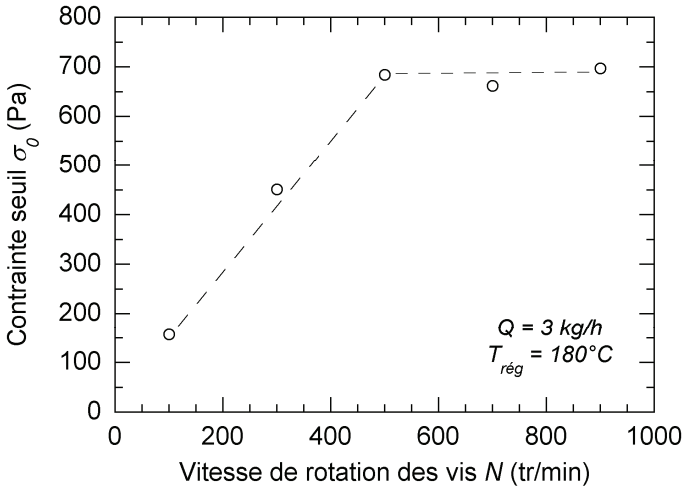
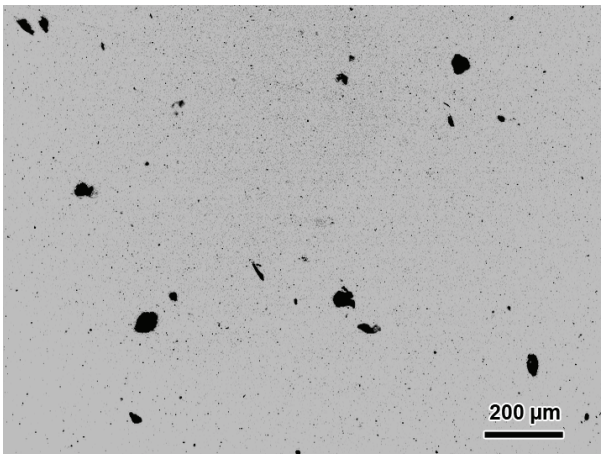


Figure IV.26 : Évolution de la contrainte seuil σ_0 en fonction de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

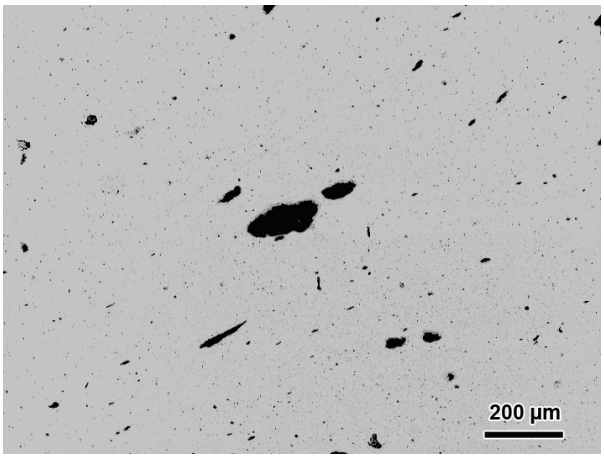
➢ Influence du débit d'alimentation

La variation du débit d'alimentation *Q* pour *N* et $T_{rég}$ fixés permet essentiellement de jouer sur les temps de séjours et le taux de remplissage de l'extrudeuse. Plusieurs études ont montré que la qualité de dispersion de l'argile augmente avec le temps de séjour [Dennis *et al.* (2001), Lertwimolnun et Vergnes (2005)], il semble donc important d'analyser l'impact du débit d'alimentation sur l'état de dispersion de l'argile dans notre cas. Les observations MEB réalisées sur les nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de *Q* sont représentées à la Figure IV.27 et les distributions de taille des agglomérats sont regroupées sur la Figure IV.28. Il parait évident que l'augmentation du débit d'alimentation entraîne une réduction de la qualité de dispersion micrométrique, donnant lieu à la présence d'agglomérats de plus grande taille. Les distributions de taille montrent que l'augmentation de *Q* résulte en un accroissement marqué du nombre d'agglomérats de diamètres équivalents compris entre 10 et 40 µm. On obtient ainsi une croissance similaire du rapport d'aires et de la densité surfacique d'agglomérats avec *Q* (*cf.* Figure IV.29). Les mécanismes de rupture d'agglomérats sont généralement rapides et peu dépendants du temps de mélange, mais plutôt de l'intensité du cisaillement [Manas-Zloczower et Feke (1989), Collin et Peuvrel-Disdier (2005), Roux (2008), Boudimbou (2011)]. La dépendance temporelle de l'état de dispersion des agglomérats observée ici peut suggérer un mécanisme de dispersion par érosion [Scurati *et al.* (2005)], c'est-à-dire un détachement des particules en surface des agglomérats, déjà

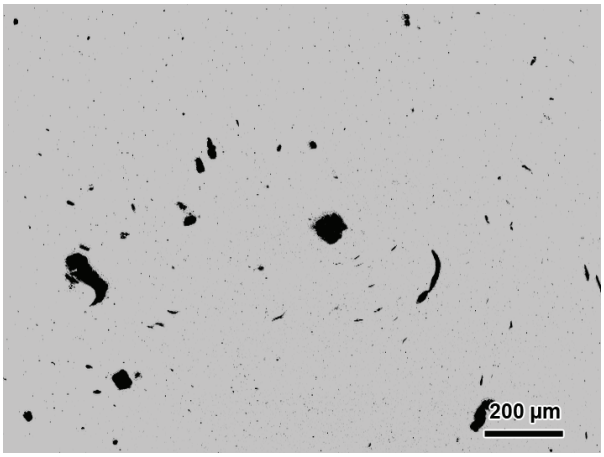
mis en évidence dans le cas de charges de noir de carbone [Collin et Peuvrel-Disdier (2005)], de silice [Scurati *et al.* (2005)] et de nanotubes de carbone [Kasaliwal *et al.* (2010)].



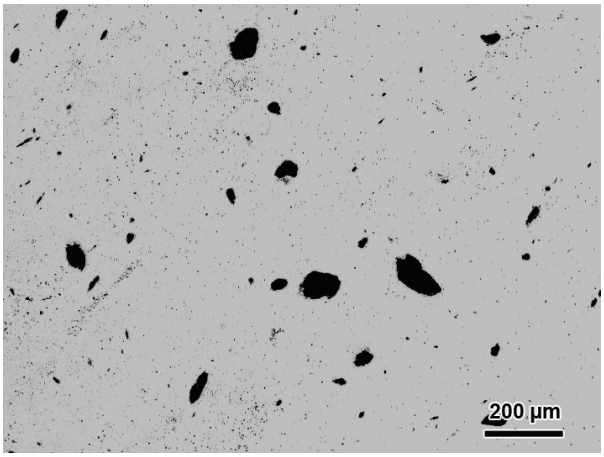
(a) Q = 3 kg/h



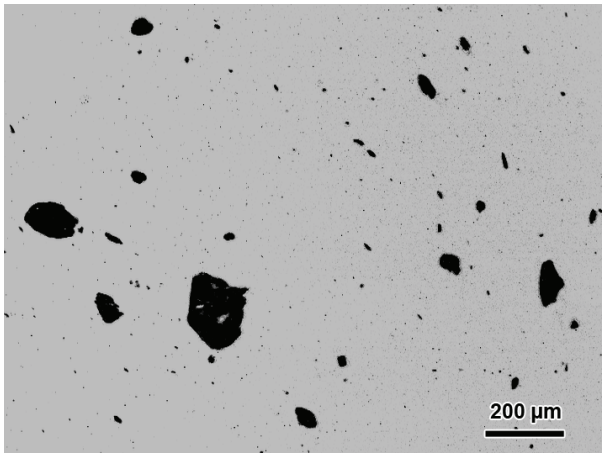
(b) Q = 6 kg/h



(c) Q = 10 kg/h



(d) Q = 15 kg/h



(e) Q = 20 kg/h

Figure IV.27: Images MEB des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de Q.
N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x200

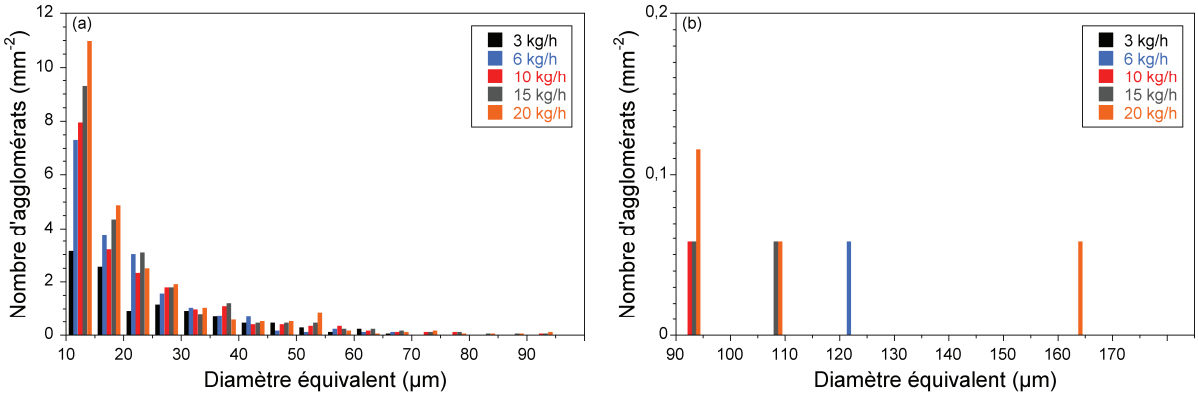


Figure IV.28 : Distributions de taille des agglomérats obtenues par analyse quantitative des images MEB pour différentes valeurs de Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C - (a) de 10 à 95 µm, (b) de 90 à 175 µm

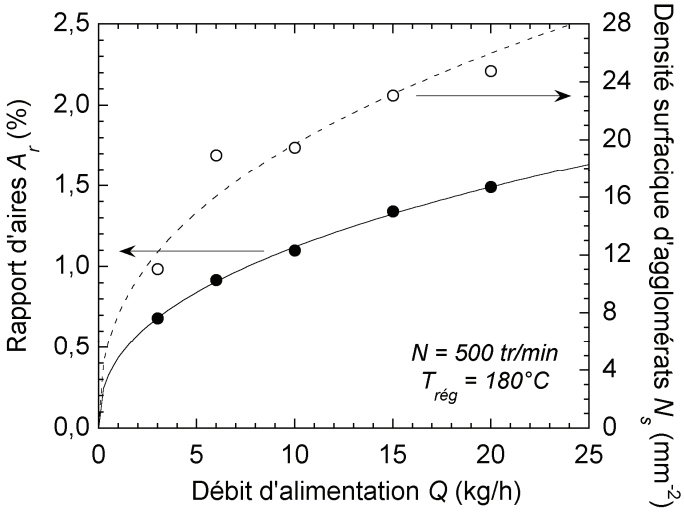
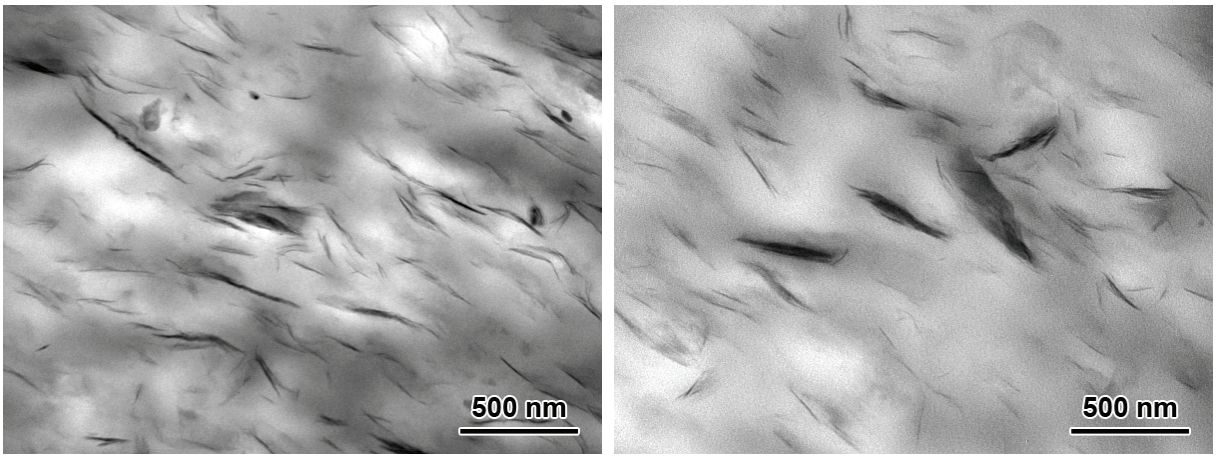
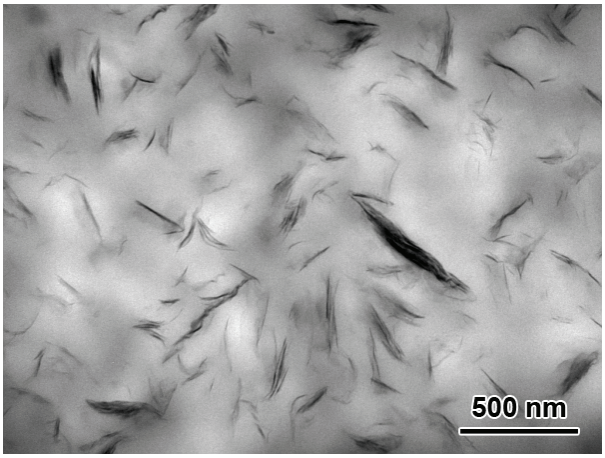


Figure IV.29 : Rapport d'aires et densité surfacique d'agglomérats en fonction de Q.
N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

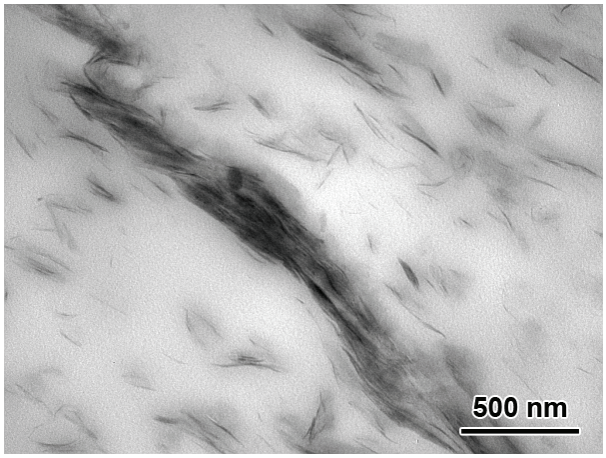
Les clichés MET, présentés à la Figure IV.30, révèlent la présence de feuillets individuels et de tactoïdes dont l'épaisseur a tendance à augmenter avec le débit d'alimentation, signe d'une exfoliation moins prononcée. La dispersion nanométrique est donc défavorisée par l'accroissement de *Q*, similairement à ce que nous avons pu observer à l'échelle micrométrique en MEB.



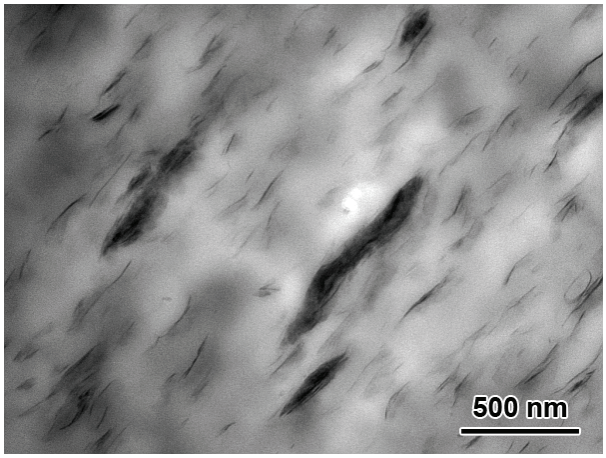
(a) *Q* = 3 kg/h (b) *Q* = 6 kg/h



(c) Q = 10 kg/h



(d) Q = 15 kg/h



(e) Q = 20 kg/h

Figure IV.30 : Images MET des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de Q.
N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x40000

Les résultats des analyses DRX sont présentés sur la Figure IV.31. On remarque que le pic de diffraction de la distance basale se décale vers les angles de plus faibles valeurs lorsque Q augmente, synonyme d'une augmentation de d_{001}. Il semble donc que le niveau d'intercalation soit plus important lorsque le débit d'alimentation augmente (*cf.* Figure IV.32), soit lorsque le temps de séjour diminue, ce qui peut paraître contre-intuitif. Tous les nanocomposites réalisés pour un débit d'alimentation supérieur à 3 kg/h présentent une valeur de d_{001} supérieure à celle de l'argile pure, indiquant une morphologie intercalée. Seul le nanocomposite obtenu pour Q = 3 kg/h présente une distance basale inférieure à 3,37 nm, indiquant une dégradation partielle des tensioactifs. La diminution de d_{001} lorsque le temps de séjour augmente peut donc être due à une dégradation progressive des ammoniums quaternaires dans l'espace interfoliaire au cours du temps sous l'effet de la température (environ 210°C quelle que soit la valeur de Q dans les conditions testées). Une tendance similaire a déjà été observée par Lertwimolnun et Vergnes (2007) pour des profils de vis contenant de nombreuses zones d'éléments restrictifs.

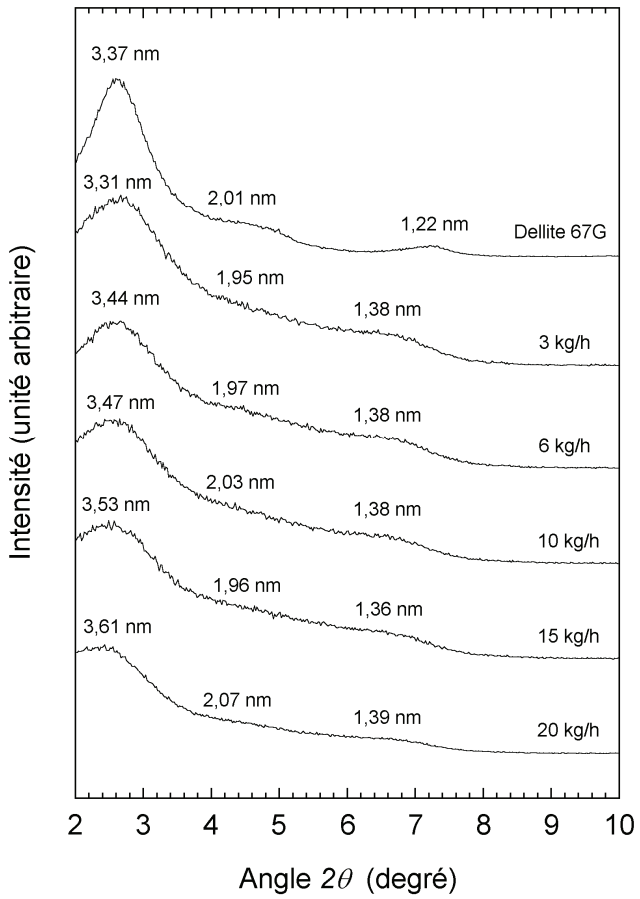


Figure IV.31 : Diffractogrammes des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

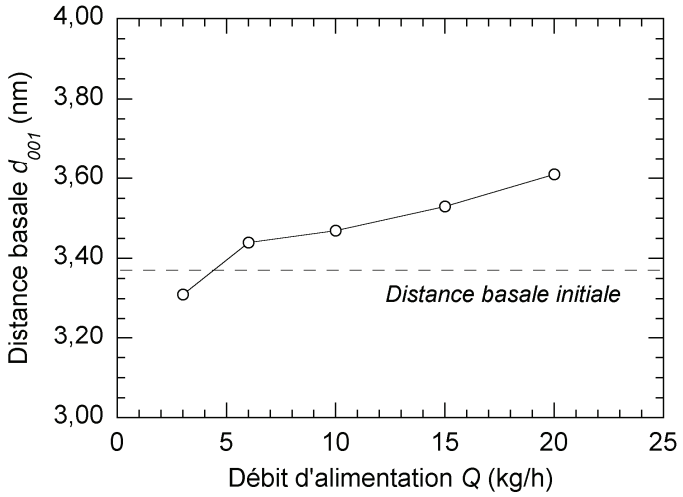


Figure IV.32 : Évolution de la distance basale en fonction de Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C.

Les analyses rhéologiques ont été réalisées dans le domaine de viscoélasticité linéaire en suivant le même protocole que pour la série d'échantillons précédente. Les résultats des balayages en fréquence sont présentés sur la Figure IV.33. On remarque à nouveau que les nanocomposites présentent un plateau en *G'* aux basses fréquences, lié à la réponse élastique du réseau de

percolation formé par les feuillets et tactoïdes d'argile. Les traits continus apparaissant sur la Figure IV.33b correspondent au lissage par une loi de Carreau-Yasuda à seuil et montrent un très bon accord avec les données expérimentales. Le niveau d'exfoliation, quantifié par la contrainte seuil σ_0, est représenté en fonction du débit d'alimentation à la Figure IV.34. La contrainte seuil montre une décroissance en loi puissance en fonction de *Q*, traduisant une amélioration du niveau d'exfoliation lorsque le débit d'alimentation diminue, soit lorsque le temps de séjour augmente. Cette remarque est consistante avec les analyses MEB et MET qui permettent de mettre en évidence une amélioration de l'état de dispersion de l'argile avec l'augmentation du temps de séjour, en accord avec un mécanisme d'érosion.

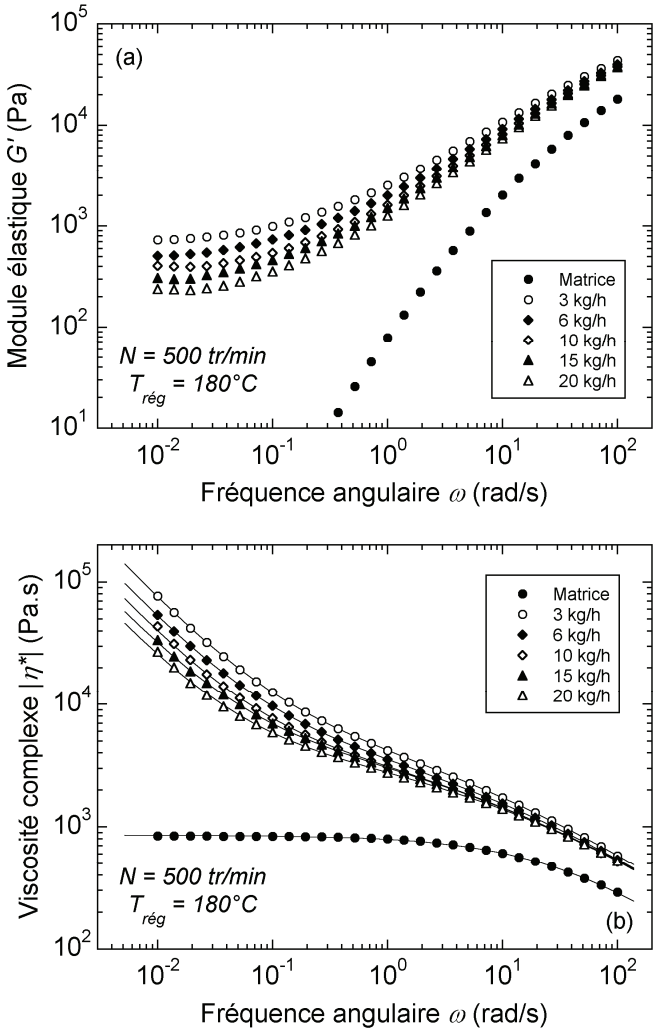


Figure IV.33 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de Q (N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C). Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolée sur la gamme de fréquence représentée. T = 180°C.

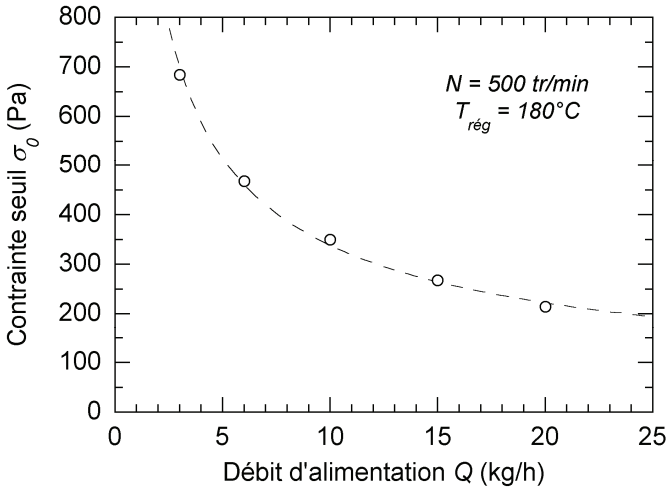
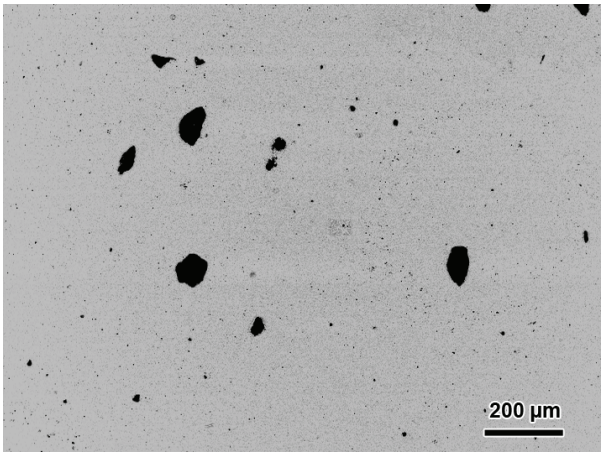


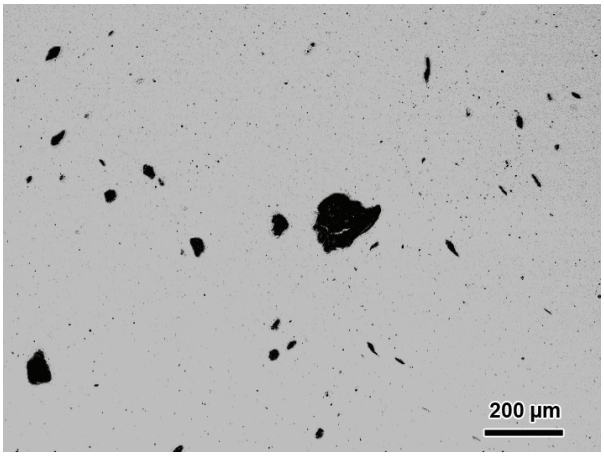
Figure IV.34 : Évolution de la contrainte seuil σ_0 en fonction de Q. N = 500 tr/min et $T_{rég}$ = 180°C

➢ Influence de la température de régulation du fourreau

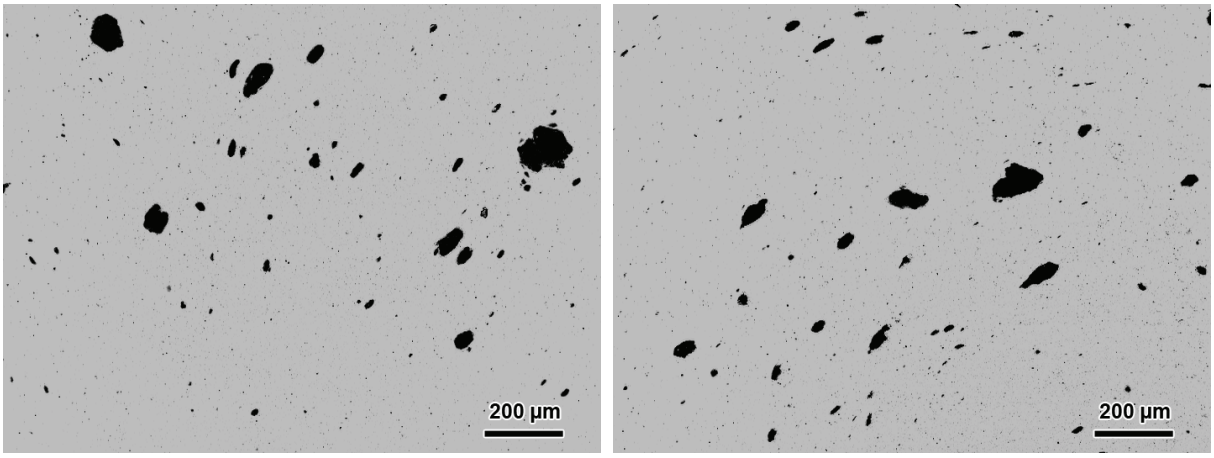
La thermodépendance de la viscosité des polymères permet d'ajuster leur niveau de viscosité au sein du système vis-fourreau de l'extrudeuse en jouant sur la température de régulation du fourreau. Nous nous intéressons ici à l'impact de ce paramètre sur l'état de dispersion de l'argile dans la matrice PP/PP-g-MA. L'état de dispersion micrométrique des nanocomposites réalisés pour différentes valeurs de $T_{rég}$ est représenté à la Figure IV.35. Les distributions de taille des agglomérats, regroupées à la Figure IV.36, indiquent un nombre d'agglomérats de plus en plus important sur l'intervalle de diamètre équivalent compris entre 10 et 45 µm lorsque la température de régulation est élevée. Par conséquent, le rapport d'aires et la densité surfacique d'agglomérats ont tendance à augmenter avec $T_{rég}$ (*cf.* Figure IV.37). Cette diminution de la qualité de dispersion observée lors de l'augmentation en température matière est très probablement due à la réduction des contraintes de cisaillement appliquées sur les amas d'argile, comme nous l'avions déjà évoqué au chapitre précédent.



(a) $T_{rég}$ = 180°C



(b) $T_{rég}$ = 200°C



(c) $T_{rég}$ = 220°C (d) $T_{rég}$ = 240°C

Figure IV.35 : Images MEB des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h. Grossissement x200

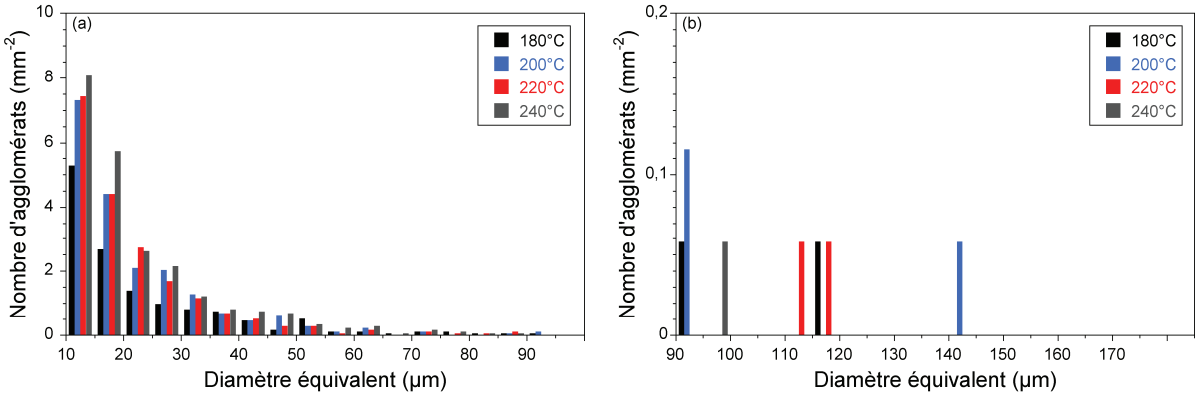


Figure IV.36 : Distributions de taille des agglomérats obtenues par analyse quantitative des images MEB pour différentes valeurs de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h - (a) de 10 à 95 µm, (b) de 90 à 175 µm

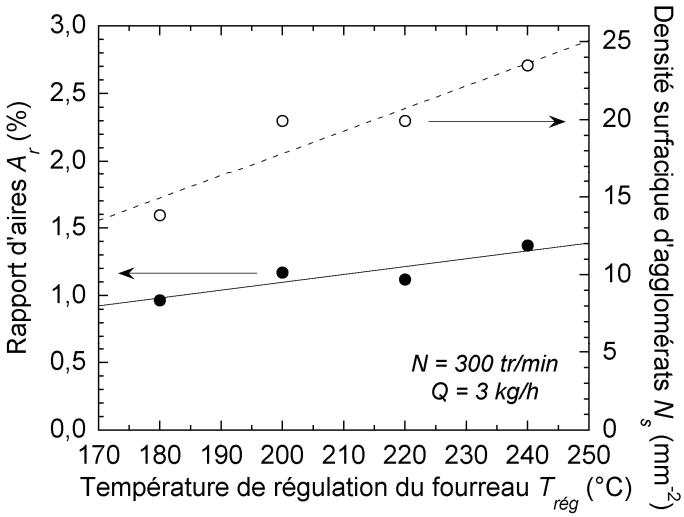
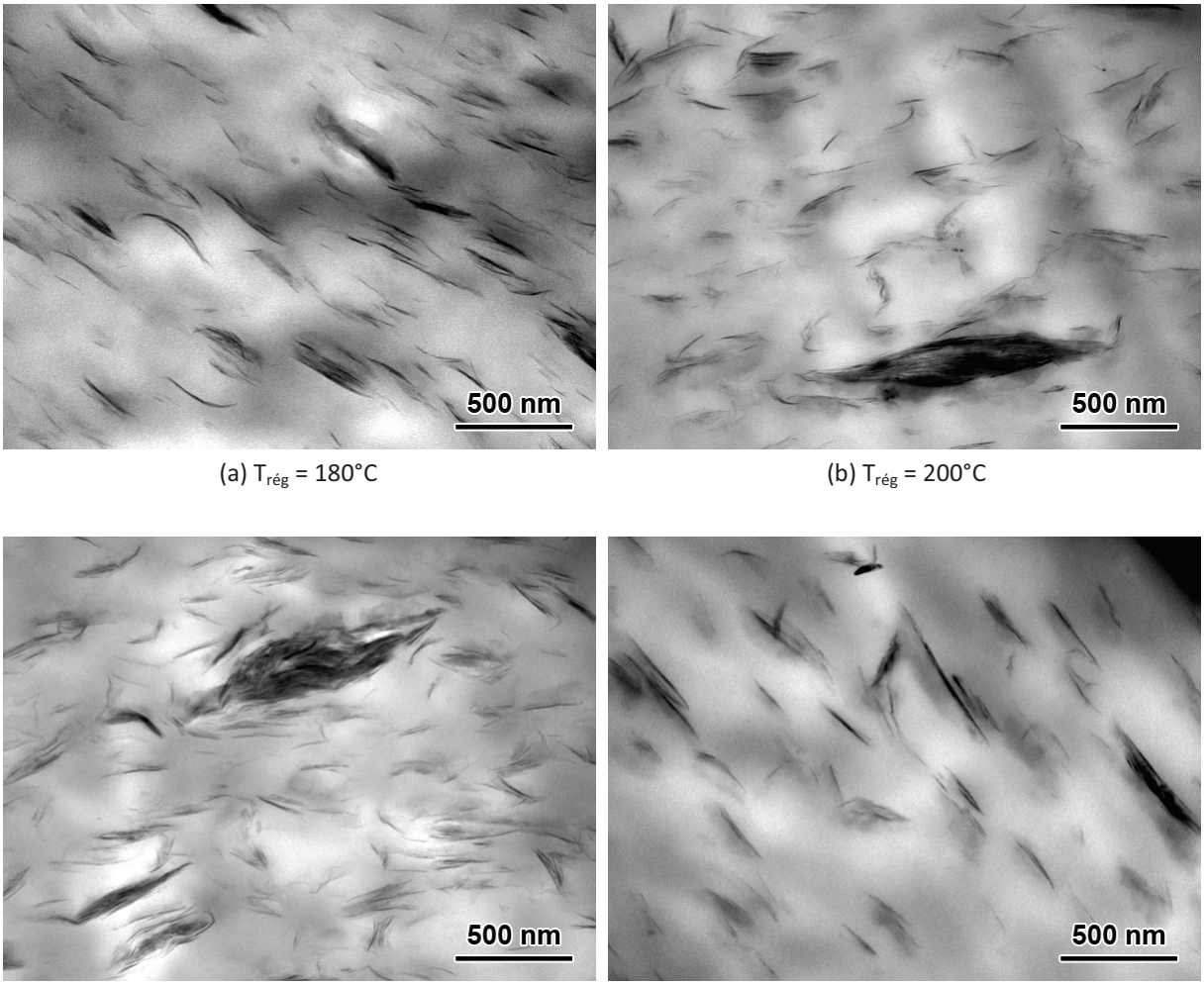


Figure IV.37 : Rapport d'aires et densité surfacique d'agglomérats en fonction de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

Les observations MET, présentées à la Figure IV.38, révèlent la présence d'agrégats d'argile lorsque $T_{rég}$ excède les 180°C, signe d'une exfoliation moins prononcée. La morphologie de ces nanocomposites reste caractérisée par la présence simultanée de feuillets individuels et de tactoïdes d'argile, globalement orientés dans le plan d'écoulement. Néanmoins, il reste difficile de différencier les niveaux d'exfoliation globaux au travers d'observations si localisées.



(a) $T_{rég}$ = 180°C (b) $T_{rég}$ = 200°C

(c) $T_{rég}$ = 220°C (d) $T_{rég}$ = 240°C

Figure IV.38 : Observations MET des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h. Grossissement x40000

La présence d'empilements de feuillets d'argile donne lieu à des pics de diffraction de la distance basale clairement marqués sur les diffractogrammes obtenus (*cf.* Figure IV.39). Les valeurs de d_{001} des nanocomposites sont supérieures à celle de l'argile native, à l'exception de l'échantillon réalisé à la température de régulation la plus élevée ($T_{rég}$ = 240°C), comme l'indique la Figure IV.40. Cette diminution du niveau d'intercalation lors de l'augmentation en température est semblable à celle observée dans le cas de la variation en vitesse de rotation des vis *N* (*cf.* Figure IV.23). La dégradation partielle des ammoniums quaternaires, initialement logés dans l'espace interfoliaire, sous l'effet de la température serait également la raison de cette diminution de la distance basale.

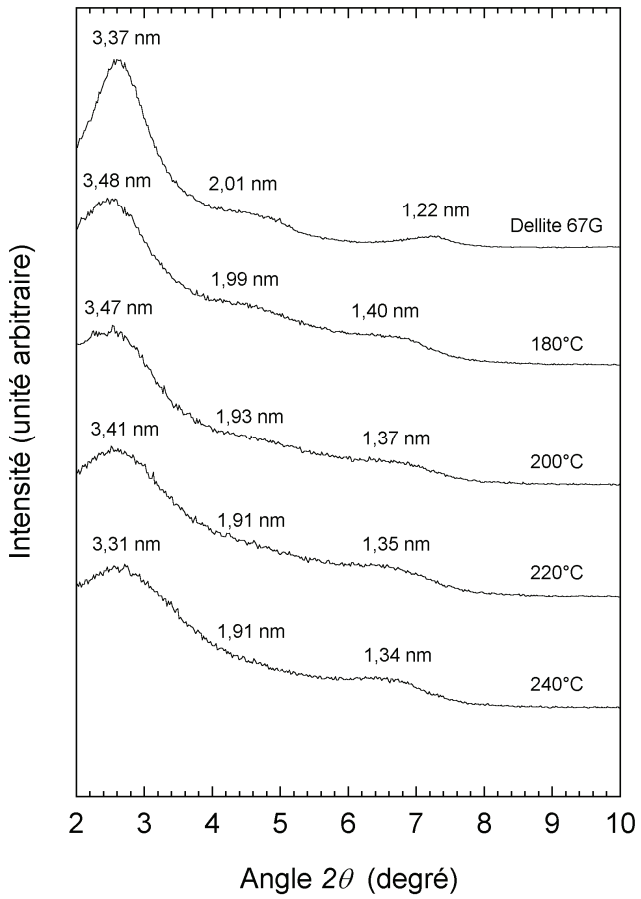


Figure IV.39 : Diffractogrammes des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

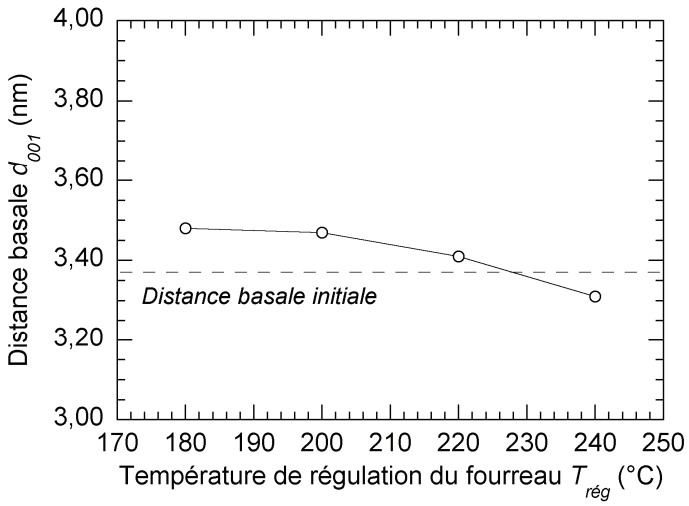


Figure IV.40 : Évolution de la distance basale en fonction de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

Les mesures rhéologiques, présentées à la Figure IV.41, permettent de quantifier l'exfoliation au travers de l'évaluation de la contrainte seuil σ_0, mesurée dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les résultats indiquent une baisse du niveau d'exfoliation lors de l'augmentation de la température de régulation (*cf.* Figure IV.42). Cette tendance est cependant moins marquée que les variations

observées lors de l'étude de l'influence des paramètres *N* et *Q*. Les hautes températures de régulation entraînent donc une diminution de la qualité de dispersion globale de l'argile, que ce soit à l'échelle microscopique ou du point de vue du niveau d'intercalation ou encore de l'exfoliation. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Modesti *et al.* (2005) et de Lertwimolnun et Vergnes (2005).

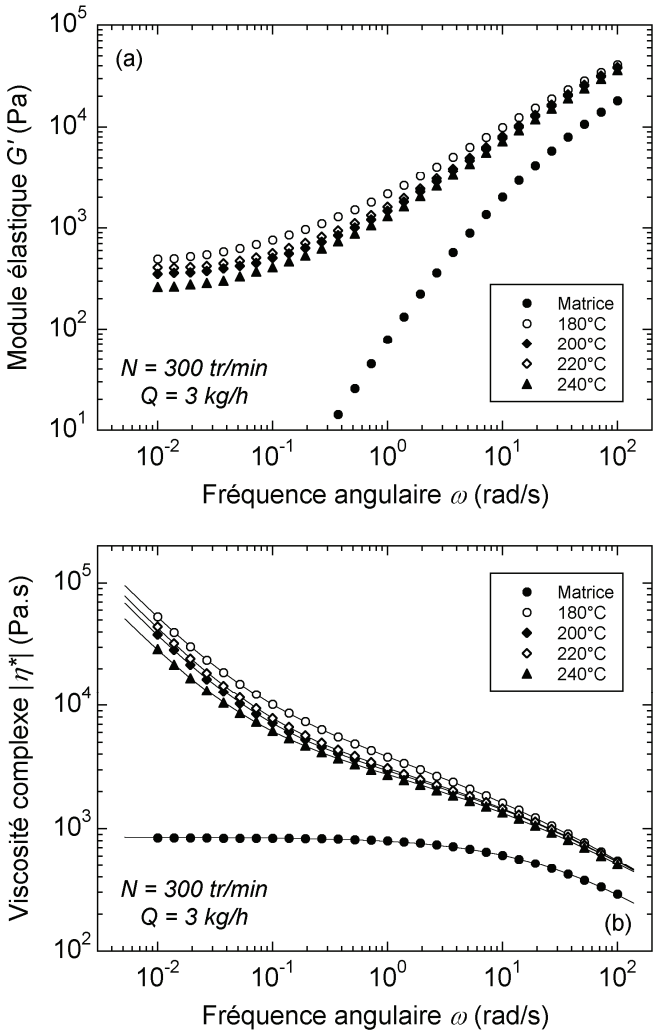


Figure IV.41 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de $T_{rég}$ (N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h). Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolée sur la gamme de fréquence représentée. T = 180°C.

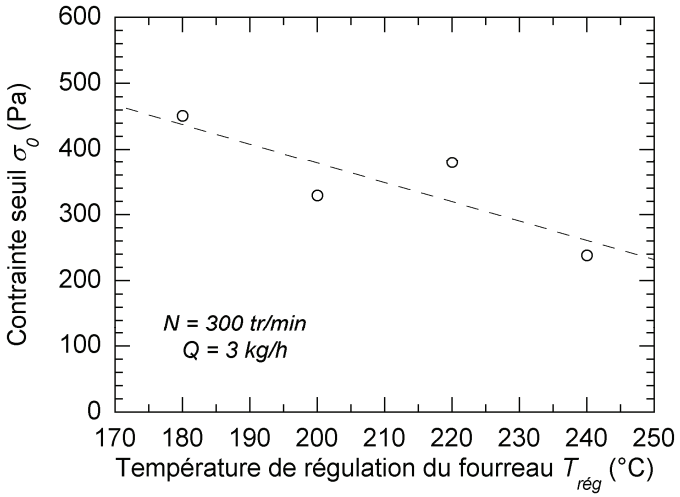


Figure IV.42 : Évolution de la contrainte seuil σ_0 en fonction de $T_{rég}$. N = 300 tr/min et Q = 3 kg/h

IV.2.4 Paramètres clés de l'état de dispersion des argiles en extrusion bivis corotative

Nous venons de passer en revue l'impact des trois paramètres *N*, *Q* et $T_{rég}$ sur la structure des nanocomposites obtenus, indépendamment les uns des autres. Chaque paramètre a montré sa propre influence sur l'état de dispersion de l'argile au travers des changements qu'il suscite sur les paramètres intrinsèques de l'écoulement au sein de l'extrudeuse (intensité de cisaillement, temps de mélange, viscosité du fondu). Nous nous intéressons maintenant à la détermination d'un paramètre unique qui pourrait permettre de décrire la relation entre les conditions opératoires d'extrusion et l'état de dispersion de l'argile dans la matrice. Dennis *et al.* (2001) ont montré que l'exfoliation augmente avec le temps de séjour pour différentes configurations d'extrudeuses bivis. La Figure IV.43 représente l'évolution des paramètres permettant de quantifier l'état de dispersion aux échelles micrométrique et nanométrique, à savoir A_r et σ_0, respectivement, en fonction du temps de séjour moyen obtenu pour les variations des trois paramètres *N*, *Q* et $T_{rég}$. Les tendances observées selon les variations de *N* et *Q* sont radicalement opposées. L'augmentation du temps de séjour liée à la réduction du débit d'alimentation entraîne l'amélioration de l'état de dispersion comme le suggèrent Dennis *et al.* En revanche, l'augmentation du temps de séjour due à la réduction de la vitesse de rotation des vis s'accompagne d'une baisse de la qualité de dispersion. Cela est lié à la diminution de l'intensité de cisaillement qui contrebalance l'effet du temps de séjour. Les différents mécanismes de dispersion, tels que la rupture et l'érosion, ont lieu simultanément lors du mélange à l'état fondu et ne montrent pas tous la même cinétique, ce qui explique que le temps de séjour dans l'extrudeuse ne peut suffire à décrire l'évolution de l'état de dispersion lors de variations en *N* et *Q*. Enfin, la faible dépendance du temps de séjour avec la température de régulation ne permet pas non plus son utilisation en temps que critère de l'état de dispersion vis-à-vis de $T_{rég}$.

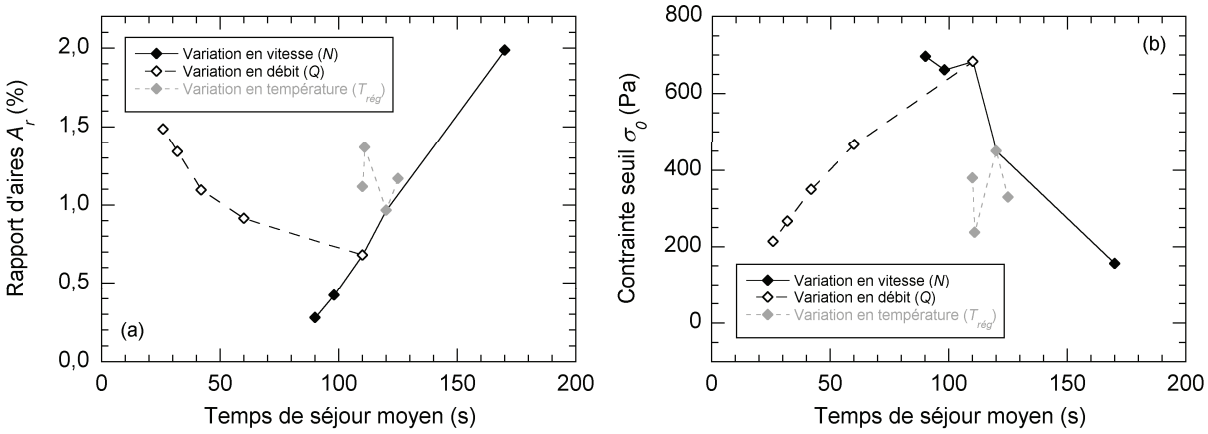


Figure IV.43 : (a) Rapport d'aires et (b) contrainte seuil en fonction du temps de séjour moyen selon les variations des paramètres N, Q et $T_{rég}$

Lertwimolnun et Vergnes (2006) ont proposé de relier l'état de dispersion à la déformation cumulée du matériau. Pour cela, les auteurs se sont servis du rapport *N*/*Q* qui peut être considéré proportionnel à la déformation γ subie par le matériau extrudé. En effet, on peut approximer la déformation par la relation suivante :

$$\gamma = \bar{\dot{\gamma}} \cdot \bar{t} \qquad \text{(IV.7)}$$

où $\bar{\dot{\gamma}}$ représente le taux de cisaillement moyen.

On rappelle que le temps de séjour moyen peut s'exprimer en fonction de *N* et *Q* :

$$\bar{t} = \frac{A}{N} + \frac{B}{Q} \qquad \text{(IV.8)}$$

Le taux de cisaillement moyen peut être considéré comme proportionnel à *N* :

$$\bar{\dot{\gamma}} \propto N \qquad \text{(IV.9)}$$

On peut ainsi montrer que :

$$\gamma = \alpha + \beta \cdot \frac{N}{Q} \qquad \text{(IV.10)}$$

La Figure IV.44 représente l'évolution du rapport d'aires et de la contrainte seuil en fonction du rapport *N*/*Q* pour l'ensemble des échantillons obtenus. On observe effectivement une tendance suggérant une amélioration de l'état de dispersion lorsque le rapport *N*/*Q* augmente et donc lorsque la déformation augmente. L'intensité de cisaillement étant proportionnelle à *N* et le temps de séjour inversement proportionnel à *Q*, le rapport *N*/*Q* s'avère être un paramètre permettant de combiner ces deux aspects du processus de dispersion. Néanmoins, ce paramètre ne permet pas de prendre en compte l'effet de la température de régulation.

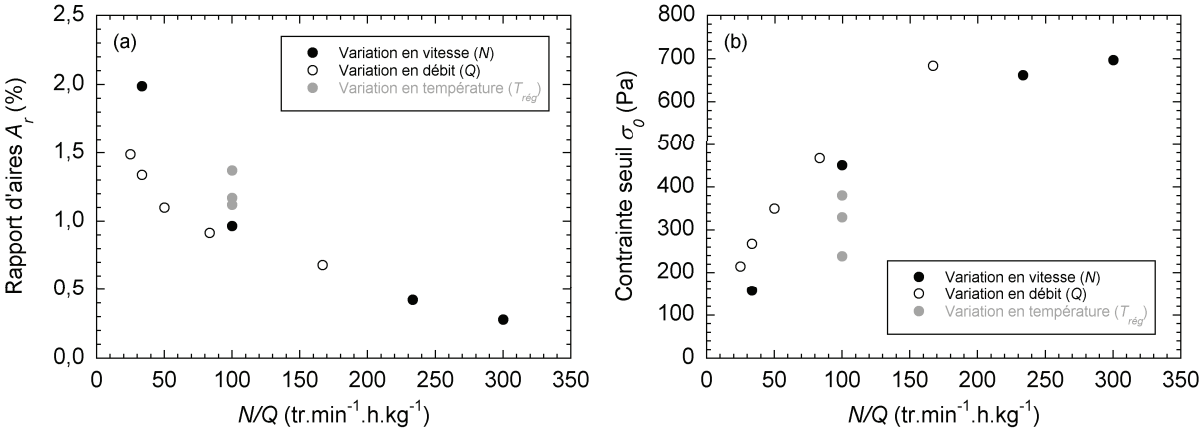


Figure IV.44 : (a) Rapport d'aires et (b) contrainte seuil en fonction du rapport N/Q selon les variations des paramètres N, Q et $T_{rég}$

Une approche similaire consiste à considérer l'énergie mécanique spécifique (*EMS*), elle aussi proportionnelle au rapport *N*/*Q*, dont l'expression intègre la valeur du couple exercé par la matière sur les vis (*cf.* Equ. IV.1). L'effet de la température sur la viscosité du matériau est ainsi pris en compte au travers de la valeur de couple (*cf.* Figure IV.15).

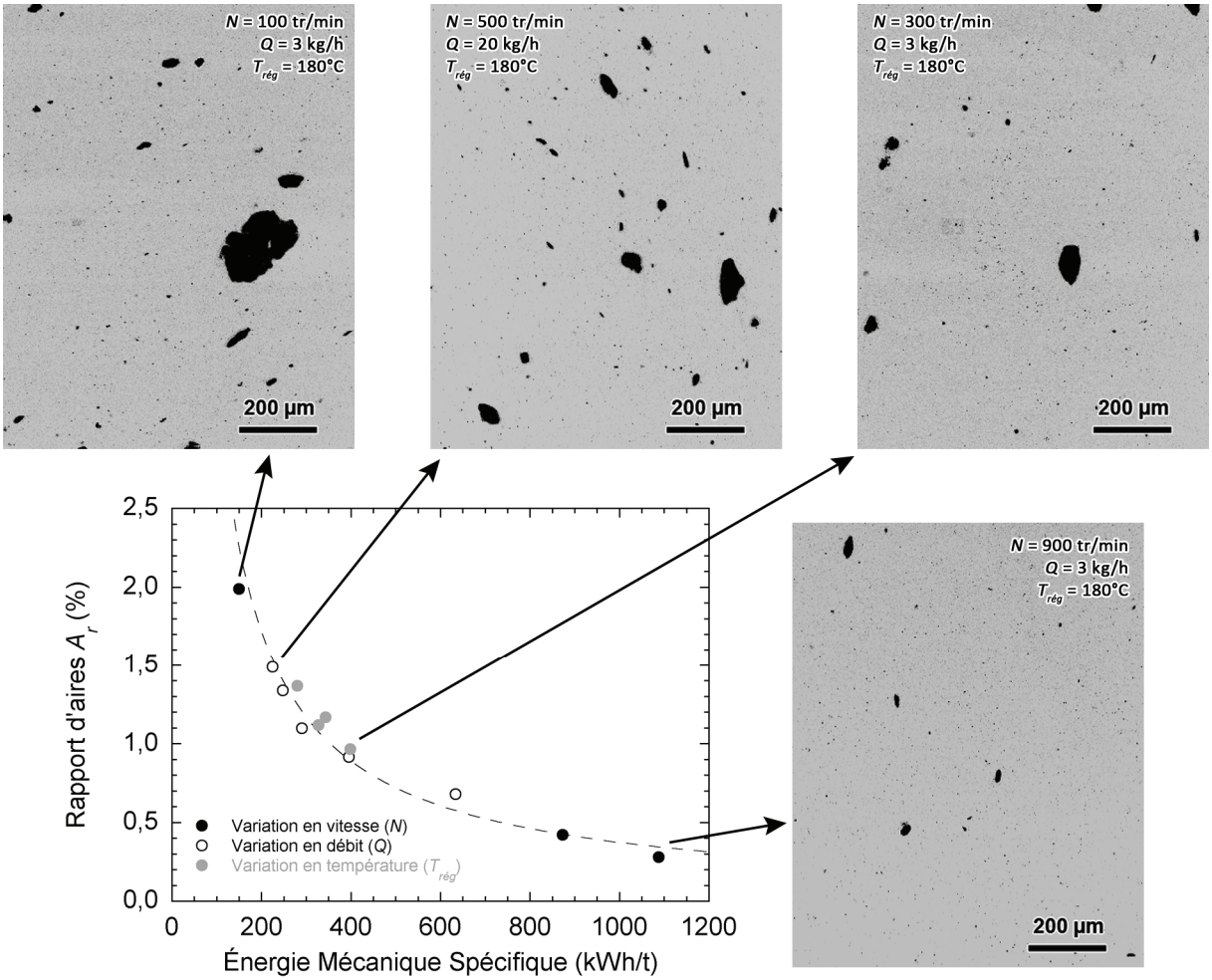


Figure IV.45 : Évolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie mécanique spécifique selon les variations des paramètres N, Q et $T_{rég}$

L'évolution du rapport d'aire avec l'*EMS* pour les variations des trois paramètres *N*, *Q* et $T_{rég}$ est illustrée sur la Figure IV.45. On obtient une courbe maîtresse permettant la description globale de l'influence des trois paramètres d'extrusion sur l'état de dispersion micrométrique. La diminution du rapport d'aires, synonyme de l'amélioration de la dispersion micrométrique, avec la hausse de l'énergie mécanique spécifique suit une loi puissance décroissante. Une relation similaire a récemment été observée par Villmow *et al.* (2010) dans le cas de nanocomposites de nanotubes de carbone multifeuillets dans une matrice polycaprolactone. La représentation de la contrainte seuil en fonction de l'*EMS* permet également d'obtenir une courbe maîtresse exprimant l'influence de *N*, *Q* et $T_{rég}$ sur le niveau d'exfoliation (*cf.* Figure IV.46). On observe une augmentation linéaire de σ_0 jusqu'à une valeur critique en *EMS* d'environ 630 kWh/t, au-delà de laquelle la valeur de σ_0 reste constante. Cela montre que l'état de dispersion nanométrique peut être amélioré en ajustant les paramètres opératoires de façon à augmenter l'*EMS* jusqu'à un certain niveau, au-delà duquel les conditions d'extrusion ne peuvent plus promouvoir davantage l'exfoliation de l'argile. Médéric *et al.* (2009) ont obtenu un résultat similaire dans le cas de nanocomposites polyamide-12/argile organophile réalisés en mélangeur interne, bien que la valeur d'*EMS* critique soit nettement inférieure dans leur cas (environ 140 kWh/t). Il est possible que ce paramètre dépende de l'affinité polymère-argile, ce qui expliquerait pourquoi une valeur inférieure est obtenue dans le cas d'une matrice polyamide.

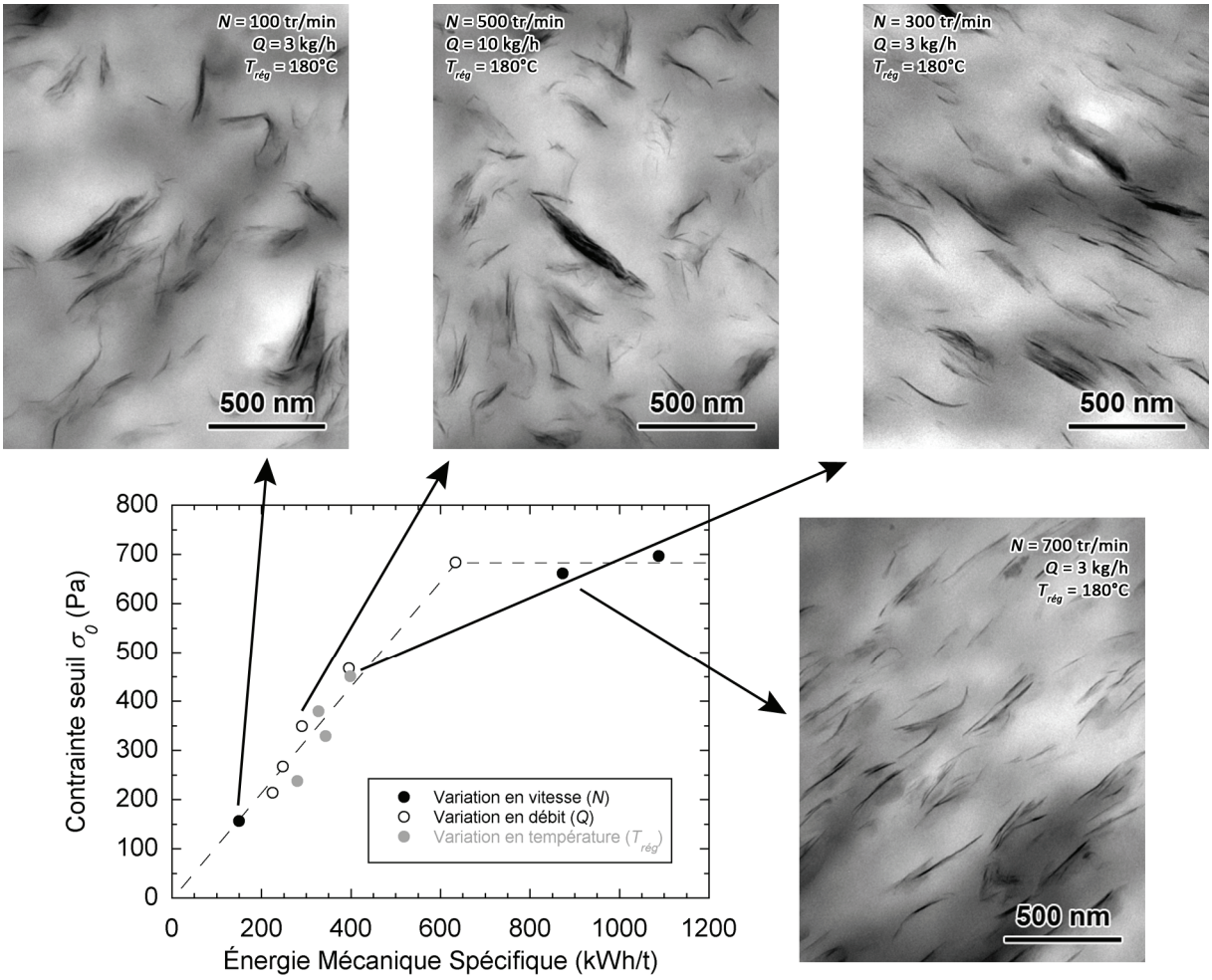


Figure IV.46 : Évolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie mécanique spécifique selon les variations des paramètres N, Q et $T_{rég}$

IV.3 Comparaison des méthodes par voie directe et par voie mélange maître

Des mélanges PP/PP-g-MA/argile ont également été réalisés par voie directe. Le pré-mélange de granulés PP/PP-g-MA a été introduit à un débit Q_1 = 2,85 kg/h au niveau de la trémie principale tandis que l'argile a été dosée à un débit Q_2 = 0,15 kg/h au niveau de la sixième zone de régulation du fourreau (*cf.* Figure IV.4). À partir de la zone d'alimentation en argile, le débit $Q = Q_1 + Q_2$ vaut donc 3 kg/h. La température de régulation du fourreau $T_{rég}$ est fixée à 180°C et trois conditions en vitesse de rotation des vis *N* ont été testées : 100, 300 et 500 tr/min. Les températures matière mesurées en sortie de filière pour la voie directe sont identiques à celles obtenues par voie mélange maître. Les écarts sont d'environ 2 °C et sont donc liés à l'incertitude de mesure. Les temps de séjour moyens à partir de l'introduction de l'argile sont évidemment inférieurs dans le cas de la voie directe et on remarque à nouveau une diminution du temps de séjour moyen lorsque *N* augmente (*cf.* Figure IV.47a). Les valeurs d'*EMS* obtenues dans le cas de la voie directe sont légèrement inférieures comparativement à la voie mélange maître, comme le montre la Figure IV.47b. Cette différence est très probablement due à un taux de remplissage de l'extrudeuse plus faible avant l'introduction de l'argile dans le cas de la mise en œuvre par voie directe.

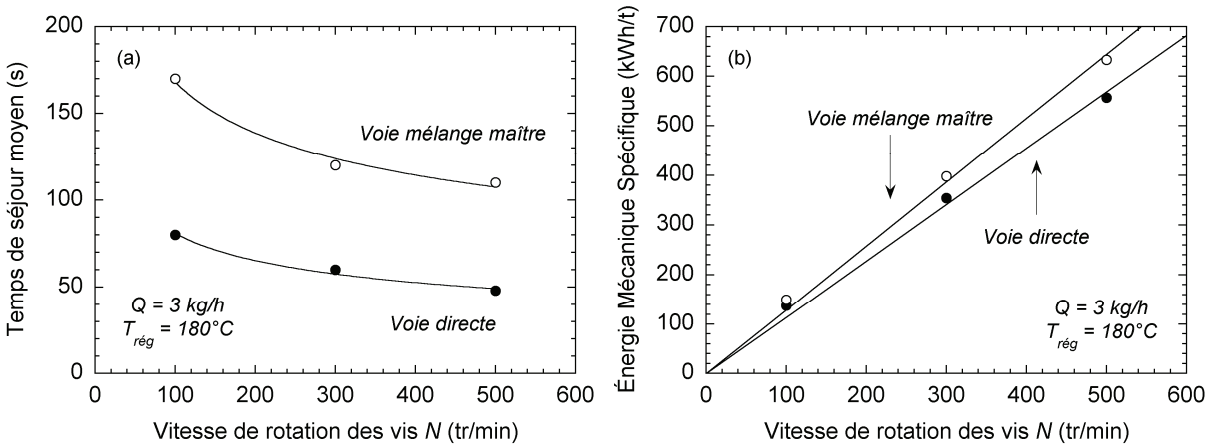
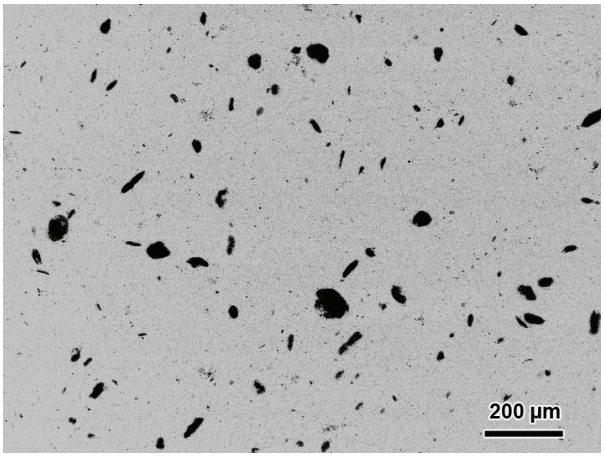
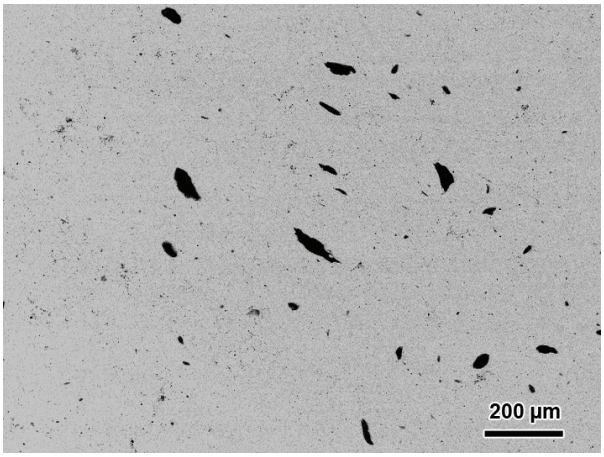


Figure IV.47 : (a) Temps de séjour moyen et (b) énergie mécanique spécifique en fonction de N pour les voies directe et mélange maître. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

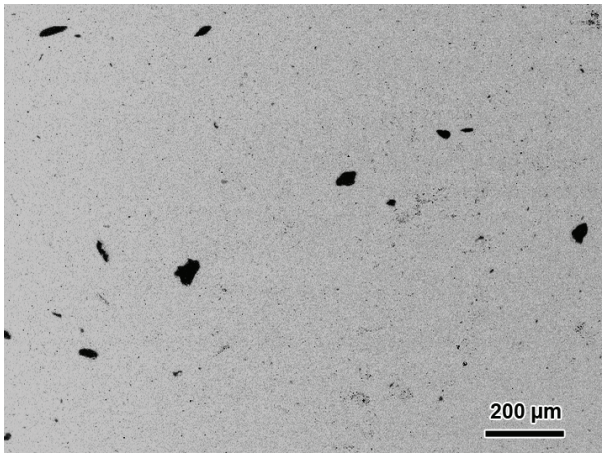
Les observations MEB des échantillons obtenus par voie directe sont regroupées à la Figure IV.48. La présence d'amas d'argile dont le diamètre équivalent peut atteindre jusqu'à environ 120 µm indique un phénomène d'agglomération de l'argile lors du mélange, probablement lié à la cohésion des grains de poudre d'argile lors de leur dosage dans l'extrudeuse. Ces morphologies sont semblables à celles observées dans le cas de la voie mélange maître (*cf.* Figure IV.18). Qualitativement, il apparaît clairement que l'augmentation de *N* entraîne une amélioration de l'état de dispersion, comme cela avait été observé dans le cas des échantillons obtenus par voie mélange maître.



(a) *N* = 100 tr/min



(b) *N* = 300 tr/min



(c) *N* = 500 tr/min

Figure IV.48 : Images MEB des nanocomposites obtenus par voie directe pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x200

Les distributions de taille d'agglomérats, représentées sur la Figure IV.49, indiquent que les agglomérats de diamètres équivalents compris entre 10 et 30 µm sont présents en proportions plus importantes dans le cas de l'utilisation de la voie directe comparativement à la voie mélange maître (*cf.* Figure IV.19).

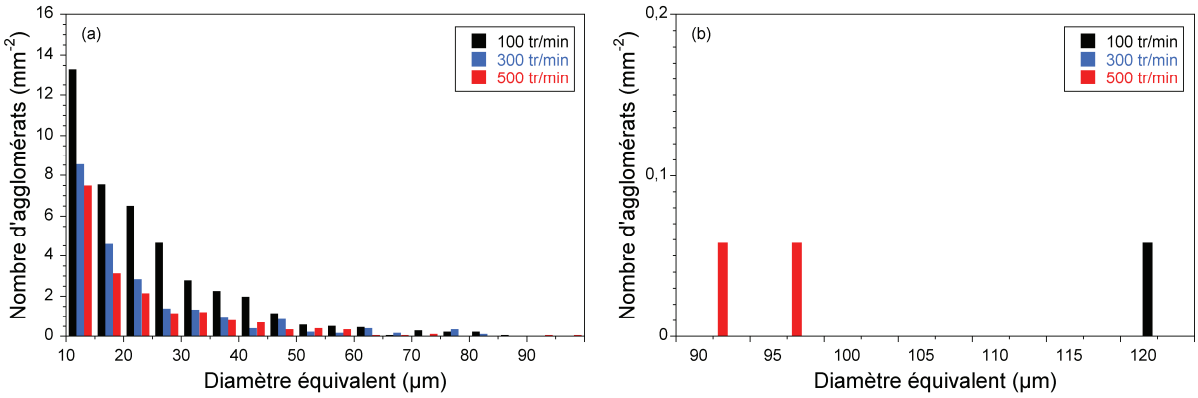


Figure IV.49 : Distributions de taille des agglomérats des nanocomposites réalisés par voie directe pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C - (a) de 10 à 95 µm, (b) de 90 à 175 µm

Les rapports d'aires et les densités surfaciques d'agglomérats obtenus sont inférieurs dans le cas de la voie mélange maître, bien que leur évolution en fonction de *N* soit similaire dans les deux cas (*cf.* Figure IV.50). L'utilisation d'une voie mélange maître aboutit donc à un meilleur état de dispersion micrométrique que dans le cas de la voie directe.

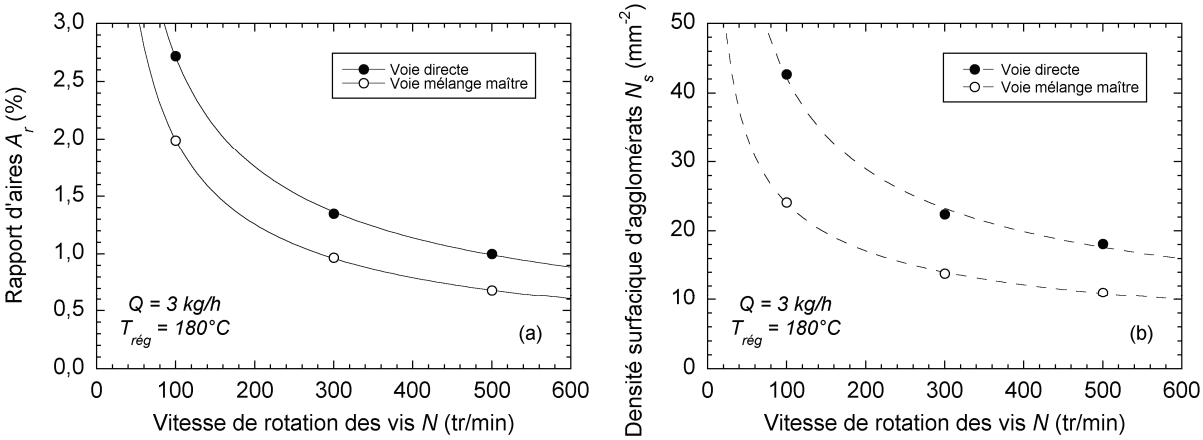
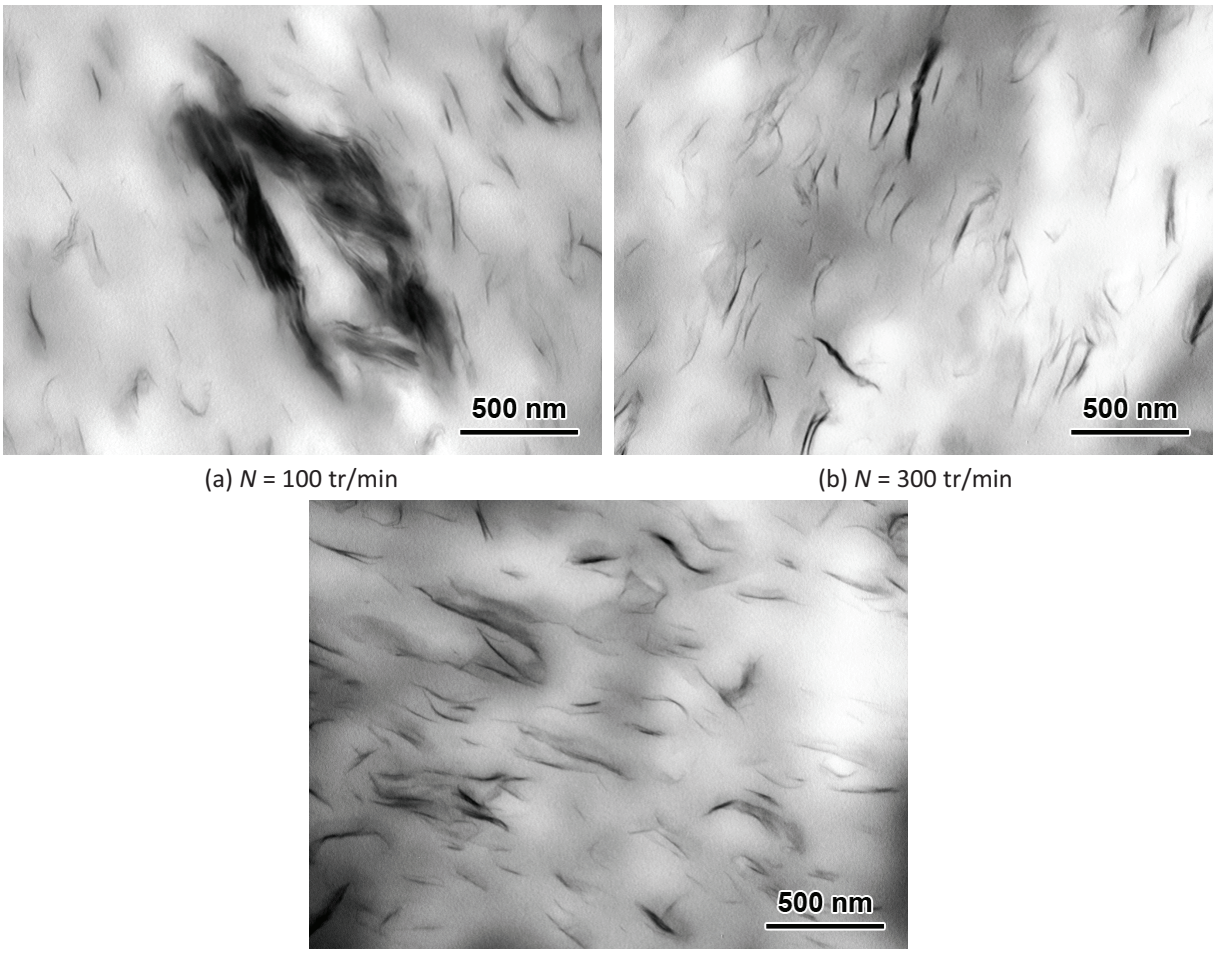


Figure IV.50 : (a) Rapport d'aires et (b) densité surfacique d'agglomérats en fonction de N pour les voies directe et mélange maître. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C



(a) *N* = 100 tr/min (b) *N* = 300 tr/min

(c) *N* = 500 tr/min

Figure IV.51 : Observations MET des nanocomposites obtenus par voie directe pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Grossissement x40000

Les observations MET réalisées sur les échantillons préparés par voie directe, présentées à la Figure IV.51, révèlent une amélioration du niveau d'exfoliation induite par l'augmentation de *N*, comme dans le cas des mélanges obtenus par voie mélange maître (*cf.* Figure IV.21). Les distances interparticulaires semblent cependant plus grandes, ce qui indique un niveau d'exfoliation plus faible que dans le cas de la voie mélange maître.

Les diffractogrammes des échantillons réalisés par voie directe, représentés à la Figure IV.52, révèlent un décalage du pic de la distance basale vers les angles de valeurs inférieures comparativement à l'argile native, indiquant ainsi un état intercalé. La valeur de *N* ne semble pas influencer la distance basale obtenue (*cf.* Figure IV.53), contrairement au cas de la voie mélange maître où une diminution de d_{001} avait été observée et interprétée comme une dégradation partielle des tensioactifs présents entre les feuillets d'argile. Cette différence peut provenir du temps de séjour cumulé de l'argile dans des conditions de températures élevées, ce temps étant nettement supérieur dans le cas de la voie mélange maître (temps de séjour en extrusion bivis lors de la réalisation des mélanges maîtres ajouté au temps de séjour lors de la dilution du mélange maître dans la matrice PP) que pour la voie directe (argile directement ajoutée au niveau de la seconde zone d'introduction de l'extrudeuse).

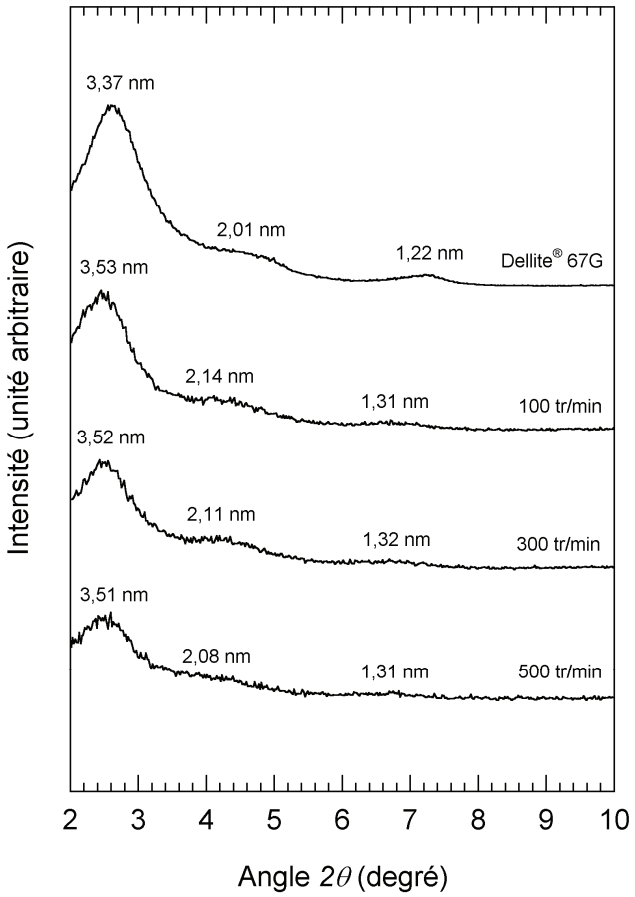


Figure IV.52 : Diffractogrammes des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N par voie directe. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

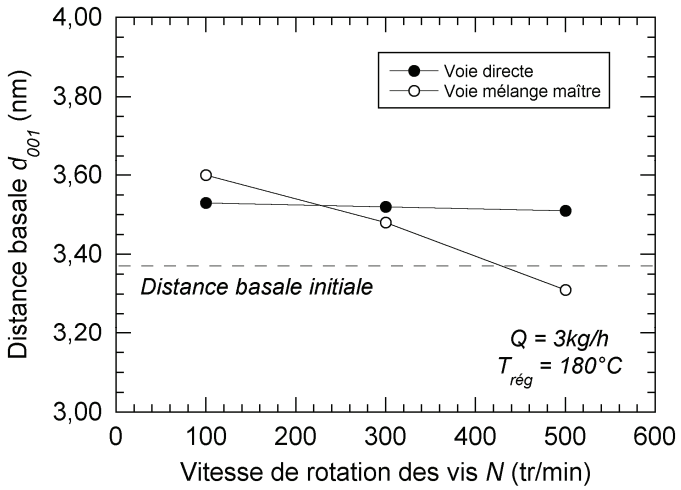


Figure IV.53 : Évolution de la distance basale en fonction de N pour les voies directe et mélange maître. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C.

Le comportement rhéologique des échantillons obtenus par voie directe a été caractérisé dans le domaine de viscoélasticité linéaire. L'évolution du module élastique avec la déformation, représentée à la Figure IV.54a, montre une tendance similaire à celle observée pour les échantillons réalisés par voie mélange maître, caractérisée par une diminution du domaine linéaire et une élévation de la valeur du module élastique aux faibles déformations lorsque *N* augmente. Les balayages en temps et en fréquence ont été réalisés pour une déformation fixée à 1 % afin d'être dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Une augmentation du module élastique des nanocomposites est observée au cours du temps (*cf.* Figure IV.54b), analogiquement au cas des échantillons réalisés par voir mélange maître. Un temps de repos de 1800 secondes en température est respecté après la mise en place des échantillons dans le rhéomètre, avant de démarrer les essais de balayage en fréquence.

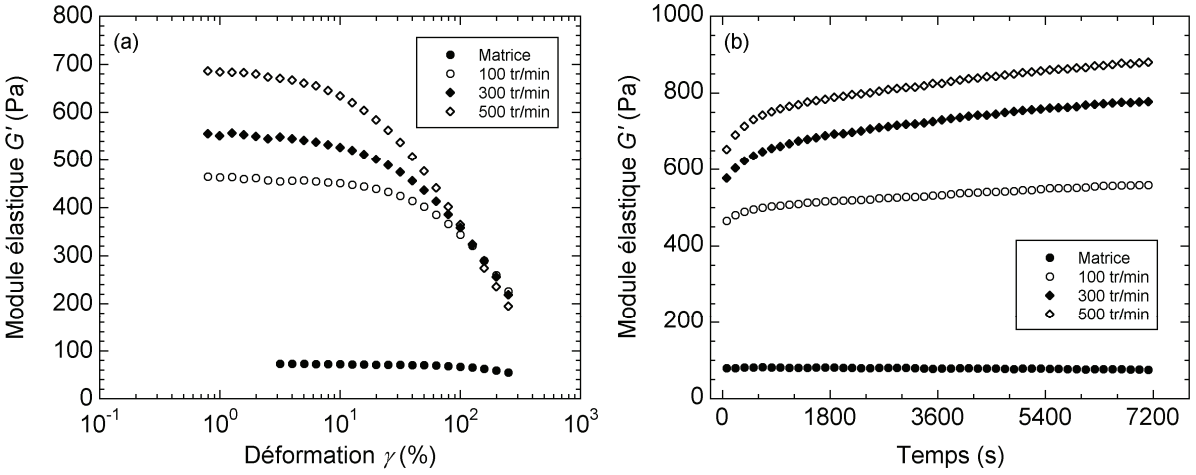


Figure IV.54 : Évolution du module élastique des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N par voie directe en fonction de la déformation (a) et du temps (b). Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Les mesures sont effectuées à une température de 180°C avec ω = 1 rad/s. Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif.

L'évolution du module élastique et de la viscosité complexe avec la fréquence est représentée à la Figure IV.55. Un effet renforçant de l'argile est observé aux hautes fréquences, caractérisé par une augmentation de *G'* et $|\eta^*|$. On remarque cependant que les valeurs en *G'* et $|\eta^*|$ des nanocomposites aux hautes fréquences sont identiques, quelle que soit la vitesse de rotation des vis utilisée. En revanche, on distingue l'impact de *N* en dessous d'une fréquence angulaire d'environ 2 rad/s, où *G'* tend vers une valeur constante aux basses fréquences, accompagné d'une augmentation de $|\eta^*|$ lorsque ω diminue. La valeur du plateau en G' augmente avec *N*, indiquant un meilleur état de dispersion lorsque la vitesse de rotation des vis est augmentée entre 100 et 500 tr/min, comme nous l'avions constaté dans le cas de la voie mélange maître.

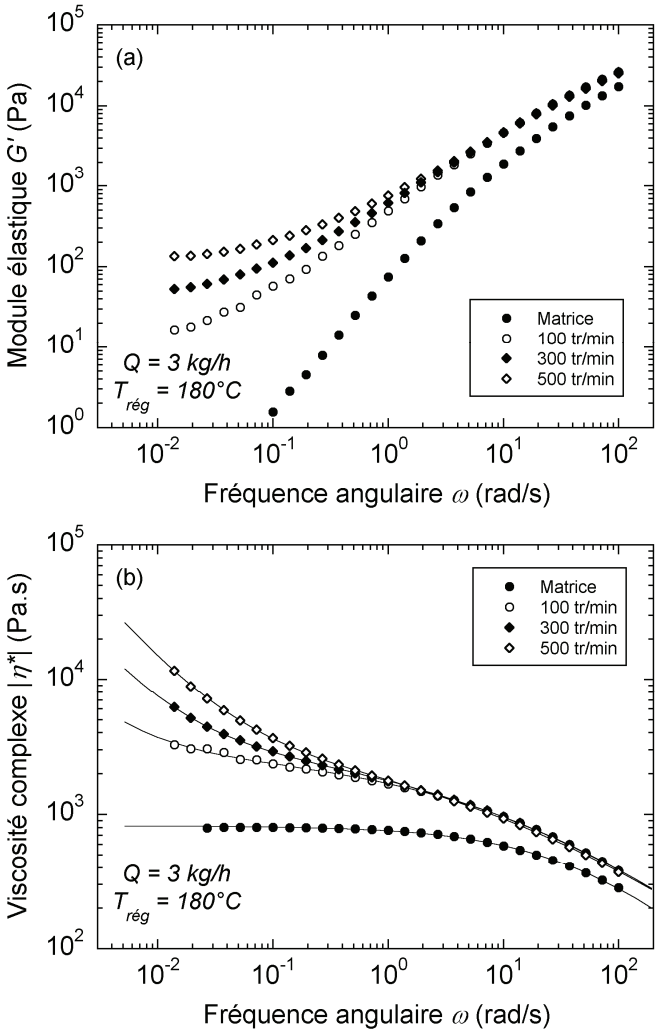


Figure IV.55 : Dépendance en fréquence du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) des nanocomposites obtenus pour différentes valeurs de N par voie directe (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C). Les résultats obtenus avec la matrice sont indiqués à titre comparatif. Les courbes continues représentent le lissage des données par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (Equ. I.5) extrapolée sur la gamme de fréquence représentée. T = 180°C.

La contrainte seuil σ_0 (obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil) est reportée en fonction de *N* à la Figure IV.56. L'augmentation de σ_0 avec *N* confirme l'amélioration du niveau d'exfoliation sur cette gamme de vitesse de rotation des vis pour les deux voies de préparation des nanocomposites. Néanmoins, le niveau d'exfoliation est nettement inférieur dans le cas de la voie directe. La pré-

dispersion de l'argile au sein des mélanges maîtres semble donc favoriser l'état de dispersion final (après dilution des mélanges maîtres), confirmant ainsi les résultats obtenus en mélangeur interne au chapitre précédent.

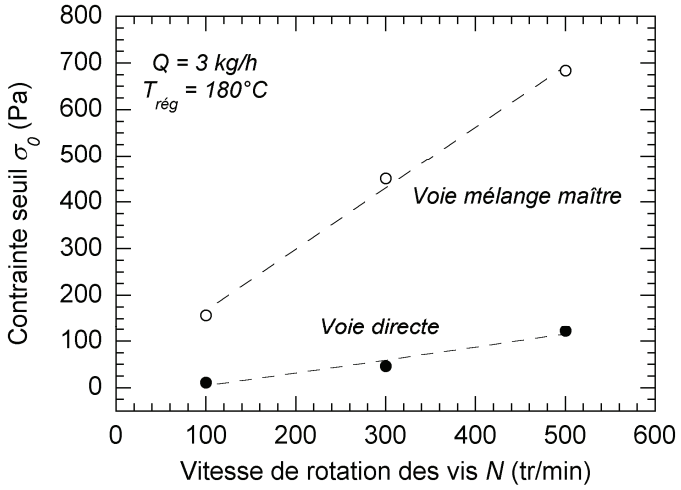


Figure IV.56 : Évolution de la contrainte seuil σ_0 en fonction de N pour les voies directe et mélange maître. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Nous avons vu précédemment que l'influence des conditions opératoires sur l'état de dispersion des nanocomposites obtenus par voie mélange maître pouvait être décrite au travers de l'énergie mécanique spécifique. Les tracés du rapport d'aire et de la contrainte seuil en fonction de l'*EMS* pour les mélanges réalisés par voie directe et par voie mélange maître pour les même valeurs en *N*, *Q* et $T_{rég}$, représentés à la Figure IV.57, ne permettent pas d'obtenir une superposition des données sur des courbes maîtresses.

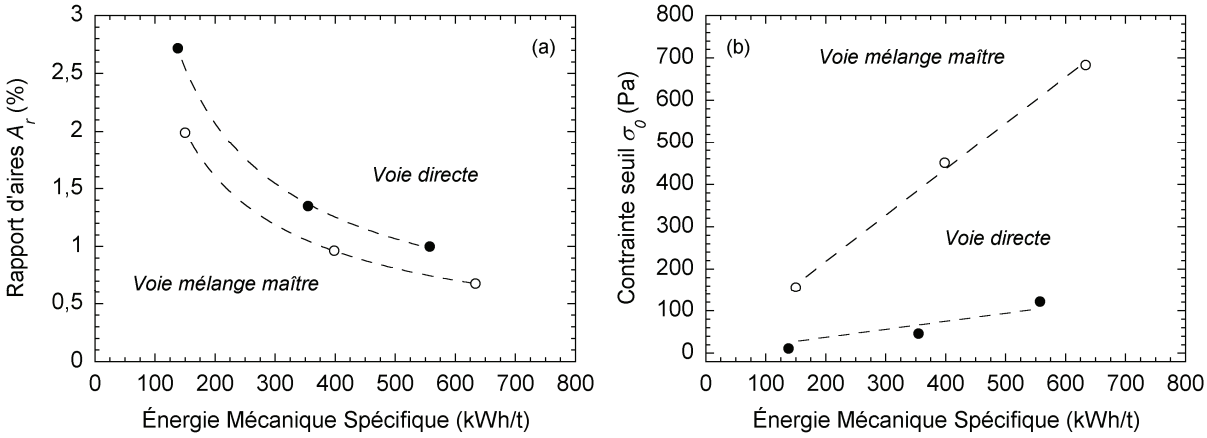


Figure IV.57 : (a) Rapport d'aires et (b) contrainte seuil en fonction de l'EMS dans le cas des mélanges par voie directe et par voie mélange maître

Néanmoins, les valeurs d'*EMS* mesurées pour les nanocomposites réalisés par voie directe prennent en compte l'énergie apportée à la matrice entre l'introduction des granulés PP/PP-g-MA et celle de l'argile. Ainsi, une partie de l'*EMS* mesurée ne contribue pas à la dispersion de l'argile, ce qui signifie qu'une courbe maîtresse ne peut pas être obtenue de cette manière. Nous allons donc essayer ici de relier l'état de dispersion des nanocomposites à l'énergie dissipée lors du mélange de l'argile dans la

matrice à l'état fondu pour les méthodes d'élaboration par voie directe ainsi que par voie mélange maître. À l'aide du logiciel LUDOVIC©, nous calculons l'énergie dissipée le long du profil de vis pour N = 100, 300 et 500 tr/min (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C). Cela nous permet de considérer uniquement l'énergie dissipée dans les zones où l'argile est effectivement mélangée à la matrice fondue. Dans le cas de la voie directe, seule la zone comprise entre l'introduction de l'argile et la filière est considérée (*cf.* Figure IV.58a). En ce qui concerne la voie mélange maître, on considère uniquement la zone comprise entre les premiers éléments restrictifs (zone de fusion) et la filière sans prendre en compte la zone de transport solide (*cf.* Figure IV.58b). Les évolutions de A_r et σ_0 en fonction de l'énergie dissipée calculée sont représentées à la Figure IV.59. Un décalage entre les données obtenues par voie directe et par voie mélange maître subsiste, confirmant l'importance de la pré-dispersion de l'argile lors de l'élaboration des mélanges maîtres. Ces résultats semblent indiquer qu'à valeur d'énergie fixe, le niveau d'exfoliation est nettement supérieur pour la voie mélange maître tandis qu'un meilleur état de dispersion micrométrique est obtenu par voie directe (seulement pour les faibles valeurs d'énergie dissipée, *i.e.* en dessous de 200 kWh/t), ce qui est probablement dû au phénomène d'agglomération de l'argile lors de la réalisation des mélanges maîtres comme nous l'avons déjà évoqué à la section III.2.

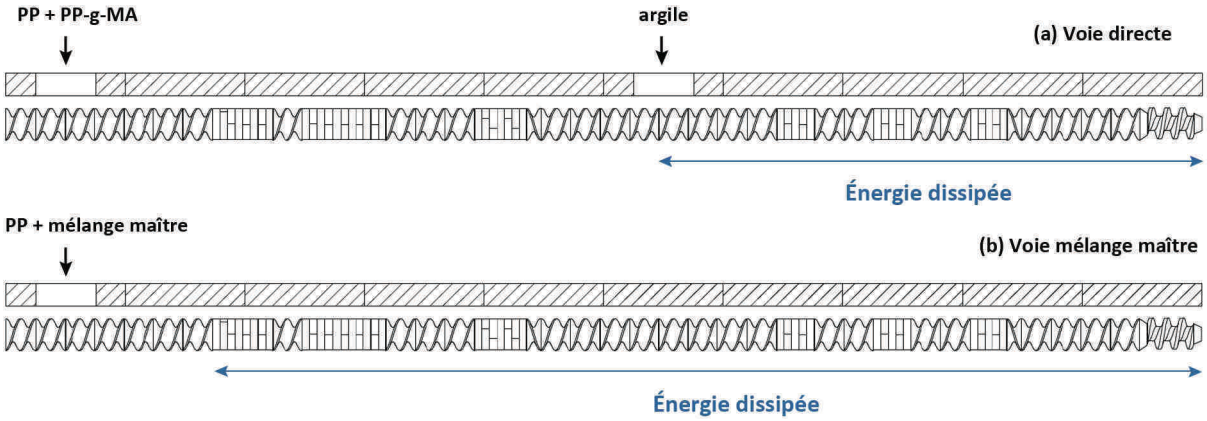


Figure IV.58 : Illustration des zones de mélange considérées pour les calculs d'énergie dissipée via le logiciel LUDOVIC© - (a) voie directe, (b) voie mélange maître

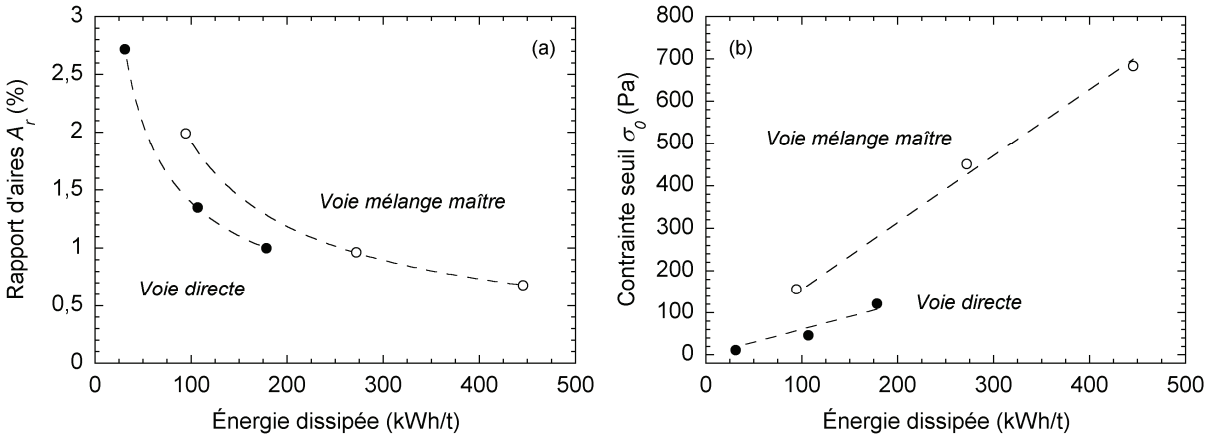


Figure IV.59 : (a) Rapport d'aires et (b) contrainte seuil en fonction de l'énergie spécifique dissipée, calculée à l'aide du logiciel LUDOVIC©, dans le cas des mélanges par voie directe et par voie mélange maître

IV.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques des nanocomposites

Nous avons pu mettre en évidence que les conditions opératoires du procédé d'extrusion bivis ont une influence primordiale sur la structure des matériaux obtenus, en particulier vis-à-vis de l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice PP/PP-g-MA. Nous cherchons maintenant à déterminer si les différents états de dispersion obtenus au travers des variations en conditions d'extrusion ont une influence sur les propriétés mécaniques à l'état solide et, si oui, dans quelle mesure. Les modules de Young, mesurés en traction uniaxiale à T = 25°C, sont représentés en fonction des paramètres N, Q et $T_{rég}$ à la Figure IV.60. L'augmentation de la rigidité avec la vitesse de rotation des vis se manifeste clairement dans le cas de la voie mélange maître (*cf.* Figure IV.60). En ce qui concerne la voie directe, seul l'échantillon présentant le meilleur état de dispersion (pour N = 500 tr/min) montre un module de Young supérieur à celui du PP pur et l'amélioration des propriétés mécaniques est nettement plus marquée dans le cas des échantillons obtenus par voie mélange maître. Le débit d'alimentation et la température de régulation du fourreau ont quant à eux tendance à faire diminuer le module de Young des nanocomposites. L'ensemble de ces résultats semble indiquer une amélioration de la rigidité lorsque la qualité de dispersion de l'argile augmente. Aucune rupture fragile des éprouvettes n'a été observée dans les conditions de traction utilisées, suggérant que la ténacité de ces nanocomposites n'est pas drastiquement réduite, bien que seul des essais de résistance au choc permettraient d'évaluer précisément leurs propriétés de résilience.

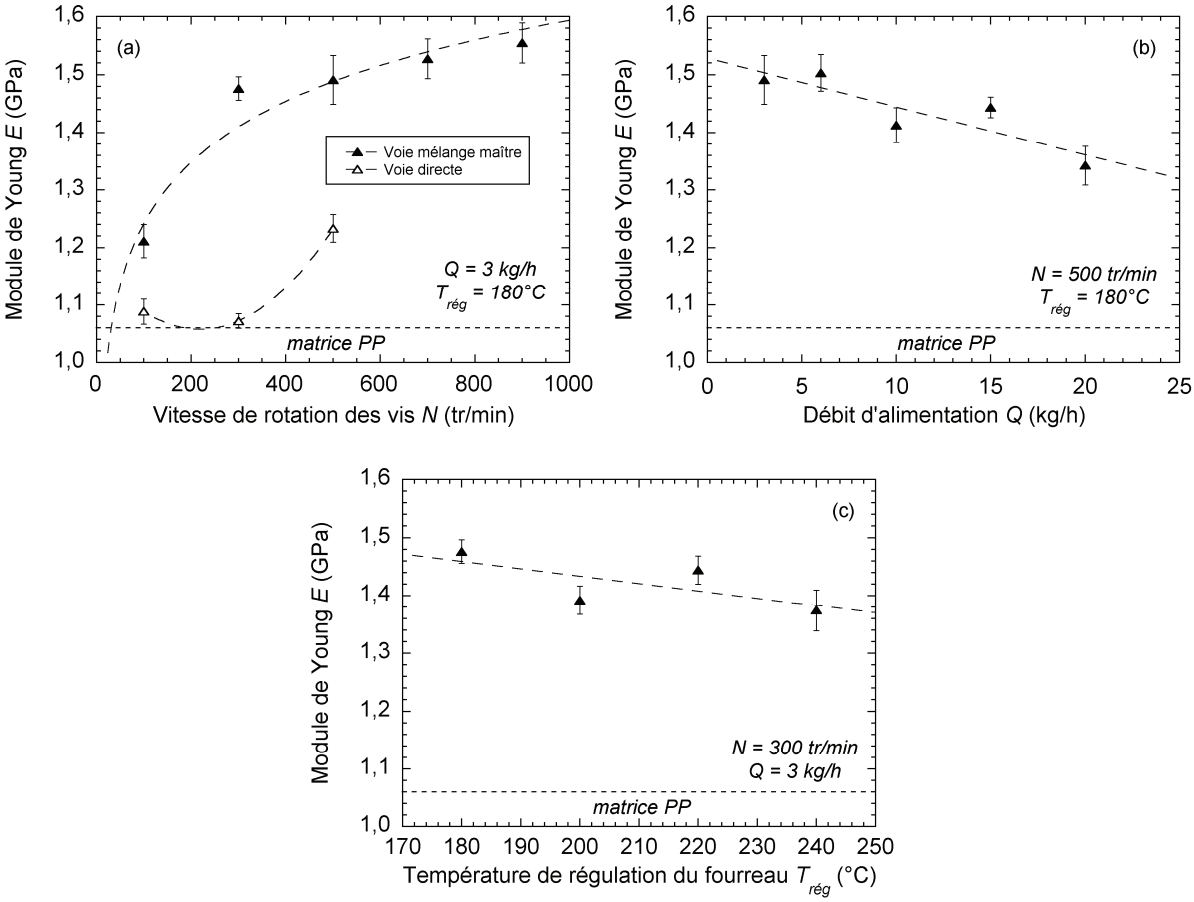


Figure IV.60 : Relations entre le module de Young des nanocomposites réalisés par voie mélange maître et les conditions opératoires. Les résultats obtenus par voie directe pour différentes valeurs de N sont également indiqués. Taux d'étirement de 0,51 cm/min

L'impact de l'état de dispersion micrométrique sur les modules de Young associés est représenté à la Figure IV.61a. Bien que le module de Young ait tendance à augmenter lorsque le rapport d'aires diminue (et donc lorsque l'état de dispersion micrométrique est amélioré), les valeurs de *E* obtenues dans le cas des mélanges par voie directe sont nettement inférieures à celles obtenues par voie mélange maître pour des rapports d'aires équivalents. Il est donc impossible de relier directement le module de Young aux valeurs de A_r. En revanche, le niveau d'exfoliation quantifié par la valeur de la contrainte seuil σ_0 semble être un paramètre clé du module de Young associé. En effet, le tracé de *E* en fonction de σ_0, représenté à la Figure IV.61b, permet d'obtenir une courbe maîtresse réunissant les résultats obtenus pour les échantillons réalisés par voie mélange maître ainsi que par voie directe. Ce résultat montre qu'il existe une relation entre l'amélioration des propriétés mécaniques et le niveau d'exfoliation pour les nanocomposites PP/PP-g-MA/argile. On remarque cependant que l'augmentation du module de Young avec la contrainte seuil a tendance à s'atténuer pour les hautes valeurs de σ_0, pouvant indiquer un phénomène de saturation pour des hauts niveaux d'exfoliation.

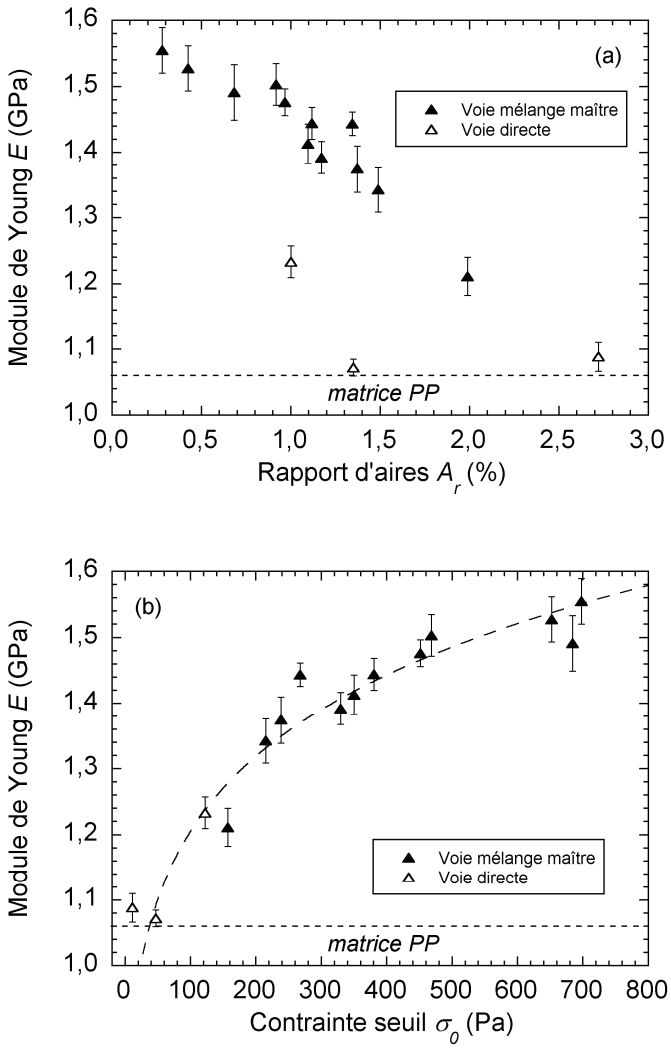


Figure IV.61 : Évolution du module de Young avec le rapport d'aires (a) et la contrainte seuil (b) pour les nanocomposites obtenus par voie mélange maître et par voie directe pour l'ensemble des conditions opératoires testées

Les meilleurs résultats obtenus ici correspondent à une augmentation d'environ 50 % en module de Young comparativement au polypropylène pur, l'exfoliation n'étant que partielle comme l'indiquent les analyses MEB, MET et DRX. Cela signifie que les propriétés mécaniques du système étudié peuvent être encore améliorées si le degré d'exfoliation parvient à être augmenté de façon significative. Parmi les nombreux types de nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polymère étudiés dans la littérature, le système polyamide-6/montmorillonite organiquement modifiée est celui présentant les niveaux d'exfoliation les plus élevés. Ainsi, un nanocomposite de ce type présentant un degré d'exfoliation proche de 100 % pour une concentration en argile de 5 % en masse conduit à une augmentation d'environ 70 % en module de Young comparativement à la matrice polyamide-6 [Fornes (2003)]. La large gamme de conditions opératoires utilisées dans cette étude a permis de mettre en évidence l'influence du procédé ainsi que ses limites sur l'état de dispersion des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile. Nous avons également remarqué que la pré-dispersion des argiles lors de la mise en œuvre des mélanges maîtres permettait de promouvoir l'exfoliation lors de leur dilution dans la matrice PP, comparativement au mélange par voie directe. L'optimisation de l'état de dispersion de l'argile au sein des mélanges maîtres pourrait donc s'avérer une piste intéressante pour augmenter le niveau d'exfoliation final (après l'étape de dilution des mélanges maître). L'influence de la constitution du profil de vis est également un aspect du procédé qui n'a pas été exploité faute de temps.

IV.5 Étude de l'évolution de la structure des nanocomposites le long du profil de vis

Nous nous sommes jusque-là intéressés à la caractérisation des échantillons recueillis post extrusion/granulation, afin d'établir des relations entre le procédé, la structure et les propriétés des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile. Dans cette partie, l'intérêt est focalisé sur l'évolution de la microstructure du matériau pendant le procédé de mélange en extrusion bivis corotative. Pour cela, des essais d'extrusion ont été réalisés en utilisant la voie mélange maître. Lorsque l'opération d'extrusion a atteint un régime stationnaire (valeurs de couple et de température stables), la rotation des vis et l'alimentation en matière sont brutalement interrompues et la température du fourreau est diminuée jusqu'à une valeur de 100°C (cette opération dure environ 15 minutes). Le fourreau de l'extrudeuse est ensuite ouvert afin d'accéder au couple de vis entouré de matière solidifiée. Comme nous l'avions évoqué dans la section IV.1, le taux de remplissage en matière des éléments du profil de vis dépend de leur niveau de restriction (*cf.* Figure IV.62).

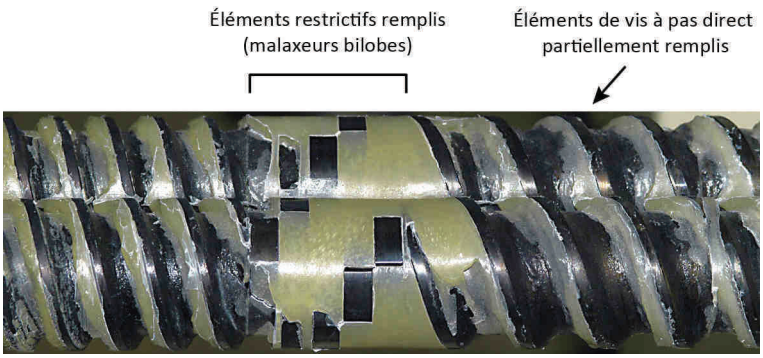


Figure IV.62 : Illustration du taux de remplissage pour les différents éléments du profil de vis après l'interruption d'un essai d'extrusion

La Figure IV.63 désigne les zones dans lesquelles il a été possible de prélever des échantillons en quantité suffisante pour pouvoir effectuer des analyses. Étant donné le faible diamètre des vis (D = 24 mm), ces zones se résument essentiellement aux éléments restrictifs (malaxeurs bilobes, éléments de vis à pas inverse et éléments de vis à un filet en amont de la filière). Des prélèvements ont également été effectués en sortie de filière, juste avant l'interruption des essais d'extrusion. Entre deux et quatre grammes de matière ont ainsi pu être récupérés selon les zones, permettant de réaliser des analyses MEB, MET, DRX et rhéologiques. Pour cela, les échantillons prélevés dans chaque zone ont préalablement été broyés et pressés sous forme de pastilles. Ces essais ont été réalisés à débit d'alimentation et température de régulation du fourreau constants (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C) pour des vitesses de rotation des vis N de 100, 300 et 500 tr/min, ces valeurs donnant lieu à des états de dispersion très différents en sortie de filière, comme nous l'avons vu précédemment.

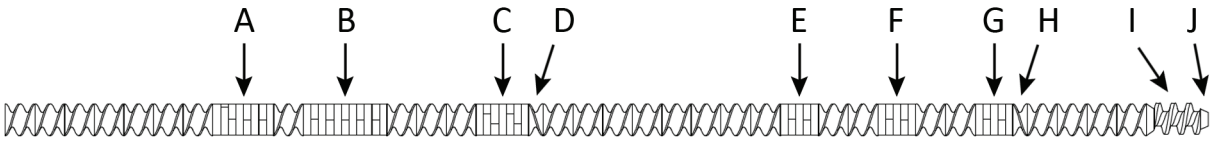


Figure IV.63 : Zones de prélèvement en matière après interruption des essais d'extrusion et démontage du profil de vis

IV.5.1 Évolution de l'état de dispersion à l'échelle micrométrique le long du profil de vis

Les Figures IV.64, 65 et 66 illustrent la progression de l'état de dispersion micrométrique de l'argile le long du profil de vis, pour des vitesses de rotation de 100, 300 et 500 tr/min. Les échantillons prélevés dans la zone de fusion des granulés (zone A) montrent deux zones distinctes, correspondant aux granulés de PP (ne contenant pas d'argile à ce stade du procédé) et de mélange maître (caractérisé par la présence d'agglomérats d'argile de tailles importantes). Bien que les granulés ne soient que partiellement fondus au niveau de cette zone, on remarque déjà une différence en ce qui concerne la taille des agglomérats en fonction de la vitesse de rotation des vis utilisée. En effet, l'augmentation de N entraîne une diminution de la surface occupée par les agglomérats d'argile, possiblement due à leur compression par les granulés non-fondus à ce stade sous l'effet de la montée en pression au sein des éléments malaxeurs. Pour une valeur de N donnée, on observe une nette réduction en taille des agglomérats dès la zone restrictive suivante, constituée d'une succession de 11 éléments malaxeurs décalés de 90° (zone B). Qualitativement, l'état de dispersion ne semble pas évoluer au-delà de la zone C, quelle que soit la valeur de N. L'analyse quantitative montre en effet que le rapport d'aires diminue brusquement de la zone A à la zone B (*cf.* Figure IV.67). Une diminution moins prononcée est observée de la zone B à la zone C, puis de faibles variations sont observées jusqu'en sortie de filière. La densité surfacique d'agglomérats, représentée à la Figure IV.68, montre une tendance similaire. Les différences d'état de dispersion observées en sortie de filière en fonction de N restent les mêmes tout au long du profil de vis, à savoir des valeurs de A_r et N_s qui diminuent lorsque N augmente. Cette rapide évolution de l'état de dispersion de l'argile, sensible au taux de cisaillement, suggère un mécanisme de rupture des agglomérats vers des tailles inférieures à celles considérées lors de l'analyse quantitative (la limite inférieure correspond à 10 µm en diamètre équivalent), justifiant la diminution des paramètres A_r et N_s.

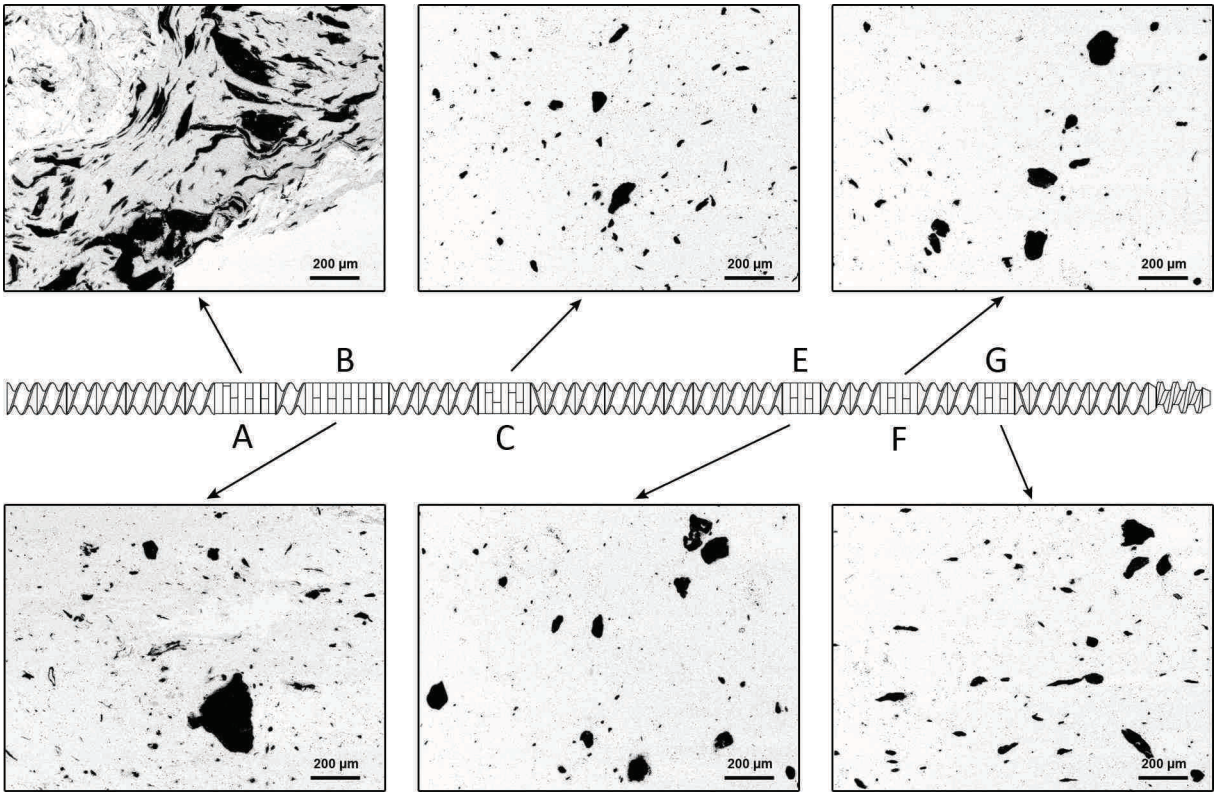


Figure IV.64 : Observations MEB des échantillons prélevés le long du profil de vis pour N = 100 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

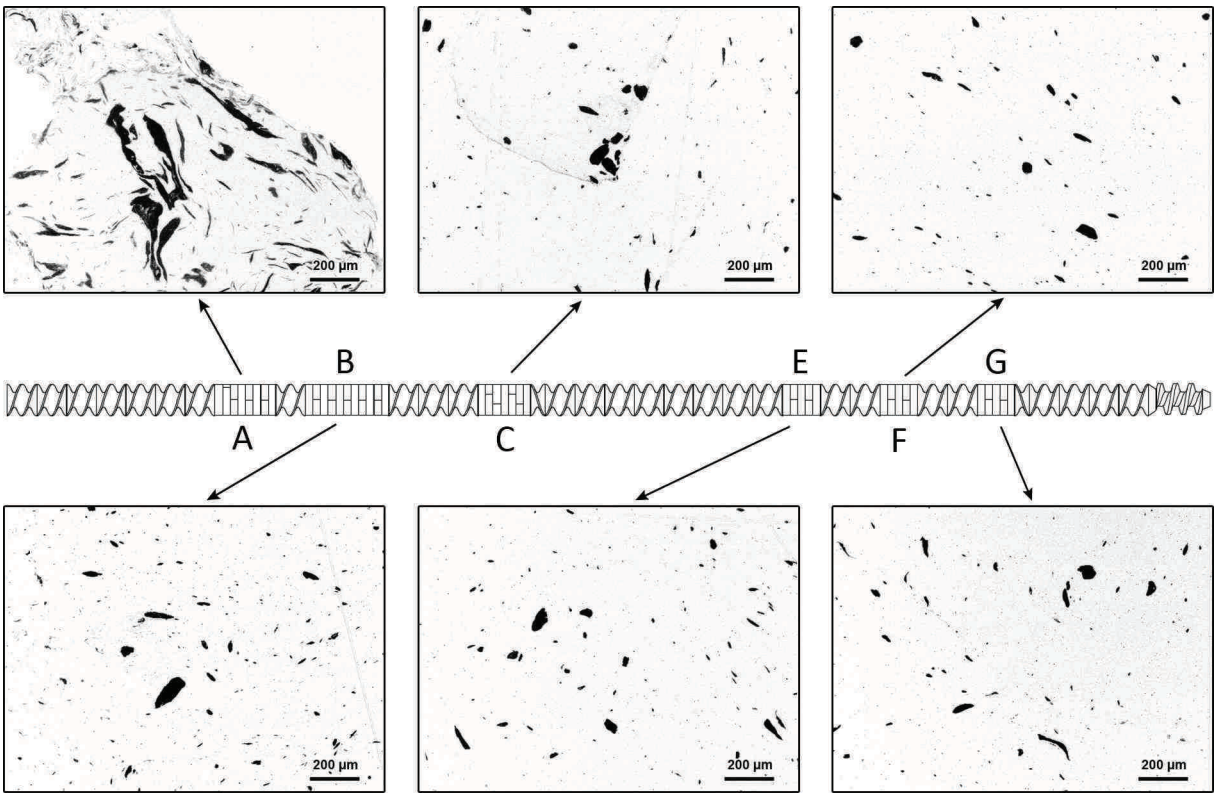


Figure IV.65 : Observations MEB des échantillons prélevés le long du profil de vis pour N = 300 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

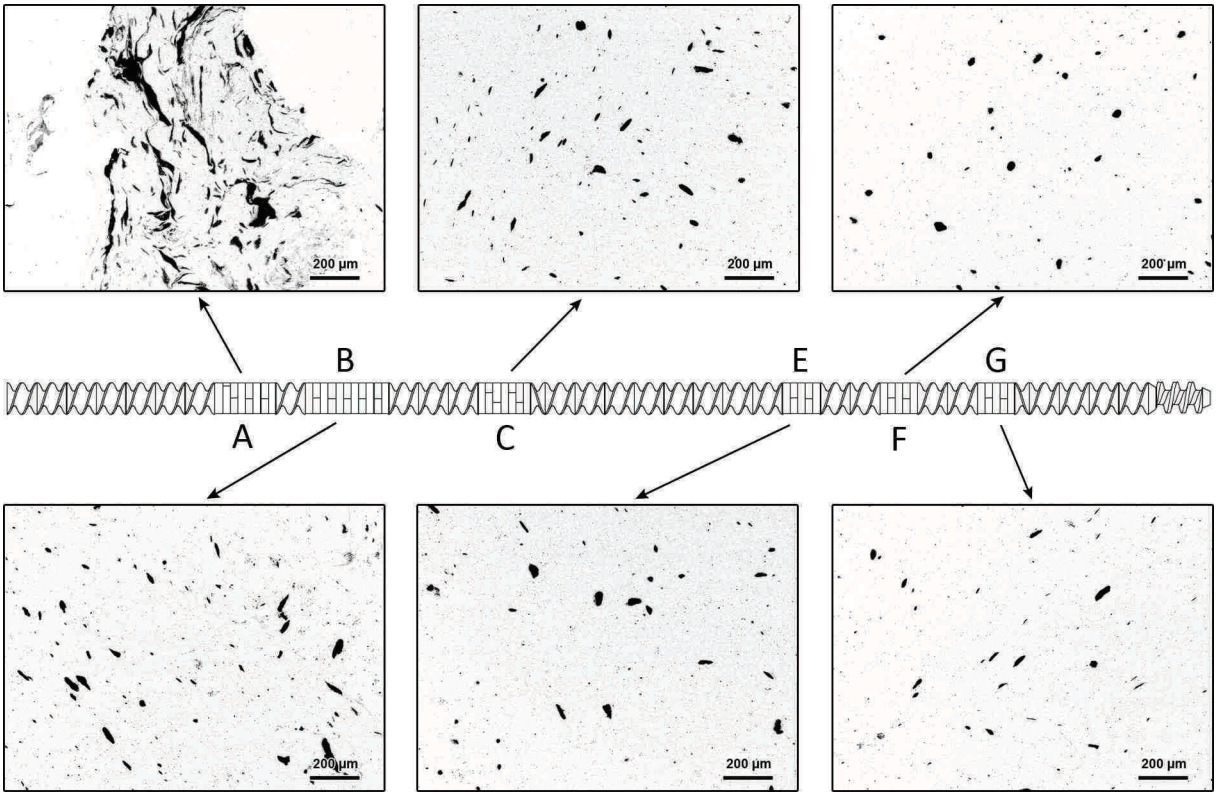


Figure IV.66 : Observations MEB des échantillons prélevés le long du profil de vis pour N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

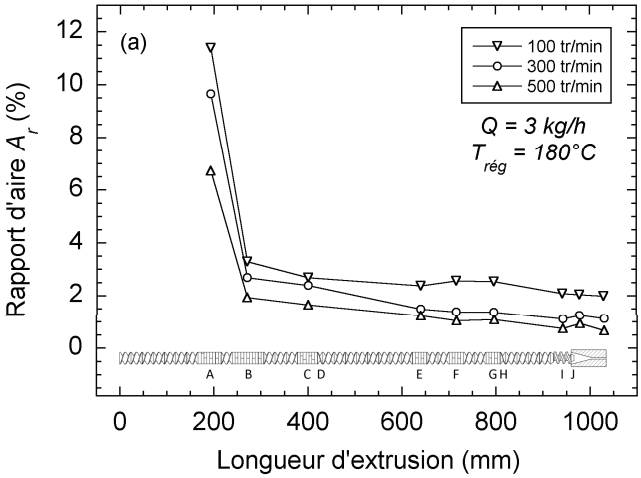


Figure IV.67 : Évolution du rapport d'aires le long du profil d'extrusion pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

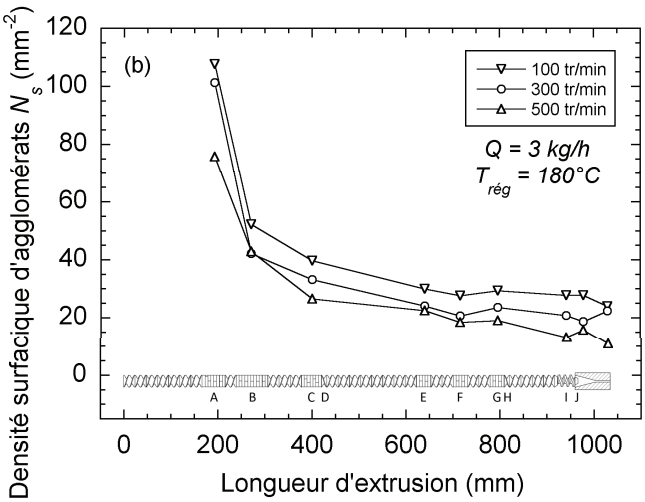


Figure IV.68 : Évolution de la densité surfacique d'agglomérats le long du profil d'extrusion pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

IV.5.2 Évolution de l'état de dispersion à l'échelle nanométrique le long du profil de vis

Les analyses en diffraction des rayons X permettent de suivre la progression de la distance basale d_{001} le long du profil d'extrusion, comme l'illustre la Figure IV.69. Les variations observées sont quelque peu étranges, suggérant une baisse du niveau d'intercalation entre la zone A et la zone G puis une remontée au niveau de la zone de pompage en amont de la filière (zone I) avant de redescendre lors de la traversée de la filière. Ces évolutions peuvent être dues à l'inhomogénéité de l'état d'intercalation. On remarque cependant que les distances basales sont globalement supérieures à celle de l'argile native, signe d'un état intercalé, et que les valeurs mesurées en début de procédé sont nettement supérieures à celles obtenues en sortie de filière, confirmant ainsi qu'une dégradation des ammoniums quaternaires présents dans l'espace interfoliaire a lieu sous l'effet de la température pendant le procédé d'extrusion. Une extraction des chaînes polymères des galeries interfoliaires suite à leur intercalation pourrait également être la cause de cette diminution de la distance basale.

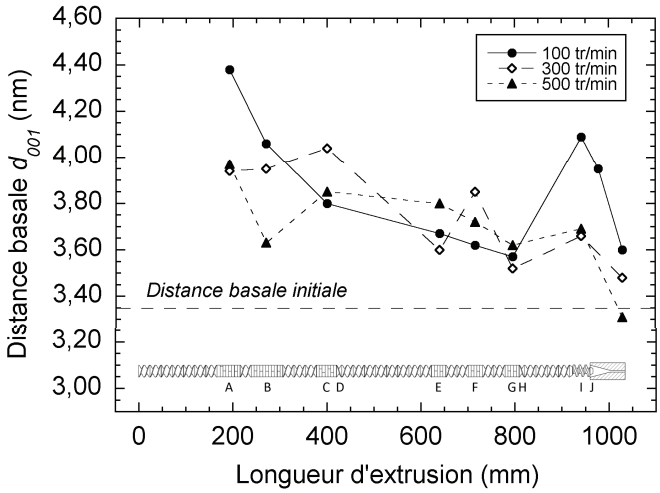


Figure IV.69 : Évolution de la distance basale le long du profil d'extrusion pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Des observations ont été réalisées en MET sur les échantillons prélevés le long du profil de vis pour les conditions opératoires N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Une réduction de l'épaisseur des tactoïdes est constatée de la zone A jusqu'en sortie de filière, telle que l'illustre la Figure IV.70. Il semble également que le nombre de particules d'argile (tactoïdes et feuillets individualisés) ait tendance à augmenter lors de la progression de la matière vers la filière, ce qui est probablement dû à la fragmentation d'agrégats lors du passage de la matière dans les zones du profil contenant des éléments restrictifs. Qualitativement, le niveau d'exfoliation semble ainsi progresser tout au long du profil de vis. De même, on remarque une amélioration de la distribution des feuillets et tactoïdes depuis la zone A vers la sortie de filière.

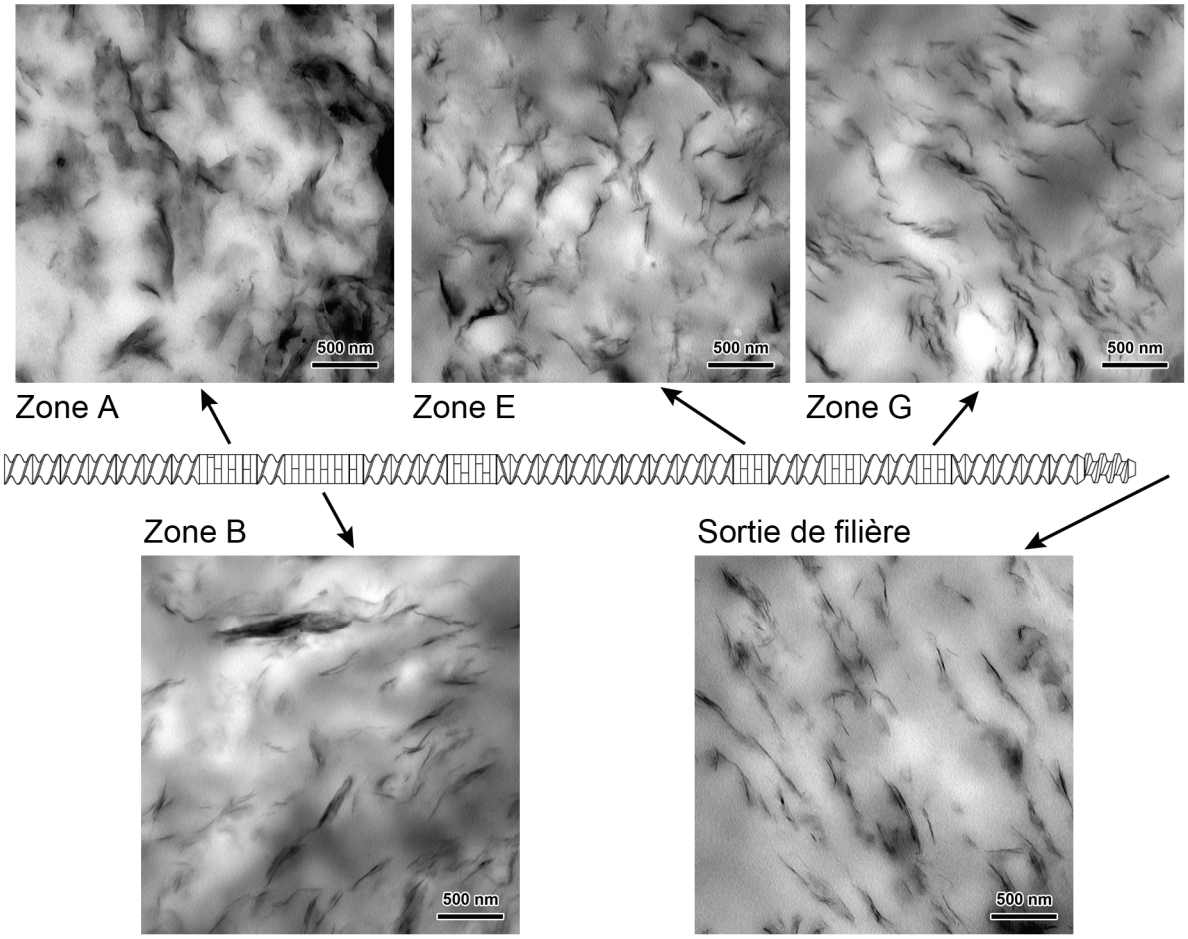


Figure IV.70 : Progression de l'état de dispersion de l'argile le long du profil de vis par observations en MET. N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

L'évolution du niveau d'exfoliation est également obtenue en réalisant des tests rhéologiques de balayage en fréquence, en utilisant le protocole décrit à la section IV.2.3. Les résultats, présentés à la Figure IV.71, montrent une intensification du comportement pseudo-solide du matériau aux basses fréquences le long du profil de vis, indiquant une exfoliation progressive de l'argile entre chaque zone de prélèvement. Cet accroissement du niveau d'exfoliation tout au long du profil de vis paraît plus important lorsque la vitesse de rotation N est augmentée, similairement aux résultats obtenus en sortie de filière (*cf.* section IV.2.3).

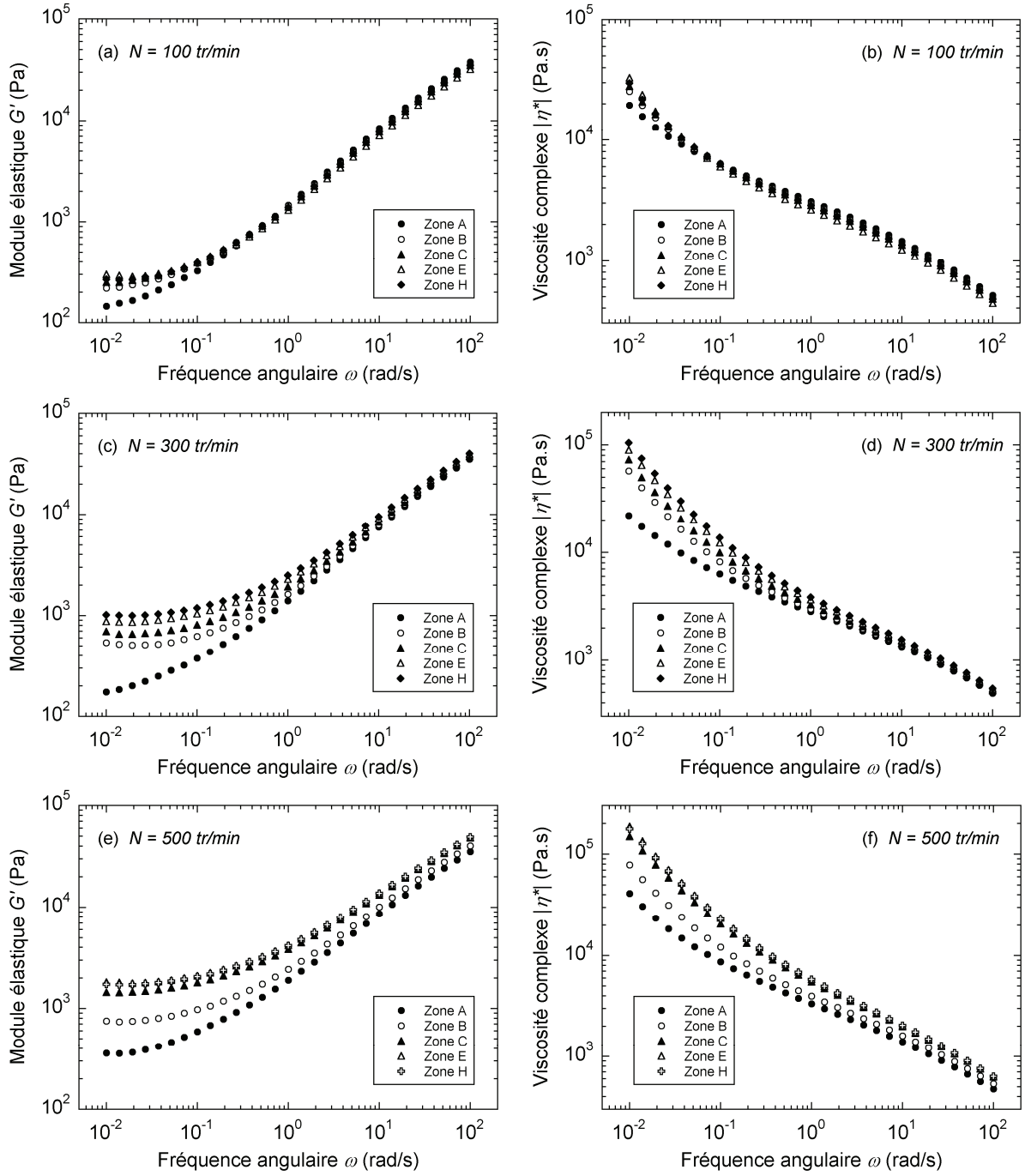


Figure IV.71 : Module élastique et viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à 180°C pour N = 100, 300 et 500 tr/min à différentes zones du profil de vis. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Les valeurs de σ_0 obtenues pour les différentes zones pour les trois conditions en *N* sont représentées à la Figure IV.72. Une augmentation progressive de σ_0 est constatée le long du profil de vis, mettant ainsi en évidence un phénomène d'exfoliation continu lors de l'extrusion. Ces résultats montrent clairement la sensibilité du niveau d'exfoliation avec la vitesse de rotation des vis. Les analyses MEB ont révélé que l'état de dispersion micrométrique n'évoluait quasiment plus à partir de la zone C. L'augmentation de la contrainte seuil au-delà de cette zone est donc due à l'exfoliation des agrégats d'argile dont la taille caractéristique est inférieure à 10 µm.

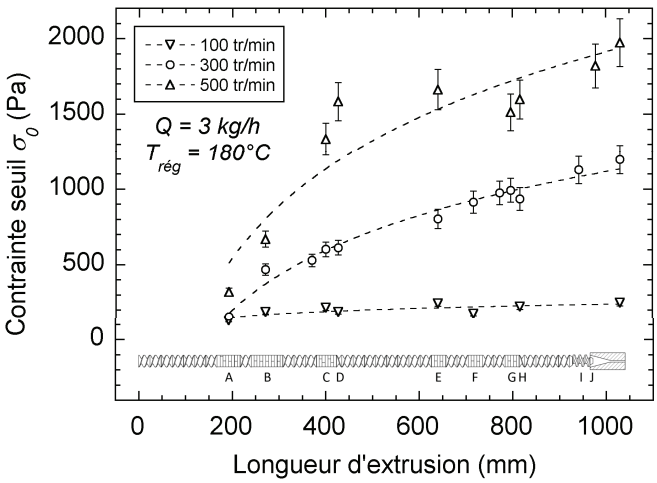


Figure IV.72 : Évolution de la contrainte seuil le long du profil d'extrusion pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Il est important de souligner que les valeurs de σ_0 obtenues en sortie de filière atteignent jusqu'à 2000 Pa tandis qu'elles n'excèdent pas les 700 Pa après la granulation des extrudats réalisés dans des conditions opératoires identiques (*cf.* section IV.2.3). L'écart des valeurs obtenues avant et après granulation en fonction de *N* est illustré à la Figure IV.73a. Dans les deux cas, on observe une croissance linéaire de σ_0 avec *N* mais il apparaît clairement que la granulation entraîne une diminution de la contrainte seuil. Il est peu probable que l'état de dispersion puisse être modifié lors de l'étape de granulation, la taille des granulés étant largement supérieure aux tailles des charges d'argile. En revanche, le comportement rhéologique pseudo-solide des nanocomposites peut être influencé par le refroidissement et l'étirement des joncs extrudés lors de la granulation. Afin de vérifier l'effet du refroidissement, des échantillons ont été prélevés en sortie de filière (sans être granulés) avant d'être laissés à refroidir à l'air libre ou plongés dans de l'eau pour accélérer la descente en température, comme cela est le cas lors de l'étape de granulation. Les balayages en fréquence réalisés sur les produits refroidis à l'air et dans l'eau n'aboutissent à aucune différence comme l'indique la Figure IV.73b dans le cas d'échantillons réalisés pour *N* = 500 tr/min, *Q* = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Si le refroidissement n'est pas à l'origine des différences observées avant et après granulation, alors l'affaiblissement du comportement rhéologique pseudo-solide peut être attribué à un certain alignement des particules d'argile sous l'effet de l'élongation des extrudats lors de la granulation. Cette hypothèse a également été proposée par Krishnamoorti et Giannelis (1997) dans le cas de nanocomposites polyamide 6/argile. Nous nous intéresserons particulièrement aux effets d'alignement des particules d'argile et de déstructuration du réseau de percolation sur le comportement rhéologique par l'application de cisaillement au chapitre V.

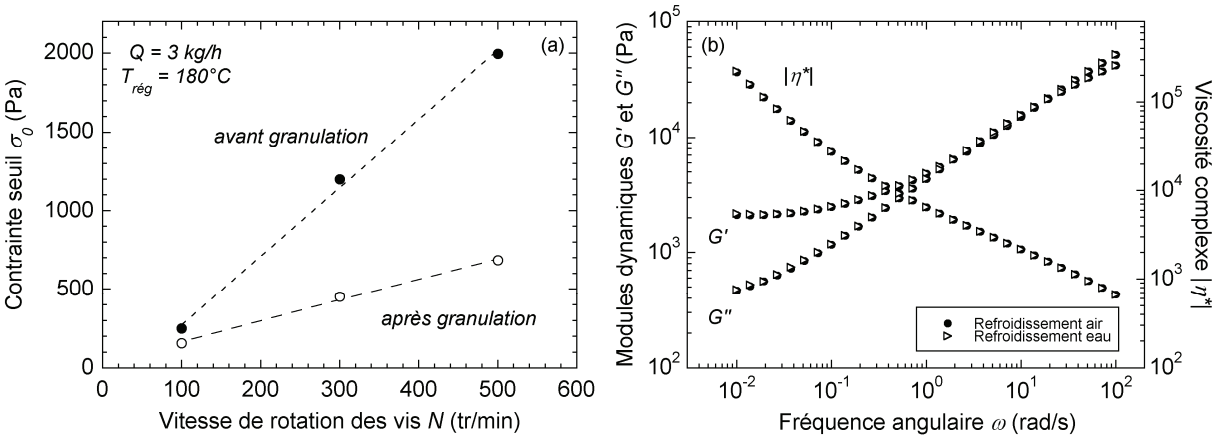
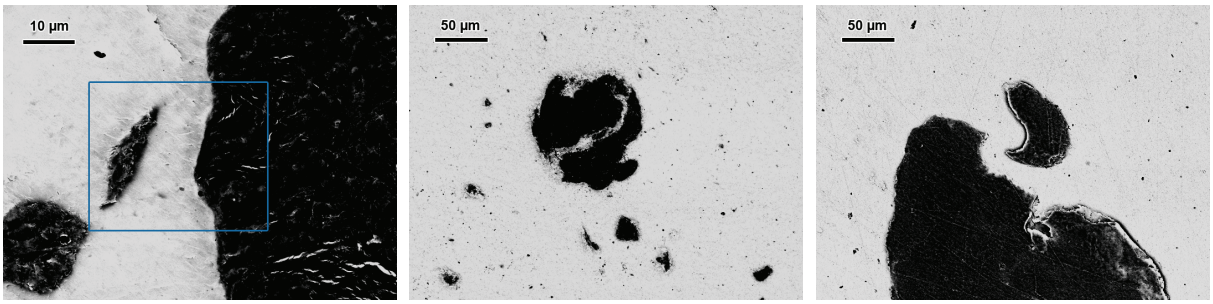


Figure IV.73 : (a) Contrainte seuil en fonction de N en sortie de filière avant et après granulation (b) balayage en fréquence pour des échantillons prélevés en sortie de filière et refroidits à l'air libre et dans l'eau (N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C)

IV.5.3 Mécanismes de dispersion

L'observation des processus de dispersion de charges solides en écoulement dans des matrices polymère par une technique *in-situ* telle que la rhéo-optique a déjà pu être réalisée au CEMEF dans le cas de matrices élastomères chargées en noir de carbone [Collin (2004)] et de silice [Roux (2008), Boudimbou (2011)]. Du fait des tailles nanométriques des feuillets et tactoïdes de montmorillonite, il est impossible d'observer directement les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation sous écoulement. Cependant, les observations réalisées en MEB sur les échantillons prélevés après le mélange à l'état fondu révèlent la présence d'agglomérats figés dans un état suivant leur rupture comme le montrent les Figures IV.74b et IV.74c, permettant de confirmer que la rupture d'agglomérats fait parti des mécanismes de dispersion des argiles organophiles. De même, on observe le détachement d'agrégats d'argile (diamètre équivalent inférieur à 10 µm) de la surface d'agglomérats de taille nettement supérieure (*cf.* Figure IV.74a). Lors de l'analyse quantitative, cela conduit à une diminution du rapport d'aires A_r étant donné que les particules d'argile de diamètre équivalent inférieur à 10 µm ne sont pas considérées.

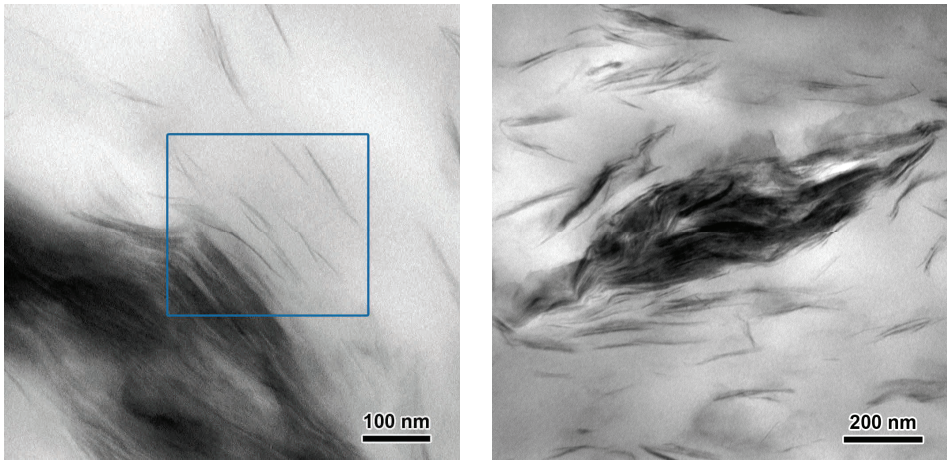


(a) (b) (c)

Figure IV.74 : Clichés MEB d'agglomérats d'argile présents dans les nanocomposites

Les images obtenues en MET permettent de mettre en avant un phénomène d'exfoliation *via* un épluchage des feuillets d'argile à partir de la surface des agrégats (*cf.* Figure IV.75a) de façon semblable à un mécanisme d'érosion. Dennis *et al.* (2001) ont également identifié ce mécanisme dans le cas de nanocomposites polyamide 6/organo-montmorillonite réalisés par mélange à l'état

fondu. Le détachement de tactoïdes (comprenant entre 2 et 10 feuillets empilés) depuis la surface d'agrégats a également été observé comme le montre la Figure IV.75b. Ces observations permettent d'étayer l'hypothèse d'une exfoliation progressive à partir des particules d'argile dont la taille caractéristique est inférieure à 10 µm (*i.e.* agrégats et tactoïdes) lors de la mise en œuvre des nanocomposites en extrusion bivis.



(a) (b)

Figure IV.75 : Clichés MET d'agrégats d'argile présents au sein des nanocomposites

La Figure IV.76 représente la contrainte seuil en fonction du rapport d'aires des échantillons prélevés le long du profil de vis pour les différentes vitesses de rotation employées, traduisant ainsi le lien entre le niveau d'exfoliation et la dispersion micrométrique. On remarque que la dispersion de l'argile dans les zones A et B se traduit par une importante diminution de A_r accompagnée d'une légère augmentation de σ_0, indiquant la prépondérance des mécanismes de rupture et d'érosion des agglomérats sur l'exfoliation. En revanche, une forte augmentation de σ_0 ainsi qu'une faible diminution de A_r ont lieu simultanément de la zone B jusqu'en sortie de filière, ce qui signifie que la dispersion de l'argile se réalise principalement par exfoliation des feuillets le long de cette portion du profil de vis.

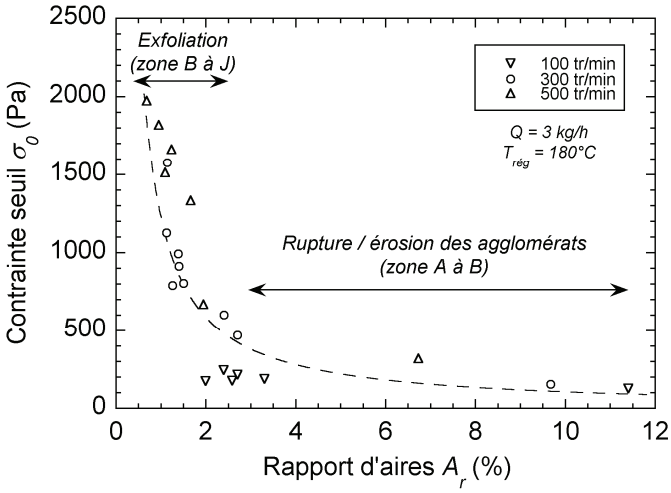


Figure IV.76 : Lien entre le niveau d'exfoliation et la dispersion micrométrique pour les échantillons prélevés le long des vis pour différentes valeurs de N. Q = 3kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

IV.5.4 Simulation du procédé d'extrusion et interprétations des résultats

L'évolution de l'état de dispersion des nanocomposites le long du profil de vis peut-elle être reliée à certains paramètres d'extrusion ? Nous avons précédemment vu que l'énergie mécanique spécifique s'avère être un bon descripteur de l'influence du procédé de mise en œuvre sur l'état de dispersion suite à l'extrusion et à la granulation des matériaux (*cf.* section IV.2.4). *Une telle relation est-elle transposable au cas de l'évolution de l'état de dispersion le long du profil de vis ?* Afin de répondre à cette question, il est nécessaire de pouvoir évaluer l'énergie mécanique spécifique le long du profil de vis. Expérimentalement, seule la valeur globale de l'*EMS* peut être calculée à partir du couple exercé par la matière sur l'ensemble du profil de vis. En revanche, la simulation numérique du procédé d'extrusion bivis *via* le logiciel LUDOVIC® permet de calculer de nombreux paramètres, dont l'*EMS*, le long du profil de vis. Le taux de remplissage et la pression subie par la matière sur l'ensemble du profil de vis sont représentés sur la Figure IV.77a pour les conditions opératoires N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C. Les zones constituées d'éléments malaxeurs et de vis à pas inverse ainsi que la filière sont entièrement remplies de matière, tandis que les éléments de convoyage ne sont que très partiellement remplis (taux de remplissage d'environ 5 %). On observe une montée en pression au sein des éléments restrictifs, en particulier dans les zones C et G qui précèdent des éléments de vis à pas inverse. Ces éléments tendent à accumuler la matière plus longtemps dans les zones directement en amont.

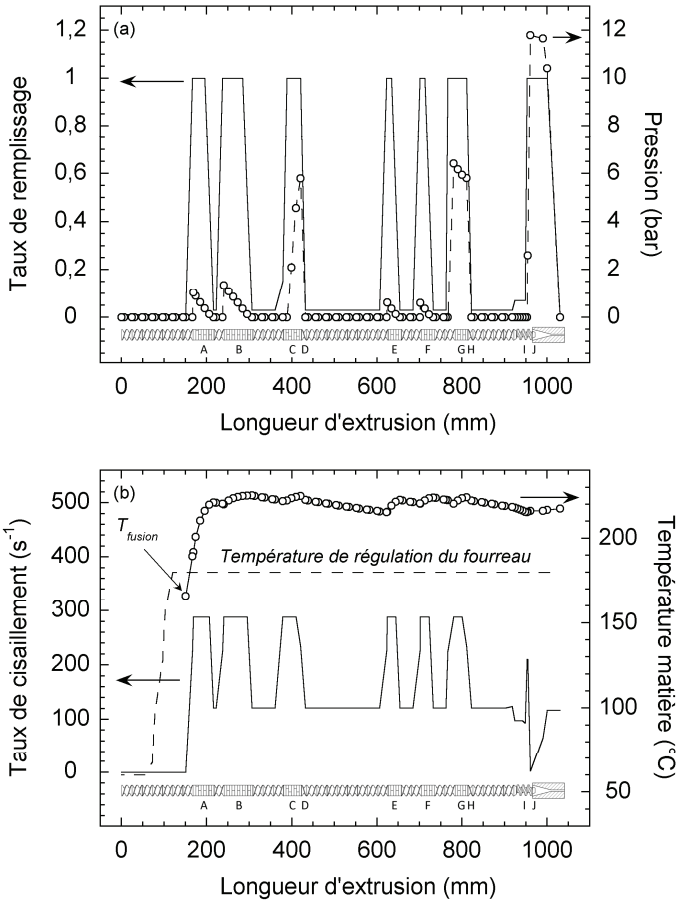


Figure IV.77 : Évolution de paramètres d'extrusion le long du profil de vis calculés par le logiciel LUDOVIC©
(a) taux de remplissage et pression - (b) taux de cisaillement et température matière
N = 500 tr/min, Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

La pression augmente principalement en zone I (située juste en amont de la filière), permettant ainsi à la matière de traverser la filière. L'évolution de la température matière (*cf.* Figure IV.77b) indique que la fusion des polymères commence un peu avant la première zone restrictive du profil (zone A). Une importante augmentation de la température de la matière fondue est observée dans cette même zone et on constate une légère diminution le long des zones de convoyage ainsi qu'une augmentation au sein des éléments restrictifs. Ces résultats montrent que la température matière au niveau des éléments malaxeurs peut dépasser les valeurs mesurées en sortie de filière (dépassement d'environ 8°C pour les conditions correspondant à la Figure IV.77b), ce qui renforce l'hypothèse d'une dégradation des molécules tensioactives au cours du procédé d'extrusion. L'estimation des taux de cisaillement indique des valeurs pratiquement trois fois plus élevées dans les zones restrictives comparativement aux zones de convoyage pour ces conditions opératoires (*cf.* Figure IV.77b). Le calcul de la valeur globale de l'*EMS* comporte quatre contributions distinctes correspondant à l'énergie dissipée lors du transport solide, l'énergie consommée lors de la fusion, l'énergie dissipée par la matière fondue au niveau des vis et dans la filière par dissipation visqueuse :

$$EMS = E_{solide} + E_{fusion} + E_{vis} + E_{filière} \qquad \text{(IV.11)}$$

La modélisation employée par le logiciel LUDOVIC© permet de distinguer ces quatre contributions, contrairement aux mesures expérimentales qui considèrent la valeur globale de l'*EMS* en se basant sur le couple exercée par la matière sur les vis. Le mélange ayant lieu à l'état fondu, on peut considérer que seules les énergies dissipées au niveau des vis et de la filière contribuent à la dispersion de l'argile dans la matrice, le transport solide et la fusion de la matrice n'ayant *a priori* aucun effet sur l'état de dispersion. La Figure IV.78 montre la progression le long du profil de vis de l'énergie dissipée à l'état fondu, calculée pour N = 100, 300 et 500 tr/min (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C) en utilisant LUDOVIC©. Il apparaît clairement que les zones constituées d'éléments restrictifs induisent d'importantes augmentations d'énergie dissipée, d'autant plus marquées lorsque la vitesse de rotation des vis est augmentée.

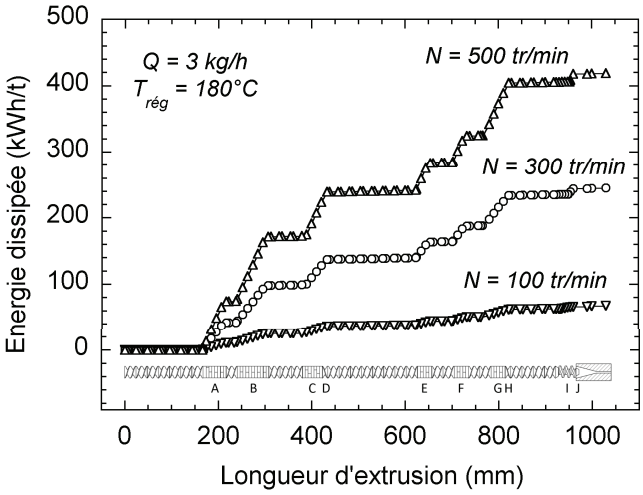


Figure IV.78 : Energie spécifique dissipée à l'état fondu calculée le long du profil de vis pour différentes valeurs de N. Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C

Les valeurs d'énergie dissipée à l'état fondu sont calculées en sortie de filière pour les douze conditions opératoires testées à la section IV.2 (*cf.* Tableau IV.1). Il est alors possible de relier les paramètres caractéristiques de l'état de dispersion micrométrique A_r et N_s à l'énergie dissipée calculée. Une dépendance en loi puissance décroissante permet une bonne description quantitative pour ces deux paramètres (*cf.* Figure IV.79a), similairement aux résultats obtenus en considérant l'*EMS* globale (*cf.* Figure IV.45) :

$$A_r(\%) = 47{,}14 \cdot E_{dis}(kWh/t)^{-0{,}7321} \qquad \text{(IV.12)}$$

$$N_s(mm^{-2}) = 436{,}28 \cdot E_{dis}(kWh/t)^{-0{,}6181} \qquad \text{(IV.13)}$$

Nous avons précédemment pu établir que le niveau d'exfoliation, quantifié par la contrainte seuil σ_0, suit une croissance linéaire en fonction de l'*EMS* jusqu'à une valeur d'*EMS* critique au-delà de laquelle σ_0 n'évolue plus (*cf.* Figure IV.46). Une relation linéaire est également obtenue entre la contrainte seuil mesurée pour des échantillons prélevés en sortie de filière (sans étape de granulation) et l'énergie dissipée à l'état fondu (calculée en sortie de filière *via* LUDOVIC©) pour N = 100, 300 et 500 tr/min (Q = 3 kg/h et $T_{rég}$ = 180°C), comme le montre la Figure IV.79b :

$$\sigma_0(Pa) = 4{,}7778 \cdot E_{dis}(kWh/t) \qquad \text{(IV.14)}$$

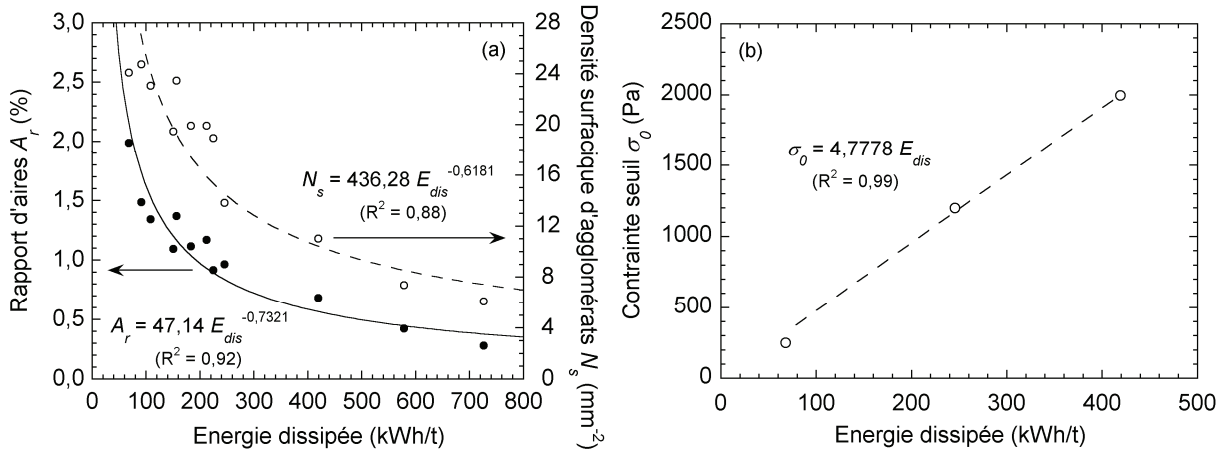


Figure IV.79 : (a) A_r et N_s en fonction de l'énergie spécifique dissipée à l'état fondu (valeurs en sortie de filière) (b) σ_0 en fonction de l'énergie dissipée à l'état fondu (valeurs en sortie de filière)

À partir de ces lois déterminées en sortie de filière, les valeurs de A_r, N_s et σ_0 sont calculées le long du profil de vis à partir de l'énergie dissipée obtenue *via* les simulations réalisées avec le logiciel LUDOVIC© (*cf.* Figure IV.78) et comparées aux valeurs expérimentales. Les résultats obtenus pour A_r et N_s sont représentés à la Figure IV.80. La dispersion micrométrique le long du profil de vis est correctement décrite à partir des relations IV.12 et IV.13. Néanmoins, on remarque que les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales pour N = 100 tr/min et inférieures aux valeurs expérimentales pour N = 300 et 500 tr/min, en particulier pour les zones A à D. Les écarts entre valeurs calculées et mesurées sont notamment importants au niveau de la zone A, où les granulés de polymères ne sont pas complètement fondus et où la structure est particulièrement hétérogène.

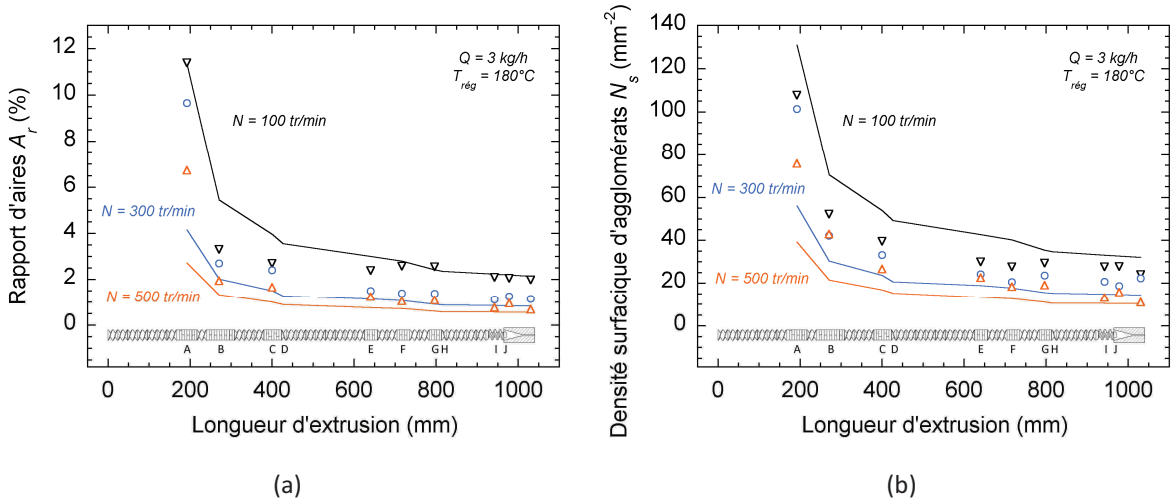


Figure IV.80 : Évolution de A_r (a) et N_s (b) le long du profil de vis pour différentes valeurs de N. Les symboles représentent les données expérimentales, les lignes correspondent aux résultats obtenus à partir des relations IV.12/IV.13 en se basant sur les valeurs d'énergie dissipée calculées via LUDOVIC©.

Les valeurs de σ_0 calculées le long du profil de vis à partir de la relation IV.14 sont représentées et comparées aux valeurs expérimentales sur la Figure IV.81. Un bon accord est obtenu entre les valeurs mesurées et calculées, bien que quelques écarts soient observés dans les zones C, D et E pour *N* = 500 tr/min. Ces résultats confirment que l'énergie mécanique spécifique dissipée à l'état fondu est un paramètre clé de l'état de dispersion et en particulier du niveau d'exfoliation. L'influence des paramètres tels que la vitesse de rotation des vis, le débit d'alimentation et la température de régulation du fourreau sur l'énergie mécanique spécifique se répercute sur l'état de dispersion des nanocomposites ainsi que sur leurs propriétés mécaniques à l'état solide, du moins jusqu'à une valeur d'*EMS* critique au-delà de laquelle l'état de dispersion semble stagner (*cf.* section IV.2.4). L'évolution de l'état de dispersion le long du profil d'extrusion pour différentes valeurs en débit d'alimentation et en température de régulation n'a pu être caractérisée, faute de temps.

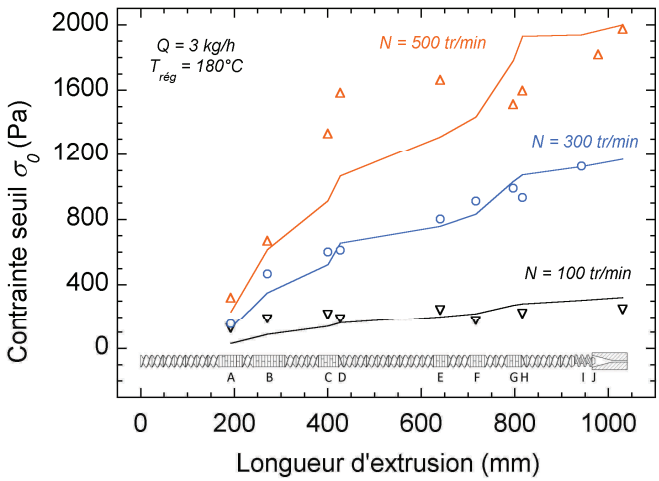


Figure IV.81 : Évolution de σ_0 le long du profil de vis pour différentes valeurs de N. Les symboles représentent les données expérimentales, les lignes correspondent aux résultats obtenus à partir de la relation IV.14 en se basant sur les valeurs d'énergie dissipée calculées via LUDOVIC©.

IV.6 Synthèse des résultats et conclusions

L'impact des conditions opératoires en extrusion bivis corotative sur la structure et les propriétés de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile de formulation fixe a été étudié. La vitesse de rotation des vis joue un rôle important au niveau de la qualité de dispersion de l'argile dans la matrice. Les analyses en microscopie électronique et en rhéologie ont permis de mettre en avant une amélioration de l'état de dispersion lorsque la vitesse de rotation des vis est augmentée jusqu'à 500 tr/min. Aucun changement significatif de la structure des nanocomposites n'a été obtenu au dessus de cette valeur. L'important auto-échauffement remarqué au-delà des 500 tr/min en est probablement la raison, la dégradation des modifiants organiques de l'argile traitée ainsi que la diminution de la viscosité de la matrice ne favorisant pas l'exfoliation. Une amélioration de l'état de dispersion a également été observée en réduisant le débit d'alimentation, soit en augmentant le temps de séjour à taux de cisaillement constant. L'élévation de la température de régulation du fourreau conduit à un état de dispersion de moindre qualité du fait de la diminution des contraintes de cisaillement et d'une dégradation des tensioactifs plus importante. L'influence de ces trois paramètres opératoires sur l'état de dispersion peut être décrite à l'aide d'un unique paramètre correspondant à l'énergie mécanique spécifique. En particulier, on observe une croissance linéaire du niveau d'exfoliation (quantifié par la contrainte seuil) avec l'*EMS* jusqu'à une valeur critique. Au-delà de l'*EMS* critique, le niveau d'exfoliation reste constant, montrant ainsi les limites de l'influence du procédé sur l'exfoliation.

L'élaboration de nanocomposites par voie mélange maître aboutit à une dispersion de l'argile nettement supérieure que par voie directe, du fait de la pré-dispersion lors de la réalisation du mélange maître, en accord avec les résultats obtenus au Chapitre III.

Les essais en traction uniaxiale ont permis de montrer que l'influence des conditions opératoires sur la structure des nanocomposites se répercute sur leurs propriétés mécaniques. En particulier, l'augmentation du niveau d'exfoliation de nanocomposites chargés à 5 % en masse d'argile organophile entraîne une élévation du module de Young allant jusqu'à 50 % comparativement à la matrice pure, sans observer de rupture fragile dans les conditions testées. De plus, ces résultats semblent indiquer que la rigidité des nanocomposites peut être encore accentuée en atteignant des niveaux d'exfoliation supérieurs à ceux obtenus dans cette étude. Outre une optimisation de la formulation, cela nécessiterait de vérifier si l'amélioration de l'état de dispersion au sein du mélange maître *via* l'optimisation des conditions opératoires a une influence sur le niveau d'exfoliation après dilution dans la matrice.

La caractérisation de l'état de dispersion en différentes zones du profil de vis nous a permis de constater une rapide diminution en taille et en nombre d'agglomérats entre la zone de fusion et le début de la zone de malaxage. Ensuite, l'état de dispersion micrométrique évolue peu jusqu'en sortie de filière. En revanche, une exfoliation progressive est observée le long du profil de vis, depuis la zone de fusion jusqu'en sortie de filière. Les analyses MEB et MET indiquent que l'exfoliation de l'argile le long de la zone de malaxage provient principalement des agrégats (amas de tactoïdes dont la taille caractéristique est inférieur à 10 µm) ainsi que des tactoïdes. La première étape de dispersion micrométrique entre la zone de fusion et le début de la zone de malaxage est donc primordiale, étant donné que les agglomérats non dispersés à ce stade de l'extrusion resteront présents jusqu'en sortie de filière, et également car l'exfoliation dans la zone de malaxage sera

favorisée par la présence d'amas d'argile dont la taille ne dépasse pas les 10 µm. Les éléments restrictifs tels que les vis à pas inverse et les blocs de disques malaxeurs décalés de 90° induisent des taux de cisaillement ainsi que des temps de séjours plus élevés, comparativement aux éléments de convoyage, et entraînent une dissipation d'énergie plus importante. Nous avons cependant pu constater qu'une élévation de température trop importante, souvent synonyme d'une énergie dissipée importante, peut entraîner des phénomènes de dégradation thermique de la matrice et des tensioactifs présents dans l'argile organophile et ainsi limiter la dispersion de l'argile dans la matrice. Il est donc difficile de décrire une configuration de profil de vis optimale pour la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire, ni d'affirmer l'efficacité d'un profil de vis donné uniquement à partir des études réalisées dans ce chapitre. Une étude détaillée du rôle des différents types d'éléments de mélange ainsi que du rapport *L*/*D* du profil de vis sur le niveau d'exfoliation et les propriétés finales serait nécessaire pour pouvoir déterminer une méthode d'optimisation des profils de vis.

Enfin, la différence des valeurs de contrainte seuil obtenues en sortie de filière avant et après l'étape de granulation pour un même échantillon souligne l'importance du protocole de préparation sur la réponse rhéologique des nanocomposites. En effet, le comportement pseudo-solide de ces matériaux à l'état fondu, dû aux interactions entre charges d'argile formant un réseau de percolation, permet de quantifier le niveau d'exfoliation et place ainsi la rhéométrie dynamique parmi les outils les plus efficaces pour déterminer les liens entre procédé, structure et propriétés des nanocomposites. Au-delà de l'aspect fondamental, il est donc essentiel de comprendre la physique cachée derrière cette sensibilité du comportement rhéologique au protocole de préparation des échantillons ainsi que derrière l'évolution des propriétés rhéologiques dans le temps lorsque ces mêmes échantillons sont laissés au repos à l'état fondu. Le chapitre suivant est donc logiquement consacré à cette problématique.

CHAPITRE V :

THIXOTROPIE DES NANOCOMPOSITES À L'ÉTAT FONDU

1. SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE.....182

2. ÉVOLUTION DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE AU COURS DU TEMPS.....193

3. DÉSTRUCTURATION PAR L'APPLICATION D'UN CISAILLEMENT.....201

4. VALIDITÉ DU PRINCIPE DE SUPERPOSITION TEMPS-TEMPÉRATURE.....212

5. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.....220

Chapitre V : Thixotropie des nanocomposites à l'état fondu

La rhéologie s'avère être un outil particulièrement efficace en ce qui concerne la caractérisation de systèmes nanocomposites. Le comportement pseudo-solide observé au-delà du seuil de percolation montre une sensibilité à la structure multi-échelle de ces matériaux, notamment au degré d'exfoliation ainsi qu'à la concentration en argile. De ce fait, les valeurs macroscopiques mesurées dans le domaine de viscoélasticité linéaire reflètent les interactions entre les particules d'argile à l'échelle nanométrique. L'évaluation de contraintes seuil dans le régime dynamique nous a permis de quantifier l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice et ainsi de comprendre l'impact de la formulation et des conditions de procédé de mise en œuvre sur la structure des nanocomposites et leur propriétés associées. Cependant, le comportement rhéologique des nanocomposites est influencé par l'histoire mécanique de ces matériaux, impliquant une forte sensibilité des résultats au protocole de caractérisation. Cet aspect a été mis en évidence dès les premiers travaux publiés sur le sujet par Krishnamoorti et Giannelis (1997), les auteurs montrant que le plateau en module élastique aux basses fréquences est diminué d'environ deux décades après l'application d'un cisaillement de large amplitude. Les analyses rhéologiques présentées aux chapitres III et IV mettent en exergue une augmentation des modules dynamiques (en particulier le module élastique *G'*) au cours du temps dans le cas de nanocomposites partiellement exfoliés, à la différence du PP et des mélanges binaires PP/PP-g-MA dont le comportement rhéologique reste constant, comme le montre la Figure V.1. Parallèlement, les systèmes chargés présentant une morphologie immiscible (typiquement les mélanges non-compatibilisés) ne montrent aucune évolution rhéologique dans le temps lorsque la concentration en argile est inférieure à 9 % en masse. L'ensemble de ces observations suggère que cette évolution des propriétés rhéologiques reflète une réorganisation structurale du réseau formé par les nanocharges et qu'elle est ainsi sensible à l'état initial du système (niveau d'exfoliation, distances interparticulaires, orientation des particules anisotropes). La propriété d'un système fluide complexe à être déstructuré sous cisaillement et à se restructurer au repos est désignée par le terme *thixotropie*. Les nanocomposites à base d'argile lamellaire peuvent donc être considérés comme des matériaux thixotropes. Ce dernier chapitre

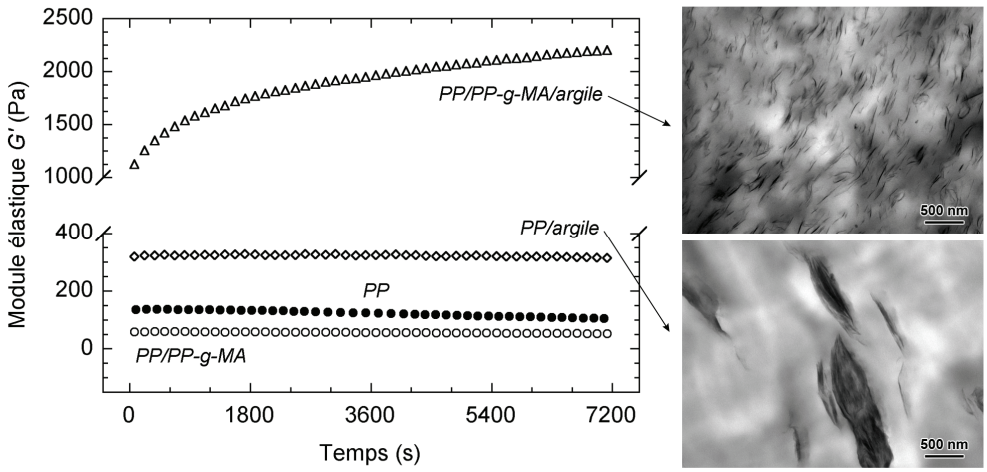


Figure V.1 : Évolution du module élastique au cours du temps pour différents systèmes - PP/PP-g-MA/argile (75/20/5 réalisé par voie mélange maître en mélangeur interne), PP/argile (95/5 réalisé par voie directe en mélangeur interne), PP/PP-g-MA (78,9/21,1) et PP pur

est consacré à l'étude de ce comportement particulier en se basant sur des essais rhéologiques, aussi bien dans le domaine de viscoélasticité linéaire que non linéaire.

V.1 Situation bibliographique

La littérature scientifique compte de nombreuses publications traitant du comportement thixotrope des systèmes d'argile dispersée en solution aqueuse. Dans le cas de nanocomposites à matrice polymère, on trouve essentiellement des études menées sur des *systèmes modèles*, c'est-à-dire des systèmes pour lesquels l'état de dispersion de l'argile est généralement mieux contrôlé et dont la matrice polymère sélectionnée a un comportement rhéologique newtonien, afin de limiter la complexité du système. Dans ces cas là, le polyoxyde d'éthylène (PEO) et le polybutène (PB) sont couramment utilisés comme matrice et l'argile généralement choisie est la Laponite (argile de synthèse). Quelques études portant sur des systèmes réels (matrices pseudoplastiques de forte viscosité, argiles polydisperses) sont également disponibles. Nous commençons par résumer brièvement l'état de l'art.

V.1.1 Agrégation en réseau des minéraux argileux en solution

La dispersion de l'argile en solution aqueuse est réalisée par agitation mécanique. Une solution colloïdale est alors obtenue, caractérisée par une répartition homogène des feuillets délaminés. La face et le bord des feuillets peuvent être chargés différemment (charges positives ou négatives) selon le pH de la solution. En milieux aqueux, les feuillets d'argile présentent une importante charge négative sur leurs faces et sont chargés positivement sur leur bord [Wierenga *et al.* (1998), Cocard *et al.* (2000), Loiseau et Tassin (2006)], comme l'illustre la Figure V.2a. Cette répartition des charges favorise des attractions bord/face entre les feuillets d'argile (*cf.* Figure V.2b).

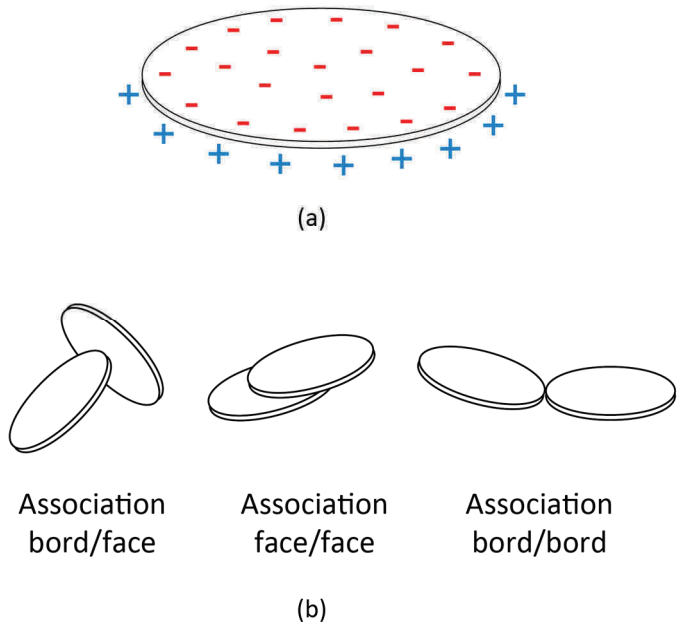


Figure V.2 : (a) Répartition des charges négatives en surface d'un feuillet et positives à son bord
(b) Modes d'association des feuillets

Lorsque la concentration en argile est suffisamment élevée, les feuillets en suspension s'associent et forment un réseau. On parle alors d'agrégation, à ne pas confondre avec l'agrégation naturelle de l'argile sous forme d'empilements de feuillets. Plusieurs modèles d'organisation des réseaux de feuillets ont été proposés dans la littérature, les deux principaux étant la structure en château de carte et le modèle de bande (*cf.* Figure V.3).

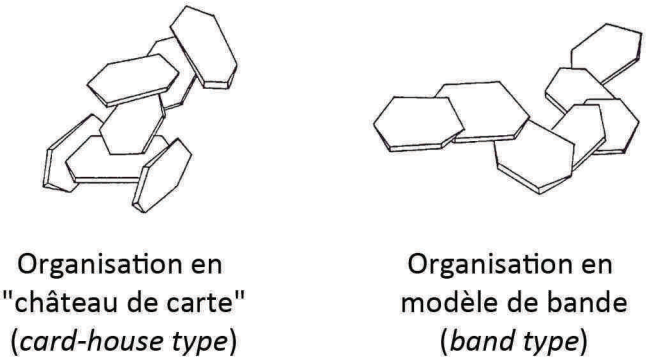


Figure V.3 : Modes d'agrégation des feuillets en réseau [Bergaya et al. (2006)]

La dispersion de l'argile en milieu aqueux peut mener à différentes structures en fonction de la concentration en argile et de la force ionique, cette dernière correspondant à une mesure de la concentration en ion dans la solution. On distingue essentiellement la formation d'une suspension diluée, de flocs isolés ou d'un gel [Mourchid *et al.* (1995)]. Ces différents états du système peuvent être décris par un diagramme de phase *sol-gel* (*cf.* Figure V.4). Il est important de préciser que le processus de formation de ces gels reste très largement sujet à débat dans la littérature [Cocard *et al.* (2000), Le Pluart (2002)]. Les dimensions des feuillets d'argile permettent de considérer ces solutions comme des systèmes colloïdaux, à savoir des systèmes où le mouvement brownien est prépondérant sur les forces de gravité et empêche ainsi la sédimentation des particules [Russel *et al.* (1989)]. Ces solutions sont caractérisées par un comportement thixotrope, attribué à la rupture du gel lors du cisaillement et à sa reconstruction, due aux attractions interparticulaires, après interruption de l'écoulement [Hofmann (1952), Pignon *et al.* (1998)].

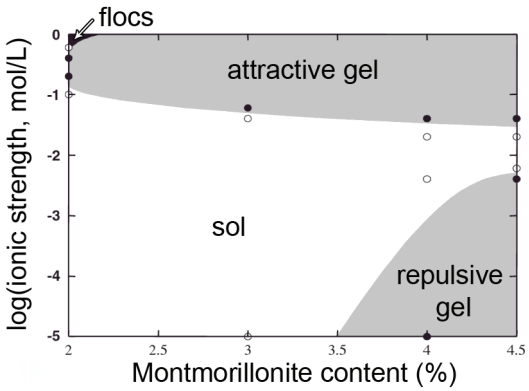
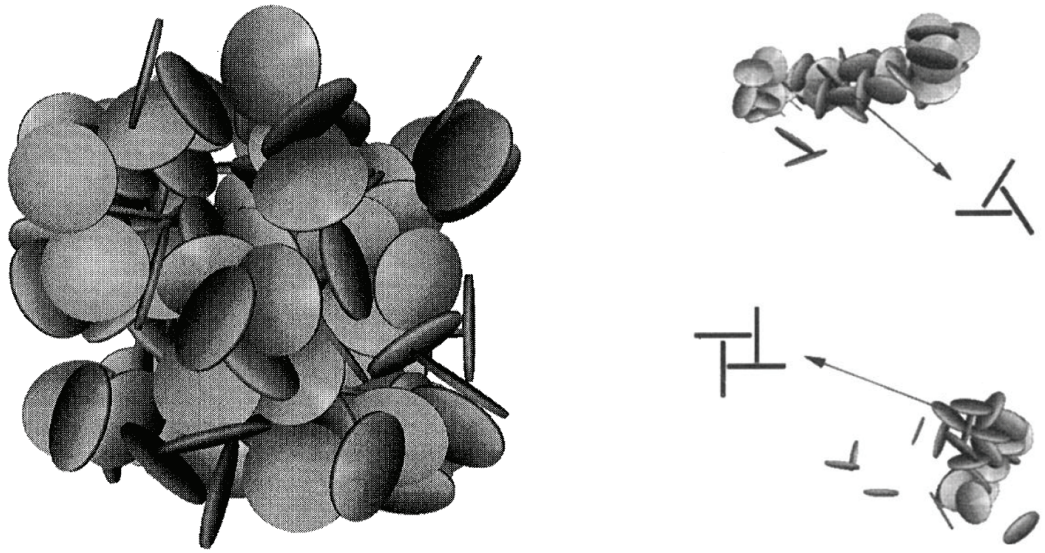


Figure V.4 : Diagramme de phase d'une montmorillonite sodique du Wyoming [Bergaya et al. (2006)]

En se basant sur une méthode de Monte-Carlo, Dijkstra *et al.* (1995) ont réalisé une simulation numérique de la formation de gel pour une solution colloïdale de particules discotiques. Les auteurs considèrent que chaque disque porte un quadrupôle en son centre, de façon à imiter la structure électronique des feuillets d'argile (charges négatives en surface, entourées de cations compensateurs). Les résultats montrent qu'au-delà d'une certaine concentration en argile, les disques s'assemblent sous l'effet des interactions électrostatiques pour former un gel dont la structure est similaire au réseau en château de carte comme l'illustre la Figure V.5a. Les associations bord/face sont obtenues pour des groupes de trois ou quatre disques (*cf.* Figure V.5b).



(a) (b)

Figure V.5 : (a) Réseau de type "château de carte" obtenu par simulation numérique pour une suspension colloïdale de disques quadrupolaires de forte concentration en particules, (b) associations bords-faces par groupes de trois ou quatre disques [Dijkstra et al. (1995)]

V.1.2 Manifestation de la thixotropie des nanocomposites en rhéologie

La viscoélasticité linéaire des nanocomposites met en avant un comportement pseudo-solide, caractérisé par un plateau en *G'* aux basses fréquences, dont l'origine serait liée à l'élasticité d'un réseau de percolation tridimensionnel formé par les particules d'argile fortement anisotropes. L'application d'un cisaillement de large amplitude entraîne une atténuation de ce comportement, comme l'ont montré Krishnamoorti et Giannelis (1997) dans le cas d'une matrice poly-ε-caprolactone (*cf.* Figure V.6a). Les auteurs interprètent ce résultat comme une conséquence de l'alignement des particules d'argile dans la direction de cisaillement. Ils mentionnent également que le cisaillement et l'élongation subis par les échantillons lors de leur préparation (granulation en sortie d'extrusion et formation de pastilles par moulage en compression pour les mesures rhéologiques) ont pu contribuer à un certain alignement des feuillets d'argile. Des résultats similaires ont été obtenus par Ren *et al.* (2000) dans le cas d'une matrice copolymère dibloc polystyrène-polyisoprène (*cf.* Figure V.6b).

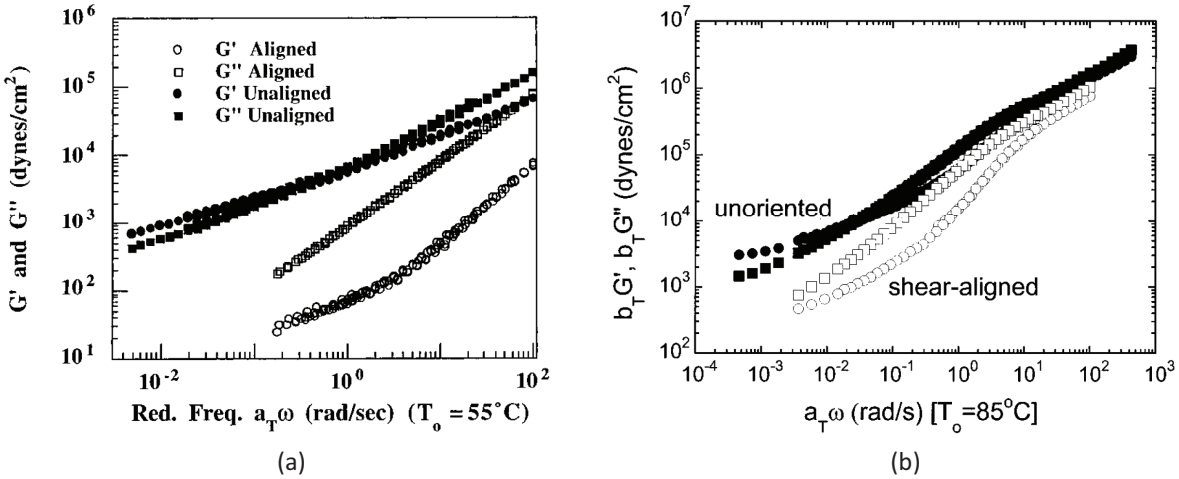


Figure V.6 : Diminution des modules dynamiques de nanocomposites après l'application d'un cisaillement oscillatoire de large amplitude (hors du domaine linéaire) - (a) matrice poly-ε-caprolactone [Krishnamoorti et Giannelis (1997)], (b) matrice copolymère dibloc polystyrène-polyisoprène [Ren et al. (2000)]

L'évolution des modules dynamiques (en particulier du module élastique) au cours du temps dans le domaine de viscoélasticité linéaire a été observé dans de nombreux systèmes nanocomposites polymère/argile présentant une morphologie au moins partiellement exfoliée, que ce soit dans le cas d'une matrice PP/PP-g-MA [Solomon *et al.* (2001), Lertwimolnun et Vergnes (2005), Vermant *et al.* (2007), Treece et Oberhauser (2007a)], PS [Ren *et al.* (2003)], PEO [Loiseau et Tassin (2006)] ou PB [Mobuchon *et al.* (2007)]. Ren *et al.* (2003) proposent de décrire l'évolution de *G'* au cours du temps après l'application d'un cisaillement oscillatoire de large amplitude par une loi puissance (*cf.* Figure V.7a) :

$$G'(t) \propto t^{\beta} \qquad \text{(V.1)}$$

Les auteurs observent cette cinétique pour différentes matrices, différentes argiles et à différentes températures avec des valeurs de β comprises entre 0,1 et 0,25, interprétant ce phénomène par une désorientation des particules d'argiles après avoir été alignées dans la direction de cisaillement. Les faibles dimensions des feuillets d'argile peuvent amener à penser que cette désorientation se produit sous l'effet du mouvement brownien, auquel cas leur coefficient de diffusion rotationnelle D_{r0} peut être obtenu par la relation suivante, si l'on assimile les feuillets d'argile à des disques de diamètre d [Larson (1999)] :

$$D_{r0} = \frac{3k_B T}{4\eta_0 d^3} \qquad \text{(V.2)}$$

Les temps de relaxation rotationnelle $1/D_{r0}$ obtenus sont inférieurs à l'échelle de temps des mesures rhéologiques effectuées (50 000 s). De plus, les valeurs de *G'* obtenues au bout de 50 000 s restent sensiblement inférieures à celles mesurées avant l'orientation des particules induites par cisaillement, indiquant que la désorientation n'est que partielle même après 50 000 s. Les auteurs en déduisent que le processus de désorientation ne peut pas être guidé par une dynamique brownienne, ce qui est cohérent avec la faible influence de la viscosité de la matrice et de la taille des particules d'argile utilisées sur la cinétique de désorientation. Ils remarquent cependant que l'augmentation de la température entraîne une accélération de la désorientation. Treece et Oberhauser (2007a, b) ont également observé une augmentation de *G'* en loi puissance au cours du

temps dans le cas d'une matrice PP/PP-g-MA. Cependant, une augmentation plus prononcée de *G'* apparaît aux temps supérieurs à environ 10^4 s dont la dépendance temporelle est également décrite par une loi puissance, l'exposant étant nettement plus élevé que celui obtenu aux temps inférieurs à 10^4 s (*cf.* Figure V.7b). L'existence de deux cinétiques différentes révèle que plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine de l'évolution rhéologique observée. L'application d'un pré-cisaillement entraîne une diminution des valeurs de *G'* sur l'ensemble de la gamme de temps considérée, mais ne semble pas affecter les deux cinétiques d'évolution structurale (les exposants β obtenus avec et sans pré-cisaillement sont quasiment identiques). Enfin, les auteurs montrent que l'élévation en température résulte en des valeurs de *G'* supérieures ainsi qu'en une évolution légèrement plus marquée au cours du temps, toujours caractérisée par une cinétique en deux étapes.

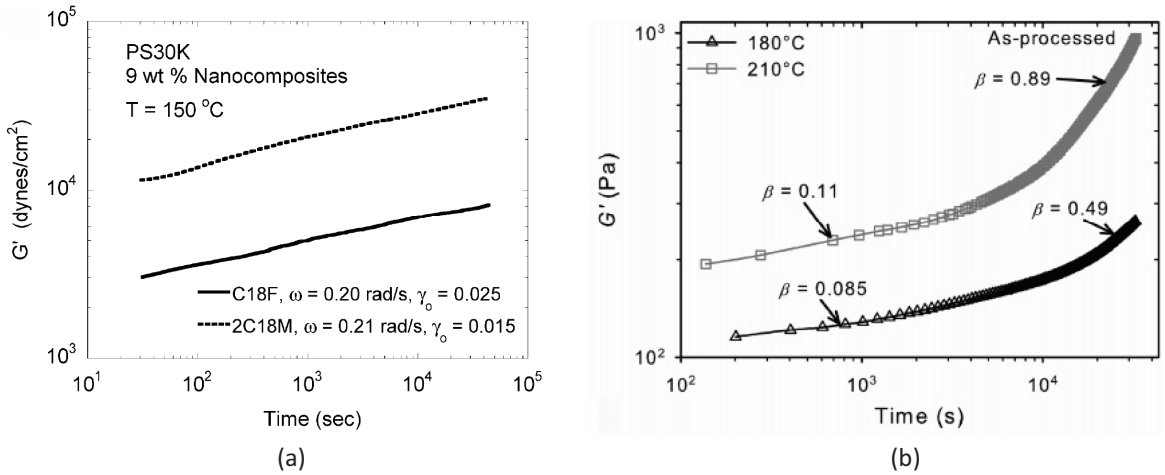


Figure V.7 : Évolution du module élastique au cours du temps dans le domaine de viscoélasticité linéaire - (a) matrice PS [Ren et al. (2003)], (b) matrice PP/PP-g-MA [Treece et Oberhauser (2007a)]

Mobuchon *et al.* (2007) ont également étudié l'influence du pré-cisaillement sur l'évolution du module élastique au cours du temps, pour un système polybutène/argile organophile (Cloisite® 15A). Les auteurs proposent une description phénoménologique de l'augmentation de *G'* dans le temps basée sur une loi exponentielle étirée :

$$G'(t) = G'_i + \left(G'_\infty - G'_i\right)\cdot\left(1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^m\right]\right) \qquad \text{(V.3)}$$

où G'_i et G'_∞ correspondent respectivement au module élastique initial et final, τ est un temps caractéristique et m l'exposant d'étirement. On peut noter que ce modèle suppose la stabilisation du module élastique à une valeur G'_∞, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement pour ces systèmes évolutifs. Les résultats montrent que l'augmentation de *G'* est d'autant plus importante que le taux de cisaillement appliqué au préalable est élevé (*cf.* Figure V.8), ce qui signifie que la déstructuration sous cisaillement ainsi que la reconstruction du réseau au repos (après l'arrêt de l'écoulement) sont fortement dépendants du taux de cisaillement employé. La diminution du module élastique initial G'_i lorsque la valeur de $\dot{\gamma}_i$ associée au précisaillement augmente peut être interprétée comme une déstructuration progressive du réseau d'argile, en accord avec les conditions de précisaillement. Néanmoins, la diminution de la valeur finale G'_∞ du module élastique observée

lors de l'augmentation de $\dot{\gamma}_i$ signifie que l'état d'équilibre, s'il existe, dépend des conditions de précisaillement, ce qui est moins trivial. Les auteurs ont cependant limité l'augmentation de *G'* à des temps d'environ 5000 s, alors que l'évolution rhéologique peut être inachevée après plusieurs jours pour certaines dispersions d'argiles [Pignon *et al.* (1998)]. La croissance peu marquée de *G'* comparativement à d'autres systèmes peut être due à l'exfoliation partielle de l'argile. De plus, les balayages en temps ont été réalisés à une fréquence angulaire élevée (ω = 125,6 rad/s) alors que le comportement pseudo-solide dû au réseau d'argile est nettement plus prononcé aux basses fréquences, ce qui peut également expliquer pourquoi l'augmentation de *G'* semble s'estomper au-delà d'un certain temps, contrairement à ce qui est observé dans le cas des suspensions d'argile et des nanocomposites polymère/argile. Les auteurs précisent que l'augmentation de *G'* s'effectue sur une échelle de temps proche de $1/D_{r0}$, ce qui suggère que le mouvement brownien peut être à l'origine du processus de reconstruction du réseau au repos dans ce cas.

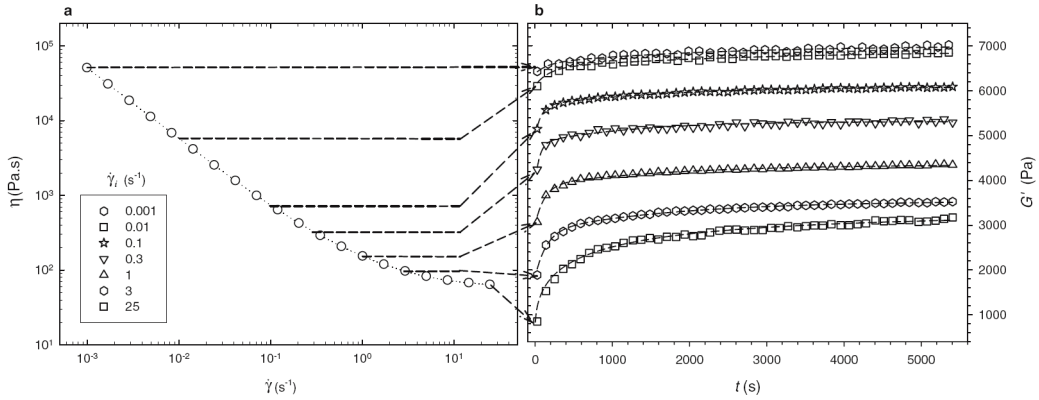


Figure V.8 : (a) Viscosité en régime établi en fonction du taux de cisaillement pour une matrice polybutène chargée à 4 % en volume de Cloisite® 15A, (b) évolution du module élastique dans le domaine de viscoélasticité linéaire à ω = 125,6 rad/s et T = 25°C après le cisaillement correspondant [Mobuchon et al. (2007)]

Solomon *et al.* (2001) ont étudié la structuration de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile au cours du temps en caractérisant leur comportement rhéologique transitoire, c'est-à-dire l'établissement de la contrainte de cisaillement entre le démarrage du dispositif de cisaillement (rhéomètre plan-plan dans ce cas) et le régime établi de l'écoulement. Le régime transitoire des nanocomposites diffère effectivement de celui de la matrice non chargée par la présence d'un pic de contrainte, observé pour une déformation γ de l'ordre de l'unité, avant de redescendre vers une valeur stable correspondant au régime établi. Le protocole mis en place consiste à effectuer un premier écoulement, appelé *écoulement aller*, respecter un temps de repos, puis appliquer un écoulement identique au premier mais dans la direction opposée, appelé *écoulement retour*. Lors des écoulements retours, les auteurs n'observent aucun pic de contrainte lorsque le temps de repos est nul et il faut attendre environ 100 s pour qu'un pic soit à nouveau observé. L'augmentation du temps de repos entraîne une croissance de l'amplitude des pics (*cf.* Figure V.9). Ces "dépassements" de contrainte sont interprétés comme une rupture du réseau d'argile, passant d'une organisation où l'orientation globale des feuillets d'argile est aléatoire (état isotrope) vers une configuration où les feuillets sont majoritairement alignés dans le plan d'écoulement (état anisotrope). L'amplitude du dépassement de contrainte dépend également du taux d'argile ainsi que du taux de cisaillement appliqué.

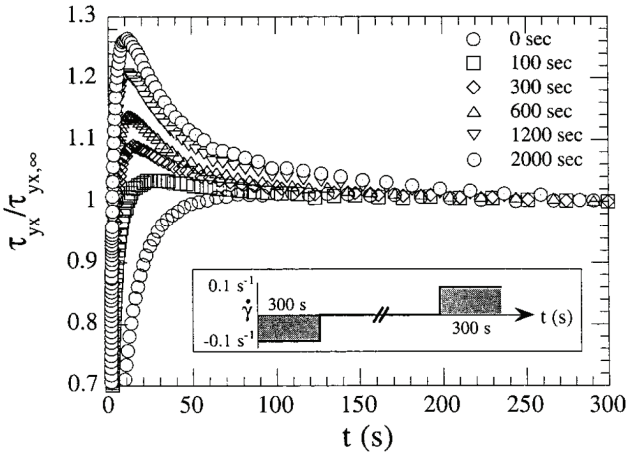


Figure V.9 : Écoulements retour pour différents temps de repos [Solomon et al. (2001)]

Lertwimolnun *et al.* (2007) ont proposé deux modèles pour décrire le comportement rhéologique transitoire de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile, en les confrontant à des résultats expérimentaux obtenus avec le protocole de Solomon *et al.* (2001). Le premier modèle correspond à celui introduit par Yziquel *et al.* (1999) pour des suspensions colloïdales. Il permet une bonne description qualitative des écoulements retour, cependant le pic de contrainte intervient à des déformations trop faibles comparativement à l'expérience et la relaxation de la contrainte de cisaillement vers le régime établi a lieu trop rapidement (*cf.* Figure V.10a). Le second modèle concerne l'orientation de particules sphéroïdales sous écoulement et se fonde sur les équations de Folgar et Tucker (1984). Il décrit bien les écoulements aller, cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'effet du temps de repos. Les auteurs ont donc rajouté un terme de diffusion brownienne afin d'inclure un effet de restructuration au repos. Les résultats montrent que le terme de diffusion seul ne permet pas de prédire correctement les écoulements retours (*cf.* Figure V.10b). Bien que cette étude ne permette pas de trancher à propos des origines physiques précises du comportement rhéologique transitoire des nanocomposites, elle confirme que les hypothèses d'orientation des particules d'argiles anisotropes sous écoulement et d'attraction des particules d'argile au repos sont cohérentes avec le comportement thixotrope des nanocomposites observé au travers de la rhéologie.

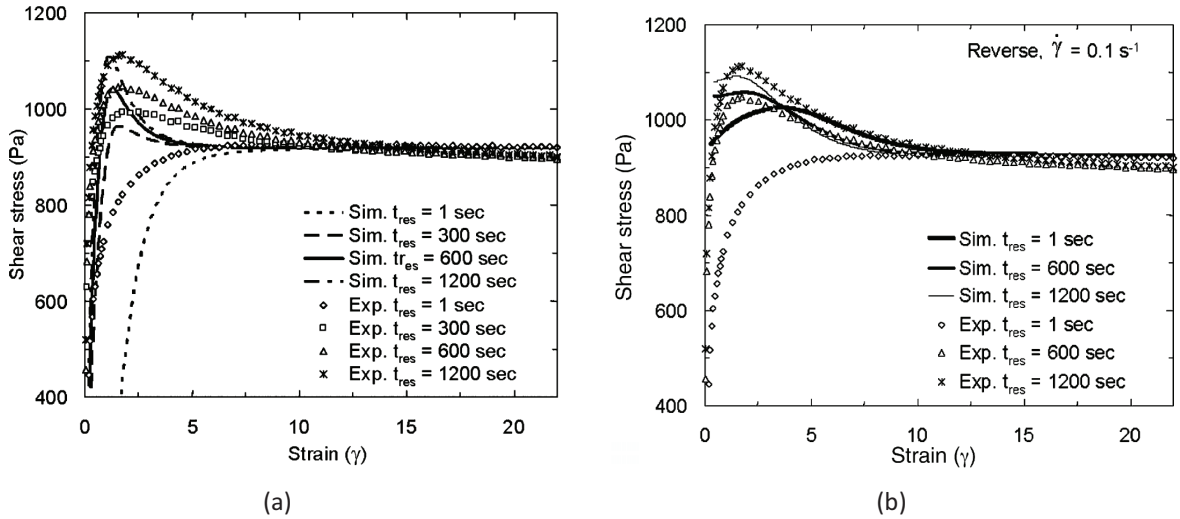


Figure V.10 : Modélisation des écoulements retour pour différents temps de repos
(a) modèle de suspension colloïdale, (b) modèle de suspension de sphéroïdes [Lertwimolnun et al. (2007)]

V.1.3 Études couplées rhéologie/diffusion d'ondes

Les techniques de diffusion d'ondes (lumière, neutrons, rayons X) permettent d'obtenir des informations sur la structure des suspensions d'argile dans une matrice liquide, telles que l'anisotropie du système liée à l'orientation des feuillets d'argile. Le couplage de ces techniques avec l'analyse rhéologique permet ainsi de mieux comprendre les liens entre la structure des systèmes complexes et leur comportement mécanique. Étant données leurs faibles longueurs d'onde, la diffusion des rayons X aux petits angles permet de caractériser des structures dont la taille est comprise entre environ 1 et 50 nm. L'orientation des feuillets et des tactoïdes d'argile est donc couramment déterminée par cette méthode. La diffusion de neutrons aux petits angles permet d'étendre la gamme de taille sondée par les rayons X à des valeurs supérieures (entre environ 30 et 100 nm). Enfin, la diffusion de la lumière aux petits angles donne accès à des tailles comprises entre environ 250 nm et 5 µm, soit des tailles caractéristiques des réseaux d'agrégation résultant de l'association des feuillets d'argile entre eux. La taille des objets diffusant les ondes correspond à l'inverse de la norme du vecteur de diffusion $\vec{q}$, elle-même dépendant de la longueur d'onde λ du faisceau incident, de l'angle de diffusion θ et, dans le cas de la diffusion de la lumière, de l'indice de réfraction *n* du milieu (*n* = 1 pour la diffusion des rayons X et des neutrons) :

$$q = \|\vec{q}\| = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \text{(V.4)}$$

Pignon *et al.* (1997) ont combiné les techniques de diffusion de la lumière, de neutrons et de rayons X afin de caractériser des suspensions de Laponite en solution aqueuse ayant un comportement thixotrope (*cf.* Figure V.11). Au-delà d'une certaine fraction volumique d'argile, la structure de la suspension au repos semble correspondre à un gel constitué de sous-unités (feuillets empilés) dont la taille est d'environ 35 nm. Ces sous-unités s'assemblent en agrégats d'orientation isotrope et de taille micrométrique, eux-mêmes interconnectés en formant une structure fractale dont la taille est d'environ 5 µm. La dimension fractale de 1,8 mesurée en diffusion de la lumière correspond à celle obtenue par Piau *et al.* (1999) pour des suspensions de silice.

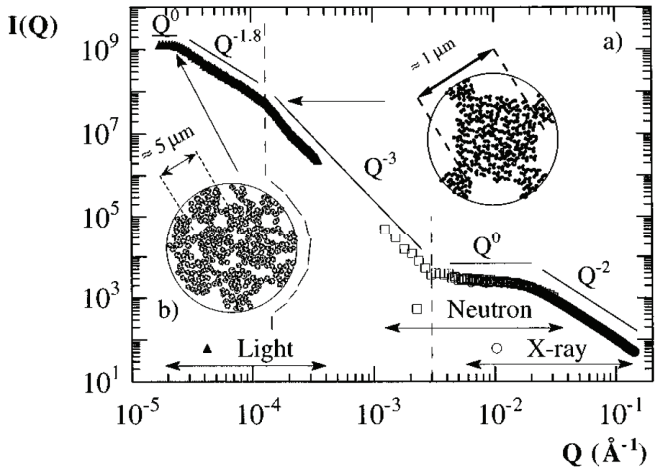
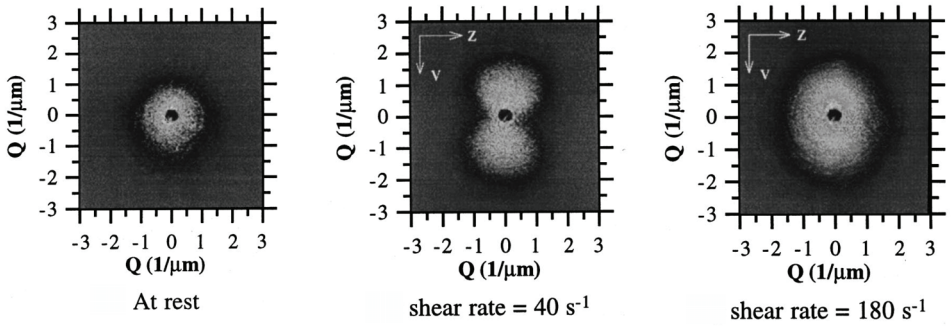
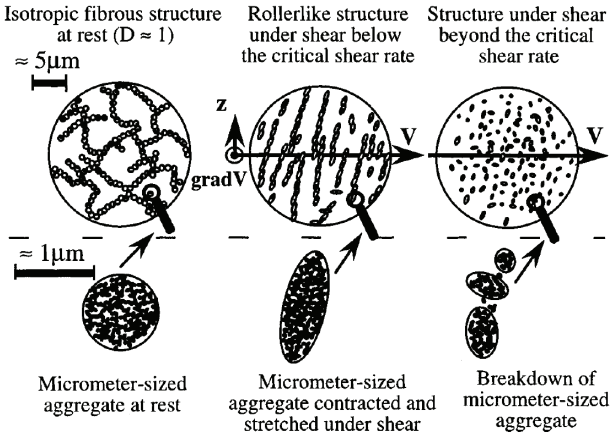


Figure V.11 : Diffusion statique de la lumière et diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles d'une solution aqueuse de Laponite au repos, fraction volumique d'argile ϕ_v = 1,6 % [Pignon et al. (1997)]

Une étude couplant les techniques de rhéométrie et de diffusion de la lumière pour ces suspensions de Laponite a été réalisée par Pignon *et al.* (1998) en utilisant une cellule de cisaillement plan-plan. Au repos, un cliché de diffusion isotrope est obtenu, en accord avec une structure de gel constituée par des feuillets orientés aléatoirement dans toutes les directions. Lorsque la suspension est soumise à un cisaillement, un motif de diffusion anisotrope de type *papillon* apparaît pour des taux de cisaillement compris entre 1 et 130 s^{-1}. Les auteurs interprètent ce motif comme la signature d'un phénomène d'enroulement des flocs le long de l'axe perpendiculaire à la direction de cisaillement, initialement suggéré par DeGroot *et al.* (1994) pour des systèmes PDMS/silice. Les flocs seraient alors fortement comprimés dans la direction de cisaillement. Au-delà d'un taux de cisaillement de 130 s^{-1}, le motif papillon laisse place à un motif de diffusion anisotrope, sans extinction de l'intensité de diffusion dans la direction perpendiculaire au cisaillement. L'intensité diffusée tend alors progressivement vers un motif isotrope de moins en moins intense. Ces phénomènes sont interprétés comme une fragmentation des agrégats enroulés au-delà d'un taux de cisaillement critique, correspondant à une compression maximale des flocs dans la direction de cisaillement, suivie par une diminution de la taille des objets diffusant la lumière (*cf.* Figure V.12). Les auteurs observent également que plusieurs heures de repos sont nécessaires après l'application d'un taux de cisaillement de 180 s^{-1} (supérieur au taux de cisaillement critique) pour que le gel puisse se reconstruire et ainsi montrer à nouveau une figure de diffusion en papillon lorsqu'il est soumis à un taux de cisaillement inférieur à la valeur critique.



(a)

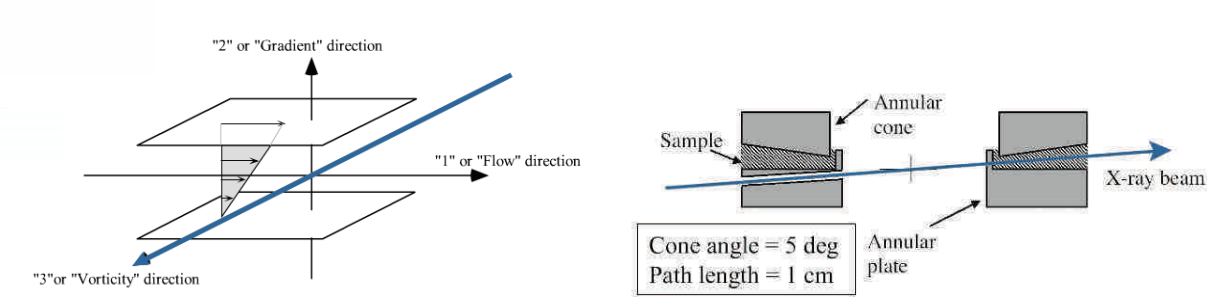


(b)

Figure V.12 : (a) Clichés de diffusion de la lumière au repos et sous écoulement, (b) représentation de la structure formée par la Laponite en solution aqueuse sous écoulement pour différents taux de cisaillement [Pignon et al. (1998)]

Lele *et al.* (2002) ont réalisé une étude rhéo-rayons X *in situ* sur des nanocomposites PP/argile. Leur dispositif expérimental est constitué d'un rhéomètre capillaire MultiPass développé à l'Université de Cambridge [Mackley *et al.* (1995)], dont le principe est de pouvoir cisailler la matière dans les deux sens du capillaire grâce à deux pistons placés à chaque extrémité du rhéomètre. Un faisceau de rayons X traverse la partie centrale du capillaire en béryllium (transparent aux rayons X) et un détecteur 2D enregistre l'intensité diffusée aux grands angles (angle 2θ compris entre 1 et 10°). En écoulement, la diffusion des rayons X permet de constater une orientation des tactoïdes dans la direction d'écoulement, d'autant plus marquée que le taux de cisaillement est élevé. À l'arrêt de l'écoulement, l'orientation du système non-compatibilisé ne varie pas significativement avec le temps de repos tandis que le système compatibilisé montre une désorientation marquée pendant environ 1000 s qui ne semble plus évoluer ensuite (l'orientation au repos est suivie pendant 2000 s). Le temps de relaxation par diffusion brownienne $1/D_{r0}$ obtenu dans ce cas est sensiblement supérieur aux 1000 s mises en évidence par la diffusion des rayons X aux grands angles. Les auteurs en déduisent que la désorientation des tactoïdes n'est pas guidée par le mouvement brownien mais probablement par l'attraction interparticulaire, comme l'avaient suggéré Solomon *et al.* (2001).

Récemment, Pujari *et al.* (2010) ont publié les résultats d'une étude couplant le comportement rhéologique d'un nanocomposite polybutène/argile organophile à la diffusion de rayons X aux petits et grands angles. La cellule de cisaillement utilisée a été développée par Caputo et Burghardt (2001) et permet le passage d'un faisceau de rayons X dans le plan 1-2 "écoulement-gradient" (*flow-gradient*, *cf.* Figure V.13) et donc la caractérisation de l'orientation des particules d'argile dans le plan de cisaillement. Les mesures rhéologiques ont été obtenues à l'aide d'un rhéomètre cône-plan et les conditions d'écoulement ont été reproduites avec la cellule de cisaillement pour l'analyse en diffusion de rayons X (méthode *ex-situ*). Néanmoins, la similitude des deux géométries et la reproductibilité des mesures rhéologiques permettent de corréler les phénomènes observés *via* les deux méthodes.



(a) (b)

Figure V.13 : (a) Direction du faisceau de rayons X incident et (b) schéma de la cellule rhéo-rayons X de géométrie cône-plan annulaire développée par Caputo et Burghardt (2001)

Les auteurs ont utilisé une mesure quantitative de l'anisotropie des motifs de diffusion observés aux petits angles en calculant le tenseur du second ordre du vecteur de diffusion $\vec{q}$, pondéré par l'intensité de diffusion $I(\vec{q})$:

$$\langle \vec{q}\vec{q} \rangle = \begin{pmatrix} \langle q_1 q_1 \rangle & \langle q_1 q_2 \rangle \\ \langle q_1 q_2 \rangle & \langle q_2 q_2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\iint \vec{q}\vec{q} I(\vec{q}) dq_1 dq_2}{\iint q^2 I(\vec{q}) dq_1 dq_2} \qquad \text{(V.5)}$$

Ils déterminent ainsi le facteur d'anisotropie AF et l'angle d'orientation par rapport à la direction d'écoulement χ par les relations suivantes :

$$AF = \sqrt{\left(\langle q_1 q_1 \rangle - \langle q_2 q_2 \rangle\right)^2 + 4\langle q_1 q_2 \rangle^2} \qquad \text{(V.6)}$$

$$\chi = \frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2\langle q_1 q_2 \rangle}{\langle q_1 q_1 \rangle - \langle q_2 q_2 \rangle}\right) \qquad \text{(V.7)}$$

Une approche similaire est utilisée pour la diffusion aux grands angles. Une orientation totale des feuillets d'argile dans la direction de l'écoulement correspond à un facteur d'anisotropie de 1, tandis qu'une orientation aléatoire équivaut à une valeur nulle. Les échelles sondées par la diffusion aux petits et grands angles vont environ de 4 à 50 nm et de 0,1 à 5 nm, respectivement. L'analyse aux petits angles correspond ainsi à l'orientation des tactoïdes tandis qu'aux grands angles les particules correspondent aux feuillets unitaires et aux empilements de deux ou trois feuillets. Les expériences en écoulement montrent que l'augmentation du taux de cisaillement entraîne une diminution de l'angle d'orientation, accompagnée d'une élévation du facteur d'anisotropie, confirmant l'hypothèse de l'orientation des particules d'argile induite par le cisaillement. L'influence du pré-cisaillement sur l'augmentation de *G'* au cours du temps est également visible sur le facteur d'anisotropie (*cf.* Figure V.14). Plus le taux de pré-cisaillement est élevé, plus la valeur initiale de *G'* est basse et plus le facteur d'anisotropie initial est élevé, ce qui signifie que l'affaiblissement de la réponse élastique du réseau d'argile sous l'effet du cisaillement est bien connecté à une orientation partielle des particules d'argile dans le plan de cisaillement. L'augmentation progressive de *G'* au cours du temps est accompagnée par une diminution du facteur d'anisotropie, particulièrement marquée au cours des 1000 premières secondes suivant l'interruption du pré-cisaillement. L'orientation des particules ne semble pas évoluer de façon significative au-delà de ce temps, tout comme l'ont observé Lele *et al.* (2002) dans le cas d'une matrice PP/PP-g-MA. Le temps de relaxation par diffusion brownienne $1/D_{r0}$ vaut ici environ 300 s, soit un temps sensiblement plus faible que celui correspondant à la désorientation observée en diffusion de rayons X. Les auteurs estiment cependant que la désorientation est due au mouvement brownien. Pourtant, l'augmentation de *G'* après 1000 s alors que l'orientation semble invariante conforte l'hypothèse des attractions interparticulaires, ces dernières pouvant avoir lieu sans nécessairement induire une désorientation prononcée des particules d'argile. Des études similaires ont récemment été menées pour différentes matrices chargées en argile [Dykes (2010 et 2012)].

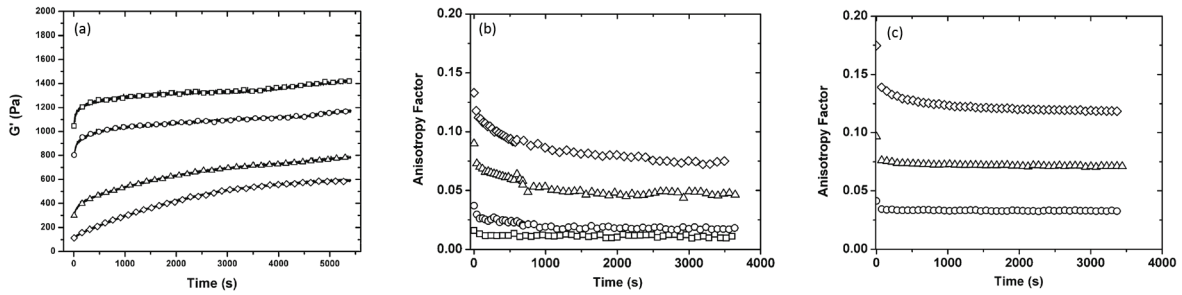


Figure V.14 : Corrélation entre l'augmentation du module élastique (a) et la diminution du facteur d'anisotropie en diffusion des rayons X aux petits (b) et grands angles (c) au cours du temps de repos suivant l'arrêt du cisaillement continu (□ 0,02 s^{-1} - ○ 0,1 s^{-1} - △ 1 s^{-1} - ◇ 4 s^{-1}) [Pujari et al. (2010)]

V.1.4 Conclusions

La littérature attribue le comportement thixotrope des nanocomposites polymère/argile à leur structure semblable à un gel physique lorsque la concentration en argile est supérieure au seuil de percolation. La mise en écoulement de tels systèmes tend à orienter les particules anisotropes (feuillets individuels et tactoïdes) préférentiellement dans la direction de l'écoulement et à rompre partiellement le réseau de percolation, ce qui entraîne une diminution de la réponse élastique. L'augmentation de *G'* au cours du temps semble indiquer une *reconstruction* du réseau de percolation, ou plutôt un renforcement de ce dernier par l'activation (ou la réactivation) d'interactions charge-charge dans des conditions de repos mécanique. La majorité des auteurs s'accorde à dire que, dans un premier temps, ce phénomène est lié à une désorientation des particules d'argile suite à leur orientation préférentielle dans la direction de l'écoulement. Cependant, l'origine physique de cette désorientation reste sujette à débat. L'hypothèse la plus couramment discutée est la diffusion rotationelle par mouvement brownien du fait de la taille des feuillets d'argile. Plusieurs auteurs ont notamment montré que le temps de relaxation par diffusion brownienne ne correspond pas à l'échelle de temps de l'évolution des propriétés rhéologiques, et ce pour différentes matrices polymères.

Dans la suite du chapitre, nous essayerons de fournir des éléments de réponse concernant le comportement thixotrope des nanocomposites à matrice polypropylène. Les échantillons testés sont ceux préparés en mélangeur interne par voie mélange maître et présentés au chapitre III.

V.2 Évolution du comportement rhéologique au cours du temps

V.2.1 Influence de la fréquence de sollicitation

L'augmentation du module élastique dans le temps est généralement observée en réalisant un balayage en temps, c'est-à-dire en fixant la température et la fréquence angulaire ω tout en enregistrant le signal au cours du temps. Lors des balayages en fréquences, le comportement pseudo-solide des nanocomposites, attribué au réseau de percolation des charges d'argile, se manifeste aux basses fréquences. Ainsi, il est logique de penser que l'évolution des paramètres rhéologiques dépend de la fréquence à laquelle le balayage en temps est réalisé. Pour illustrer ce propos, nous avons réalisé des balayages en temps pendant 3600 s pour une large gamme de valeurs en ω sur un nanocomposite de formulation 85/10/5 et tracé l'évolution de *G'* dans le temps sur la Figure V.15. Les courbes continues correspondent au lissage des données par la loi exponentielle étirée (*cf.* eq. V.3) proposée par Mobuchon *et al.* (2007). On remarque que l'augmentation de *G'* au cours du temps est d'autant plus prononcée que la fréquence est basse, ce qui suggère que ce phénomène est lié à une évolution structurale du réseau d'argile. Les paramètres du modèle sont consistants avec cette observation : en effet, l'écart entre les valeurs initiales et finales du module élastique (respectivement G'_i et G'_∞) ainsi que le temps caractéristique d'évolution τ augmentent lorsque ω diminue (*cf.* Figure V.16). L'exposant d'étirement m varie peu avec la fréquence et sert de paramètre d'ajustement.

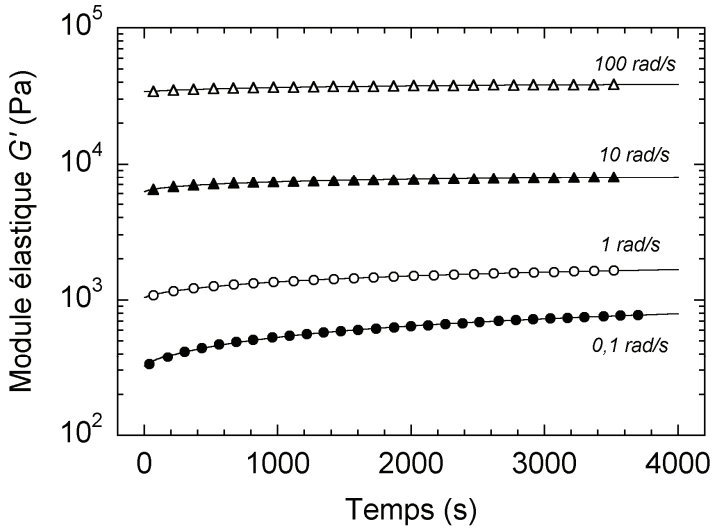


Figure V.15 : Balayages en temps du nanocomposite 85/10/5 pour différentes valeurs de ω. T = 180°C, γ= 1 %. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les courbes continues correspondent au lissage des données par l'eq. V.3

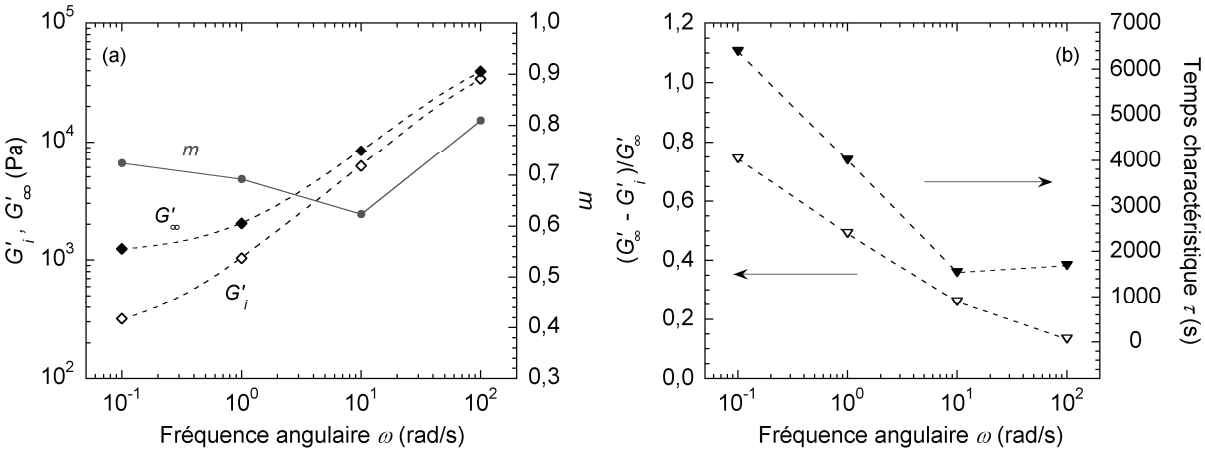


Figure V.16 : Paramètres du modèle de Mobuchon et al. (2007) (eq. V.3) en fonction de ω
(a) module initial et final, exposant d'étirement
(b) écart relatif entre le module initial et final, temps caractéristique d'évolution

V.2.2 Comportement aux temps longs

Nous venons de voir que le modèle proposé par Mobuchon *et al.* (2007) permet une bonne description de l'augmentation de *G'* sur une période d'une heure. Ce modèle suppose une stabilisation de la valeur de *G'* après un temps caractéristique τ. Néanmoins, de nombreux exemples issus de la littérature montrent que l'évolution rhéologique de tels systèmes est incomplète, même après plusieurs heures de relaxation. La Figure V.17a représente l'évolution de *G'* obtenue sur 54 000 s (ω fixée à 1 rad/s) pour le même nanocomposite que précédemment. La courbe en pointillés correspond au modèle de Mobuchon *et al.* (2007), obtenue par un lissage des données sur les 3600 premières secondes et extrapolée aux temps longs. On remarque que le modèle prédit correctement l'évolution de *G'* jusqu'à un temps d'environ 5000 s, après lequel l'expérience montre une augmentation continue de *G'* dans le temps là où le modèle décrit un comportement stable. Ces

mesures aux temps longs permettent de mettre en avant un détail important. En effet, à partir du temps auquel le modèle diverge de l'expérience, on remarque que *G'* augmente quasi-linéairement avec le temps et non plus comme une loi exponentielle étirée ou une loi puissance. Ce changement de régime paraît évident lorsque l'on représente les données en échelle double-logarithmique (*cf.* Figure V.17b). Cette évolution en deux étapes distinctes correspond aux observations de Treece et Oberhauser (2007a) pour des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile.

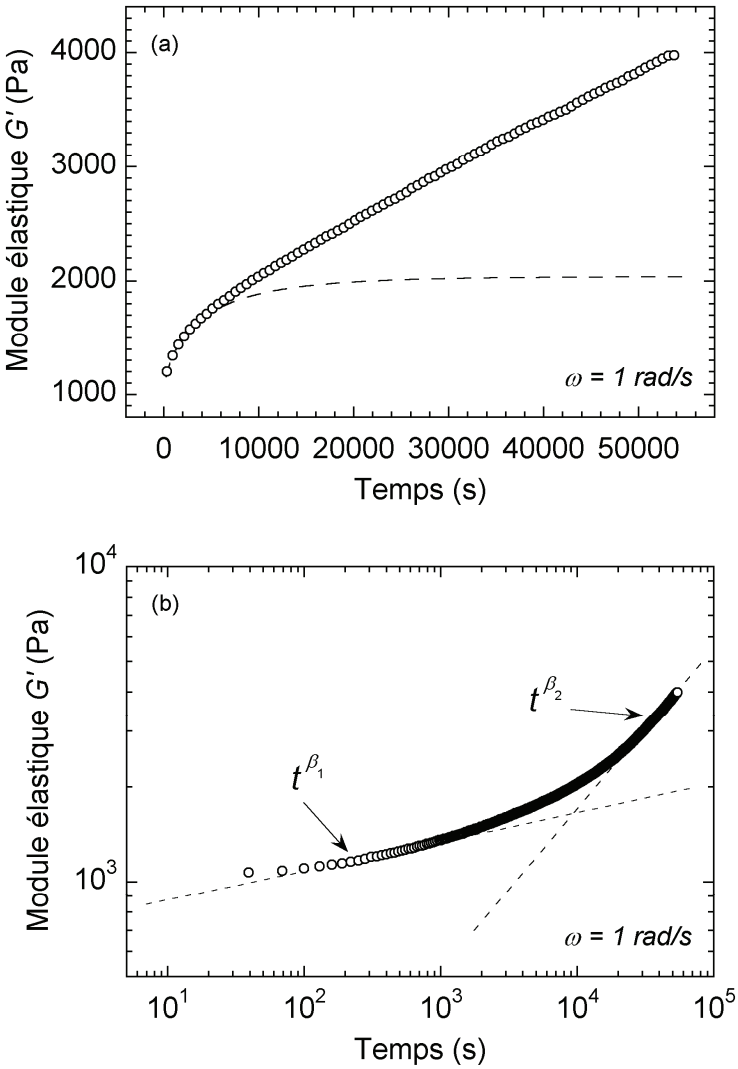


Figure V.17 : Balayage en temps du nanocomposite 85/10/5 sur 54 000 s. T = 180°C, γ= 1 %, ω= 1 rad/s (a) échelles linéaires, (b) échelle double-logarithmique

➢ **Interprétations des phénomènes observés**

L'augmentation du module élastique a systématiquement été observée pour des nanocomposites présentant une morphologie exfoliée/intercalée, ce grâce à l'utilisation d'un agent compatibilisant (PP-g-MA) lors du procédé de mélange à l'état fondu. L'augmentation du niveau d'exfoliation, grâce à l'optimisation de la concentration en PP-g-MA ou des conditions opératoires, entraîne une croissance du module élastique d'autant plus marquée (*cf.* Figures III.39b et IV.24b). On retrouve une tendance similaire en augmentant la concentration en argile dans le cas des systèmes compatibilisés (*cf.* Figure III.51b). En revanche, la matrice PP et les mélanges binaires PP/PP-g-MA ne présentent pas d'augmentation en *G'* au cours du temps (*cf.* Figure V.1). Au contraire, leurs modules tendent à diminuer lentement dans le temps, sous l'effet de scissions de leurs chaînes macromoléculaires dues à la température. La Figure V.1 rappelle que la présence d'argile au sein de la matrice n'induit pas nécessairement une croissance de *G'* dans le temps, comme le prouve par exemple le mélange binaire PP/argile de proportions 95/5 % en masse, qui présente une structure microcomposite (non-exfoliée). Les faibles distances entre les particules d'argile pourraient donc être à l'origine d'un processus physique entraînant l'augmentation de *G'* au cours du temps. Dans le cas des dispersions d'argile en milieu aqueux, l'évolution rhéologique est attribuée à un réarrangement de la structure afin d'équilibrer les forces de répulsions électrostatiques et les forces attractives de type van der Waals et dépend fortement de la force ionique. Les argiles organophiles utilisées pour la réalisation de nanocomposites à matrice polymère sont recouvertes de tensioactifs en surface, ce qui empêche les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules d'argile [Treece et Oberhauser (2007b)]. Il est donc probable que l'augmentation du module élastique observée dans notre cas (ainsi que pour des systèmes nanocomposites polymère/argile similaires) soit reliée à une évolution structurale induite par des interactions attractives entre les particules d'argile.

La préparation d'échantillons sous forme de pastilles par moulage en compression induit une forte orientation des particules d'argile anisotropes dans le plan de compression [Krishnamoorti et Giannelis (1997), Kim et Macosko (2009)]. La mise en place des échantillons entre les outils des rhéomètres rotatifs peut également accentuer l'orientation dans le plan de cisaillement. La première phase d'augmentation du module élastique observée lors de balayages en temps dans le domaine de viscoélasticité linéaire peut ainsi être considérée comme une reformation du réseau de percolation par l'activation (ou la ré-activation suite à l'alignement des particules) d'associations bord/face des feuillets et tactoïdes d'argile sous l'effet de leur désorientation (*cf.* Figure V.18), en accord avec les arguments de Ren *et al.* (2000, 2003) et de Solomon *et al.* (2001). Du fait de la taille colloïdale des particules d'argile, la désorientation par diffusion brownienne a souvent été débattue, en comparant les temps de relaxation calculés à partir de la théorie de la diffusion aux échelles de temps des cinétiques d'évolutions rhéologiques observées.

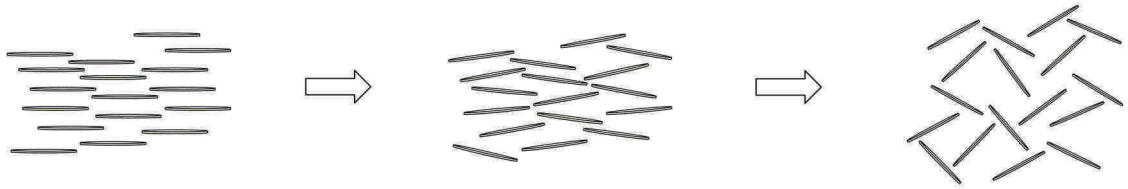


Figure V.18 : Schéma de la désorientation/percolation des feuillets d'argile

Nous discuterons en détail le rôle de la diffusion brownienne dans notre cas à la section V.4, lorsque nous évoquerons l'effet de la température sur l'évolution rhéologique. Galgali *et al.* (2001) ont observé un élargissement du pic de la distance basale de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile au cours du temps par analyse DRX. Les auteurs interprètent ces observations comme une exfoliation progressive de quelques feuillets, se détachant des tactoïdes en conditions statiques (sans cisaillement), ce qui expliquerait l'augmentation de *G'*. Bien qu'une intercalation progressive de l'argile par les chaînes de PP-g-MA puisse avoir lieu dans des conditions statiques [Li *et al.* (2003)], l'exfoliation est un processus fortement dépendant de l'intensité de cisaillement [Dennis *et al.* (2001), Fornes *et al.* (2001)] et n'a jamais été obtenue en conditions statiques. De plus, l'augmentation de *G'* est particulièrement rapide aux temps courts, ce qui impliquerait une exfoliation importante dès les premières minutes de sollicitation dynamique. Cela, en plus d'être très peu probable, n'est pas en accord avec les temps auxquels les auteurs observent l'élargissement du pic de diffraction. Outre ces considérations, nous avons également pu observer une croissance de *G'* au cours du temps pour un système non exfolié (mélange binaire PP/argile chargé à 9 % en masse, *cf.* Figure III.49b) et dont l'incompatibilité PP/argile rend impossible l'exfoliation dans des conditions statiques ou non. Cela ne remet pas pour autant en cause les résultats de Galgali *et al.* (2001) et l'élargissement du pic de diffraction au cours du temps observé par les auteurs est parfaitement consistant avec une désorientation progressive des tactoïdes.

Une autre hypothèse est de considérer que l'évolution de *G'* est due à une réaction entre le PP-g-MA et l'argile, qui tendrait à accentuer l'élasticité du nanocomposite. Afin d'exploiter cette piste, nous avons réalisé des mesures en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, *cf.* Annexe 2) afin de détecter une éventuelle réaction. La Figure V.19 compare le spectre infrarouge d'un échantillon récupéré après 1800 s de balayage en temps à 180°C (ω = 1 rad/s, γ = 1 %) et celui du même échantillon avant le test rhéologique. Les principaux pics correspondent aux vibrations fondamentales des molécules constituant le PP, le PP-g-MA et l'argile. Aucune création ni déplacement de pic pouvant correspondre à une liaison entre le PP-g-MA et l'argile n'est observé, en accord avec les travaux de Százdi *et al.* (2005). De plus, l'augmentation de *G'* au cours du temps pour un mélange exempt de PP-g-MA (mélange binaire PP/argile chargé à 9 % en masse, *cf.* Figure III.49b) confirme qu'une éventuelle réactivité du PP-g-MA n'est pas la cause de l'évolution rhéologique.

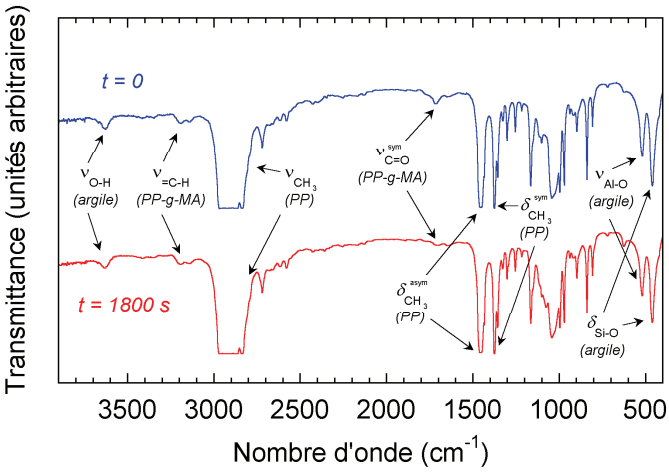


Figure V.19 : Spectres infrarouges en transmittance du nanocomposite 85/10/5 avant et après 1800 s de balayage en temps à 180°C (ω = 1 rad/s, γ = 1 %)

La Figure V.17 montre que l'augmentation de *G'* continue même après 50 000 s de repos. Ce lent processus de recouvrement du réseau d'argile après déformation, au travers des attractions entre particules, est similaire à la dynamique au sein des *matériaux vitreux mous* ou encore des *verres colloïdaux* [Treece et Oberhauser (2007a, 2007b)]. On parle alors de "vieillissement" (*aging*) ou de "gélification" (*gelation*) quant à l'évolution rhéologique de tels systèmes. Pignon *et al.* (1998) ont également observé une croissance inachevée du module élastique après deux jours de vieillissement pour des suspensions de Laponite. Nous avons soumis un nanocomposite de formulation 75/20/5, également réalisé par voie mélange maître en mélangeur interne, à un cisaillement oscillatoire dans le domaine de viscoélasticité linéaire pendant quatre jours. L'évolution de son module élastique au cours du temps est représentée à la Figure V.20. On ne remarque aucune stabilisation de *G'*, même après quatre jours de vieillissement. La dépendance temporelle de *G'* présente à nouveau deux étapes, de cinétiques bien distinctes, pouvant être assimilées à des lois puissances d'exposants différents. On note que, sur cette échelle de temps, l'exposant β_2 vaut 1, confirmant une augmentation linéaire de *G'* dans le temps lors de la seconde étape de vieillissement.

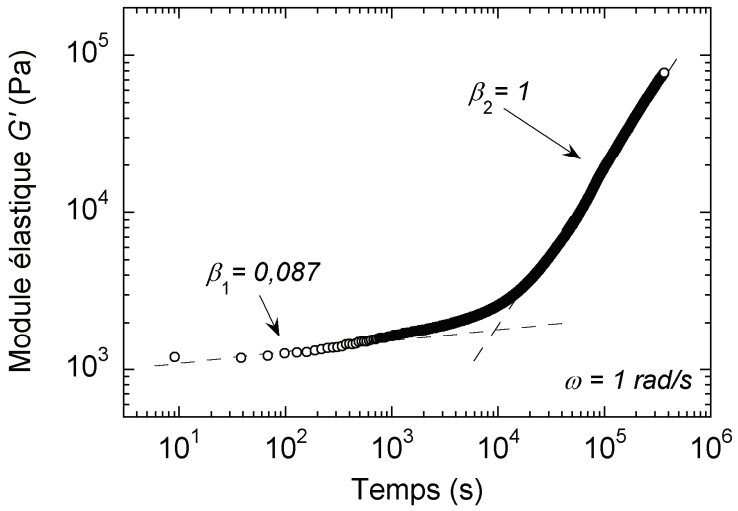
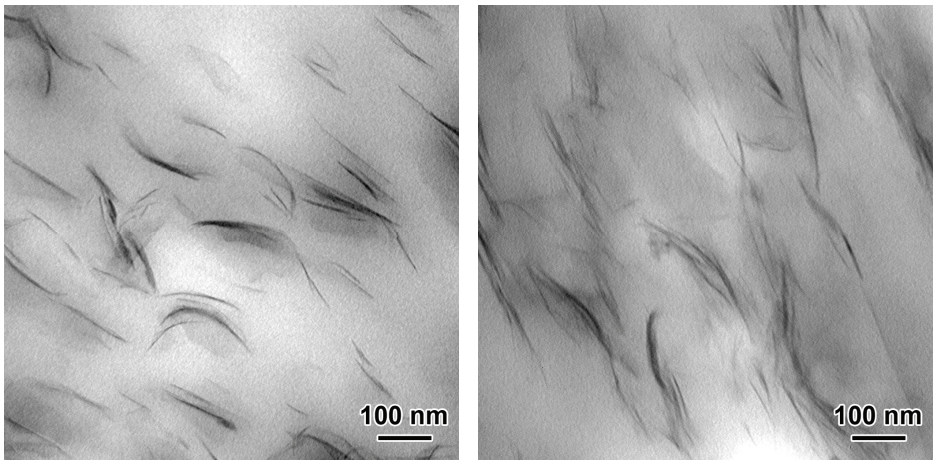


Figure V.20 : Évolution rhéologique du nanocomposite 75/20/5 sur 4 jours (345 600 s)
T = 180°C, γ= 0,5 %, ω= 1 rad/s

Afin d'observer la modification de la structure du nanocomposite après vieillissement, des observations MET ont été réalisées avant le test rhéologique de balayage en temps ainsi que sur la matière récupérée après les quatre jours de vieillissement à 180°C. Les clichés sont présentés à la Figure V.21. Bien qu'il soit difficile de tirer des conclusions en terme d'orientation des feuillets et tactoïdes, on remarque cependant une structure plus hétérogène après vieillissement, caractérisée par des rapprochements bord/face des particules et formant un réseau de particules interconnectées. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse de recouvrement d'un réseau de percolation sous l'effet d'attractions interparticulaires. Néanmoins, cette hypothèse doit encore être vérifiée par des techniques de diffusion de la lumière/rayons X. Les études rhéo/rayons X menées par Lele *et al.* (2002) ainsi que par Pujari *et al.* (2010) ont montré que la désorientation des particules de montmorillonite cesse au bout d'environ 1000 s. Cela laisse supposer que l'évolution rhéologique au-delà de ce temps serait due à des attractions entre particules sans changement

significatif de leurs orientations. La proximité des particules pourrait alors limiter leurs possibilités d'orientation. La première étape de vieillissement correspondrait donc à un rapprochement des particules par un mécanisme de désorientation tandis que la seconde serait liée au renforcement du réseau de percolation.

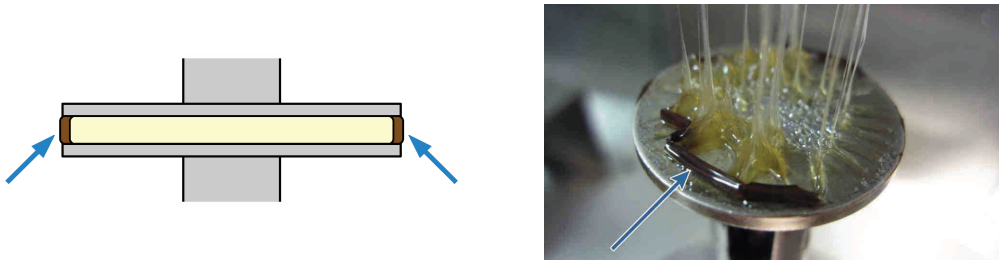


(a) (b)

Figure V.21 : Observations MET (x88000) du nanocomposite 75/20/5
(a) avant le balayage en temps, (b) après 4 jours (345 600 s) de balayage en temps à 180°C

Un détail inhabituel a été observé lors de vieillissement des nanocomposites aux temps longs. En effet, une couche sombre présente à la surface libre des échantillons a été remarquée lors de leur retrait du rhéomètre après les tests de vieillissement (*cf.* Figure V.22). Aucune couche similaire n'a été formée dans le cas du PP pur ni des mélanges binaires PP/PP-g-MA. Cette couche rigide n'est d'ailleurs observée qu'après un temps d'environ 24 heures en température. Les seuls travaux mentionnant un tel phénomène à notre connaissance sont ceux de Botta *et al.* (2007) dans le cas de nanocomposites polyéthylène/argile. Les auteurs observent la formation d'une couche sombre lors de balayages en temps sous atmosphère oxydative (air) après environ deux heures. Des analyses en spectrométrie infrarouge et en MET leur permettent de montrer que cette couche en surface est nettement plus riche en argile qu'au coeur de l'échantillon. Le gradient de concentration en argile de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon suggère un phénomène de migration de l'argile pendant la phase de vieillissement sous atmosphère oxydative. Ce mécanisme de migration de l'argile en surface des nanocomposites serait à l'origine de la formation d'une couche protectrice riche en argile lors d'essais de résistance au feu [Lewin (2006), Lewin *et al.* (2006)]. Cependant, Botta *et al.* (2007) n'ont pas observé la formation d'une telle couche lors de vieillissement sous atmosphère inerte (azote), probablement du fait qu'ils se limitaient à un temps de vieillissement de 10 heures. Nos essais rhéologiques ont été réalisés sous atmosphère d'azote pour éviter la dégradation oxydative des échantillons. Des analyses EDS ont révélé une proportion d'atomes de silice et d'aluminium environ trois fois supérieure au niveau de la couche externe, comparativement au reste de l'échantillon. Cela suggère qu'une migration locale de l'argile vers la surface libre peut avoir lieu aux temps longs sous atmosphère inerte. Il serait néanmoins nécessaire de confirmer, dans notre cas, la présence d'argile en quantité plus importante au niveau de la couche externe par le biais d'autres méthodes d'analyse, telles qu'en MET et en spectrométrie infrarouge.

Le rôle de cette couche sur la réponse rhéologique n'est pas établi, d'autant plus que son temps d'apparition n'est pas connu précisément. Toutefois, on peut supposer qu'elle n'induirait que des effets de bords dont l'influence sur la mesure de couple serait *a priori* faible.



(a) (b)

Figure V.22 : (a) Présence d'une couche rigide à la surface libre de l'échantillon
(b) Photo du nanocomposite 75/20/5 après 345 600 s de vieillissement à 180°C (le plan supérieur est relevé)

L'évolution du module élastique en deux étapes, observée aux Figures V.17 et V.20, suggère qu'un changement structural important a lieu lors de la transition de la première étape vers la seconde. Lors des balayages en temps, les premières mesures indiquent d'abord un comportement visqueux, caractérisé par la supériorité de *G''* sur *G'*. Une progression des modules au cours du temps est ensuite observée, *G'* augmentant de façon nettement plus prononcée que *G''*, conduisant à un phénomène de croisement des modules (*crossover*) à une valeur G_c pour un temps λ_c au-delà duquel le comportement élastique devient dominant. La Figure V.23a montre l'évolution des modules *G'* et *G''* à proximité de leur point de croisement pour les nanocomposites 85/10/5 et 75/20/5. On constate que les modules *G'* et *G''* de l'échantillon 75/20/5 (qui présente un niveau d'exfoliation supérieur à celui de l'échantillon 85/10/5) se croisent à un temps plus court que dans le cas du 85/10/5. Étonnamment, la valeur du module de croisement pour les deux nanocomposites est identique. En adimensionalisant les valeurs de temps et de modules dynamiques par λ_c et G_c, respectivement, on obtient une courbe maîtresse décrivant le comportement évolutif de ces nanocomposites (*cf.* Figure V.23b).

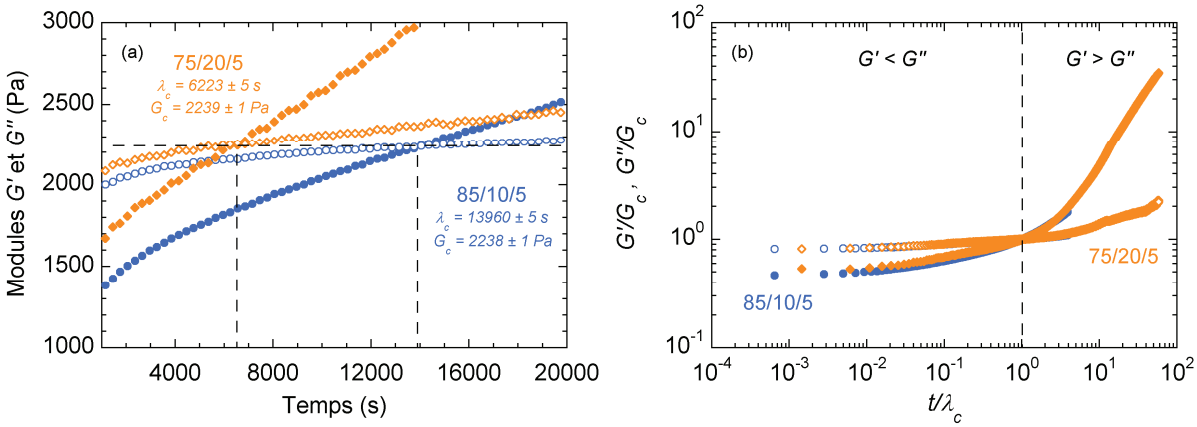


Figure V.23 : (a) Évolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) près du point de croisement et (b) adimensionnalisation par les valeurs de temps et de module de croisement pour les nanocomposites 85/10/5 et 75/20/5. T = 180°C, ω = 1 rad/s.

On remarque donc que la transition entre les deux étapes d'évolution des modules coïncide avec la transition d'un régime visqueux vers un régime élastique. La première cinétique d'évolution semble donc correspondre à un *régime faible*, où les particules d'argile se désorientent et s'attirent afin de former un réseau de percolation. Ce processus nécessite un temps équivalent au temps de croisement (ou temps critique) au-delà duquel une seconde cinétique d'évolution intervient, qui correspondrait à une rigidification du réseau élastique (*régime fort*), toujours sous l'effet des attractions interparticulaires. Il serait nécessaire d'effectuer des tests similaires pour des échantillons présentant différents niveaux de dispersion afin de déterminer si les comportements observés à la Figure V.23 se confirment.

V.3 Déstructuration par l'application d'un cisaillement

V.3.1 Influence du cisaillement en grandes déformations sur la viscoélasticité linéaire

Nous nous intéressons ici aux effets de déstructuration par l'application d'un cisaillement en grandes déformations sur la réorganisation de la structure des nanocomposites. La Figure V.24 montre l'évolution des modules dynamiques pendant un premier balayage en temps suite à la mise en place de l'échantillon (75/20/5) et équilibration de la température dans le rhéomètre. Après 7200 s de vieillissement de l'échantillon, on applique un cisaillement continu de 0,5 s^{-1} pendant 160 s (soit 80 unités de déformation), puis un second test de balayage en temps est réalisé. Le cisaillement continu entraîne une importante chute des modules, en particulier de *G'*. Le balayage en temps précédant le cisaillement continu affiche un temps de croisement des modules de 5490 s tandis que, lors du vieillissement après cisaillement, le croisement des modules n'a pas encore eu lieu après 7200 s. Cela montre que le cisaillement a clairement un effet de retard sur la reconstruction du réseau d'argile, probablement lié à l'état déstructuré du matériau suite au cisaillement continu. Les croissances de modules avant et après cisaillement sont similaires, ce qui indique que l'application d'un cisaillement continu et la préparation/mise en place de l'échantillon ont une influence similaire sur l'évolution de la structure. Cela appuie l'hypothèse d'un alignement des feuillets et tactoïdes d'argile dans le plan de compression lors de la préparation des échantillons. Il est important de souligner que la pente de *G'*, après environ 1000 s de vieillissement, est sensiblement plus faible après le cisaillement continu, indiquant à nouveau un ralentissement de la restructuration.

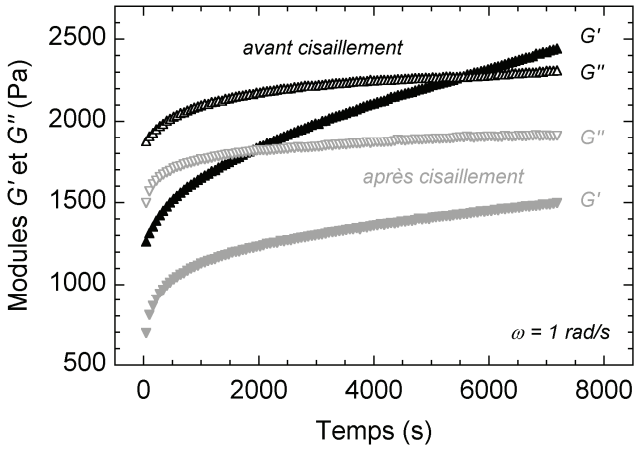


Figure V.24 : Balayages en temps avant et après l'application d'un cisaillement continu à 0,5 s^{-1} pendant 160 s, nanocomposite 75/20/5, T = 180°C, γ= 1 %, ω= 1 rad/s

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Mobuchon *et al.* (2007), qui ont également montré que plus le taux de cisaillement appliqué est élevé, plus les effets de déstructuration et de retard à la restructuration sont importants.

Nous avons également observé l'effet du cisaillement sur les courbes de balayage en fréquence, permettant ainsi de caractériser les interactions entre particules avant et après l'application du cisaillement continu. Le protocole est similaire à celui utilisé précédemment pour les balayages en temps : un balayage en fréquence de 100 à 0,02 rad/s est effectué directement après la mise en place de l'échantillon (75/20/5) et équilibration de la température dans le rhéomètre. On applique ensuite un cisaillement continu (à 0,5 s^{-1} pendant 160 s) avant de répéter la première étape. Les résultats sont présentés à la Figure V.25. La déformation continue entraîne une diminution du module élastique et de la viscosité complexe, en particulier aux basses fréquences où la contrainte seuil σ_0 (et donc le module élastique au plateau G'_p) est diminuée d'environ 40 %, ce qui indique un affaiblissement de l'élasticité du réseau. La persistance d'un comportement pseudo-solide aux basses fréquences après le cisaillement continu indique soit que le réseau élastique n'est pas rompu et qu'il subsiste un nombre important d'interactions hydrodynamiques entre les charges, soit que le temps de reformation du réseau est inférieur au temps nécessaire pour atteindre les basses fréquences (environ 120 s pour balayer ω de 100 à 1 rad/s et environ 500 s pour atteindre 0,1 rad/s).

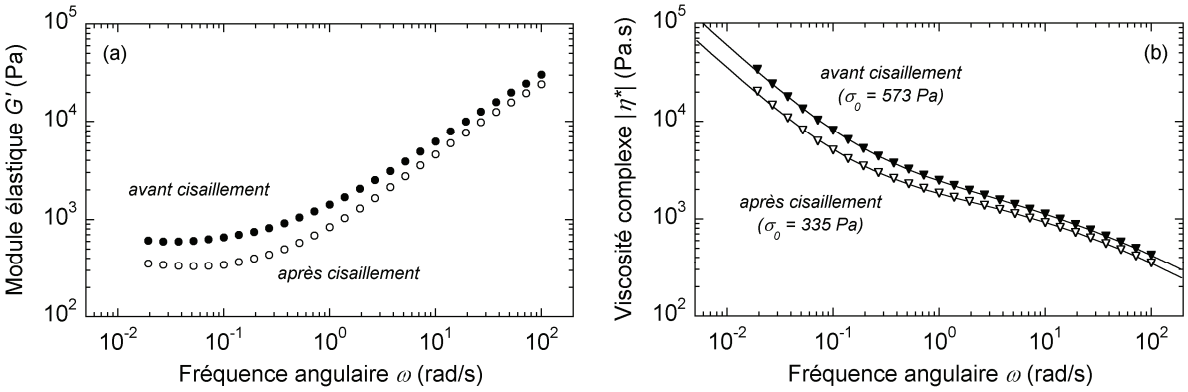


Figure V.25 : Effet du cisaillement continu à 0,5 s^{-1} pendant 160 s sur la réponse en viscoélasticité linéaire du nanocomposite 75/20/5. T = 180°C, γ= 1 % - (a) module élastique, (b) viscosité complexe

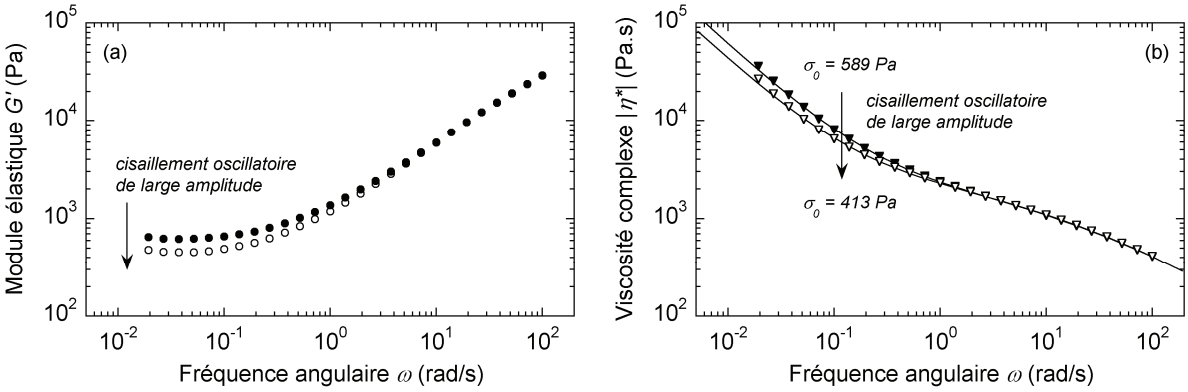


Figure V.26 : Effet du cisaillement oscillatoire de large amplitude (γ= 100 %, ω= 0,04 rad/s, t = 10800 s) sur la réponse en viscoélasticité linéaire du nanocomposite 75/20/5. T = 180°C, γ= 1 %
(a) module élastique, (b) viscosité complexe

L'application d'un cisaillement oscillatoire de large amplitude pendant trois heures (protocole proposé par Ren *et al.* (2000, 2003) pour orienter les particules d'argile dans le plan de cisaillement) aboutit à un résultat similaire, comme l'indique la Figure V.26. Les modules *G'* et *G''* enregistrés pendant le cisaillement oscillatoire de large amplitude, bien que ne pouvant être considérés comme représentatifs à cause des effets non-linéaires rencontrés pour de telles déformations, montrent une décroissance continue au cours du temps, particulièrement marquée lors des 1000 premières secondes (*cf.* Figure V.27), indiquant un affaiblissement progressif de l'élasticité du réseau.

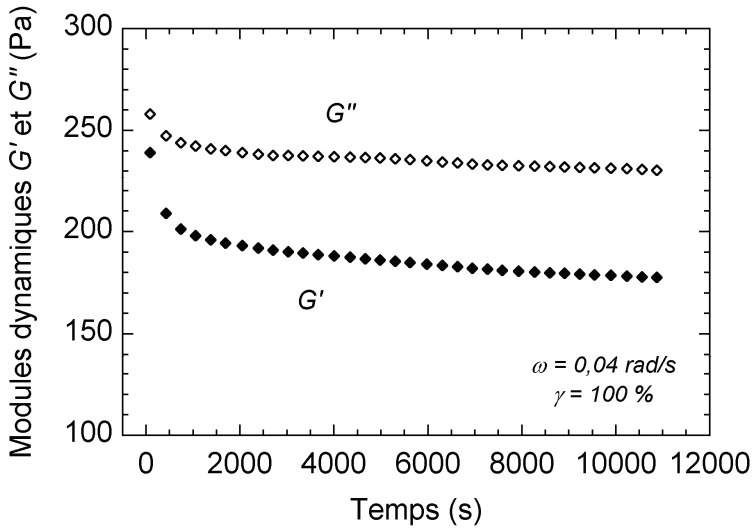


Figure V.27 : Évolution des modules élastique et visqueux pendant le cisaillement oscillatoire de large amplitude (γ= 100 %, ω= 0,04 rad/s, T = 180°C)

V.3.2 Rhéologie transitoire

Comme nous l'avons évoqué dans la section V.1.2, Solomon *et al.* (2001) ont mis en place un protocole permettant de suivre l'évolution structurale des nanocomposites après l'application d'un cisaillement continu, en suivant la réponse transitoire après différentes valeurs de temps de repos. Nous avons appliqué ce protocole pour le nanocomposite 75/20/5, le mélange non compatibilisé PP/argile (95/5) et le mélange binaire PP/PP-g-MA (79/21). Les essais ont été réalisés à une température de 180°C et le taux de cisaillement appliqué pour les écoulements aller et retour est de 0,1 s^{-1} (la durée des cisaillements est de 300 s et correspond à 30 unités de déformation). Un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque temps de repos testé. Les échantillons nanocomposites 75/20/5 ont été laissés au repos pendant 1800 s après leur mise en place dans le rhéomètre avant de démarrer l'écoulement aller. Les courbes d'établissement de la contrainte de cisaillement des nanocomposites 75/20/5 pour les écoulements aller et retour sont présentées sur les Figures V.28 et V.29, respectivement. Les résultats sont présentés en contrainte mesurée σ ainsi qu'en contrainte normalisée par la valeur en régime établi σ/σ_{re}. On remarque la reproductibilité des écoulements aller, qui montrent un pic de contrainte de 677 ± 17 Pa pour une déformation valant 1,77 ± 0,12. Les écarts de valeur du pic de contrainte, inférieurs à 7 %, sont probablement liés à une légère hétérogénéité de la morphologie des échantillons. Le comportement transitoire lors des écoulements retour dépend fortement du temps de repos.

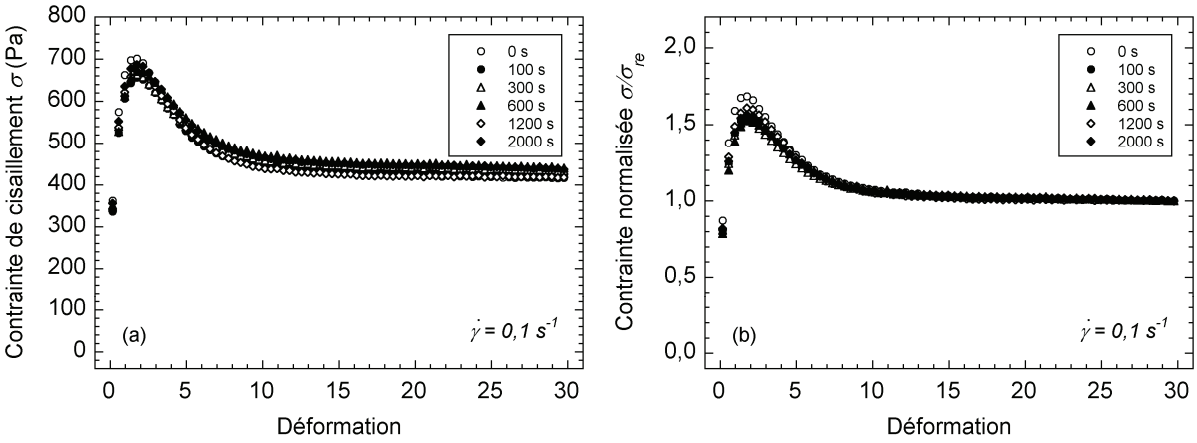


Figure V.28 : Écoulements aller du nanocomposite 75/20/5 - (a) contrainte, (b) contrainte normalisée par la valeur en régime établi. Les temps indiqués correspondent aux temps de repos respectés après ces écoulements aller

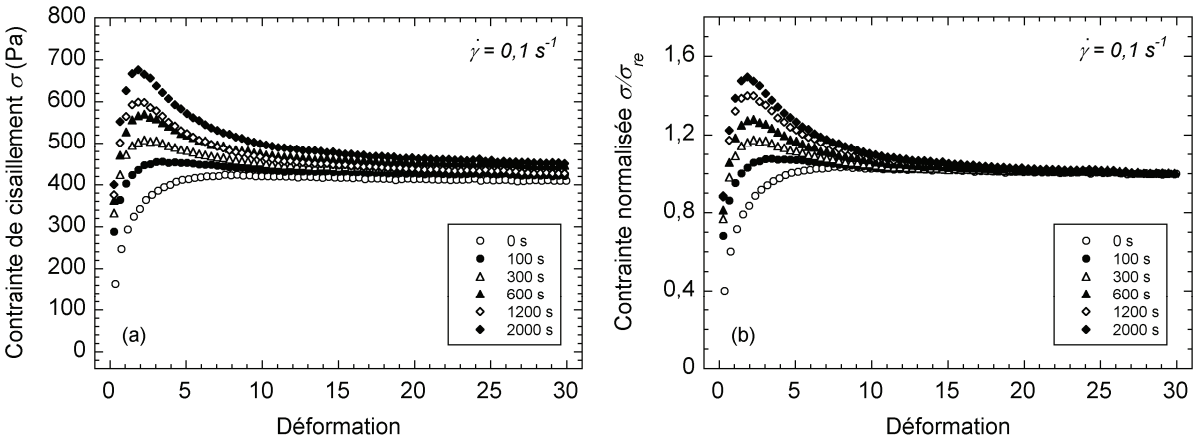


Figure V.29 : Écoulements retour du nanocomposite 75/20/5 en fonction du temps de repos respecté après l'écoulement aller - (a) contrainte, (b) contrainte normalisée par la valeur en régime établi

Pour un temps de repos nul, aucun dépassement de contrainte n'est observé et le régime établi est atteint au bout d'environ 20 unités de déformation. À partir de 100 s de repos, on observe à nouveau l'apparition d'un dépassement de contrainte, dont l'amplitude grandit avec le temps de repos et dont la valeur est proche de celui de l'écoulement aller après 2000 s de repos, en accord avec les observations de Solomon *et al.* (2001) et de Lertwimolnun *et al.* (2007) pour des systèmes similaires. L'augmentation du pic de contrainte avec le temps de repos présente une similitude avec l'accroissement du module élastique lors des balayages en temps dans le domaine linéaire (*cf.* Figure V.30), indiquant ainsi que la réorganisation de la structure se manifeste par le comportement rhéologique aussi bien dans le domaine linéaire que non-linéaire. Les résultats obtenus avec ce protocole pour le mélange binaire PP/PP-g-MA et le mélange non compatibilisé PP/argile sont présentés aux Figures V.31 et V.32, respectivement. Dans les deux cas, aucun dépassement de contrainte n'est observé et le régime établi est atteint rapidement (après environ une unité de déformation) pour les écoulements aller et retour, sans aucun effet du temps de repos sur la gamme étudiée (2000 s). Cela signifie que les dépassements de contrainte observés dans le cas du nanocomposite sont bien dus à des fortes interactions entre les particules d'argile.

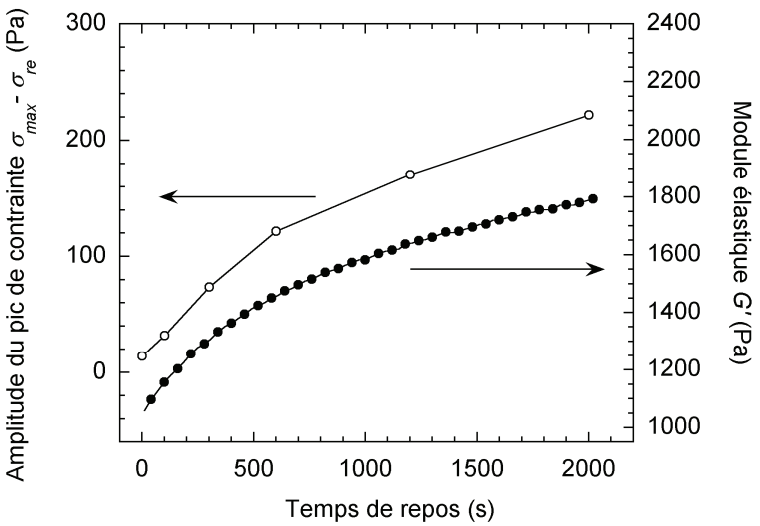


Figure V.30 : Évolution de l'amplitude du pic de contrainte mesuré lors des écoulement retour en fonction du temps de repos pour le nanocomposite 75/20/5. L'augmentation du module élastique au cours du temps à ω= 1 rad/s, dans le domaine de viscoélasticité linéaire, est présenté à titre comparatif.

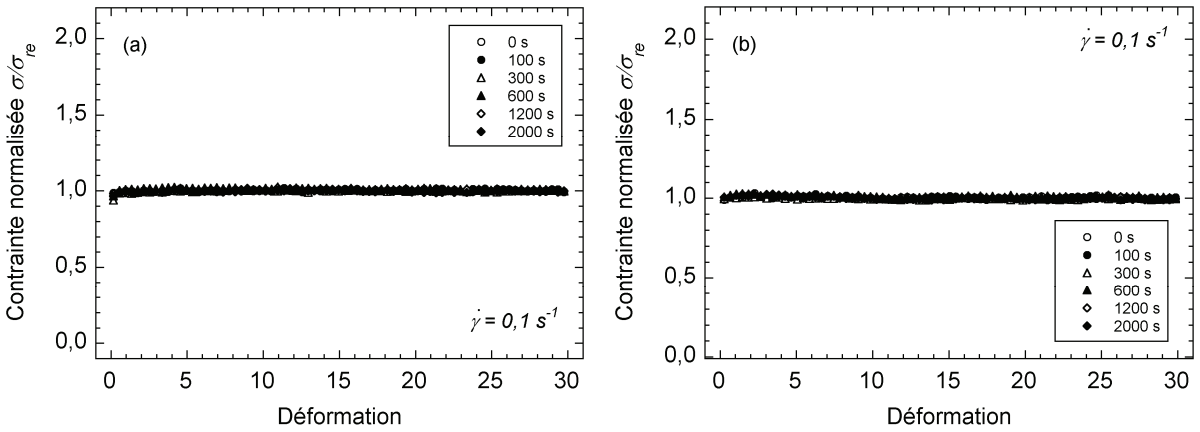


Figure V.31 : Établissement de la contrainte de cisaillement pour le mélange binaire PP/PP-g-MA (79/21). Contrainte normalisée par la valeur en régime établi - (a) écoulement aller, (b) écoulement retour

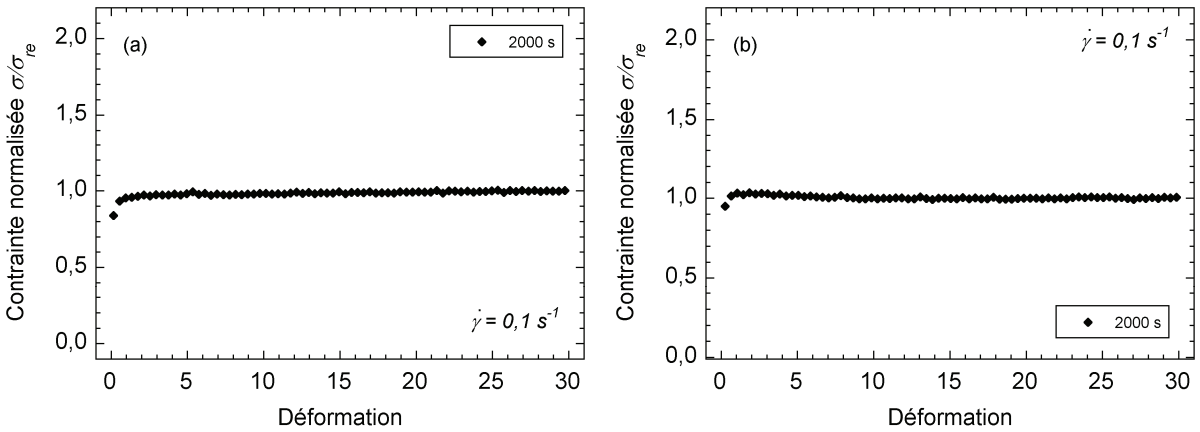


Figure V.32 : Établissement de la contrainte de cisaillement pour le mélange binaire PP/argile (95/5). Contrainte normalisée par la valeur en régime établi - (a) écoulement aller, (b) écoulement retour

Le rhéomètre ARES permet de suivre la relaxation de contrainte après l'arrêt d'un cisaillement continu. Les relaxations de contrainte des trois systèmes testés (PP/PP-g-MA, PP/argile et PP/PP-g-MA/argile) suite à l'interruption de l'écoulement aller sont représentées à la Figure V.33. Les premières valeurs mesurées (pour un temps de 10^{-2} s) correspondent à la contrainte de cisaillement en régime établi précédant la relaxation. Le mélange PP/PP-g-MA présente une relaxation totale de la contrainte en environ 1 s. Le mélange non compatibilisé PP/argile part d'une contrainte plus élevée que celle du mélange PP/PP-g-MA du fait de la présence d'argile et de l'absence de PP-g-MA. Sa contrainte relaxe sur un temps de l'ordre de 10 s. En revanche, le système PP/PP-g-MA/argile présente une décroissance de sa contrainte pendant environ 100 s, puis il atteint un minimum vers 300 s, dont la valeur est d'environ 30 Pa, avant de remonter de façon significative. Cette présence de contraintes résiduelles (ou contraintes non-relaxées), qui augmentent au-delà de 300 s, pourrait bien être la signature d'une reconstruction du réseau de percolation. En effet, les dépassements de contrainte lors des écoulements retour réapparaissent clairement après 100 s de repos (*cf.* Figure V.29). Le phénomène de contraintes résiduelles a déjà été relevé dans le cas de fluides complexes par Leonov (1990) et Doremus et Piau (1991). Ren *et al.* (2000) ont observé la présence de contraintes résiduelles au-delà de 100 s pour des nanocomposites PS/argile. Les auteurs interprètent ce phénomène comme la conséquence d'un blocage physique des particules d'argile formant le réseau de percolation. Nazockdast *et al.* (2008) ont également obtenu un comportement similaire pour des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile, en limitant cependant la fenêtre de temps à 2000 s. Le phénomène de remontée de la contrainte n'a donc pas été observé.

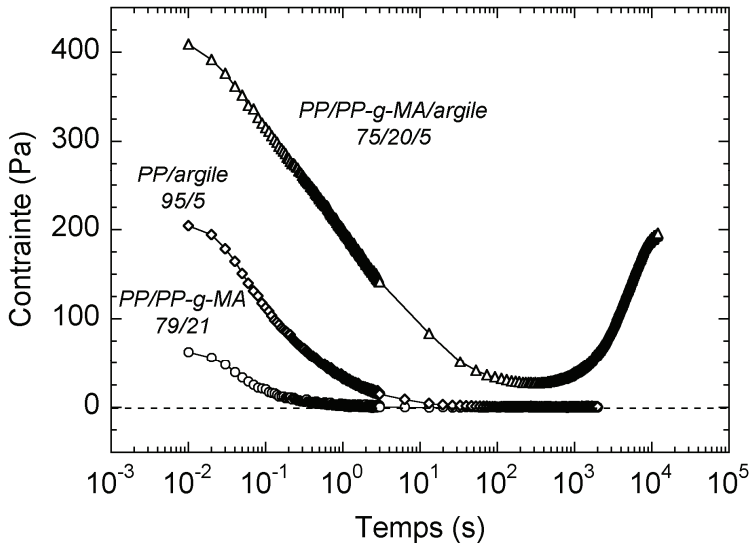


Figure V.33 : Relaxation de contrainte après un écoulement aller (0,1 s^{-1} pendant 300 s) pour les systèmes PP/PP-g-MA, PP/argile et PP/PP-g-MA/argile - T = 180°C

Des essais de cisaillement continu pour plusieurs valeurs de taux de cisaillement ont également été réalisés sur le nanocomposite 75/20/5. L'évolution transitoire de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation est tracée à la Figure V.34. Cette représentation permet de mettre en évidence que la déformation correspondant au pic de contrainte semble indépendante du taux de cisaillement, ce qui signifie que la déstructuration du système ne possède pas de temps caractéristique et qu'elle est donc uniquement guidée par les interactions hydrodynamiques, comme l'avaient souligné Solomon *et al*. (2001).

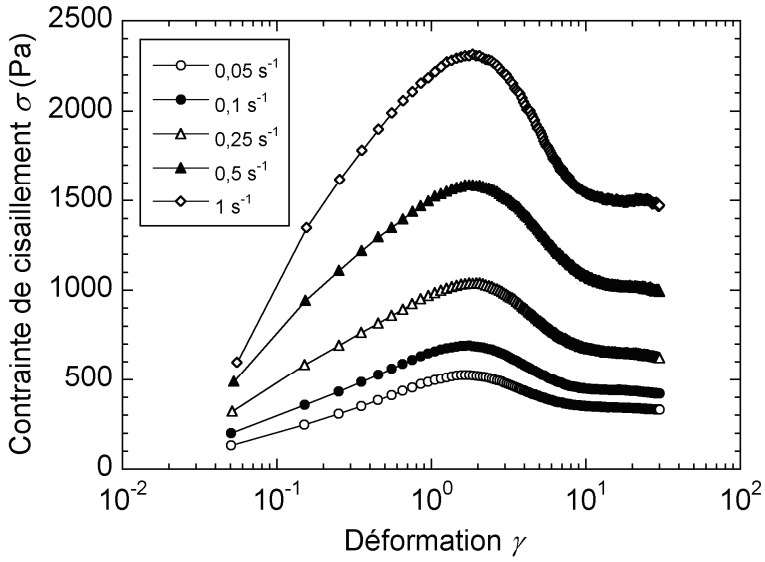


Figure V.34 : Comportement rhéologique transitoire du nanocomposite 75/20/5 - T = 180°C

Suite à l'interruption des écoulements présentés ci-dessus, les relaxations de contrainte ont été collectées pendant 12 000 s et sont présentées à la Figure V.35. On retrouve le comportement observé à la Figure V.32. Plus le taux de cisaillement est élevé, plus la contrainte aux temps courts (correspondant à la valeur en régime établi avant l'arrêt de l'écoulement) est élevée et plus la contrainte résiduelle obtenue vers les 300 s est faible. Cela est cohérent avec une déstructuration plus importante lorsque le taux de cisaillement est augmenté [Mobuchon *et al.* (2007)].

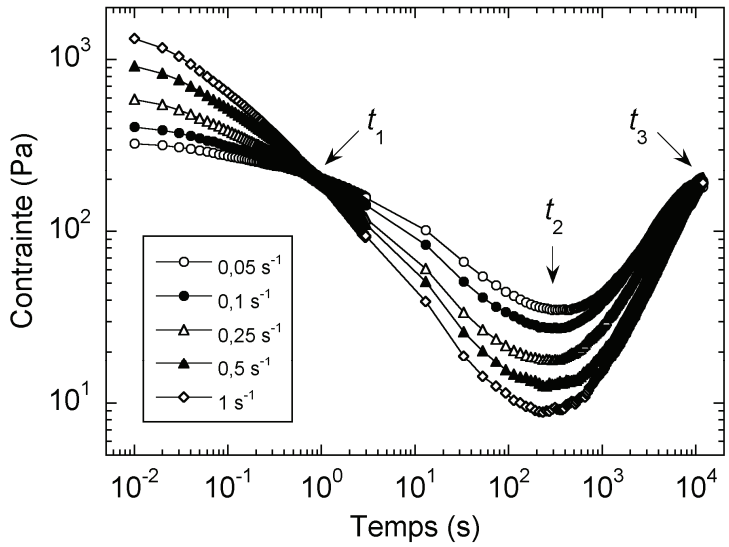


Figure V.35 : Relaxation de contrainte du nanocomposite 75/20/5 après un cisaillement continu de 30 unités de déformation à différents taux de cisaillement - T = 180°C

Trois temps caractéristiques (notés t_1, t_2 et t_3) apparaissent lors de ces essais de relaxation de contrainte. Le premier temps, t_1, caractérisé par un croisement des courbes à environ 1 s, pourrait correspondre à la relaxation des chaînes macromoléculaires libres. Au-delà de ce temps, la diminution en contrainte continue et atteint un minimum pour un second temps caractéristique, t_2,

d'environ 300 s. En réalité, ce temps dépend du taux de cisaillement appliqué lors de l'écoulement précédant la relaxation comme l'indique la Figure V.36. Le minimum de contrainte est atteint plus rapidement lorsque le taux de cisaillement précédant l'arrêt de l'écoulement augmente. Cela pourrait signifier que plus le système est déstructuré, plus sa reconstruction s'amorcerait tôt. D'autres investigations sont cependant nécessaires avant d'affirmer une telle conclusion.

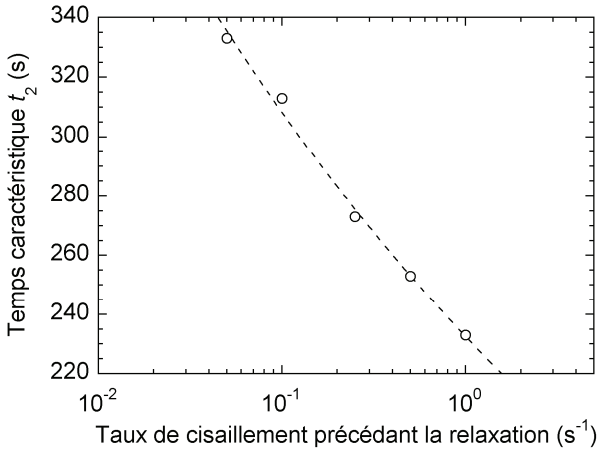


Figure V.36 : Relation entre le temps caractéristique t_2 de la contrainte résiduelle et le taux de cisaillement appliqué lors de l'écoulement précédant la relaxation

Enfin, la ré-augmentation de la contrainte semble ralentir aux alentours de 10^4 s (troisième temps caractéristique t_3) où un croisement des courbes est à nouveau observé. Les valeurs en contrainte aux deux croisements des courbes (à 1 et 10^4 s) sont identiques (environ 200 Pa), pour des raisons inexpliquées à ce jour. On note cependant que le second croisement des courbes intervient à un temps de 10^4 s, correspondant au temps de transition des deux régimes d'évolution observés lors des balayages en temps dans le domaine de viscoélasticité linéaire (*cf.* Figure V.20) et discuté à la section V.2.2.

V.3.3 Influence de la formulation des nanocomposites sur leur évolution temporelle

Nous avons suivi l'évolution du comportement rhéologique pour trois nanocomposites PP/PP-g-MA/argile de formulations différentes (85/10/5, 75/20/5 et 65/28/7). L'échantillon 75/20/5 possède un niveau d'exfoliation supérieur à celui du 85/10/5 du fait d'un rapport PP-g-MA/argile plus élevé. Le nanocomposite 65/28/7 présente une concentration en argile plus importante que le 75/20/5, tout en ayant un rapport PP-g-MA/argile identique. Les propriétés de ces trois nanocomposites ont été présentées au Chapitre III. La caractérisation rhéologique au cours du temps n'a pas été réalisée par un simple balayage en temps à fréquence constante, mais par une succession de balayages en fréquence de 100 à 0,03 rad/s. Cela permet d'obtenir l'évolution des modules dynamiques et de la viscosité complexe au cours du temps, pour une large gamme de fréquence (*cf.* Figure V.37a). La contrainte seuil σ_0 a été calculée pour chaque balayage en fréquence à partir de la loi de Carreau-Yasuda avec seuil d'écoulement. Nous avons effectivement vu que ce paramètre permet de quantifier les interactions entre particules d'argile et caractérise ainsi l'état du système. L'avantage de procéder ainsi est de suivre l'évolution d'un paramètre indépendant de la fréquence. En effet, les cinétiques d'évolution du module élastique des nanocomposites sont décrites par le biais de lois

puissances dont les exposants dépendent de la fréquence (*cf.* Figure V.37b). Le suivi de l'évolution temporelle de la structure des nanocomposites *via* le paramètre σ_0 permet ainsi de s'affranchir de la dépendance en fréquence. Les essais sont réalisés à une température de 200°C et les échantillons sont pré-cisaillés afin de suivre leur évolution rhéologique à partir d'un état déstructuré de façon reproductible. Le pré-cisaillement est réalisé par un premier cisaillement continu à 1 s^{-1} pendant 150 s, immédiatement suivi d'un second cisaillement continu identique au premier mais dans le sens de rotation inverse afin que l'ARES puisse ensuite effectuer les mesures en régime oscillatoire. La Figure V.38 montre la dépendance fréquentielle du module élastique et de la viscosité complexe lors des balayages successifs au cours du temps. Une augmentation progressive de *G'* et $|\eta^*|$ est observée aux basses fréquences, indiquant un renforcement du comportement pseudo-solide.

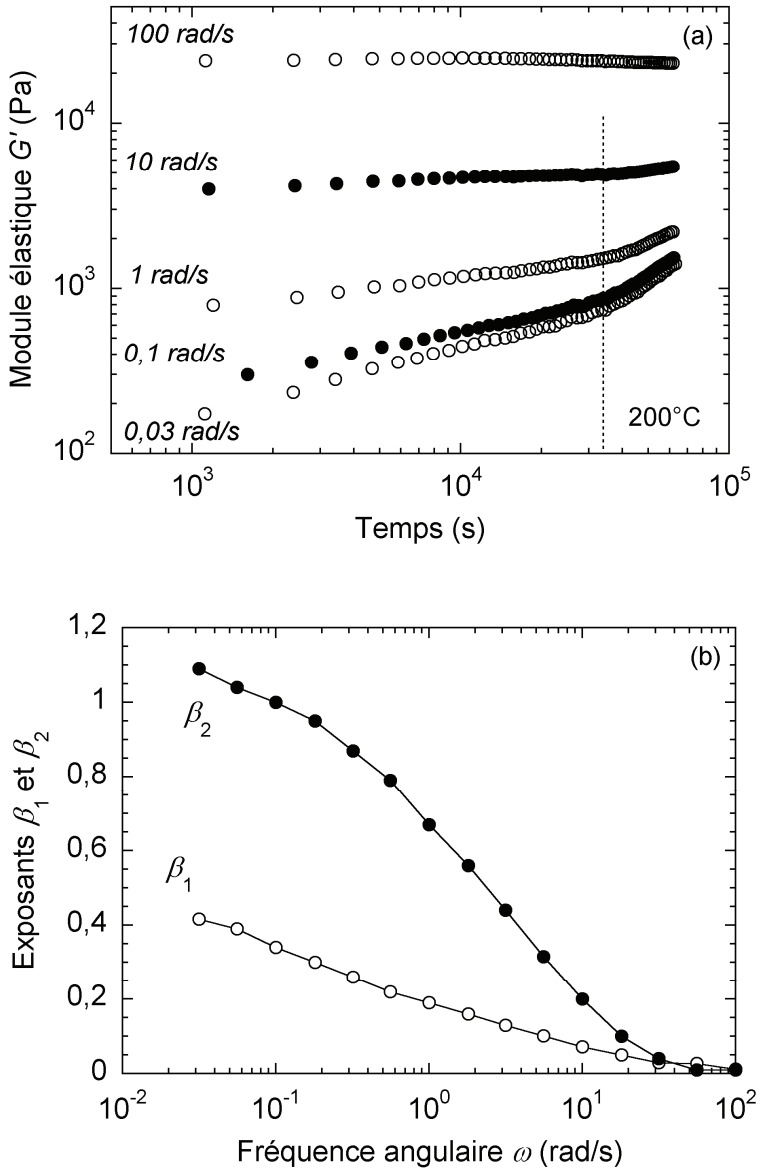


Figure V.37 : (a) Module élastique du 85/10/5 en fonction du temps pour différentes fréquences (b) valeurs des exposants β_1 et β_2 en fonction de la fréquence. T = 200 °C

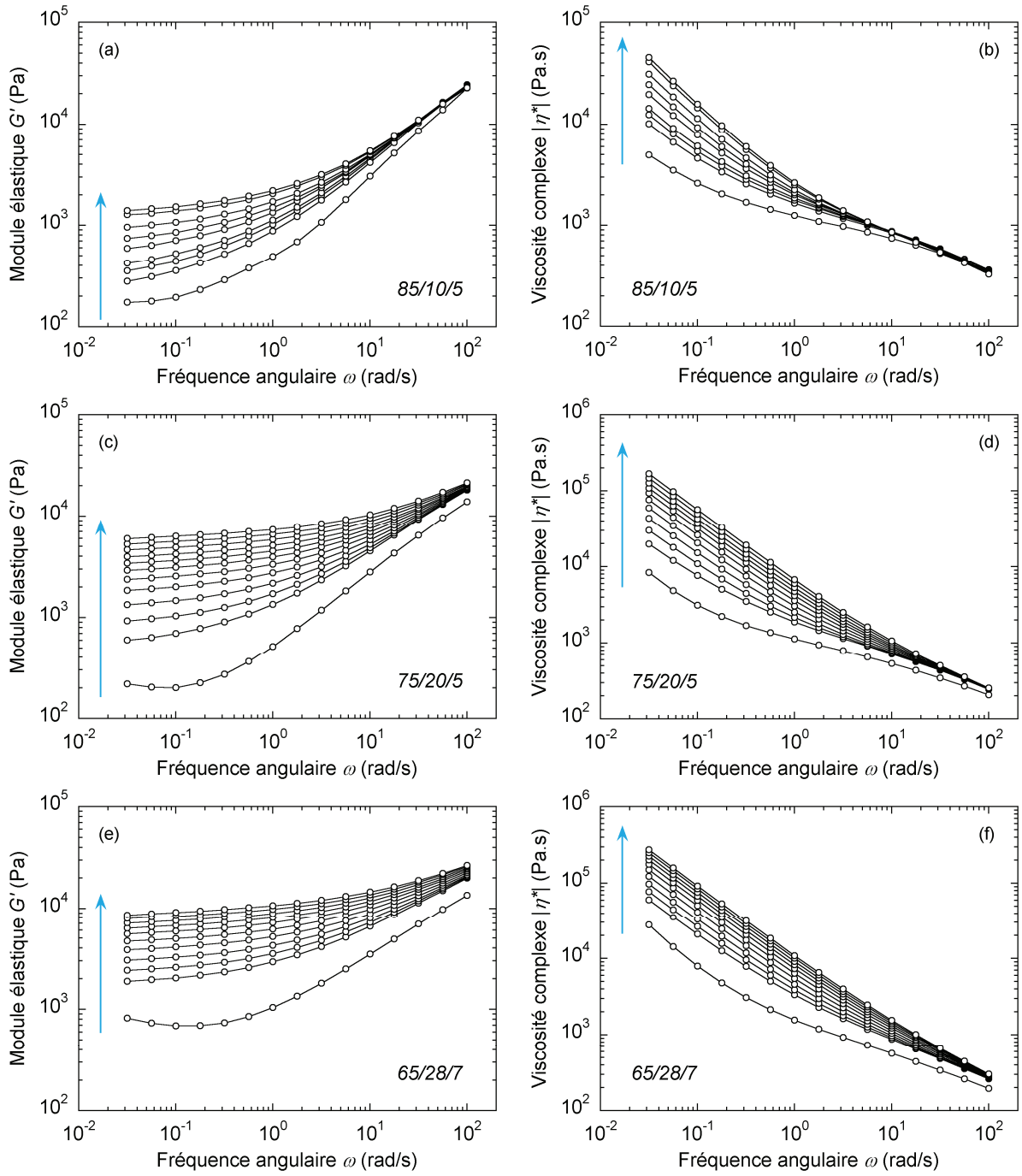


Figure V.38 : Évolution des spectres en fréquence de G' et |η| au cours du temps pendant environ 80 000s. T = 200°C - (a),(b) 85/10/5 - (c),(d) 75/20/5 - (e),(f) 65/28/7*

Les contraintes seuil obtenues sont tracées en fonction du temps à la Figure V.39. On observe l'ordre suivant sur toute la gamme de temps étudiée : σ_0 (85/10/5) < σ_0 (75/20/5) < σ_0 (65/28/7), en accord avec les résultats présentés au Chapitre III. Le comportement peut être décrit par une loi puissance lors de la première phase, puis par une évolution linéaire lors de la seconde phase. Le temps et la contrainte seuil pour lesquels intervient le changement de cinétique, respectivement notés t_c et $\sigma_{0,c}$, sont listés au Tableau V.1 pour les trois nanocomposites. La transition entre les deux types de cinétique intervient plus tôt dans le cas du 75/20/5 que pour le 85/10/5, probablement du fait d'un niveau d'exfoliation plus élevé du 75/20/5. Les contraintes seuil auxquelles la transition de cinétique

a lieu sont équivalentes pour le 85/10/5 et le 75/20/5. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors des balayages en temps pour ω = 1 rad/s à 180°C (*cf.* Figure V.23) et confirment la sensibilité de l'évolution temporelle des nanocomposites à leur niveau d'exfoliation pour une concentration en argile donnée. On remarque que le nanocomposite à plus haut taux d'argile (65/28/7) présente un temps t_c supérieur à celui du 75/20/5 (de concentration en argile inférieure et de rapport PP-g-MA/argile identique), ainsi qu'une seconde phase d'évolution plus lente. Cela semble indiquer que la désorientation des particules d'argile ainsi que les attractions interparticulaires nécessitent plus de temps lorsque la concentration augmente, étant donné un encombrement stérique des particules plus important sur cette gamme de concentration (*cf.* Figure III.46).

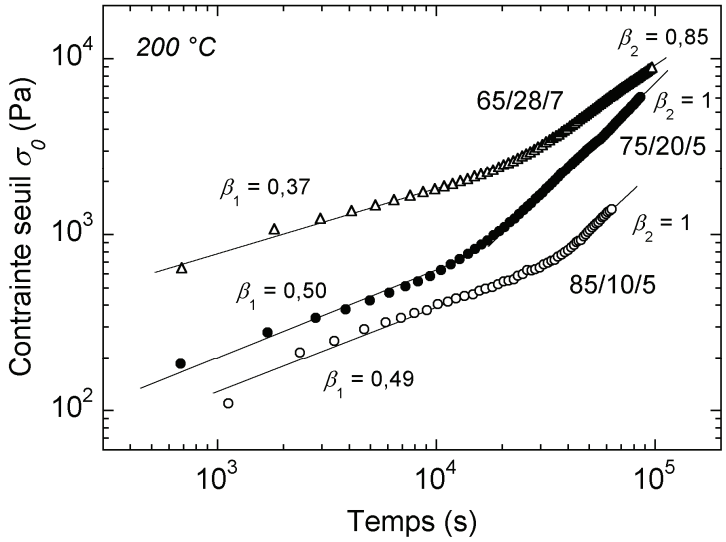


Figure V.39 : Évolution temporelle de la contrainte seuil pour les trois nanocomposites testés. T = 200°C

Tableau V.1 : Temps et contrainte seuil au changement de cinétique

Échantillon	85/10/5	75/20/5	65/28/7
t_c (s)	34 670	12 766	19 232
$\sigma_{0,c}$ (Pa)	721	732	2430

V.4 Validité du principe de superposition temps-température

La possibilité d'obtenir une courbe maîtresse en décalant les valeurs de modules obtenues pour différentes température le long de l'axe de temps (ou de fréquence), connue sous le nom de principe de superposition (ou d'équivalence) temps-température, fonctionne pour la plupart des polymères dont le comportement rhéologique est stable dans le temps. Les systèmes évolutifs, tels que les nanocomposites, peuvent parfois désobéir à ce principe couramment utilisé pour élargir le spectre de fréquence accessible.

Certains auteurs ont mentionné l'échec de l'applicabilité du principe de superposition temps-température dans le cas de nanocomposites polymère/argile, en particulier aux basses fréquences [Zhao *et al.* (2005), Treece et Oberhauser (2007a,b), Reichert *et al.* (2001), Wagener et Reisinger (2003), Drozdov *et al.* (2010)]. Zhao *et al.* (2005) ont observé que la superposition fonctionnait lorsque les balayages en fréquence démarraient à la plus haute température en allant progressivement vers la plus faible dans le cas de nanocomposites PS/argile. Lorsque les essais commençaient par la température la plus basse en augmentant graduellement, les auteurs obtenaient une mauvaise superposition des courbes aux basses fréquences.

Nous nous intéressons ici à l'influence de la température sur l'évolution structurelle du nanocomposite 85/10/5. Le protocole adopté est identique à celui utilisé à la section précédente. Les essais sont réalisés pour des températures de 180, 200 et 220 °C. L'échantillon a été renouvelé pour chaque température testée.

V.4.1 Influence de la température sur l'évolution rhéologique au cours du temps

L'évolution des spectres en fréquence au cours du temps pour les trois températures pendant environ 60 000 s est représentée à la Figure V.40. On remarque une intensification du comportement pseudo-solide dans le temps, caractérisé par la valeur du module élastique au plateau G'_p et par l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences. La baisse progressive de G' et $|\eta^*|$ observée aux hautes fréquences (au dessus de 10 rad/s) à 220°C indique une certaine dégradation thermique de la matrice au cours du temps (*cf.* Figure V.40e et V.40f).

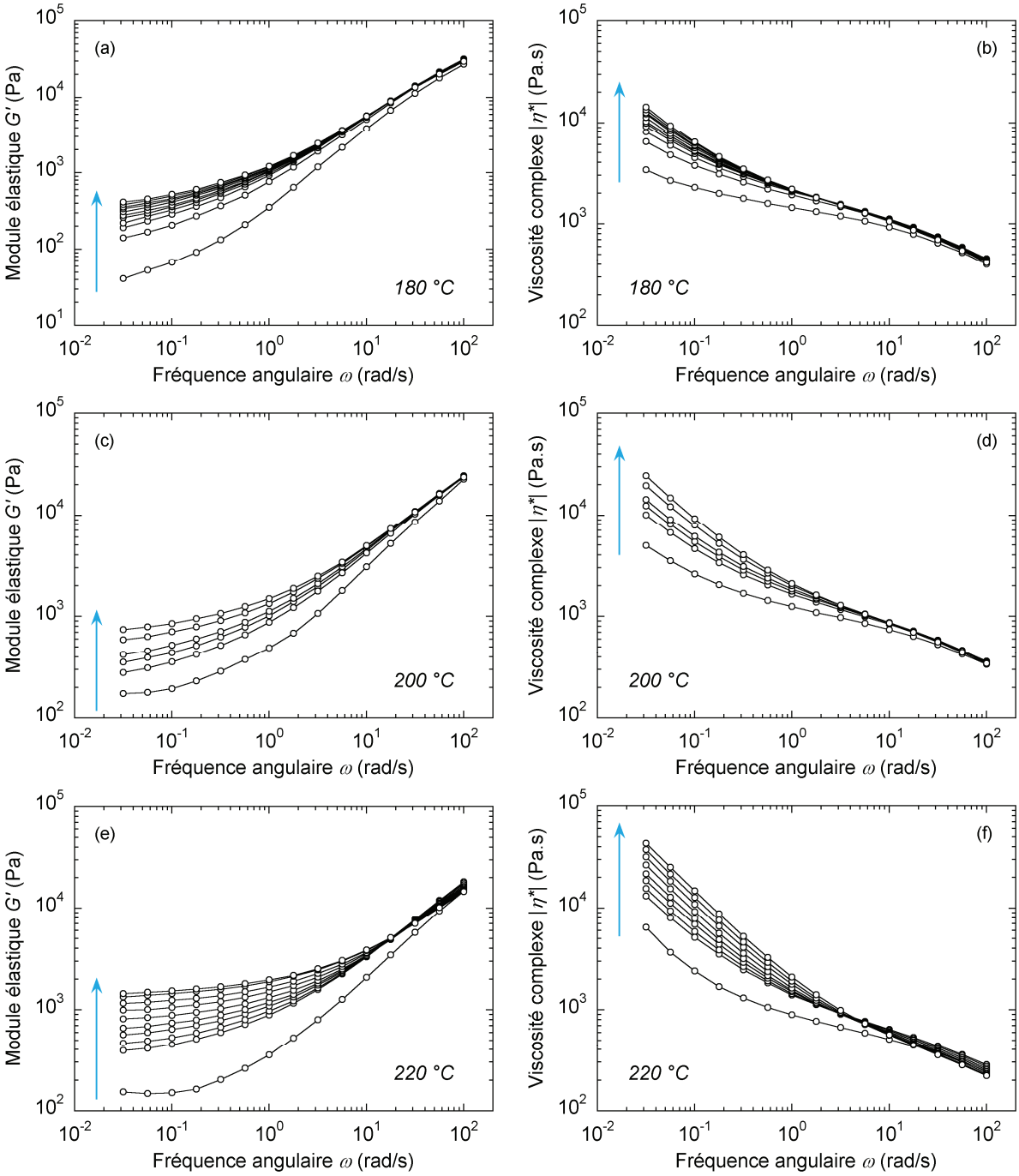


Figure V.40 : Évolution des spectres en fréquence de G' et |η| au cours du temps pendant environ 60 000 s pour le nanocomposite 85/10/5 - (a),(b) T = 180°C - (c),(d) T = 200°C - (e),(f) T = 220°C*

La contrainte seuil, extraite des balayages en fréquence, est représentée en fonction du temps pour les trois températures à la Figure V.41a. On remarque que l'augmentation de température entraîne un accroissement des valeurs de σ_0 sur toute la gamme de temps considérée, indiquant une accélération de l'évolution de la structure sous l'effet de l'agitation thermique. L'écart entre les valeurs de σ_0 est plus important entre 180 et 200°C qu'entre 200 et 220°C. Cela peut être dû une dégradation partielle des tensioactifs (généralement observée au-delà de 200°C), étant donné leur effet quant aux répulsions électrostatiques entre les particules d'argile, comme nous l'avons évoqué en V.1.2. Là encore, on distingue une augmentation de σ_0 au cours du temps en deux étapes. La première cinétique correspond à une loi puissance dont l'exposant est proche de 0,5 et la seconde phase exhibe une dépendance linéaire avec le temps. La transition entre les deux étapes, caractérisée par un temps critique de transition t_c, intervient plus rapidement lorsque la température augmente. Cela peut suggérer que soit le rapprochement des particules d'argile est favorisé par un mécanisme de diffusion, soit une meilleure mobilité des particules due à la diminution de la viscosité de la matrice facilite les attractions interparticulaires.

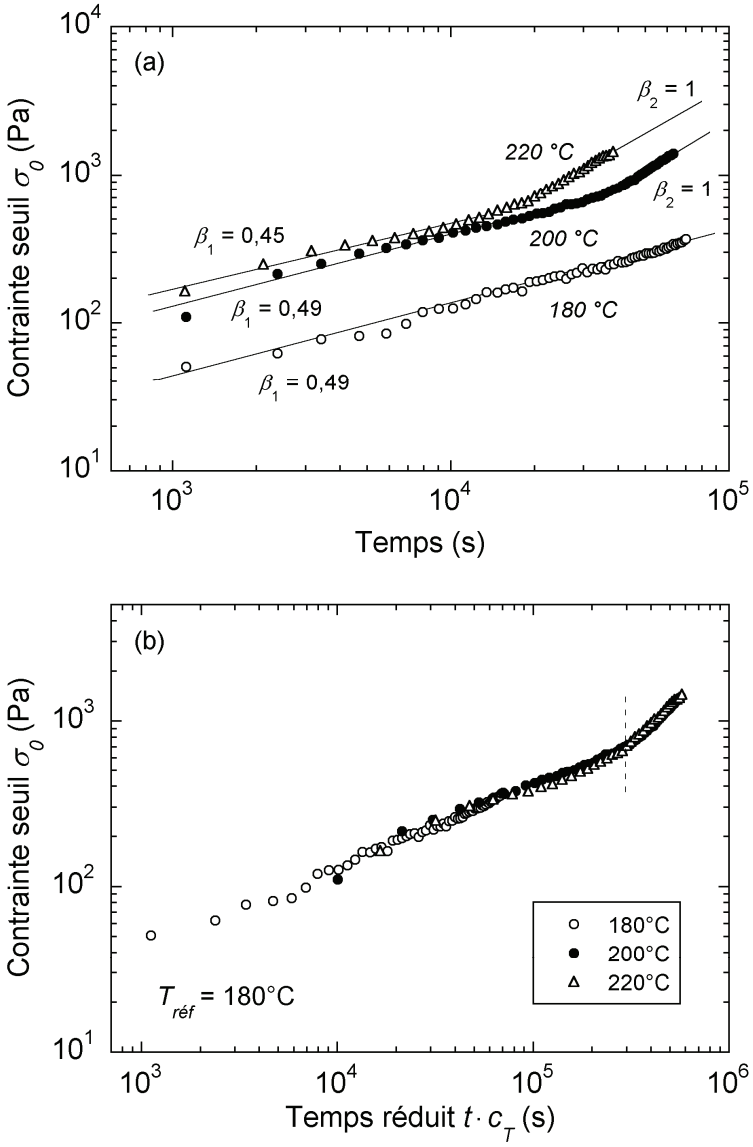


Figure V.41 : (a) Évolution temporelle de la contrainte seuil pour le nanocomposite 85/10/5 à 180, 200 et 220°C, (b) obtention d'une courbe maîtresse par l'application d'un facteur de glissement c_T ($T_{réf}$ = 180°C)

Seule la première cinétique est observée à 180°C, la transition vers la seconde cinétique d'évolution ayant probablement lieu à des temps supérieurs à ceux considérés ici. Le temps et la contrainte seuil au changement de cinétique obtenus à 200 et 220°C sont indiqués au Tableau V.2. On constate que les contraintes seuil aux changements de cinétique pour 200 et 220°C sont très proches. La Figure V.41b montre que l'on peut obtenir une courbe maîtresse de la contrainte seuil pour les trois températures testées en effectuant un glissement des données selon l'axe représentant le temps. Les coefficients de glissement c_T sont regroupés dans le Tableau V.2, pour une température de référence $T_{réf}$ de 180°C. Par extrapolation, on déduit que la transition de cinétique d'évolution pour T = 180°C doit avoir lieu après environ 284 600 s.

Tableau V.2 : Temps et contrainte seuil au changement de cinétique en fonction de la température, facteur de glissement c_T ($T_{réf}$ = 180°C)

T (°C)	180	200	220
t_c (s)	-	34 670	20 000
$\sigma_{0,c}$ (Pa)	-	721	715
c_T	1	9	15

En considérant le premier balayage en fréquence effectué à chaque température, le principe de superposition temps-température mène aux courbes représentées à la Figure V.42. Une bonne superposition des données est obtenue entre 100 et 10 rad/s. Néanmoins, une divergence, de plus en plus marquée lorsque la fréquence diminue, est observée en dessous de 10 rad/s. Ces écarts sont particulièrement flagrants sur le module élastique *G'*. Le principe de superposition temps-température ne s'applique donc pas dans ces conditions. Ce résultat parait logique, étant donné que l'évolution temporelle de σ_0 pour les différentes températures montre que, pour un temps donné, le système atteint un état différent pour chaque température (*cf.* Figure V.41a). L'applicabilité du principe de superposition temps-température a donc un lien direct avec l'évolution rhéologique des nanocomposites au cours du temps.

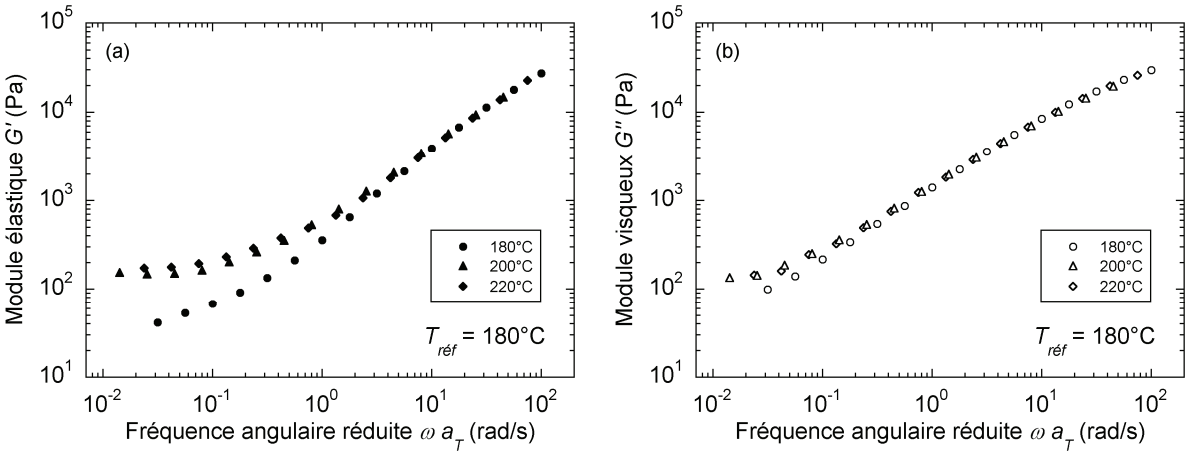


Figure V.42 : Échec du principe de superposition temps-température aux basses fréquences lorsque aucun temps de repos n'est respecté avant le départ du balayage en fréquence pour chaque température (a) G', (b) G'' - $T_{réf}$ = 180°C

V.4.2 Discussion sur l'origine physique de l'évolution rhéologique des nanocomposites

L'obtention d'une dépendance temporelle en loi puissance d'exposant 0,5 lors de la première cinétique de vieillissement suggère un mécanisme de diffusion (l'avancée d'un front de diffusion évoluant comme une racine carré du temps). La vitesse à laquelle se réoriente une particule en suspension par mouvement brownien est donnée par le coefficient de diffusion rotationelle D_{r0}, exprimé en s^{-1}. Ce coefficient a été calculé en considérant des suspensions de disques dans un fluide newtonien à partir de l'équation V.2 [Larson (1999)]. Pour cela, la viscosité newtonienne η_0 du mélange binaire PP/PP-g-MA (89,5/10,5), équivalent au système ternaire PP/PP-g-MA/argile (85/10/5), a été mesurée à 180, 200 et 220°C (*cf.* Tableau V.3). Le diamètre apparent des feuillets, mesuré en MET, est compris entre 100 et 500 nm. La Figure V.43a exprime le temps de relaxation brownienne D_{r0}^{-1} en fonction du diamètre de disque pour les trois températures considérées. Les temps de relaxation brownienne (calculés pour un diamètre d de 100 et 500 nm) sont comparés aux temps critiques de transition t_c pour 180, 200 et 220°C sur la Figure V.43b. Les temps de diffusion par relaxation brownienne sont sensiblement plus faibles que les temps d'évolution correspondant à la première cinétique. Il est donc peu probable que la restructuration du nanocomposite soit guidée par un mécanisme de diffusion, même lors de la première phase présentant une dépendance temporelle en loi puissance d'exposant 0,5. La diffusion n'est cependant pas à exclure du tableau. Les temps de relaxation par diffusion brownienne sont certes plus faibles que les temps caractéristiques de l'évolution du système et bien trop faibles pour justifier l'évolution observée aux temps très longs, néanmoins la phase de désorientation des particules d'argile à la suite d'un alignement induit par cisaillement pourrait très bien être amorcée par un mécanisme de diffusion brownienne. Une combinaison des phénomènes de diffusion et d'attractions interparticulaires sur des échelles de temps allant jusqu'à 10^4 s est ainsi tout à fait plausible dans notre cas. Il est également important de préciser que le calcul des coefficients de diffusion D_{r0} ne prend pas en compte les interactions particule-particule, pourtant prépondérantes dans de tels systèmes.

Tableau V.3 : Viscosité newtonienne du mélange binaire PP/PP-g-MA (89,5/10,5) à 180, 200 et 220°C

T (°C)	180	200	220
η_0 (Pa.s)	815	481	317

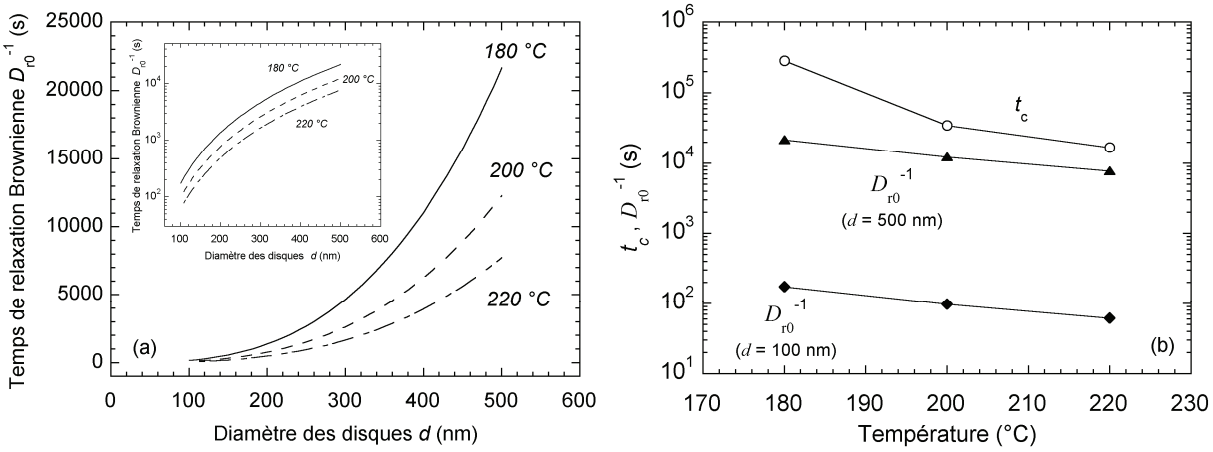


Figure V.43 : (a) Temps de relaxation brownienne en fonction du diamètre des disques pour 180, 200 et 220 °C (b) comparaison des temps critiques de transition t_c avec D_{r0}^{-1} pour d = 250 et 500 nm

V.4.3 Dans quels cas le principe de superposition temps-température s'applique t'il ?

Nous avons vu que l'évolution de la structure du nanocomposite présente une sensibilité non négligeable à la température. Ainsi, pour un temps de vieillissement identique, le système se retrouvera dans un état différent pour chaque température. De même, pour chaque température, un état du système (caractérisé par la valeur de σ_0) correspond à différents temps de restructuration (*cf.* Figure V.44). Cela permet de comprendre que la superposition temps-température ne peut pas fonctionner si le protocole de mesure ne permet pas de caractériser le même état du système, quelle que soit la température.

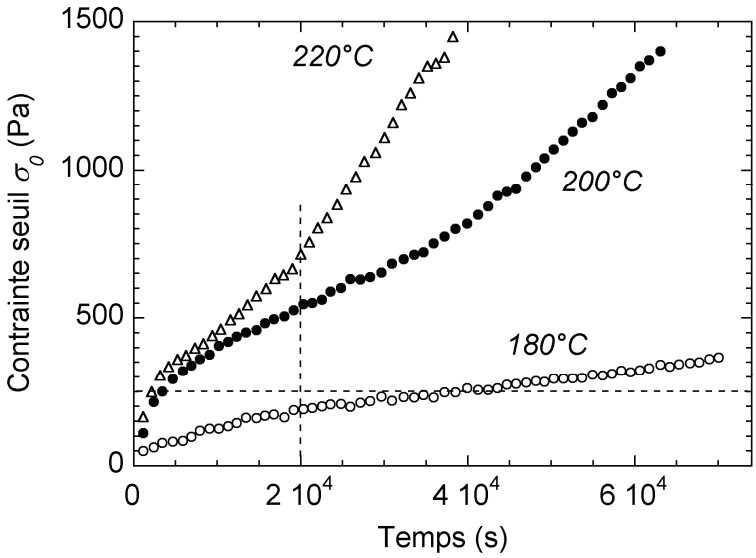


Figure V.44 : Illustration de l'effet du temps de vieillissement sur la contrainte seuil pour différentes températures

En raisonnant selon ce principe, nous avons sélectionné des balayages en fréquence présentant une même valeur de σ_0 pour chacune des trois températures et effectué une superposition pour une température de référence T_{ref} = 180°C. Les résultats obtenus en fixant σ_0 à 250 Pa, puis à 367 Pa, sont illustrés aux Figures V.45 et V.46, respectivement. Dans les deux cas, une très bonne superposition des courbes est alors obtenue, confirmant ainsi que le suivi de l'évolution de σ_0 pour différentes températures permet de comprendre dans quels cas le principe de superposition temps-température est applicable. La dépendance des coefficients de glissement a_T avec la température est représentée à la Figure V.47. On remarque que les coefficients a_T obtenus sont très proches pour les deux niveaux de contrainte seuil. Cela est cohérent avec l'obtention d'une courbe maîtresse de σ_0 en fonction du temps (*cf.* Figure V.41b) et indique que les facteurs de glissement a_T sont indépendants de la valeur de σ_0 fixée. Par ailleurs, ces facteurs de glissement sont très proches de ceux obtenus pour réaliser une superposition temps-température dans le cas de la matrice PP pure, ainsi que dans le cas du mélange binaire PP/PP-g-MA. Une loi d'Arrhenius permet de calculer les énergies d'activation E_a du nanocomposite et des matrices PP et PP/PP-g-MA (*cf.* Tableau V.4).

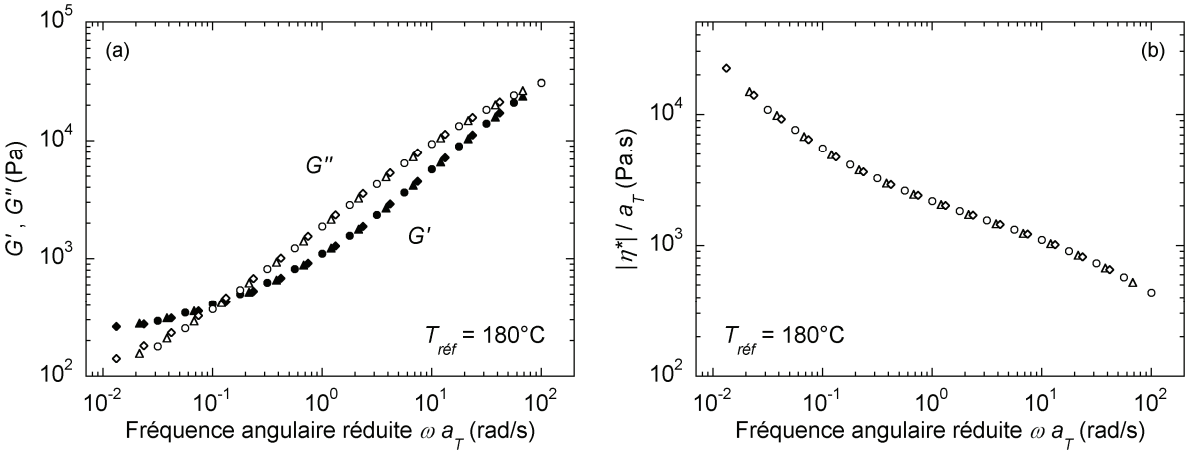


Figure V.45 : Validité de la superposition temps-température pour des temps de vieillissement correspondant à une même valeur de contrainte seuil σ_0 = 250 Pa (180 °C : 38 515 s - 200 °C : 3413 s - 220 °C : 2117 s). (a) G' et (b) G'' en fonction de ωa_T. T_{ref} = 180°C

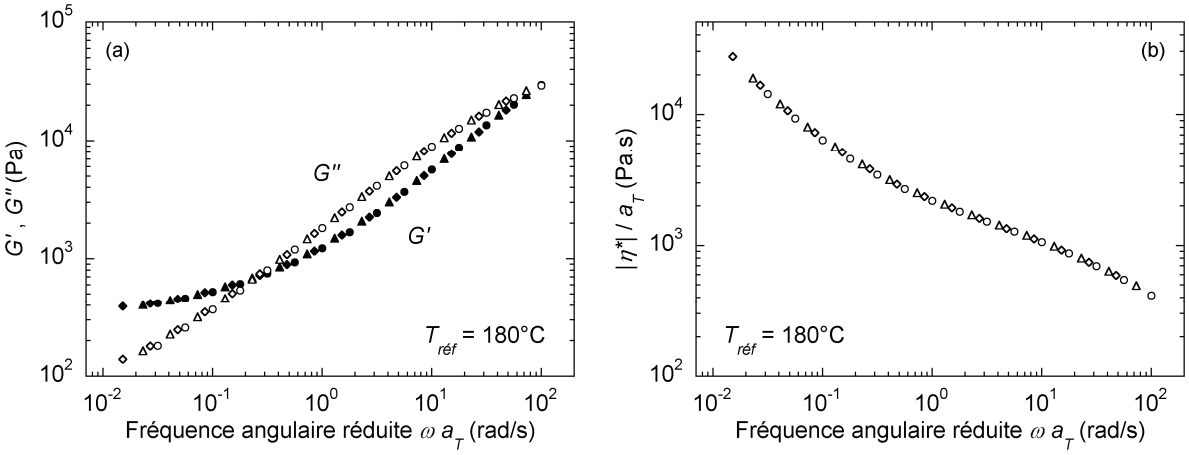


Figure V.46 : Validité de la superposition temps-température pour des temps de vieillissement correspondant à une même valeur de contrainte seuil σ_0 = 367 Pa (180 °C : 70 019 s - 200 °C : 7915 s - 220 °C : 5215 s). (a) G' et (b) G'' en fonction de ωa_T. T_{ref} = 180°C

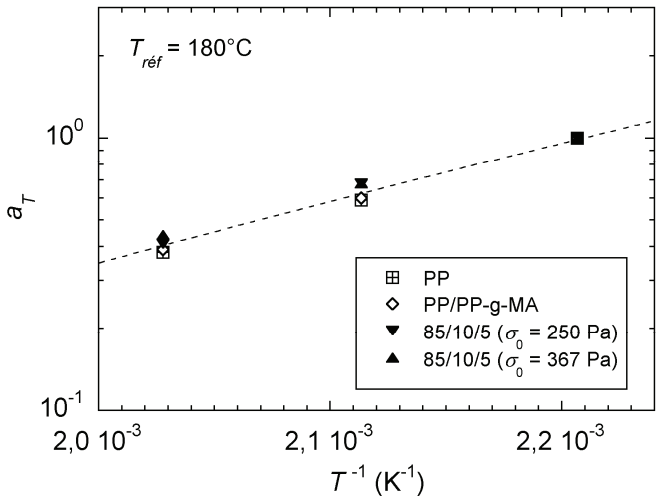


Figure V.47 : Graphes d'Arrhénius pour le PP, le mélange binaire PP/PP-g-MA (89,5/10,5) et le nanocomposite 85/10/5 pour σ_0 = 250 et 367 Pa

Les énergies d'activation obtenues sont proches, les écarts étant inférieurs aux incertitudes de mesures. Nous rappelons que ces valeurs sont obtenues pour seulement trois températures et qu'une détermination plus précise des énergies d'activation nécessiterait des mesures pour plusieurs températures supplémentaires. Néanmoins, la faible influence du réseau d'argile sur l'énergie d'activation de la matrice permet de confirmer que le comportement pseudo-solide observé aux basses fréquences est bien dû aux interactions entre particules d'argile et non pas à un ralentissement de la relaxation des chaînes macromoléculaires par un effet de confinement à l'intérieur des galeries d'argile, en accord avec les résultats de Ren *et al.* (2000), Solomon *et al.* (2001) et Galgali *et al.* (2001).

Tableau V.4 : Énergies d'activation obtenue pour le PP pur, le mélange binaire PP/PP-g-MA (89,5/10,5) et le nanocomposite 85/10/5 pour σ_0 = 250 et 367 Pa. $T_{réf}$ = 180°C

Échantillon	PP	PP/PP-g-MA (89,5/10,5)	85/10/5 (σ_0 = 250 Pa)	85/10/5 (σ_0 = 367 Pa)
E_a (kJ.mol^{-1})	40,7 ± 4,9	43,8 ± 5,3	41,3 ± 5,0	38,1 ± 4,6

Étant donné que l'élévation en température accélère le processus de restructuration du réseau d'argile au cours du temps (*cf.* Figure V.44), une autre approche consiste à laisser évoluer la structure à la température la plus haute avant d'effectuer le balayage en fréquence à la température souhaitée. Nous avons donc maintenu les échantillons à 220°C pendant 2400 s avant de démarrer un balayage en fréquence à 180, 200 et 220°C. Comme l'illustre la Figure V.48, on obtient bien une superposition des courbes, bien que de qualité légèrement inférieure comparativement à la méthode précédente. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Reichert *et al.* (2001) et Zhao *et al.* (2005) en utilisant une approche similaire. On obtient une énergie d'activation de 32,4 ± 4,0 kJ.mol^{-1}, soit une valeur inférieure à celles obtenues précédemment. Cette méthode présente l'inconvénient d'exposer les échantillons à des températures élevées sur des temps relativement longs, ce qui peut causer une dégradation du tensioactif et de la matrice polymère et ainsi expliquer la diminution de l'énergie d'activation.

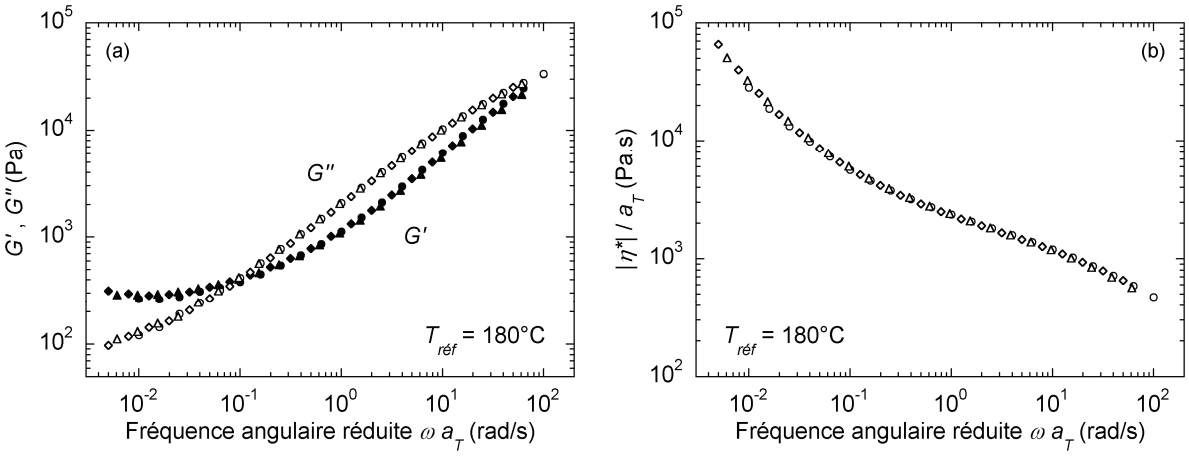


Figure V.48 : Validité de la superposition temps-température en laissant la structure du nanocomposite évoluer pendant 2400 s à 220°C avant de démarrer le balayage en fréquence pour chaque température (180, 200 et 220°C)

V.5 Synthèse des résultats et conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le comportement thixotrope des nanocomposites polypropylène/argile, à savoir l'évolution de leur structure au cours du temps et les effets de déstructuration par cisaillement dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire.

Les essais réalisés en rhéométrie dynamique de petite amplitude ont permis d'observer une évolution continue des modules dynamiques dans le temps, en particulier dans le cas du module élastique. Aucune stabilisation du comportement rhéologique n'a été observée, même après quatre jours de balayage en temps. L'évolution de *G'* montre deux phases de cinétiques distinctes. La première phase peut être décrite à l'aide d'une loi puissance tandis que la seconde montre une dépendance linéaire avec le temps. La transition d'une cinétique à l'autre correspond à la transition d'un régime dominé par un comportement visqueux vers un régime dominé par l'élasticité du réseau de percolation après sa reformation. Un phénomène de migration de l'argile à la surface libre des échantillons sous atmosphère d'azote a été mis en évidence pour des temps relativement longs (de l'ordre de 24 heures). Le rôle de ce phénomène sur le comportement rhéologique nécessiterait des investigations complémentaires.

L'amplitude des pics de contrainte observés dans le régime transitoire lors des écoulements retour du protocole introduit par Solomon *et al.* (2001) permet également de suivre la reconstruction progressive du réseau de charges d'argile. Les relaxations de contraintes enregistrées à la suite de cisaillements continus montrent la présence de contraintes résiduelles à un temps caractéristique de l'ordre de 100 s, suivies d'une remontée qui semble s'atténuer vers 10^4 s. Les interprétations de ces phénomènes restent à éclaircir, néanmoins les temps caractéristiques observés lors des "relaxations" de contraintes correspondent aux temps caractéristiques de reconstruction du réseau, mesurés lors de test en rhéologie transitoire et dynamique de faible amplitude. L'analyse en balayages fréquentiels successifs nous a permis d'évaluer la contrainte seuil au cours du temps et ainsi d'utiliser ce paramètre indépendant de la fréquence pour suivre l'évolution structurale des nanocomposites.

Enfin, l'influence de la température sur la restructuration des nanocomposites a été étudiée. Les résultats indiquent que l'évolution structurale est accélérée sous l'effet de la température. L'accroissement continu de la contrainte seuil avec le temps ne semble pas guidé par un mécanisme de diffusion brownienne, mais parait plutôt influencé par des attractions entre particules d'argile. Les temps de diffusions calculés montrent cependant que la désorientation des particules après un alignement par cisaillement peut être simultanément induite par les attractions interparticulaires et la relaxation par diffusion brownienne des feuillets ou tactoïdes d'argile. L'applicabilité du principe de superposition temps-température pour les nanocomposites est directement liée à l'évolution de leur structure au cours du temps. Nous avons pu montrer que la contrainte seuil constitue un critère unique permettant l'application de ce principe sur l'ensemble de la gamme de fréquence considérée : pour chaque température, seuls les spectres correspondant à une même valeur de contrainte seuil, et donc à des temps de restructuration différents, peuvent être superposés. Les facteurs de glissements et l'énergie d'activation obtenus pour les nanocomposites sont identiques à ceux de la matrice non chargée, quelle que soit la valeur de contrainte seuil considérée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ces travaux de thèse consistaient à approfondir les connaissances sur les relations entre le procédé, la structure et les propriétés de nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polypropylène mis en œuvre par mélange à l'état fondu. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de la formulation de ces matériaux, à savoir l'influence de la concentration en agent compatibilisant (PP-g-MA) ainsi que de la concentration en argile. Pour cette première étape, les matériaux hybrides ont été préparés en mélangeur interne pour des conditions opératoires constantes. Nos travaux de recherche ont ensuite été focalisés sur la dispersion d'argile en extrusion bivis corotative, au travers de l'impact des conditions opératoires et de l'évolution de la structure des nanocomposites le long du profil d'extrusion. Enfin, la sensibilité du comportement rhéologique complexe des nanocomposites à leur changement de structure nous a amené à étudier leur caractère thixotrope.

Les premiers résultats confirment l'incapacité de la matrice PP seule à intercaler et à exfolier l'argile malgré le traitement organique de la montmorillonite, contrairement au compatibilisant PP-g-MA. La réalisation de mélanges binaires PP/PP-g-MA nous a permis de constater que l'ajout de compatibilisant dans la matrice PP non chargée entraîne une diminution de la viscosité à l'état fondu, de même qu'une diminution du module de Young à l'état semi-cristallin. Ces effets sont liés aux faibles longueurs des chaînes de PP-g-MA ainsi qu'à son faible taux de cristallinité. Dans le cas de mélanges ternaires PP/PP-g-MA/argile concentrés à 5 % en masse d'argile, nous avons observé une morphologie mixte intercalée/exfoliée. L'élaboration par voie mélange maître mène à une meilleure qualité de dispersion comparativement à la voie directe. Le niveau d'intercalation est favorisé par l'augmentation de la concentration en PP-g-MA. Le niveau d'exfoliation, quant à lui, est amélioré lorsque le rapport PP-g-MA/argile varie entre 1 et 4 dans les conditions testées. Les résultats montrent que la rigidité des nanocomposites augmente avec leur degré d'exfoliation. Cependant, ce renforcement mécanique n'est pas observé lorsque l'exfoliation n'est que faiblement prononcée.

Une diminution de la qualité de dispersion micrométrique a lieu lorsque la concentration en PP-g-MA devient trop élevée (typiquement au-delà de 30 % en masse). Cela est vraisemblablement dû à la faible viscosité du PP-g-MA qui tend à diminuer la viscosité de la matrice et à réduire les contraintes de cisaillement appliquées aux amas d'argile lors du mélange. De plus, la fragilité du PP-g-MA à l'état solide entraîne une diminution significative de la ténacité des nanocomposites lorsqu'ils contiennent plus de 15 % en masse de PP-g-MA. Il est donc important de chercher à optimiser la quantité de compatibilisant afin d'obtenir une bonne qualité de dispersion de l'argile sans toutefois dégrader les propriétés mécaniques des matériaux finaux. Les résultats montrent qu'un rapport PP-g-MA/argile compris entre 2 et 4 permet d'obtenir un compromis satisfaisant pour des nanocomposites chargés à 5 % en masse d'argile organophile.

L'exfoliation induit une proximité des particules d'argile anisotropes qui peut entraîner la formation d'un réseau tridimensionnel de percolation. Par conséquent, la réponse rhéologique des nanocomposites présente un comportement pseudo-solide aux basses fréquences qui reflète l'élasticité du réseau d'argile. L'intensité de ce comportement pseudo-solide peut être quantifiée par la contrainte seuil obtenue par une loi de Carreau-Yasuda avec seuil d'écoulement. Cette contrainte seuil permet ainsi de quantifier le niveau d'exfoliation pour une concentration en argile donnée.

L'augmentation de la concentration en argile entraîne une intensification des interactions entre particules d'argile, et donc, du comportement pseudo-solide. Cela est dû simultanément à la présence d'une structure exfoliée et à l'augmentation du nombre de particules d'argile au sein de la matrice. Les nanocomposites de morphologie intercalée/exfoliée sont associés à un seuil de percolation relativement bas (de l'ordre de 1 % d'argile en volume), étant donné les hauts rapports d'aspect des feuillets individuels et des tactoïdes. Au-delà du seuil de percolation, des effets de déstructuration du réseau d'argile ont lieu aux grandes déformations. Du point de vue des propriétés mécaniques, l'augmentation de la concentration en argile dans le cas de nanocomposites intercalés/exfoliés entraîne un renforcement de la rigidité ainsi qu'une diminution de la ténacité (notamment à cause de l'augmentation concomitante du taux de PP-g-MA).

Les essais réalisés en extrusion bivis corotative pour une formulation de nanocomposite choisie et une large gamme de conditions opératoires ont permis de mettre en exergue l'influence des différents paramètres d'extrusion sur l'état de dispersion. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis (*N*) améliore la qualité de dispersion, bien que le niveau d'exfoliation reste inchangé lorsque *N* dépasse les 500 tr/min. La dispersion est également favorisée par la diminution du débit d'alimentation (*Q*), synonyme de l'accroissement du temps de séjour, de même que pour une faible valeur de température de régulation ($T_{rég}$). L'influence de ces trois paramètres sur l'état de dispersion micrométrique et sur le niveau d'exfoliation peut être exprimée à l'aide d'un seul paramètre correspondant à l'énergie mécanique spécifique (*EMS*). L'augmentation du niveau d'exfoliation avec l'*EMS* cesse pour une valeur critique qui marque la limite de l'influence du procédé sur la dispersion nanométrique. Néanmoins, les conditions opératoires ont une importante influence sur l'état de dispersion des nanocomposites qui se répercute sur leurs propriétés mécaniques. L'augmentation du module de Young est d'autant plus marquée que le niveau d'exfoliation est élevé.

Les prélèvements d'échantillons le long du profil de vis pour différentes conditions opératoires ont permis de montrer que la dispersion à l'échelle micrométrique a lieu essentiellement entre la zone de fusion et le début de la zone de malaxage. L'évolution de l'état de dispersion sur le reste du profil de vis indique une délamination progressive des feuillets à partir des agrégats d'argile. Les résultats obtenus révèlent que l'énergie dissipée locale est un paramètre pertinent pour décrire l'évolution de l'état de dispersion des nanocomposites le long du profil d'extrusion.

Par ailleurs, les nanocomposites présentent un comportement thixotrope à l'état fondu. Cela signifie qu'une déformation macroscopique de ces matériaux entraîne la déstructuration de leur réseau d'argile et que celui-ci se réorganise continuellement au cours du temps lorsque le système est laissé au repos. L'application d'un cisaillement continu ou d'un cisaillement oscillatoire aux grandes déformations induit un alignement des particules anisotropes d'argile dans le plan de cisaillement, ce qui affaiblit significativement le comportement pseudo-solide des nanocomposites. Les mesures réalisées dans le domaine de viscoélasticité linéaire (conditions proches du repos) indiquent une augmentation incessante de l'élasticité, liée à la restructuration progressive du réseau d'argile au cours du temps. La cinétique de cette évolution rhéologique se compose de deux étapes. La première phase est vraisemblablement liée à la désorientation des particules d'argile, tandis que la seconde étape correspondrait à un mécanisme d'attractions interparticulaires. Les faibles tailles des particules d'argile permettent de penser que leur désorientation peut être induite sous l'effet du mouvement Brownien, à l'instar des suspensions colloïdales. En nous basant sur des calculs de

diffusivité rotationelle, nous arrivons à la conclusion que la désorientation des particules par diffusion Brownienne est plausible mais qu'elle ne peut être l'unique cause de l'évolution rhéologique observée (en particulier aux temps longs). Il semble que cette dernière soit étroitement liée aux attractions interparticulaires, favorisées par l'environnement fortement "peuplé" en particules anisotropes. L'élévation en température tend à accélérer le processus de réorganisation. En conséquent, le principe de superposition temps-température ne peut s'appliquer que lorsque le nanocomposite étudié présente la même structure pour chacune des températures employées, ce qui implique un temps de repos (dépendant de la température) avant chaque balayage en fréquence ou un traitement thermique visant à accélérer l'évolution structurale. Ces observations confirment que la rhéologie est un outil particulièrement sensible à la structure des nanocomposites, permettant d'évaluer leur qualité de dispersion de façon globale. Il est cependant nécessaire d'utiliser un protocole identique dans le cas d'études comparatives, tant au niveau de la préparation des échantillons que de la caractérisation rhéologique en elle-même, afin de ne pas induire d'effets de déstructuration ni de réorganisation de façon variable d'un échantillon à un autre. Cela permet également de vérifier la reproductibilité des résultats. La combinaison de la rhéologie à des techniques de caractérisation locale (MEB, MET et DRX) reste nécessaire afin de vérifier les interprétations basées sur le comportement rhéologique complexe de tels matériaux.

L'ensemble des résultats obtenus, des interprétations et des interrogations suscitées par les travaux présentés dans ce manuscrit laisse entrevoir de multiples perspectives. La formulation des nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polypropylène fait partie des domaines à approfondir pour faciliter leur mise en œuvre par mélange à l'état fondu. Notamment, la production de grades de compatibilisant de type PP-g-MA à longues chaînes macromoléculaires et de comportement ductile à l'état semi-cristallin pourrait permettre une amélioration de l'état de dispersion et des propriétés mécaniques des nanocomposites. De même, le traitement de l'argile par des molécules tensioactives présentant une meilleure stabilité thermique, ou permettant une compatibilisation avec la matrice polypropylène sans avoir à rajouter de PP-g-MA, fait partie des thématiques de recherche actuelles dans le domaine des nanocomposites.

Dans notre cas, l'influence des conditions d'extrusion a permis l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice polypropylène qui se traduit par une augmentation maximale du module de Young de 50 % pour un taux d'argile organophile de 5 % en masse, associée à une structure partiellement exfoliée. Une augmentation significative du niveau d'exfoliation devrait permettre d'étendre l'amélioration des propriétés mécaniques. L'optimisation du procédé de mise en œuvre nécessiterait d'étudier l'effet des conditions opératoires lors de la préparation de mélanges maîtres sur leur état de dispersion, ainsi que leurs répercussions après dilution dans la matrice polypropylène. L'influence précise de la géométrie des éléments du profil de vis sur l'état de dispersion reste à ce jour peu comprise. Nous savons également que la mauvaise dispersion de l'argile est liée à des phénomènes d'agglomération. Il serait donc judicieux de chercher à améliorer les techniques de dosage des poudres d'argile lors de leur introduction dans l'extrudeuse afin de limiter l'agglomération.

Enfin, des études *in situ* couplant la rhéologie aux techniques de diffusion de rayons X aux petits angles (source synchrotron) ou de diffusion de la lumière sur des systèmes PP/PP-g-MA/argile paraissent incontournables afin d'éclaircir les origines de leur cinétique d'évolution structurale en

deux étapes et de leur caractère thixotrope au sens large du terme. Il serait également intéressant de suivre l'évolution de la dimension fractale du réseau argileux, déterminée par des mesures rhéologiques pour plusieurs concentrations en argile, sur une large échelle de temps. L'étude du phénomène de migration locale de l'argile à la surface des échantillons lors de longs essais de vieillissement, évoqué au Chapitre V, fait également partie des perspectives à envisager.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Agassant, J.F., P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent (1996)
La mise en forme des matières plastiques, 3ème édition
Lavoisier, Paris

Aubry, T., T. Razafinimaro, P. Médéric (2005)
Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite
Journal of Rheology, **49**, 425-440

Bergaya, F., B.K.G. Theng, G. Lagaly (2006)
Handbook of clay science, Volume 1 (Developments in Clay Science)
Elsevier, Amsterdam

Berzin, F. (1998)
Étude expérimentale et modélisation d'une opération d'extrusion réactive
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Berzin, F., B. Vergnes, L. Delamare (2001)
Rheological behavior of controlled rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer
Journal of Applied Polymer Science, **80**, 1243-1252

Blumstein, A. (1965)
Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 3, 2665-2672

Botta, L., F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, R. Scaffaro (2007)
Rheological response of polyethylene/clay nanocomposites to annealing treatment
Macromolecular Chemistry and Physics, **208**, 2533-2541

Boudimbou (2011)
Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Bourbigot, S., R. Delobel, S. Duquesne (2006)
Comportement au feu des composites
Techniques de l'Ingénieur, Référence AM5330, 1-10, 2006.

Broll, N. (1996)
Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X
Techniques de l'Ingénieur, Référence P1080, 1-17

Bultel, F. (2001)
Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels
Thèse de doctorat, École nationale des Ponts et Chaussées

Burnside, S.D., E.P. Giannelis (1995)
Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites
Chemistry of Materials, **7**, 1597-1600

Buscall, R., P.D.A. Mills, J.W. Goodwin, D.W. Lawson (1988)
Scaling behaviour of the rheology of aggregate networks formed from colloidal particles
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, **84**, 4249-4260

Caillère, S., S. Hénin, M. Rautureau (1982)
Minéralogie des argiles. 1. Structure et propriétés physico-chimiques, 2ème édition
Masson, Paris

Caputo, F.E., W.R. Burghardt (2001)
Real-time 1-2 plane saxs measurements of molecular orientation in sheared liquid crystalline polymers
Macromolecules, **34**, 6684-6694

Carreau, P.J. (1972)
Rheological equations from molecular network theories
Transactions of the Society of Rheology, **16**, 99-127

Carrot, C., J. Guillet (1999)
Viscoélasticité linéaire des polymères fondus
Techniques de l'Ingénieur, Référence AM3620, 1-19, 1999.

Carter, L., J.G. Hendricks, D.S. Bolley (1950)
Elastomer reinforced with a modified clay
US patent, 2531396

Cassagnau, P. (2008)
Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites
Polymer, **49**, 2183-2196

Cho, J.W., D.R. Paul (2001)
Nylon 6 nanocomposites by melt compounding
Polymer, **42**, 1083-1094

Cocard, S., J.F. Tassin, T. Nicolai (2000)
Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks
Journal of Rheology, **44**, 585-594

Collin, V. (2004)
Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans les élastomères
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Collin, V., E. Peuvrel-Disdier (2005)
Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix
Elastomery, **9**, 9-15

Cox, W.P., E.H. Merz (1958)
Correlation of dynamic and steady flow viscosities
Journal of Polymer Science, **28**, 619-622

Damour, A., D. Salvetat (1847)
Notice et analyses sur un hydrosilicate trouvé à Montmorillon (Vienne).
Annales de Physique et de Chimie, **21** (série 3), 376-383

de Gennes, P.G. (1980)
Scaling concepts in polymer physics
Cornell University Press, New York

DeGroot, J. V., C. W. Macosko, T. Kume, T. Hashimoto (1994)
Flow-induced anisotropic sals in silica-filled PDMS liquids
Journal of Colloid and Interface Science, **166**, 404–413

Della Valle, G., C. Barres, J. Plewa, J. Tayeb, B. Vergnes (1993)
Computer simulation of starchy products transformation by twin-screw extrusion
Journal of Food Engineering, **19**, 1-31

Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul (2001)
Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites
Polymer, **42**, 9513-9522

Dijkstra, M., J.P. Hansen, P.A. Madden (1995)
Gelation of a clay colloid suspension
Physical Review Letters, **75**, 2236-2239

Doh, J.G., I. Cho (1998)
Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid
Polymer Bulletin, **41**, 511-518

Dong, Y., D. Bhattacharyya, P.J. Hunter (2008)
Experimental characterisation and object-oriented finite element modelling of polypropylene/organoclay nanocomposites
Composites Science and Technology, **68**, 2864-2875

Doremus, P., J. M. Piau (1991)
Yield stress fluid. Structural model and transient shear flow behaviour
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **39**, 335-352

Drosdov, A.D., E.A. Jensen, J. de C., Christiansen (2010)
Non-linear time-dependent response of polypropylene/nanoclay melts: Experiments and modelling
Computational Materials Science, **47**, 807-816

Durmus, A., A. Kasgoz, C.W. Macosko (2007)
Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology
Polymer, **48**, 4492-4502

Duval, C. (2004)
Polypropylènes (PP)
Techniques de l'Ingénieur, Référence AM3320, 1-16, 2004.

Dykes, L.M.C., J.M. Torkelson, W.R. Burghardt, R. Krishnamoorti (2010)
Shear-induced orientation in polymer/clay dispersions via in situ X-ray scattering
Polymer, **51**, 4916-4927

Dykes, L.M.C., J.M. Torkelson, W.R. Burghardt (2012)
Shear-induced orientation in well-exfoliated polystyrene/clay nanocomposites
Macromolecules, **45**, 1622-1630

Ferry, J.D. (1980)
Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition
John Wiley & Sons, New York

Folgar, F.P., C.L. Tucker (1984)
Orientation behaviour of fibers in concentrated suspensions
Journal of Reinforced Plastics and Composites, **3**, 98-119

Fornes, T.D., P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul (2001)
Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight
Polymer, **42**, 9929-9940

Fornes, T.D. (2003)
Polyamide-layered silicate nanocomposites by melt processing
Thèse de doctorat, Université du Texas à Austin

Fornes, T.D., D.R. Paul (2003a)
Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites
Polymer, **44**, 3945-3961

Fornes, T.D., D.R. Paul (2003b)
Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories
Polymer, **44**, 4993–5013

Fornes, T.D., D.L. Hunter, D.R. Paul (2004)
Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation
Macromolecules, **37**, 1793-1798

Fukushima, Y., S. Inagaki (1987)
Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide
Journal of Inclusion Phenomena, **5**, 473-482

Fujiwara, S., T. Sakamoto (1976)
Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite
Kokai Patent Application, SHO 51 (1976)-109998

Galgali, G., C. Ramesh, A. Lele (2001)
A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites
Macromolecules, **34**, 852-858

Gianelli, W., G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegatti, J. Rosenthal, R.C. Trombini (2005)
Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites
Polymer, **46**, 7037-7046

Giannelis, E.P. (1996)
Polymer layered silicate nanocomposites
Advanced Materials, **8**, 29-35

Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, E. Manias (1998)
Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes
Advances in Polymer Science, **138**, 107-147

Gilman, J.W. (1999)
Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites.
Applied Clay Science, **15**, 31-49

Gloaguen, J.M., J.M. Lefebvre (2007)
Nanocomposites polymères/silicates en feuillets
Techniques de l'ingénieur, Référence AM5205, 1-19

Grim, R.E. (1953)
Clay mineralogy
McGraw-Hill Inc., New York

Hackett, E., E. Manias, E.P. Giannelis (1998)
Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates
Journal of Chemical Physics, **108**, 7410-7415

Han, C.D., H.K. Chuang (1985)
Criteria for rheological compatibility of polymer blends
Journal of Applied Polymer Science, **30**, 4431-4454

Hasegawa, N., H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, N. Sato (2003)
Nylon 6/Na+ montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na+montmorillonite slurry
Polymer, **44**, 2933-2937

Hoffmann, B., C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mülhaupt (2000)
Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay
Macromolecular Rapid Communications, **21**, 57-61

Hofmann, U. (1952)
Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie, Insbesondere bei tonhaltigen Gelen
Kolloid-Zeitschrift, **125**, 86-99

Hong, C.H., Y.B. Lee, J.W. Bae, J.Y. Jho, B.U. Nam, T.W Hwang (2005)
Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application
Journal of Applied Polymer Science, **98**, 427-433

Horsch, S., G. Serhatkulu, E. Gulari, R.M. Kannan (2006)
Supercritical CO_2 dispersion of nano-clays and clay/polymer nanocomposites
Polymer, **47**, 7485-7496

Incarnato, L., P. Scarfato, L. Di Maio G.M. Russo, P. Iannelli, D. Acierno (2003)
Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposites.
Polymer, **44**, 4625-4634

Isichenko, M. B. (1992)
Percolation, statistical topography and transport in random media
Reviews of Modern Physics, **64**, 961-1043

Jeon, H.S., J.K. Rameshwaram, G. Kim (2004)
Structure–property relationships in exfoliated polyisoprene/clay nanocomposites
Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, **42**, 1000-1009

Kasaliwal, G.R., S. Pegel, A. Göldel, P. Pötschke, G. Heinrich (2010)
Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate
Polymer, **51**, 2708-2720

Kato, M., A. Usuki, A. Okada (1997)
Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds.
Journal of Applied Polymer Science, **66**, 1781-1785

Kato, M., M. Matsushita, K. Fukumori (2004)
Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite
Polymer Engineering & Science, **44**, 1205-1211

Kawasumi, M., N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada (1997)
Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids
Macromolecules, **30**, 6333-6338

Kim, D.H., P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul (2007a)
Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites:
Effect of PP-g-MA to organoclay ratio.
Polymer, **48**, 5308-5323

Kim, D.H., P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul (2007b)
Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties
Polymer, **48**, 5960-5978

Kim, H., J.W. Lee (2001)
Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites
Polymer Engineering & Science, **41**, 1963-1969

Kim, H., C.W. Macosko (2009)
Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites
Polymer, **50**, 3797-3809

King, H. E. Jr., S.T. Milner, M.Y. Lin, J.P. Singh, T.G. Mason (2007)
Structure and rheology of organoclay suspensions
Physical Review E, **75**, 021403 [1-20]

Kojima, Y., A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauch, O. Kamigaito (1993)
Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid
Journal of Materials Research, **8**, 1185-1189

Kolb, M., R. Botet, R. Julien (1983)
Scaling of kinetically growing clusters
Physical Review Letters, **51**, 1123-1126

Koo, C.M., M.J. Kim, M.H. Choi, S.O. Kim, I.J. Chung (2003)
Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology
Journal of Applied Polymer Science, **88**, 1526-1535

Kornmann, X. (2001)
Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites
Thèse de doctorat, Université de technologie de Luleå, Suède

Kretser, R.G., P.J. Scales, D.V. Boger (1998)
Surface chemistry-rheology interrelationships in clay suspensions
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **137**, 307-318

Krishnamoorti, R., E.P. Giannelis (1997)
Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites
Macromolecules, **30**, 4097-4102

Krishnamoorti, R., J. Ren, A.S. Silva (2001)
Shear response of layered silicate nanocomposites
Journal of Chemical Physics, **114**, 4968-4973

Krishnamoorti, R., K. Yurekli (2001)
Rheology of polymer layered silicate nanocomposites
Current Opinion in Colloid & Interface Science, **6**, 464-470

Lagaly, G. (1981)
Characterization of clays by organic compounds
Clay Minerals, **16**, 1-21

Lagaly, G. (1986)
Interaction of alkylamines with different types of layered compounds
Solid State Ionics, **22**, 43-51

Larson, R.G. (1999)
The Structure and Rheology of Complex Fluids
Oxford University Press, New York

Larson, R.G., K.I. Wineyl, S.S. Patel, H. Watanabe, R. Bruinsma (1993)
The rheology of layered liquids: lamellar block copolymers and smectic liquid crystals
Rheologica Acta, **32**, 245-253

Lee, J., T. Takekoshi, E.P. Giannelis (1997)
Fire retardant polyetherimide nanocomposites
Materials Research Society Symposia Proceedings, **457**, 513-518

Lele, A., M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh (2002)
In situ rheo-x-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt
Journal of Rheology, **46**, 1091–1110

Leonov, A.I. (1990)
On the rheology of filled polymers
Journal of Rheology, **34**, 1039-1068

Le Pluart, L. (2002)
Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux
Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, J.F. Gérard (2002)
Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites
The Journal of Adhesion, **78**, 645-662

Lertwimolnun, W., B. Vergnes (2005)
Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix.
Polymer, **46**, 3462-3471

Lertwimolnun, W. (2006)
Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Lertwimolnun, W., B. Vergnes (2006)
Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder
Polymer Engineering & Science, **46**, 314-323

Lertwimolnun, W., B. Vergnes (2007)
Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites.
Polymer Engineering & Science, **47**, 2100-2109

Letwimolnun, W., B. Vergnes, G. Ausias, P.J. Carreau (2007)
Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **141**, 167–179

Lewin, M. (2006)
Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites
Polymers for Advanced Technologies, **17**, 758–763

Lewin, M., E.M. Pearce, K. Levon, A. Mey-Marom, M. Zammarano, C.A. Wilkie, B.N. Jang (2006)
Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes
Polymers for Advanced Technologies, **17**, 226–234

Li, J., C. Zhou, G.Wang, D. Zhao (2003)
Study on kinetics of polymer melt intercalation by a rheological approach
Journal of Applied Polymer Science, **89**, 318-323

Loiseau, A., J. F. Tassin (2006)
Model nanocomposites based on laponite and poly(ethylene oxide): preparation and rheology
Macromolecules, **39**, 9185-9191

Lopez-Quintanilla, M.L., S. Sanchez-Valdes, L.F. Ramos de Valle, F.J. Medellin-Rodriguez (2006)
Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites
Journal of Applied Polymer Science, **100**, 4748-4756

Mackley, M.R., R.T.J. Marshall, J.B.A.F. Smeulders (1995)
The multipass rheometer
Journal of Rheology, **39**, 1293–1309

Maiti, P., P.H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, A. Usuki (2002)
Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites
Macromolecules, **35**, 2042-2049

Malwela, T., S. Sinha Ray (2011)
Unique morphology of dispersed clay particles in a polymer nanocomposite
Polymer, **52**, 1297-1301

Manas-Zloczower, I., D. L. Feke (1989)
Analysis of agglomerate rupture in linear flow fields
International Polymer Processing, **4**, 3-8

Manas-Zloczower, I. (1994)
Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice
Hanser Gardner Publications, Munich

Manas-Zloczower, I. (1997)
Analysis of mixing in polymer processing equipment
Rheology Bulletin, **66**, 5-8

Mandelbrot, B.B. (1983)
The Fractal Geometry of Nature
Freeman, New York

Manias, E. (2001)
A direct-blending approach for polypropylene/clay nanocomposites enhances properties
MRS Bulletin, **26**, 862-863

Marchant, D., K. Jayaraman (2002)
Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure
Industrial & Engineering Chemistry Research, **41**, 6402-6408

Mauduyt, M. (1847)
Un mot sur un morceau de quartz d'une variété particulière, ainsi que sur une substance minérale trouvée dans le département de la Vienne
Bulletin de la Société Géologique de France, **4**, 168-170

Meakin, P. (1983)
Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion limited aggregation
Physical Review Letters, **51**, 1119-1122

Médéric, P., T. Razafinimaro, T. Aubry (2006)
Influence of melt-blending conditions on structural, rheological, and interfacial properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites
Polymer Engineering & Science, **46**, 986-994

Médéric, P., T. Aubry, T. Razafinimaro (2009)
Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites
International Polymer Processing, **3**, 261-266

Meincke, O., B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Friedrich (2003)
Viscoelastic properties of polystyrene nanocomposites based on layered silicates
Macromolecular Chemistry and Physics, **204**, 823-830

Messersmith, P.B., E.P. Giannelis (1995)
Synthesis and barrier properties of poly(ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **33**, 1047-1057

Mobuchon, C., P.J. Carreau, M.C. Heuzey (2007)
Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system
Rheologica Acta, **46**, 1045-1056

Mobuchon, C., P.J. Carreau, M.C. Heuzey (2009)
Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow
Journal of Rheology, **53**, 1025-1048

Modesti, M., A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco (2005)
Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites
Polymer, **46**, 10237-10245

Morgan, A.B., J.W. Gilman (2003)
Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study
Journal of Applied Polymer Science, **87**, 1329-1338

Mourchid, A., A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, P. Levitz (1995)
Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions
Langmuir, **11**, 1942-1950

Natta, G., P. Corradini (1960)
Structure and properties of isotactic polypropylene
Il Nuovo Cimento, **15**, Supplement 1, 40-51

Nazockdast, E., H. Nazockdast, F. Goharpey (2008)
Linear and nonlinear meltstate viscoelastic properties of polypropylene/organoclay nanocomposites
Polymer Engineering & Science, **48**, 1240-1249

Noé, I. (1992)
Étude des écoulements dans une extrudeuse bivis corotative
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Nowacki, R., B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin (2004)
Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear
Polymer, **45**, 4877-4892

Okada, A., M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito (1987)
Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid
American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, **28**, 447-448

Peltola, P., E. Välipakka, J. Vuorinen, S. Syrjälä, K. Hanhi (2006)
Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites
Polymer Engineering & Science, **46**, 995-1000

Piau, J.M., M. Dorget, J.F. Palierne, A. Pouchelon (1999)
Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: Fractal approach
Journal of Rheology, **43**, 305-314

Pignon, F., A. Magnin, J.M. Piau, B. Cabane, P. Lindner, O. Diat (1997)
Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering
Physical Review E, **56**, 3281-3289

Pignon, F., A. Magnin, J.M. Piau (1998)
Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques
Journal of Rheology, **42**, 1349-1373

Poulesquen, A. (2001)
Contribution à la modélisation de l'extrusion réactive en machine bi-vis
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Poulesquen, A., B. Vergnes (2003)
A study of residence time distribution in corotating twin-screw extruders
Part I: Theoretical modeling
Polymer Engineering & Science, **43**, 1841-1848

Poulesquen, A., B. Vergnes, P. Cassagnau, A. Michel, O. S. Carneiro, J. A. Covas (2003)
A study of residence time distribution in co-rotating twin screw extruders
Part II: Experimental validation
Polymer Engineering & Science, **43**, 1849-1862

Pruthtikul R., P. Liewchirakorn (2010)
Preparation of polypropylene graft maleic anhydride (PP-g-MA) via twin screw extrusion
Advanced Materials Research, **93-94**, 451-454

Pujari, S., L. Dougherty, C. Mobuchon, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, W.R. Burghardt (2010)
X-ray scattering measurements of particle orientation in a sheared polymer/clay dispersion
Rheologica Acta, **50**, 3-16

Reichert, P., B. Hoffmann, T. Bock, R. Thomann, R. Mülhaupt, C. Friedrich (2001)
Morphological stability of poly(propylene) nanocomposites
Macromolecular Rapid Communications, **22**, 519–523

Ren, J., A.S. Silva, R. Krishnamoorti (2000)
Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered silicate nanocomposite
Macromolecules, **33**, 3739-3746

Ren, J., B.F. Casanueva, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti (2003)
Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites
Macromolecules, **36**, 4188-4194

Roux, C. (2008)
Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement
Thèse de doctorat, École des Mines de Paris

Russel, W. B., D.A. Saville, W.R. Schowalter (1989)
Colloidal Dispersions
Cambridge University Press, Cambridge

Ryu, J.G., S.W. Park, H. Kim, J.W. Lee (2004)
Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer-clay nanocomposites
Materials Science and Engineering, **24**, 285-288

Schaefer, D.W., J.E. Martin, P.Wiltzius, D.S. Cannell (1984)
Fractal geometry of colloidal aggregates
Physical Review Letters, **52**, 2371-2374

Sclavons, M., P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F.C. Thyrion (2000)
Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy
Polymer, **41**, 1989-1999

Scurati, A., D. L. Feke, I. Manas-Zloczower (2005)
Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows
Chemical Engineering Science, **60**, 6564-6573

Shah, R.K., D.R. Paul (2004)
Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process
Polymer, **45**, 2991-3000

Sherman, L.M. (1999)
Nanocomposites: A little goes a long way
Plastics Technology, **45**, 52-57

Shih, W.H., W.Y. Shih, S.I. Kim, A.I. Aksay (1990)
Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels
Physical Review A, **42**, 4772-4779

Shih, C.K., D.G. Tynan, D.A. Denelesbek (1991)
Rheological properties of multicomponent polymer systems undergoing melting or softening during compounding
Polymer Engineering & Science, **31**, 1670-1673

Shroff-Rama, M., R. Neppalli, R. Chellaswamy, S. Swaminathan (2010)
Exfoliation of clay layers in polypropylene matrix using potassium succinate-g-polypropylene as compatibilizer
Composites Science and Technology, **70**, 1550-1556

Sinha Ray, S., M. Okamoto (2003)
Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing
Progress in Polymer Science, **28**, 1539-1641

Solomon, M.J., A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan (2001)
Rheology of polypropylene/clay hybrid materials
Macromolecules, **34**, 1864-1872

Stauffer, D. (1981)
Can percolation theory be applied to critical phenomena at gel points ?
Pure and Applied Chemistry, **53**, 1479-1487

Svoboda, P., C. Zeng, H. Wang, L.J. Lee, D.L. Tomasko (2002)
Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites
Journal of Applied Polymer Science, **85**, 1562-1570

Százdi, L., B. Jr. Pukánszky, E. Földes, B. Pukánszky (2005)
Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites
Polymer, **46**, 8001–8010

Treece, M.A., J.P. Oberhauser (2007a)
Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites
Macromolecules, **40**, 571-582

Treece, M.A., J.P. Oberhauser (2007b)
Ubiquity of soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites
Polymer, **48**, 1083-1095

Treece, M.A., W. Zhang, R.D. Moffitt, J.P. Oberhauser (2007)
Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence
Polymer Engineering & Science, **47**, 898-911

Usuki, A., Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito (1993)
Synthesis of nylon 6-clay hybrid
Journal of Materials Research, **8**, 1179-1184

Vaia, R.A., H. Ishii, E.P. Giannelis (1993)
Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates
Chemistry of Materials, **5**, 1694-1696

Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis (1994)
Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates
Chemistry of Materials, **6**, 1017-1022

Vaia, R.A., K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis (1995)
Kinetics of polymer melt intercalation
Macromolecules, **28**, 8080-8085

Vergnes, B., G. Della Valle, L. Delamare (1998)
A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders
Polymer Engineering & Science, **38**, 1781-1792

Vergnes, B., M. Chapet (2001)
Procédés d'extrusion bivis
Techniques de l'Ingénieur, Référence AM3653, 1-23

Vergnes, B. (2011)
The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites
International Polymer Processing, **26**, 229-232

Vermant, J., S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko (2007)
Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology
Journal of Rheology, **51**, 429-450

Verwey, E.J.W., J.T.G. Overbeek (1948)
Theory of the stability of lyophobic colloids
Courier Dover Publications, New York

Villmow, T., P. Pötschke, S. Pegel, L. Häussler, B. Kretzschmar (2008)
Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix
Polymer, **49**, 3500-3509

Villmow, T., B. Kretzschmar, P. Pötschke (2010)
Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites
Composites Science and Technology, **70**, 2045-2055

Wagener, R., T.J.G. Reisinger (2003)
A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites
Polymer, **44**, 7513-7518

Wang, Z.M., H. Nakajima, E. Manias, T.C. Chung (2003)
Exfoliated PP/clay nanocomposites using ammonium-terminated PP as the organic modification for montmorillonite
Macromolecules, **36**, 8919-8922

Weidinger, A., P.H. Hermans (1961)
On the deformation of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction
Makromolekulare Chemie, **50**, 98-115

Werner, H. (1976)
Das Betriebsverhalten der Zweiwelligen Knetscheiben Schneckenpresse von Type ZSK bei der Verarbeitung von hochviskosen Flüssigkeiten
Thèse de doctorat, Université de Munich

Wierenga, A.M., T.A.J. Lenstra, A.P. Philipse (1998)
Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **134**, 359-371

Witten, T.A., L. Leibler, P.A. Pincus (1990)
Stress relaxation in the lamellar copolymer mesophase
Macromolecules, **23**, 824-829

Wu, J., M.M. Lerner (1993)
Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers
Chemistry of Materials, **5**, 835-838

Xie, W., Z. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia (2001)
Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite
Chemistry of Materials, **13**, 2979-2990

Xu, L., S. Reeder, M. Thopasridharan, J. Ren, D.A. Shipp, R. Krishnamoorti (2005)
Structure and melt rhelogy of polystyrene-based layered silicate nanocomposites
Nanotechnology, **6**, S514-S521

Xu, L., H. Nakajima, E. Manias, R. Krishnamoorti (2009)
Tailored nanocomposites of polypropylene with layered silicates
Macromolecules, **42**, 3795-3803

Xu, W., G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, W.P. Pan (2003)
PP/PP-g-MAH/orgMMT nanocomposites. I. Intercalation behavior and microstructure
Journal of Applied Polymer Science, **88**, 3225-3231

Yalcin, B., M. Cakmak (2004)
The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study
Polymer, **45**, 6623-6638

Yano, K., A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito (1993)
Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid
Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, **31**, 2493-2498

Yano, K., A. Usuki, A. Okada (1997)
Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **35**, 2289-2294

Yasuda, K., R.C. Armstrong, R.E. Cohen (1981)
Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes
Rheologica Acta, **20**, 163-178

Yziquel, F., P.J. Carreau, M. Moan, P. Tanguy (1999)
Rheological modelling of concentrated colloidal suspension
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **86**, 133-155

Zanetti, M., G. Camino, P. Reichert, R. Mülhaupt (2001)
Thermal behaviour of polypropylene layered silicate nanocomposites
Macromolecular Rapid Communications, **22**, 176-180

Zanetti, M., G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie (2002)
Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites
Chemistry of Materials, **14**, 189-193

Zhao, J., A.B. Morgan, J.D. Harris (2005)
Rheological characterization of polystyrene/clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion
Polymer, **46**, 8641-8660

Zhu, J., A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie (2001)
Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites
Chemistry of Materials, **13**, 3774-3780

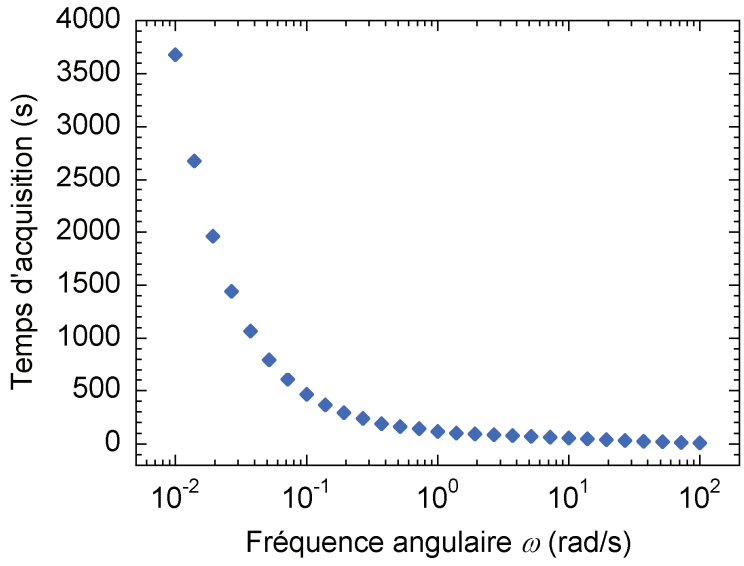
Zhu, L., M. Xanthos (2004)
Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites
Journal of Applied Polymer Science, **93**, 1891-1899

ANNEXES

Annexe 1 - Acquisition des balayages en fréquence

Annexe 1.1 : Nombre de cycles d'oscillation en fonction de la fréquence

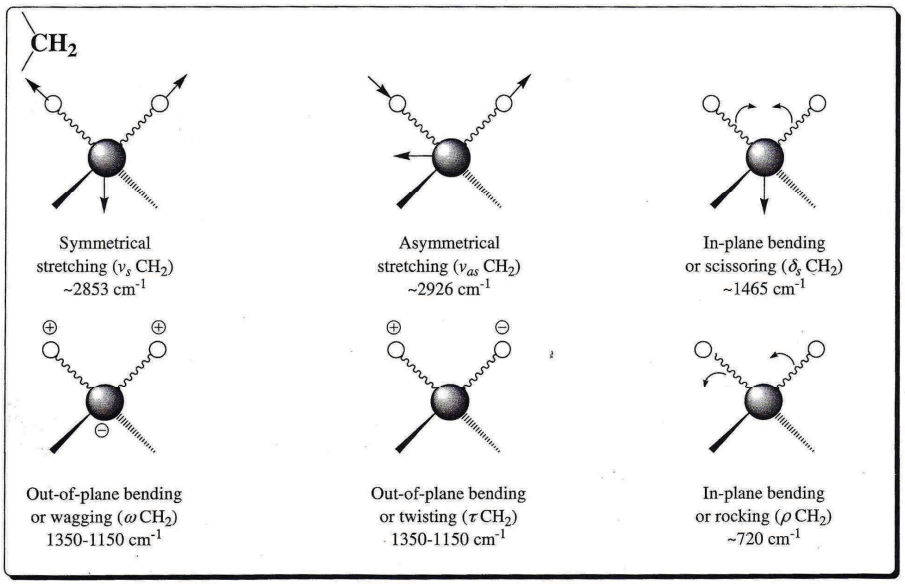
Fréquence angulaire (rad/s)	Cycles d'oscillation
< 2	1
< 4	2
< 8	4
< 16	8
< 100	16
< 500	64



Annexe 1.2 : Temps d'acquisition des spectres en fonction de la fréquence angulaire en balayant de 100 à 0,01 rad/s

Annexe 2 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre utilisé est un Nicolet 510 FT-IR. Le domaine infrarouge se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} en nombre d'onde.



Annexe 2.1 : Principaux modes vibrationnels du groupe CH_2

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE NANOCOMPOSITES POLYPROPYLÈNE/ARGILE LAMELLAIRE PRÉPARÉS PAR MÉLANGE À L'ÉTAT FONDU

RÉSUMÉ :

Ce travail de thèse porte sur les liens entre les conditions opératoires du procédé de mise en œuvre par mélange à l'état fondu et la structure de nanocomposites polypropylène/argile, ainsi que sur l'influence de l'état de dispersion de l'argile sur les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. L'étude est basée sur des essais expérimentaux. Les analyses structurales sont réalisées en s'appuyant sur la rhéologie, la diffraction de rayons X ainsi que sur des observations en microscopie électronique.

Les études en mélangeur interne ont montré, d'une part, que l'augmentation de la concentration en agent compatibilisant (PP-g-MA) favorise la dispersion de l'argile à l'échelle nanométrique tout en augmentant la fragilité des nanocomposites, et d'autre part, que le mélange par voie mélange maître permet d'améliorer considérablement l'état de dispersion comparativement à la voie directe. Les essais réalisés en extrusion bivis corotative ont permis de mettre en évidence l'impact de la vitesse de rotation des vis (*N*), du débit d'alimentation (*Q*) et de la température de régulation ($T_{rég}$) sur l'état de dispersion. L'influence de ces trois variables peut être décrite à l'aide d'un paramètre unique : l'énergie mécanique spécifique (*EMS*). L'accroissement de l'*EMS* entraîne une augmentation du niveau d'exfoliation jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle les conditions opératoires ne semblent plus influencer l'état de dispersion. Une relation entre le module de Young des nanocomposites et le niveau d'exfoliation a été établie. Le logiciel *LUDOVIC*© nous a permis de montrer que l'*EMS* permet également une bonne description de la progression de l'état de dispersion le long du profil d'extrusion. Enfin, l'étude du comportement thixotrope des nanocomposites à l'état fondu a notamment permis de comprendre que le principe de superposition temps-température ne s'applique pas systématiquement aux nanocomposites étant donné leur caractère évolutif.

Mots clés : Nanocomposites · Argile · Dispersion · Extrusion bivis · Rhéologie · Intercalation · Exfoliation · Thixotropie

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MELT PROCESSED POLYPROPYLENE-LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT :

The present PhD work deals with the relationships between melt processing conditions and the structure of polypropylene-layered silicate nanocomposites, as well as the influence of the dispersion state on the mechanical properties of nanocomposites. This study is based on experimental results. Structural analysis are performed using rheology, X-ray diffraction and electron microscopy.

Internal mixer studies revealed that the increase of compatibilizer (PP-g-MA) content simultaneously leads to enhanced nanoscale dispersion and increased brittleness of the nanocomposites. A significantly higher dispersion was stated using a masterbatch method, as opposed to direct blending method. Co-rotating twin screw extrusion experiments allowed to highlight the effect of screw rotation speed (*N*), feed rate (*Q*) and barrel temperature ($T_{rég}$) on the degree of dispersion. The influence of these three parameters on the nanocomposites structure can be described using the specific mechanical energy (*SME*) as a single processing parameter. Exfoliation is clearly promoted by the increase of the *SME* until it reaches a critical value. Above that threshold, the degree of exfoliation levels off and improvement of the dispersion state cannot be obtained through the optimization of processing conditions anymore. A relationship between the Young's modulus of the nanocomposites and the exfoliation level has been established. Twin screw extrusion simulation software (*LUDOVIC*©) was used to calculate the evolution of processing data along the screw profile. From these results, a correlation between the progression of the dispersion state along the extrusion profile and the *SME* was found. Eventually, rheological investigation on the thixotropic behaviour of nanocomposites enabled to emphasize that time-temperature superposition principle doesn't systematically hold true for nanocomposites because of their structure aging.

Keywords : Nanocomposites · Clay · Dispersion · Twin screw extrusion · Rheology · Intercalation · Exfoliation · Thixotropy

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY