



**HAL**  
open science

# Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique

François Besson

► **To cite this version:**

François Besson. Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0067 . pastel-00971268

**HAL Id: pastel-00971268**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00971268>**

Submitted on 2 Apr 2014

**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.

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 “ Science et Génie des Matériaux ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**François Besson**

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

le 18 décembre 2013

## **Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique**

Directeur de thèse : **Tatiana BUDTOVA**

### **Jury**

<b>M. René MULLER</b> , Professeur, ICPEES, ECPM, Université de Strasbourg	Rapporteur
<b>Mme Jannick DUCHET-RUMEAU</b> , Professeur, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA, Lyon	Rapporteur
<b>M. Stéphane DELALANDE</b> , Docteur, PSA Peugeot-Citroën, Vélizy-Villacoublay	Examineur
<b>M. Laurent CORTÉ</b> , Chargé de Recherche, Centre de Matériaux, MINES ParisTech, Evry	Examineur
<b>Mme Tatiana BUDTOVA</b> , Maître de Recherche, CEMEF, MINES ParisTech, Sophia-Antipolis	Examineur

**T  
H  
È  
S  
E**



## REMERCIEMENTS

C'est au moment de faire le bilan que je me rends compte du chemin parcouru. Je souhaite, avant tout, remercier les personnes qui m'ont fait confiance, m'ont apporté une précieuse aide ou ont agrémenté mon quotidien par leur présence. Un très grand merci :

A Yvan Chastel, Elisabeth Massoni, Jean-François Agassant, François Bay et Pierre Monmittonet pour m'avoir accueilli au sein du Cemef.

A Tania Budtova, pour ses qualités d'écoute, sa gentillesse et son soutien sans faille dans les moments difficiles.

A Benjamin Ladent et Catherine Corfias-Zuccalli pour m'avoir fait confiance et m'avoir soutenu dans mon parcours.

A Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes et Michel Vincent, pour tous leurs conseils durant les campagnes d'essais, ainsi qu'à Patrick Navard et Michel Bellet pour les différents échanges que nous avons eu autour de thèmes scientifiques ou non.

A Noëlle Billon, pour ces précieux moments de discussion autour de la mécanique des polymères et de leurs mélanges.

A Suzanne Jacomet, Thierry Colin, Gilbert Fiorucci, Francis Fournier, Gabriel Monge, Simon Becker, Lionel Freire, Erick Brotons, Marc Bouyssou, Christelle Combeaud, Pierre Ilbizian pour leur implication durant les essais et pour leur réactivité dans la résolution des problèmes expérimentaux.

A Patrick Coels, Marie-François Guénéguan, Sylvie Massol, Sylvie Michel, Brigitte Hanot, Geneviève Anseeuw, pour leur aide administrative, leur disponibilité et leur gentillesse.

A Trystan Domenech, Nicolas Le Moigne, Florian Démé et Riadh Zouari pour les formations sur les machines et les discussions de rhéologie des polymères.

A Thibaut Gérard pour nos fréquents partages de ressenti, pour sa gentillesse et pour son organisation sans faille qui m'a sauvé plus d'une fois.

A Nicolas Delpouve, Yang Fu, Thibaut Gérard et Fabien Teyssandier pour nos échanges autour des mélanges de polymères.

A Aurélie Vanhille, pour sa gentillesse et son implication durant son stage.

A Mouhannad Berro, pour son aide expérimentale sur ses cinq mois de stage ainsi qu'à Paul-Aymé Toulemonde, Davide Colombo et Etienne Sahuget pour leur aide durant leurs deux semaines de stage.

A Ahmed Abdennadher, Yang Fu, Thibaut Gérard, Anne Le Duc et Edwige Privas, valeureux collègues de la Chaire Industrielle Bioplastiques.

A Stéphane Delalande, Jean-Jacques Flat, Jean-Marie Julien, Brigitte Ohl et Charlyse Pouteau pour leur implication dans les réunions de la Chaire Industrielle Bioplastiques.

A Stéphanie Bouckaert, Benjamin Chartrel, Alice Crié, Nicolas Delpouve, Noémie Diascorn, Jean-Marie Gachet, Thibaut Gérard, Théophile Hordé, Yann Jansen, Christophe



## *Remerciements*

---

Kerisit, Anne Le Duc, Edwige Privas, Sébastien Rousselle, Cyrielle Rudaz, Fabien Teyssandier, Aurélia Tok et Aurélie Vanhille, pour ces moments de détente.

A Pauline Scholler, pour ses éclats de rire, ses départs matinaux pour Montpellier, son écoute patiente, son soutien inconditionnel, son amour et sa tendresse.

A mes parents Claude et Catherine pour leur amour et leur investissement dans mon éducation, à ma sœur Laurence et à ma nièce Néva pour le bonheur qu'elles m'apportent.

A ma tante Ariane et son grand Lionel.

A mes grand-mères Madeleine et Gil.

## SOMMAIRE

<b>Remerciements .....</b>	<b>1</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>3</b>
<b>Production scientifique et Colloques .....</b>	<b>7</b>
Article publié dans un journal à comité de lecture :.....	7
Participations à des colloques: .....	7
<b>Liste des Abréviations et des Symboles .....</b>	<b>9</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>15</b>
<b>A. Synthèse Bibliographique.....</b>	<b>23</b>
<b>1) LES ESTERS DE CELLULOSE .....</b>	<b>25</b>
1.a) Synthèse des esters organiques de cellulose.....	26
1.b) Propriétés physico-chimiques des esters de cellulose commerciaux .....	29
1.c) Les esters de cellulose en tant que matériau thermoplastique.....	34
1.d) Les autres applications des esters de cellulose .....	36
1.e) Conclusion.....	40
<b>2) LE RENFORCEMENT DES POLYMERES PAR LA TECHNIQUE DU MELANGE DE POLYMERE .....</b>	<b>42</b>
2.a) Introduction au mélange de polymère .....	42
2.b) Les mécanismes de déformation et de rupture des polymères.....	44
2.c) Le renfort par l'ajout d'un élastomère.....	48
2.d) Conclusion .....	57
<b>3) LE DEVELOPPEMENT DES MORPHOLOGIES DANS LES MELANGES DE POLYMERES .....</b>	<b>58</b>
3.a) Les mécanismes de formation des morphologies .....	58
3.b) D'autres paramètres influençant les morphologies .....	65
3.c) Les stratégies de compatibilisation.....	70
3.d) Conclusion .....	74
<b>4) LES MELANGES CONTENANT UN ESTER DE CELLULOSE DANS LA LITTERATURE .....</b>	<b>76</b>
4.a) Les mélanges avec des polyoléfines .....	76
4.b) Le renfort des esters de cellulose.....	77
4.c) D'autres exemples de mélanges .....	79
4.d) Conclusion .....	80
<b>5) CONCLUSION DU CHAPITRE A .....</b>	<b>81</b>
<b>B. Matériaux et Méthodes.....</b>	<b>85</b>
<b>1) LES MATERIAUX UTILISES .....</b>	<b>87</b>
1.a) La matrice : l'acétobutyrate de cellulose (CAB).....	87
1.b) Les polyoléfines .....	88
1.c) Les polyoléfines fonctionnalisées .....	89
<b>2) LA MISE EN ŒUVRE DES MELANGES ET DES EPROUVETTES D'ESSAIS MECANIQUES .....</b>	<b>91</b>
2.a) L'étuvage.....	91
2.b) Mélanges préparés par mélangeur interne .....	92
2.c) Utilisation d'un broyeur .....	93
2.d) Préparation d'éprouvettes d'essais mécaniques par thermo-compression .....	94
2.e) Mélanges préparés par extrusion bivis.....	96
2.f) Préparation d'éprouvettes d'essais mécaniques par injection .....	100

<b>3) LA CARACTERISATION DE L'ETAT FONDU .....</b>	<b>103</b>
3.a) Rhéologie dynamique : mesures de viscosité .....	103
3.b) Rhéologie capillaire : hauts taux de cisaillement et principe de Cox-Merz .....	105
3.c) Rhéo-optique : mesure de tension interfaciale.....	106
<b>4) LES ANALYSES THERMIQUES ET MECANIQUES .....</b>	<b>110</b>
4.a) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	110
4.b) Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) .....	110
4.c) Test de traction uniaxiale .....	111
4.d) La mesure de résistance au choc Charpy entaillé .....	112
<b>5) LA CARACTERISATION DES MORPHOLOGIES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....</b>	<b>114</b>
5.a) La préparation des échantillons .....	114
5.b) Le microscope électronique à balayage.....	114
5.c) La distribution de tailles de particules (et ses ratés).....	115
<b>C. Mélanges non compatibilisés entre PEhd et CAB .....</b>	<b>123</b>
<b>1) CARACTERISATIONS THERMO-MECANIQUES .....</b>	<b>125</b>
1.a) Calorimétrie différentielle.....	125
1.b) Analyse mécanique dynamique (DMA).....	126
<b>2) RHEOLOGIE DYNAMIQUE ET CHOIX DE L'ESTER DE CELLULOSE .....</b>	<b>129</b>
2.a) Comportement rhéologique du PEhd Dow 53050E.....	129
2.b) Comportement rhéologique des Esters de Cellulose .....	130
<b>3) CALCUL DES RAPPORTS DE VISCOSITE .....</b>	<b>133</b>
3.a) Méthode.....	133
3.b) TTS, Energies d'activation et modèle de Carreau-Yasuda .....	134
3.c) Rapport de viscosité : influence du taux de cisaillement .....	137
3.d) Rapport de viscosité : influence de la température.....	140
3.e) Rapports d'élasticités.....	141
3.f) Conclusion.....	142
<b>4) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES MORPHOLOGIES .....</b>	<b>143</b>
4.a) Préparation par mélangeur interne .....	143
4.b) Observations des morphologies .....	145
<b>5) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES.....</b>	<b>149</b>
<b>6) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>152</b>
6.a) Analyse mécanique dynamique .....	152
6.b) Essais de traction uniaxiale .....	153
<b>7) CONCLUSIONS DU CHAPITRE C.....</b>	<b>156</b>
<b>D. Optimisation des mélanges entre Acétobutyrate de cellulose et Polyéthylène .....</b>	<b>159</b>
<b>1) MODIFICATION DE LA PHASE DISPERSEE .....</b>	<b>161</b>
1.a) Pourquoi changer ? .....	161
1.b) Quel(s) critère(s) utiliser pour choisir de nouveaux polyéthylènes ? .....	161
1.c) Estimation du taux de cisaillement dans un essai de MFI.....	162
1.d) Présentation des grades retenus .....	163
<b>2) RHEOLOGIE DYNAMIQUE DES POLYOLEFINES RETENUES .....</b>	<b>165</b>
2.a) Stabilité thermique .....	165
2.b) Balayages en pulsation et Energie d'activation .....	167
2.c) Calcul des rapports de viscosité .....	168
2.d) Influence de la température .....	169
2.e) Rapports d'élasticité .....	170

2.f) Conclusion .....	171
<b>3) MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE PAR RHEO-OPTIQUE.....</b>	<b>172</b>
<b>4) AJOUT DE COMPATIBILISANT .....</b>	<b>175</b>
4.a) Présentation des trois grades retenus.....	175
4.b) Stœchiométrie de réaction.....	175
<b>5) PREPARATION DES MELANGES ET OBSERVATIONS DES MORPHOLOGIES.....</b>	<b>178</b>
5.a) Préparation des mélanges par mélangeur interne .....	178
5.b) Observation des morphologies.....	181
5.c) Conclusion.....	182
<b>6) MESURE DE LA RESISTANCE AU CHOC.....</b>	<b>184</b>
6.a) Mesure de la résistance au choc.....	184
6.b) Observation des fractographies .....	185
6.c) Influence de la quantité de phase dispersée et des paramètres opératoires .....	187
<b>7) CONCLUSION DU CHAPITRE D.....</b>	<b>190</b>
<b>E. Mélanges entre Acétobutyrate de cellulose et Polyoléfines fonctionnalisées</b>	
<b>.....</b>	<b>195</b>
<b>1) PROPRIETES DES POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES RETENUES.....</b>	<b>196</b>
1.a) Les grades retenus .....	196
1.b) Rhéologie dynamique .....	196
1.c) Calculs des rapports de viscosité et d'élasticité.....	197
<b>2) DESCRIPTION DES MORPHOLOGIES NODULAIRES.....</b>	<b>202</b>
2.a) Mesure manuelle des diamètres .....	202
2.b) Longueurs de ligaments de matrice .....	202
2.c) Représentation des distributions sous forme de boîtes à moustaches.....	203
<b>3) PREPARATION DES MELANGES PAR MELANGEUR INTERNE ET COMPRESSION .....</b>	<b>205</b>
3.a) Liste des mélanges préparés et rapport molaire .....	205
3.b) Morphologies.....	206
3.c) Résilience, longueurs moyennes de ligaments, fractographies.....	211
3.d) Conclusion .....	215
<b>4) PREPARATION DES MELANGES PAR EXTRUSION BI-VIS ET INJECTION.....</b>	<b>216</b>
4.a) Mélanges extrudés et observations expérimentales.....	216
4.b) Evaluation de la température et du taux de cisaillement (Ludovic®).....	218
4.c) Observation des morphologies obtenues après extrusion .....	223
4.d) Injection des éprouvettes de choc et observation des morphologies .....	226
4.e) Résilience des éprouvettes injectées et observations.....	229
<b>5) CONCLUSION DU CHAPITRE E .....</b>	<b>235</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>239</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>245</b>



## PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET COLLOQUES

### Article publié dans un journal à comité de lecture :

BESSON F., BUDTOVA T., Cellulose ester-polyolefine binary blend: Morphological, rheological and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 48, 981-989, **2012**.

### Participations à des colloques:

- 38<sup>ème</sup> Journées d'Etude des POLymères (JEPO), La Teste de Buch (France), 19-24 septembre 2010 :

BESSON F., BUDTOVA T., *Etude de mélanges de polymères : Ester de cellulose / Polyoléfine*, **Communication orale**.

- Second End-Year Meeting of STEP-ITN / EPNOE, Sophia-Antipolis (France), 28 septembre au 1er octobre 2010 :

BESSON F., BUDTOVA T., *Cellulose ester – polyolefine binary blend : morphology and properties*, **Communication orale**.

- European Polysaccharide Network of Excellence industrial meeting, Sophia-Antipolis (France), 6-7 mars 2012:

BESSON F., BUDTOVA T., *How to improve impact properties of brittle cellulose esters*, **Poster**.

- 11<sup>th</sup> European Symposium on Polymer Blends, Saint-Sébastien (Espagne), 25-28 mars 2012 :

BESSON F., VANHILLE A., BUDTOVA T., Cellulose ester – polyolefin binary blends: rheology, morphology and impact properties, **Communication orale**.



---

**LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES**

- ABS** : Mélange Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
- AGU** : Unité anhydroglucose
- CA** : Acétate de cellulose
- CAP** : Acétopropionate de cellulose
- CAB** : Acétobutyrate de cellulose
- DMTA** : Analyse thermo-mécanique dynamique
- DOA** : Adipate de dioctyle
- DP<sub>n</sub>** : Degré de polymérisation
- DS** : Degré de substitution
- DS<sub>Ac</sub>** : Degré de substitution spécifique aux acétates
- DS<sub>Pr</sub>** : Degré de substitution spécifique aux propionates
- DS<sub>Bu</sub>** : Degré de substitution spécifique aux butyrates
- DS<sub>OH</sub>** : Degré de substitution spécifique aux hydroxys
- DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage
- EMS** : Energie mécanique spécifique
- EPDM** : *Ethylene Propylene Diene Monomer* (élastomère)
- EPR** : *Ethylene Propylene Rubber* (élastomère)
- MFI** : Indice de fluidité (*Melt Flow Index*)
- PA** : Poly(amide)
- PC** : Poly(carbonate)
- PDMS** : Poly(diméthylsiloxane)
- PE** : Poly(éthylène)
- PEhd, PEbd, PEbdl, PEubd** : Poly(éthylènes) de haute densité, de basse densité, linéaires de basse densité et d'ultra-basse densité
- PE-g-MA** : Poly(éthylène) greffé par l'anhydride maléique
- PE-Acr-MA** : Copolymère d'éthylène, d'esters acryliques et d'anhydride maléique
- PECH** : Poly(épichlorhydrine)
- PET** : Poly(Ethylène Téréphtalate)
- PHA** : Poly(hydroxyalcanoates)
- PHB** : Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)
- PIB** : Poly(isobutylène)
- PLA** : Poly(acide lactique)
- PMMA** : Poly(méthacrylate de méthyle)
- PP** : Poly(propylène)
- PP-g-MA** : Poly(propylène) greffé par l'anhydride maléique.
- PS** : Poly(styrène)
- PTMG** : Poly(tétraméthylène glutarate)
- PTMS** : Poly(tétraméthylène succinate)



**PU** : Poly(uréthane)

**PVC** : Poly(chlorure de vinyle)

**SBS** : Copolymère Styrène-*bloc*-Butadiène-*bloc*-Styrène

**T<sub>DB</sub>** : Température de transition ductile-fragile

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**TTS** : Superposition Temps-Température

**a<sub>T</sub>, b<sub>T</sub>** : Facteurs de glissement respectivement horizontaux et verticaux

**C** : Fréquence de collision

**Ca** : Nombre capillaire

**Ca<sub>crit</sub>** : Nombre capillaire critique

**Ca<sub>crit</sub><sup>app</sup>** : Nombre capillaire critique apparent

**D** : Diamètre des nodules

**D<sub>crit</sub>** : Diamètre critique des nodules

**E<sub>a</sub>** : Energie d'activation

**g** : Accélération de la pesanteur

**L** : Longueur de ligament de matrice

**L<sub>crit</sub>** : Longueur critique de ligament de matrice

**N** : Vitesse de rotation des rotors du mélangeur ou des vis de l'extrudeuse

**p** : Rapport de viscosité (phase dispersée / matrice)

**p'** : Rapport de viscosité (matrice / phase dispersée)

**p<sup>app</sup>** : Rapport de viscosité (phase dispersée / matrice) apparent

**q** : Rapport de modules élastiques (phase dispersée / matrice)

**q'** : Rapport de modules élastiques (matrice / phase dispersée)

**Q<sub>v</sub>** : Débit volumique

**R** : Rayon d'un nodule

**Re** : Résilience des mélanges

**ΔG<sub>m</sub>** : Energie libre de mélange

**ΔH<sub>m</sub>** : Enthalpie de mélange

**ΔS<sub>m</sub>** : Entropie de mélange

**ΔP** : Différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un rhéomètre capillaire

**ε<sub>b</sub>** : Elongation à la rupture

**γ̇** : Taux de cisaillement

**γ<sub>c</sub>** : Déformation critique (transition entre les domaines linéaire et non-linéaire)

**γ<sub>12</sub>** : Tension interfaciale entre matrice et phase dispersée

**Γ** : Couple mesuré par le mélangeur interne ou l'extrudeuse bivis

**η<sub>b</sub>** : Viscosité du mélange

**η<sub>d</sub>** : Viscosité de la phase dispersée

- $\eta_m$  : Viscosité de la matrice  
 $\phi_d$  : Fraction volumique de la phase dispersée  
 $\phi_m$  : Fraction volumique de la matrice  
 $\rho$  : Masse volumique  
 $\sigma_{B,c}$  : Contrainte critique de rupture fragile  
 $\sigma_{Y,c}$  : Contrainte critique d'écoulement  
 $\sigma_Y$  : Contrainte au seuil d'écoulement



# **Introduction Générale**



## INTRODUCTION GENERALE

Les polymères abondent dans la nature. On les trouve dans les troncs et les feuilles des végétaux, dans leurs graines, dans les carapaces de crustacés... Ils peuvent, par exemple, avoir un rôle structurant comme la cellulose des arbres ou constituer une réserve énergétique permettant à une graine d'accomplir ses premiers stades de croissance. L'Homme a très vite su exploiter cette ressource pour construire son habitat, fabriquer ses vêtements ou ses outils [Regert, 2004]. Vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les premiers « bioplastiques » thermoplastiques artificiels étaient créés, dont le premier d'entre eux, le *Celluloid*, un dérivé de la cellulose. De nombreux autres matériaux plastiques furent créés dans les décennies suivantes, se basant à chaque fois sur des ressources naturelles comme les protéines du lait (caséine) ou du soja [Stevens, 2002].

Cependant, l'arrivée des premiers dérivés du pétrole et leur utilisation à grande échelle, dès les années 1940, pour la production de polymères synthétiques ont considérablement réduit l'impact des produits biosourcés. Ces produits synthétiques peu chers, aux propriétés ajustables et souvent meilleures que leurs prédécesseurs naturels ont conquis de nombreux marchés d'après-guerre, jusqu'à supplanter la plupart des produits biosourcés dans leurs applications historiques. Le choc pétrolier des années 1970 a ravivé l'intérêt pour les produits issus de ressources renouvelables grâce à leur avantage d'utiliser des matières premières non pétrochimiques. Cependant, cette période de crise économique a davantage limité la croissance des produits pétrochimiques que favorisé celle des produits biosourcés. Ainsi, il a fallu attendre le début des années 2000 et une nouvelle augmentation du prix du pétrole pour qu'un intérêt écologique et économique émerge autour du développement durable et entraîne avec lui le développement de bioplastiques [Stevens, 2002].

Il convient ici de préciser la notion de « bioplastique ». Nous nommons « bioplastique » tout matériau composé de :

- macromolécules d'origine végétale ou animale, qu'elles aient été modifiées chimiquement (esters de cellulose) ou non (amidon) et qu'elles soient biodégradables, compostables ou aucun des deux.
- macromolécules obtenues par polymérisation de monomères d'origine renouvelable (acide polylactique), biodégradables, compostables, ou aucun des deux.
- macromolécules pétrochimiques biodégradables ou compostables (polycaprolactone).

Dans cette thèse, seul le premier type de bioplastique est concerné.

De nos jours, la prise de conscience globale autour du changement climatique et des ressources limitées en pétrole ont conduit à l'explosion de la recherche sur les matériaux d'origine renouvelable en tant qu'alternatives aux plastiques pétrochimiques. En moins de dix ans, la production mondiale de bioplastiques a connu une croissance considérable. Ainsi,

l'Union Européenne les a classés parmi les marchés leaders dans les créations d'emplois pour les années à venir. La part des bioplastiques dans la production mondiale de plastiques reste toutefois très limitée puisqu'on l'estime actuellement à moins de 1 % des 300 Mt de plastiques produits annuellement [Plastics Europe, 2012]. Un des leviers qui ont stimulé la recherche sur les matériaux d'origine renouvelable est la demande de matériaux biodégradables, permettant de résoudre partiellement le problème posé par l'accumulation de déchets plastiques. Cette stimulation s'est également propagée vers les secteurs où la dégradabilité n'est pas une priorité voire où elle est proscrite (dans l'automobile par exemple). De nos jours, ce sont les plastiques biosourcés durables qui constituent la plus forte croissance de production des bioplastiques. S'ils ne représentaient que 10 % de la production mondiale de bioplastiques en 2009 (sur un total de 250 kt), ils représenteront plus de 85 % de cette production en 2016 selon les prévisions de [European Bioplastics, 2013], sur un total de près de 6000 kt.

Bien que, techniquement, les bioplastiques pourraient remplacer près de 90 % des polymères produits [Shen *et al.*, 2009], ce potentiel est freiné par diverses barrières. Le principal frein est économique puisque les coûts de production des bioplastiques sont actuellement (beaucoup) plus élevés que ceux des plastiques pétrochimiques. Il ne s'agit cependant pas de la seule limitation. Des barrières techniques devront être franchies, notamment pour l'augmentation des quantités de production, de l'échelle pilote actuelle à l'échelle industrielle. Pour cela, les procédés devront être adaptés aux spécificités de ces produits naturels, dont la structure et les propriétés sont moins contrôlables que celles des ressources pétrochimiques. Un autre frein sera constitué par l'approvisionnement en matières premières, dont certaines sont en concurrence avec l'alimentaire. En outre, introduire de nouveaux plastiques sur les marchés constitue un challenge important puisqu'ils seront directement mis en concurrence avec les produits pétrochimiques. Or, la production et les propriétés de ces derniers ont été optimisées depuis des dizaines d'années et ils sont déjà installés à tous les niveaux économiques, du producteur à l'utilisateur final. Cependant, le nombre important d'investissements autour des bioplastiques durant les dix dernières années est un signe encourageant de leur potentiel industriel. Ils pourraient, de plus, apporter des propriétés inédites, permettant de les utiliser dans de nouvelles applications (biocompatibilité et biodégradabilité du PLA utilisé en tant qu'implant osseux). Leur supposée faible empreinte environnementale ainsi que leur bonne image auprès du grand public en font une des composantes phares du développement durable.

En conséquence, une attention particulière est portée sur l'impact environnemental des bioplastiques. De nombreuses analyses de cycle de vie s'essaient à évaluer leur bienfondé écologique [Weiss *et al.*, 2012 et Hessel, 2012]. Un des principaux problèmes auxquels elles sont confrontées est la diversité des matières premières, des procédés de synthèse et des procédés de transformation des bioplastiques, liés à leur développement naissant. Comme cela a été le cas quelques années auparavant avec les biocarburants, l'attention est portée sur l'origine des matières premières. Un des constats des analyses de cycle de vie des bioplastiques est que l'origine de la matière première biosourcée a une

grande influence sur les différentes catégories d'impact (production de gaz à effet et serre, consommation de ressources fossiles, dommages sur la santé humaine...). Ainsi, suivant que la matière première est de *première génération* (productions végétales comme l'amidon de maïs directement en concurrence avec l'alimentaire), de *deuxième génération* (biomasse végétale très diverse provenant par exemple des déchets des cultures végétales comme les tige de blé ou de cultures dédiées non alimentaires à grand rendement comme le miscanthus) ou de *troisième génération* (principalement des bactéries ou des microalgues synthétisant des monomères ou des polymères avec une bonne efficacité énergétique, peu de concurrence avec l'alimentaire pour l'utilisation des terres et produisant moins de gaz à effet de serre pour leur production), le bilan énergétique peut être profondément modifié. Alors que les produits de première génération sont déjà sur le marché (PLA de Natureworks par exemple), les produits de deuxième génération en sont encore au stade pilote (AFT Plasturgie, Addiplast). Quant aux produits prometteurs de troisième génération, des études en ont montré la faisabilité mais peu d'industriels ont déjà investi [Chen, 2009 et Algaeplast, 2012].

C'est du besoin de connaissances autour des bioplastiques et de la volonté des industriels d'accélérer leur développement qu'est née la Chaire Industrielle Bioplastiques. Elle associe cinq entreprises (**Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot-Citroën et Schneider Electric**) à Mines ParisTech. Elle a pour but d'améliorer significativement la connaissance sur les bioplastiques (physico-chimie, rhéologie, thermique, mécanique) et de faire émerger de nouveaux concepts autour de ces matériaux, de leurs procédés de fabrication ou de leurs applications. Cette Chaire est focalisée sur les bioplastiques « durables », c'est-à-dire non biodégradables et transformés par des procédés peu polluants. La Chaire finance six projets de thèse, un post-doctorat et de nombreux stages au Cemef.

Pour ce sujet de thèse, le choix du polymère biosourcé non biodégradable ne s'est pas porté sur un bioplastique récent, en cours de développement. Au contraire, il s'est intéressé à une famille de produits apparue avant l'avènement des polymères pétrochimiques : les esters de cellulose. Ces dérivés cellulosiques sont parmi les premiers thermoplastiques artificiels, synthétisés dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Jusqu'à la seconde guerre mondiale, la croissance économique de ces produits fut importante avant qu'elle ne soit considérablement freinée par l'arrivée de plastiques pétrochimiques. Tombés en désuétude à partir des années 1970, les esters de cellulose connaissent une renaissance depuis les années 2000 grâce à leur origine renouvelable et à des propriétés intéressantes. Désormais présents dans de nouveaux marchés tels que le médical, leur activité en tant que matériaux thermoplastiques massifs peine davantage, notamment à cause de quelques faiblesses techniques. On notera par exemple l'écart restreint entre leurs températures de fusion et de dégradation thermique, qui complique leur mise en œuvre. De plus, ces matériaux amorphes rigides ont une très faible résilience : soumis à une contrainte localisée comme c'est le cas en présence d'une entaille, leur résistance mécanique est considérablement réduite.



Ces faiblesses techniques pourraient être comblées en mélangeant l'ester de cellulose à un autre polymère. Le principe du mélange de polymères s'est développé à partir des années 1980 pour les polymères pétrochimiques, suite au coût très élevé de mise sur le marché de nouvelles macromolécules. La recherche s'est, à l'époque, orientée vers la modification et/ou la combinaison de polymères déjà existants plutôt que vers la synthèse chimique de nouveaux monomères. Grâce à de nombreux succès commerciaux, les mélanges de polymères ont rapidement conquis le monde industriel. L'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules n'est cependant pas le seul attrait des mélanges. L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères [Utracki, 1999]. Ainsi, on pourra ajouter un polymère de commodité à un bioplastique onéreux, on mélangera un polymère peu sensible à l'eau et un bioplastique craignant l'humidité ou on incorporera un plastique très stable dans un bioplastique sensible à la chaleur.

Pour le choix de l'ester de cellulose, nous avons retenu l'**acétobutyrate de cellulose** (CAB). Bien que possédant un module d'Young plus faible qu'un triacétate de cellulose (CTA) par exemple, il a l'avantage d'avoir une température de fusion bien inférieure à sa température de dégradation thermique. Ainsi, sa gamme de température de transformation est élargie et sa mise en œuvre ne nécessite pas, à l'inverse des acétates de cellulose, d'utiliser un plastifiant. Quant au choix du second composant, à mélanger avec l'ester de cellulose, l'attention ne s'est pas portée sur les polymères biosourcés mais sur la grande famille des **polyoléfines**. Ces produits de commodités, peu chers et facilement disponibles, possèdent un large spectre de propriétés. Cela permettra d'adapter la polyoléfine retenue aux propriétés de l'ester de cellulose.

Notre **objectif**, au cours de cette thèse, a donc été d'améliorer les propriétés du CAB, notamment sa résistance au choc, en y mélangeant une polyoléfine.

La littérature sur les mélanges de polymères contenant un ester de cellulose est très succincte. Celle concernant l'amélioration de leurs propriétés mécaniques est presque inexistante. Pour pallier ce manque d'informations, nous avons débuté la thèse par la caractérisation de mélanges entre le CAB et un polyéthylène de haute densité (PEhd). Nous souhaitons ainsi répondre à différentes questions :

- Quelles sont les propriétés spécifiques de chacun des deux polymères et de leurs mélanges ?
- Quelle(s) propriété(s) peut-on améliorer grâce au mélange, et de quelle façon ?

En procédant ainsi, nous avons pu mettre en évidence la très faible résilience des esters de cellulose soumis à un chargement fragilisant. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'améliorer la résistance au choc du CAB en y dispersant finement une polyoléfine. Nous avons alors identifié de nouveaux grades de polyéthylènes à mélanger dans le CAB. Ces nouveaux grades sont, du point de vue de leur viscosité plus proche de celle du CAB, mieux adaptés pour obtenir leur fine dispersion. Malgré l'utilisation de

compatibilisants (polyéthylènes greffés par l'anhydride maléique), nous ne sommes pas parvenus à atteindre la ductilité des mélanges à base de CAB lors d'essais de résistance au choc Charpy. Les raisons majeures de la fragilité de ces mélanges étaient une taille des nodules trop importante, une faible adhésion à l'interface nodules/matrice et un comportement mécanique des nodules trop rigide. Ainsi, suite à ces observations, nous avons encore affiné notre approche en sélectionnant de nouvelles phases dispersées. Ces produits, moins rigides et avec davantage de fonctions maléisées, se sont avérés beaucoup plus performants. Certaines formulations ont permis d'obtenir une phase dispersée sous forme de nodules de petites tailles et bien adhérents à la matrice. Ainsi, ces mélanges ont montré une résilience accrue par rapport à celle de la matrice.

Le *premier chapitre* de cette thèse sera consacré à une revue bibliographique des concepts abordés dans la suite du manuscrit. Nous présenterons ainsi la famille des esters de cellulose et leurs applications passées et actuelles. Nous détaillerons les principes physiques impliqués dans le renfort des mélanges de polymères. La morphologie des mélanges étant un paramètre clé contrôlant les propriétés des mélanges, nous expliquerons quels paramètres sont impliqués dans son contrôle. Enfin, nous donnerons une brève revue des quelques références bibliographiques s'intéressant aux mélanges contenant un ester de cellulose.

Le *deuxième chapitre* présentera les matériaux utilisés (les CAB et les nombreuses polyoléfines testées) ainsi que les techniques expérimentales employées durant la thèse (méthodes de mise en œuvre et en forme des mélanges, méthodes de caractérisation). Nous présenterons alors trois chapitres de résultats.

Le *troisième chapitre* s'intéressera aux mélanges non compatibilisés entre le CAB et un polyéthylène de haute densité. Ces mélanges seront préparés par mélangeur interne. Nous explorerons, dans un premier temps, toute la gamme de compositions (de 100%/0% à 0%/100%) pour caractériser ces mélanges en fonction de leur composition. Nous étudierons les propriétés rhéologiques (rhéologie dynamique) et mécaniques (traction uniaxiale) des matériaux initiaux ainsi que de leurs mélanges. Les résultats obtenus dans ce troisième chapitre nous permettront de définir avec davantage de précision l'objectif de la thèse.

Dans le *quatrième chapitre*, nous nous concentrerons plus spécifiquement au renfort du CAB par différentes polyoléfines. De nouveaux grades de polyéthylènes seront sélectionnés selon leurs propriétés rhéologiques. Des mélanges (uniquement avec le CAB en tant que matrice) seront préparés par mélangeur interne, dans des conditions opératoires plus propices à la dispersion de la polyoléfine. Des compatibilisants seront utilisés. Les propriétés de résistance au choc (Charpy) de ces mélanges seront testées et montreront que la ductilité n'a pas été atteinte.

Enfin, dans le *cinquième chapitre*, des polyoléfines fonctionnalisées seront employées en tant que phase dispersée. Ces produits, moins rigides et davantage fonctionnalisés, apporteront de meilleurs résultats. Des mélanges entre le CAB et des polyoléfines fonctionnalisées seront préparés par mélangeur interne et par extrusion. Des éprouvettes de

résistance au choc seront préparées par thermo-compression et par injection. La résilience de certaines formulations donnera des résultats encourageants, qui seront corrélés avec des caractérisations morphologiques et rhéologiques.

# **Chapitre A :**

## **Synthèse bibliographique**



## A. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour objectif de donner au lecteur une description générale des esters de cellulose et un aperçu de l'utilité du mélange de polymères dans leur renfort. Loin d'être exhaustif, il doit permettre d'acquérir les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit.

Dans une *première partie*, nous présenterons donc la famille des esters de cellulose, qui constituent d'une certaine manière l'originalité de cette thèse. De leur synthèse à leurs applications en passant par leurs propriétés intéressantes, nous essaierons de donner un panorama représentatif d'un des plus anciens polymères industriels. Les vérités d'hier n'étant pas forcément celles d'aujourd'hui, une des difficultés de la rédaction de cette partie a été de concilier des publications actuelles à des articles vieux de plus d'un demi-siècle.

Dans une *deuxième partie*, la mécanique du renfort dans les mélanges de polymères sera brièvement décrite. L'objectif est de montrer quels mécanismes sont mis en jeu dans le renfort et comment on peut le favoriser. Nous verrons que la morphologie du mélange joue un rôle primordial.

La *troisième partie* sera alors dédiée à la compréhension du développement des morphologies dans les procédés de mise en œuvre des mélanges. Comme la morphologie joue un rôle primordial, nous devons être capables de la contrôler et de la prédire. Les notions de rupture et de coalescence de gouttelettes, de compatibilisation et de tension interfaciale seront abordées.

La *dernière partie* sera consacrée à une revue de la littérature sur les mélanges de polymères contenant des esters de cellulose. A cette occasion, nous ferons le constat d'un manque de travaux concernant leur renfort.



## 1) LES ESTERS DE CELLULOSE

La cellulose, polymère le plus répandu à la surface de la Terre, a naturellement été à l'origine des premiers plastiques industriels. Dès le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, la réaction de l'acide nitrique sur du coton permet l'obtention de nitrate de cellulose. Ce premier thermoplastique – hautement explosif – a été rapidement remplacé par d'autres dérivés cellulosiques plus stables : les esters organiques de cellulose.

La première mention d'ester organique de cellulose est due à Schützenberger en 1865 [Schützenberger, 1865] qui remplace l'acide nitrique par l'anhydride acétique. Il obtient alors le triacétate de cellulose : les trois fonctions hydroxy de la cellulose ont été estérifiées par l'anhydride acétique (Figure A-1).

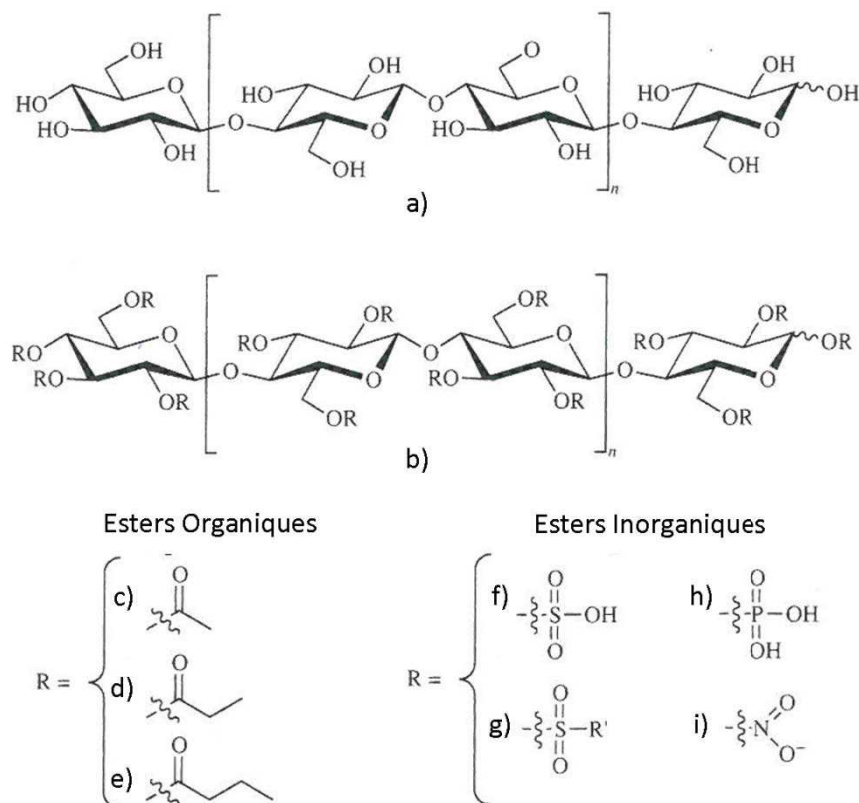


Figure A-1: Représentation structurale de la cellulose (a), de la cellulose modifiée (b), des esters organique de cellulose : acétate de cellulose (c), propionate de cellulose (d), butyrate de cellulose (e) et des esters inorganiques de cellulose : sulfate de cellulose (f), sulfonate de cellulose (g), phosphate de cellulose (h), nitrate de cellulose (i), d'après [Shelton, 2003].

Bien que les esters inorganiques de cellulose (nitrate, phosphate, sulfate ou sulfonate de cellulose) se soient développés au cours du XX<sup>ème</sup> siècle [Shelton, 2003], ce sont bien les esters carboxyliques de cellulose (acétate, propionate ou butyrate) qui ont connu le plus grand essor. Ils feront donc l'objet de la suite de cette étude. Dès 1929, l'acétate de cellulose devient le tout premier thermoplastique moulé par injection [Rich, 2005].

Nous pouvons déjà définir paramètre qui sera utile pour la compréhension de la suite de cette partie : le degré de substitution. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose, c'est-à-dire l'association en  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) de deux unités anhydroglucoses (AGU) (Figure A-2).



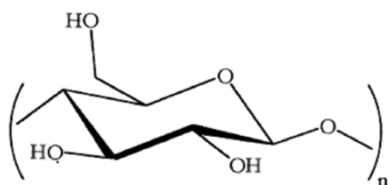


Figure A-2: Unité anhydroglucose (AGU) : base du motif répétitif de la cellulose. Les trois fonctions hydroxy peuvent être estérifiées pour obtenir les esters de cellulose.

Le degré de substitution (DS) est défini comme le nombre moyen de fonctions hydroxys estérifiées par AGU. Sa valeur maximale est donc de trois. Comme nous le verrons par la suite, les propriétés physico-chimiques des esters de cellulose sont fortement influencées par le DS.

### **1.a) Synthèse des esters organiques de cellulose**

Le procédé principal de synthèse d'esters de cellulose, connu sous le nom de procédé « en solution », est divisé en quatre étapes : activation, estérification, hydrolyse et précipitation. Il permet la réaction d'un anhydride d'acide sur la cellulose dans de l'acide acétique. Cette réaction est catalysée par de l'acide sulfurique [Malm *et al.*, 1946]. La cellulose provient généralement de pulpe de bois purifiée, contenant le moins possible d'hémi-celluloses et de lignine. Celles-ci peuvent en effet conduire à une perte de propriétés et à une coloration des esters de cellulose [Balsler *et al.*, 2004].

#### **1.a.1) Activation**

Pour obtenir une réactivité homogène sur toute la chaîne, les fibres de cellulose doivent être activées. On entend par là que les sites hydroxy de la cellulose ne doivent plus être impliqués dans les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires mais doivent être les plus accessibles possibles. Une technique classique consiste à désintégrer mécaniquement les fibres de cellulose et à les immerger dans une solution d'acide acétique et d'acide sulfurique (catalyseur). On favorise ainsi le gonflement des fibres et donc l'accessibilité de leurs sites réactifs. L'efficacité de l'activation augmente lorsque l'on augmente la température et le temps de réaction, la quantité d'acide sulfurique et d'acide acétique. A la fin de cette étape, la cellulose est activée mais n'est cependant pas dissoute [Steinmeier, 2004].

#### **1.a.2) Estérification**

L'estérification de la cellulose gonflée est alors déclenchée par l'ajout d'anhydride d'acide. L'utilisation d'anhydrides d'acide plutôt que d'acides simples permet de déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation de l'ester. Commercialement, seuls les anhydrides acétique, propionique ou butyrique sont utilisés. En effet, plus la longueur de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique est importante, plus les taux de conversions sont bas et plus la dégradation de la chaîne principale augmente [Gedon et Fengl, 1996]. En ajoutant un mélange d'anhydrides (acétique et butyrique par exemple), on obtient un mélange d'esters (acétobutyrate de cellulose par exemple). Cette réaction d'estérification est hétérogène

puisqu'elle implique la réaction d'espèces solubilisées (anhydrides d'acide) sur un substrat « solide » (cellulose gonflée). Elle est donc limitée par la diffusion des anhydrides d'acide dans la cellulose. Une fois estérifiée, la cellulose modifiée se solubilise dans le milieu, laissant apparaître de nouvelles surfaces réactives. A la fin de la réaction, on obtient une solution limpide d'ester de cellulose trisubstitué, c'est-à-dire que les trois fonctions hydroxy de chaque unité anhydroglucose ont été estérifiées (cf. Figure A-1(b)).

### **1.a.3) Hydrolyse**

Le degré de substitution (défini plus haut) a une grande influence sur les propriétés physico-chimiques des esters de cellulose. Pour le modifier, les esters de cellulose trisubstitués peuvent donc subir une étape d'hydrolyse qui vise à diminuer leur DS. Il est en effet plus facile de contrôler le DS de cette manière que par une estérification incomplète des chaînes. Pour réaliser cette hydrolyse, on ajoute de l'eau (entre 5 % et 15 %) jusqu'à décomposition de l'excès d'anhydride d'acide. Un excès d'eau favoriserait cependant l'hydrolyse des liaisons glycosidiques, ce qui conduirait à une diminution des longueurs de chaîne. De la durée de l'hydrolyse dépend le degré de substitution final : plus elle est longue, plus le DS sera faible. L'hydrolyse est stoppée par l'addition de sels (de sodium, magnésium ou calcium) qui désactivent le catalyseur [Balsler *et al.*, 2004].

### **1.a.4) Précipitation, lavages, séchage**

Après cette étape d'hydrolyse, les esters de cellulose sont précipités. Pour ce faire, on verse une solution diluée d'acide acétique dans le milieu réactionnel tout en agitant vigoureusement. De cette façon, on obtient une poudre purifiée d'ester de cellulose. Celle-ci peut alors être séparée de la solution acide, puis lavée intensément à l'eau. Parallèlement, la solution acide est recyclée dans le procédé. La poudre est alors séchée jusqu'à ne contenir plus que 1 à 3 % d'eau afin d'éviter toute dégradation [Gedon et Fengl, 1996].

Les rendements de ce procédé sont très bons, pouvant atteindre jusqu'à 95 % du rendement théorique.

### **1.a.5) Les trois principaux esters de cellulose commerciaux**

Le procédé décrit ci-dessus permet de produire les trois principaux esters organiques de cellulose commerciaux, à savoir l'acétate de cellulose (CA), et les esters mixtes que sont l'acétopropionate de cellulose (CAP) et l'acétobutyrate de cellulose (CAB) (Figure A-3).

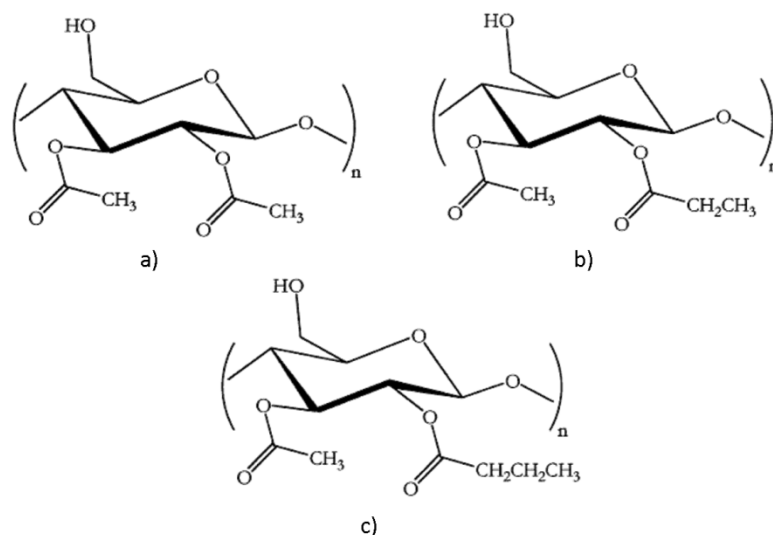


Figure A-3: Motifs répétitifs des trois principaux esters de cellulose : (a) acétate de cellulose (ici : diacétate) (CA), (b) acétopropionate de cellulose (CAP), (c) acétobutyrate de cellulose (CAB). Le degré de substitution de chaque groupement ester varie d'un grade commercial à un autre.

Suivant la proportion d'anhydrides ajoutés lors de la modification de la cellulose, le degré de substitution de chaque type d'esters varie d'un grade à l'autre. On définira alors un DS particulier, pour chaque type de substituant.  $DS_{Ac}$  correspondra au nombre d'acétates par AGU et  $DS_{Pr}$  et  $DS_{Bu}$  au nombre de propionates et de butyrates respectivement. Pour simplifier, on notera  $DS_{OH}$  le nombre d'hydroxyles non estérifiés par AGU. Le  $DS_{OH}$  est conditionné par le temps d'hydrolyse de l'ester de cellulose trisubstitué.

Les propriétés de ces esters de cellulose dépendent de leur composition, tel que nous le décrivons plus bas. On gardera en mémoire que les propriétés des acétopropionates de cellulose (CAP) se situent généralement entre les propriétés des acétates de cellulose (CA) et des acétobutyrate de cellulose (CAB).

Il est délicat de trouver des données récentes sur la production des différents esters de cellulose et leurs prix. La majorité de la littérature donne en effet des chiffres détaillés pour la période 1950 – 1980. Les statistiques sont plus rares ensuite. On notera toutefois que parmi les trois grades commerciaux, l'acétate de cellulose est – de loin – celui produit en plus grandes quantités, notamment parce qu'il a une plus grande diversité d'applications. Des données du début des années 2000 détaillent que, des 1700 millions de tonnes de bois exploitées chaque année, 140 millions de tonnes de pulpe (cellulose purifiée) sont extraits. Sur ces 140 millions de tonnes, 97,5 % servent à produire du papier. Le reste est utilisé pour produire la cellulose régénérée (fibres, films ou éponges) ou les dérivés cellulosiques (esters et éthers), dont 21 % d'esters organiques de cellulose, soit environ 0,85 million de tonnes par an. Sur ces 850 000 tonnes, 80 % (680 000 tonnes) sont des fibres d'acétate de cellulose di ou trisubstitué. La production d'esters mixtes de cellulose (CAP, CAB) représentait donc moins de 170 000 tonnes par an au début des années 2000, que l'on peut comparer – sur la même période – aux 10 millions de tonnes par an de Polytéréphtalate d'éthylène (PET), qui est un des concurrents des esters mixtes de cellulose [Harms, 2006 ; Quentin, 2004].

### 1.a.6) Les esters de cellulose à longues chaînes

A titre informatif, nous mentionnons l'existence d'autres esters carboxyliques de cellulose à longues chaînes. Ne pouvant être préparés par la méthode décrite ci-dessus pour des raisons de polarité et d'encombrement stérique, ils sont synthétisés par d'autres voies. Qu'elles soient homogènes ou hétérogènes, ces voies de synthèse conduisent à des esters de cellulose à longues chaînes alkyl (de C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub>) avec des degrés de substitution variables [Edgar, 2009 ; Samaranayake et Glasser, 1993 ; Jandura *et al.*, 2000]. Difficilement industrialisables, ces voies n'ont – pour l'instant – pas réussi à fournir des quantités suffisantes pour la production de matériaux à grande échelle.

### 1.b) Propriétés physico-chimiques des esters de cellulose commerciaux

Les propriétés physico-chimiques des esters de cellulose sont grandement influencées par la structure de la chaîne polymère, à savoir : le degré de polymérisation (DP), le degré de substitution (DS) et la longueur et la proportion des chaînes d'ester (C<sub>2</sub> pour l'acétate, C<sub>3</sub> pour le propionate et C<sub>4</sub> pour le butyrate). Dans cette partie, nous nous limiterons aux propriétés utiles pour une application « matériau » des esters de cellulose, de leur mise en forme par les procédés classiques de plasturgie à leur utilisation finale en tant qu'objet plastique.

#### 1.b.1) La température de transition vitreuse et de fusion

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_f$ ) des esters de cellulose commerciaux sont relativement élevées. Ces produits sont donc dans leur état vitreux à température ambiante. Cependant, les gammes de  $T_g$  et de  $T_f$  sont très étendues selon la structure chimique des esters. A degré de polymérisation constant, des esters de cellulose trisubstitués montrent une température de fusion allant de 306 °C à 178 °C suivant que la chaîne de l'ester va de C<sub>2</sub> (Triacétate) à C<sub>4</sub> (Tributyrate) [Malm *et al.*, 1951]. Cette décroissance rapide – qui s'estompe après C<sub>6</sub> – s'explique par l'effet stérique des substituants. Ils espacent les chaînes, diminuent l'influence des liaisons hydrogène et agissent donc comme des plastifiants internes de la cellulose.

Une observation similaire est réalisée avec la température de transition vitreuse [Morooka *et al.*, 1983] par des mesures mécaniques dynamiques. Des  $T_g$  de 220 °C, 134 °C et 98 °C sont obtenues avec des triesters de cellulose respectivement en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>.

Si, désormais, on conserve une longueur de C<sub>2</sub> et que l'on fait varier le degré de substitution, on note que la diminution du degré de substitution a pour conséquence d'augmenter la  $T_g$  et la  $T_f$  [Kamide et Saito, 1985].

Un des freins à la mise en forme à l'état fondu des esters de cellulose est le faible écart entre leur température de fusion et leur température de dégradation thermique. D'une valeur de 315 °C pour le triacétate de cellulose, la température de dégradation thermique ne laisse qu'une très petite fenêtre de température pour la mise en forme (9 °C) [Gedon *et al.*, 1996]. Les solutions mises en place pour avoir une marge de manœuvre plus importante sont l'utilisation de plastifiants et/ou la substitution de l'acétate par des chaînes

plus longues comme le propionate et le butyrate. En effet, en plus de diminuer la température de fusion, l'utilisation de chaînes plus longues permet d'augmenter la température de dégradation thermique [Jandura, 2000b].

Une fois que l'on a choisi le bon plastifiant et/ou la bonne composition en esters, les esters de cellulose sont des produits particulièrement simples à extruder, car ils conservent une grande stabilité.

### **1.b.2) L'énergie d'activation**

La viscosité d'un fluide polymère peut être fortement influencée par la température. Cette dépendance a d'importantes conséquences sur le choix des paramètres de mise en forme des polymères fondus. De plus, les conséquences peuvent être encore plus importantes dans le cas de mélanges de polymères. En effet, lors de la préparation des mélanges, le rapport de viscosité joue un rôle prépondérant. Si la température n'affecte pas la viscosité de chaque produit de la même manière, alors le rapport de viscosité peut évoluer en fonction de la température et conduire à un mauvais contrôle des propriétés. Il est donc nécessaire de quantifier l'influence de la température sur la viscosité de nos polymères fondus. Celle-ci peut être décrite par un terme unique : l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux, dépendante de la nature et de la composition du polymère. Plus cette énergie est importante, plus la modification de la viscosité sera grande lors d'un changement de température.

Alors que les polyéthylènes linéaires ont une énergie d'activation de l'ordre de 30  $\text{kJ.mol}^{-1}$  [Agassant *et al.*, 1996], les esters de cellulose sont beaucoup plus sensibles à la température, avec des énergies d'activation bien plus élevées. On trouve en effet dans la littérature, des valeurs d'énergie d'activation de 134  $\text{kJ.mol}^{-1}$  pour l'acétate de cellulose [Markwood et Spurlin, 1952], de 143  $\text{kJ.mol}^{-1}$  pour l'acétopropionate de cellulose [Westover, 1959] et jusqu'à 172  $\text{kJ.mol}^{-1}$  pour l'acétobutyrate de cellulose [Gearhart *et al.*, 1949] sans information claire sur les degrés de substitution des produits testés. Nous nous attendons donc à porter un soin particulier au contrôle de la température lors de la mise en forme et des essais à l'état fondu sur les esters de cellulose.

### **1.b.3) La cristallinité**

La structure chimique des esters de cellulose a une influence importante sur leur cristallinité et donc, notamment, sur leurs propriétés mécaniques. Les triesters de cellulose, grâce à la régularité de leur structure, sont connus pour cristalliser facilement. Un simple refroidissement depuis un état fondu permet d'obtenir un taux de cristallinité important. La diminution du degré de substitution entraîne cependant de grandes modifications de la cristallinité. En effet, dès que le DS est légèrement inférieur à 3, il n'est plus possible d'obtenir une cristallisation des esters de cellulose par un simple traitement thermique [Boy *et al.*, 1967]. Nous avons en effet vérifié expérimentalement que, peu importe la vitesse de refroidissement où la durée de l'isotherme (de 10  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  à 0,1  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  ou des isothermes de 2 h à 20 h), il n'est pas possible de faire cristalliser un acétobutyrate de cellulose avec un DS de 2,6 chauffé loin au-dessus de sa température de fusion théorique.

Cette difficulté provient du faible écart entre la température de cristallisation théorique des esters de cellulose et leur température de transition vitreuse ainsi que de l'irrégularité de la structure chimique [Glasser *et al.*, 1995].

Lors de nos essais de calorimétrie différentielle, nous avons cependant pu observer un pic endothermique de fusion. Ce pic n'est apparu que lors de la première chauffe d'un ester de cellulose. Il n'a ensuite plus été possible de la faire cristalliser. Cette particularité s'explique par le mode d'obtention des esters de cellulose. En effet, ces derniers sont obtenus par précipitation dans un non-solvant ou par évaporation de solvant, à partir de leur état solvato dans l'acide acétique concentré ou l'acétone (cf. 1.b) Précipitation). Cette précipitation provoque la cristallisation des esters de cellulose, qu'ils soient entièrement ou partiellement substitués [Boy *et al.*, 1967].

Dans notre cas, l'ester de cellulose utilisé est donc initialement semi-cristallin puisqu'ils ont été obtenus par précipitation. Cependant, une fois fondu et refroidi, il ne recristallise pas et reste à l'état amorphe vitreux.

#### 1.b.4) Les propriétés mécaniques des esters de cellulose

Dans une utilisation en tant que matériau plastique, les esters de cellulose sont des polymères amorphes pseudo-ductiles. Leurs propriétés mécaniques d'intérêt pour une utilisation en tant que matériau plastique sont leur module élastique élevé et leur raideur importante. En contrepartie, leur allongement à la rupture est limité tout comme – et c'est bien là l'objet de cette thèse – leur résistance à l'impact.

Les principales propriétés mécaniques sont rassemblées dans le Tableau A-1.

Tableau A-1: Tableau récapitulatif des principales caractéristiques mécaniques des esters de cellulose, selon Ott *et al.*, 1955 et Bogan et Brewer, 1985.

	Acétate de cellulose (CA)	Acétopropionate de cellulose (CAP)	Acétobutyrate de cellulose (CAB)
<b>Module d'Young (MPa)</b>	600 - 2800	400- 1480	500 - 1400
<b>Allongement à la rupture (%)</b>	50 - 5	75 - 40	60 - 35
<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	13 - 60	14 - 50	14 - 50
<b>Résistance à l'impact Izod (J.m<sup>-1</sup>) entaillé, 23 °C</b>	130 - 6	150 - 10	180 - 15

L'étendue des propriétés relevées dans ce tableau provient de la diversité de structures chimiques des esters de cellulose, mais aussi et surtout de la diversité des formulations de ces produits. En effet, comme nous le verrons plus bas, il est rare de mettre en forme les esters de cellulose sans y ajouter une quantité plus ou moins importante (5 % à 30 %) de plastifiants. Il en découle une gamme de propriétés étendues pour chaque type d'ester de cellulose, si bien qu'il semble difficile d'en retirer des tendances.

Nous pouvons néanmoins nous appuyer sur différents travaux antérieurs pour extraire les grandes lignes de l'influence de la nature chimique des esters de cellulose sur leurs propriétés mécaniques.

L'influence de la longueur des chaînes alkyles d'esters de cellulose trisubstitués sur les propriétés en traction de films a été testée [Malm *et al.*, 1951]. Comme pour la température de fusion, les auteurs notent une importante diminution de la résistance mécanique des films de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> puis une influence moindre jusqu'à C<sub>16</sub>. La tendance est moins flagrante concernant le degré de substitution.

### 1.b.5) La biodégradabilité

Comme nous travaillons avec des polymères issus de ressources végétales et que nous nous destinons à produire un matériau durable, c'est-à-dire non biodégradable, la question de la biodégradabilité des esters de cellulose doit être posée. Là encore, l'influence de la structure chimique est primordiale. Les essais menés sur l'acétate de cellulose montrent qu'en dessous d'un degré de substitution d'environ 2,5, l'acétate de cellulose est biodégradable [Buchanan *et al.*, 1993]. Les mécanismes de dégradation (enzymatiques, chimiques et photo-chimiques) sont connus [Puls *et al.*, 2001]. De plus, l'étude de l'influence de la longueur de chaînes alkyles montre que les esters les plus longs possèdent la vitesse de dégradation la moins grande [Glasser *et al.*, 1994].

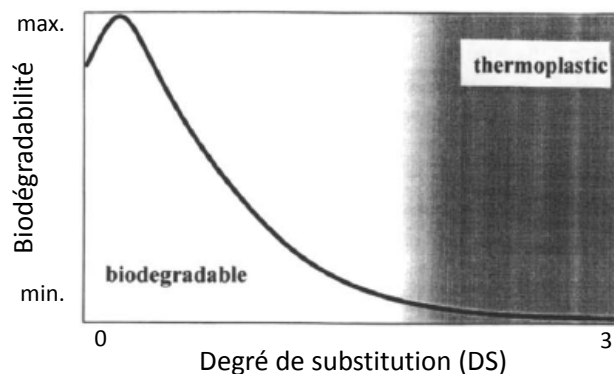


Figure A-4: Evolution schématique de la biodégradabilité des esters de cellulose en fonction de leur degré de substitution, d'après [Simon *et al.*, 1998].

La biodégradabilité varie donc en sens opposé à la thermoplasticité. Plus nous choisissons un grade « thermoplastique » (DS important et longueur de chaînes alkyles importantes), moins il sera biodégradable, voire non biodégradable [Simon *et al.*, 1998].

### 1.b.6) La présence de plastifiant

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'écart entre les températures de fusion et de dégradation des esters de cellulose est relativement faible, ce qui complique leur mise en forme. Pour pallier ce problème, de nombreux auteurs ont étudié l'influence de divers plastifiants, à la fois sur la mise en forme et sur les propriétés des esters de cellulose. Une des études les plus complètes évalue l'influence de quarante plastifiants différents sur un acétate et un acétobutyrate de cellulose [Fordyce et Meyer, 1940]. Les plastifiants testés sont des diesters aliphatiques ou des phtalates. L'utilisation de 23 à 63 % de plastifiant dans l'acétate de cellulose fait passer la température minimum de mise en forme de 153 °C à 130 °C (contre au moins 300 °C sans plastifiant). Pour obtenir les mêmes températures de mise en forme avec l'acétobutyrate de cellulose, seuls 6 % à 16 % de ces plastifiants sont

nécessaires. De plus, l'utilisation de ces plastifiants a pour conséquence une diminution de la contrainte seuil en traction de 69 MPa à 19 MPa pour l'acétate de cellulose et de 45 MPa à 26 MPa pour l'acétobutyrate de cellulose.

D'autres études s'intéressent à des plastifiants biosourcés comme le citrate de triéthyle (TEC) [Mohanty *et al.*, 2003]. Le module d'Young d'un acétate de cellulose (DS = 2,5) passe de 2,6 GPa à 0,6 GPa suivant que l'on ajoute 20 % à 40 % de TEC. Parallèlement, l'élongation à la rupture varie de 10 % à 40 %. Ce plastifiant permet d'abaisser la température de mise en forme de cet acétate de cellulose aux environs de 170-180 °C.

Les évolutions d'un ensemble de propriétés des esters de cellulose (densité, module d'Young, module de flexion, dureté, indice de fluidité, température de fléchissement sous charge, point de ramollissement Vicat, module de fluage...) en fonction de la quantité de plastifiant sont disponibles dans la littérature [Balser *et al.*, 2004]. Il en ressort qu'en fonction de la nature et la quantité de plastifiant ajouté, des esters de cellulose très rigides à souples peuvent être obtenus.

### 1.b.7) La résistance chimique / la solubilité

La résistance chimique des esters de cellulose dans différents solvants classiques a été testée par immersion du polymère dans la substance à température ambiante. Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau A-2.

Tableau A-2: Résistance chimique des trois esters de cellulose commerciaux à température ambiante. (+) résistant, (+ -) résistant mais gonfle, (-) pas résistant, (0) soluble, d'après [Balser *et al.*, 2004]

	Acétate de cellulose (CA)	Acétopropionate de cellulose (CAP)	Acétobutyrate de cellulose (CAB)
Eau	+	+	+
Alcools	-	-	-
Acétate d'éthyle	0	0	0
Acétone	0	0	0
Tétrachlorure de carbone	+	+ -	+ -
Benzène	+ -	-	-
Xylène	+	-	-
White spirit	+	+	+
Carburant (essence)	+	+ -	+ -
Paraffine	+	+	+
Diéthyléther	+	+ -	+ -
Acide sulfurique concentré	+ -	+ -	+
Acide sulfurique dilué (10%)	-	-	-
Soude caustique concentrée	-	-	-
Soude caustique diluée (10%)	-	+ -	+ -



Bien que certaines faiblesses soient à noter, notamment envers les solvants polaires (mais pas l'eau), les esters de cellulose présentent d'intéressantes propriétés de résistance chimique qui seront mises à profit dans leurs diverses applications (cf. 1.d). Nous noterons également que l'acétone est un très bon solvant des esters de cellulose.

### 1.b.8) Résumé

Afin de résumer l'influence de la composition des esters de cellulose sur leurs propriétés, nous présentons ces dernières sous la forme d'un diagramme ternaire (Figure A-5), adapté de la littérature [Malm et Hiatt, 1954]. Dans cette figure, on ne considère que les esters de cellulose ayant un degré de substitution compris entre 2 et 3, ce qui est le cas de tous les grades commerciaux.

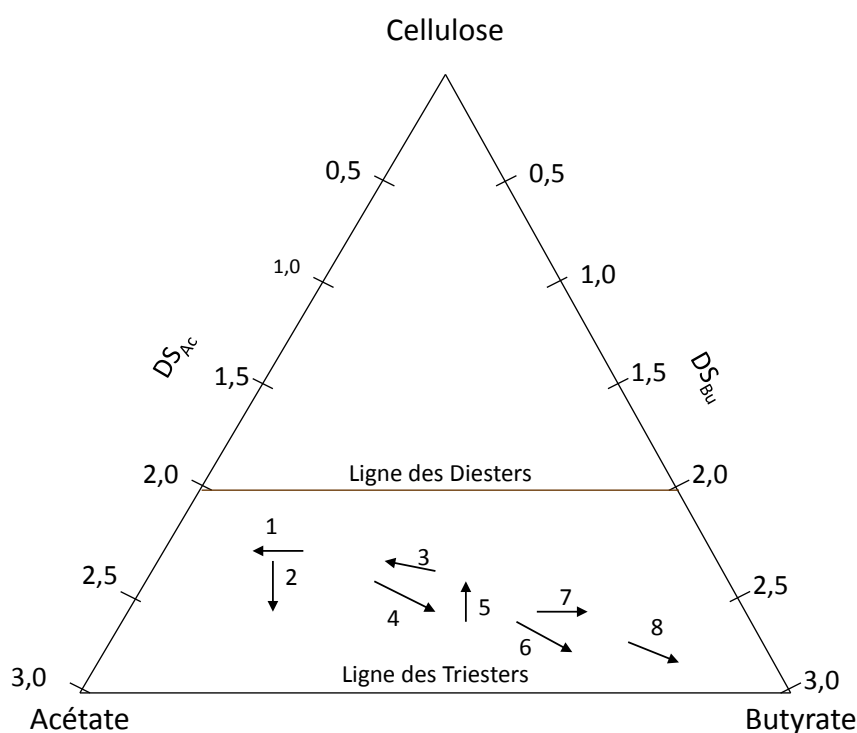


Figure A-5: Influence de la composition des esters de cellulose sur la tendance de quelques propriétés adapté de [Malm et Hiatt, 1954] :

- (1) augmentation de la résistance à la traction,
- (2) diminution de l'absorption d'eau,
- (3) augmentation de la température de fusion,
- (4) augmentation de la compatibilité avec les plastifiants,
- (5) augmentation de la solubilité dans les solvants polaires,
- (6) augmentation de la solubilité dans les solvants apolaires,
- (7) augmentation de la flexibilité,
- (8) diminution de la densité.

### 1.c) Les esters de cellulose en tant que matériau thermoplastique

Une des applications des esters de cellulose qui nous intéresse le plus dans le cadre de cette thèse concerne les objets plastiques. Actuellement, il ne s'agit pas de l'application principale des esters de cellulose mais grâce à leur origine cellulosique, il existe un certain renouveau autour de ces polymères.

### 1.c.1) Procédés de mise en œuvre

Les esters de cellulose, notamment les esters mixtes tels que le CAP et le CAB, sont mis en œuvre par les procédés classiques de transformation des thermoplastiques, notamment par extrusion et injection. Ils sont formulés à l'état solide, avant la transformation, avec les additifs classiques des plastiques: plastifiants, stabilisants thermiques, anti-oxydants, inhibiteurs UV et colorants. La quantité et la nature du plastifiant sont prépondérantes dans le choix des paramètres mécaniques et thermiques des procédés. Classiquement, les températures d'extrusion s'échelonnent de 150 °C à 230 °C, suivant l'ester de cellulose et sa formulation. Quant à l'injection, la gamme de température du fourreau est de 180 °C à 260 °C, avec une température de moule variant de 40 °C à 70 °C [Bogan et Brewer, 1985].

### 1.c.2) Applications

Grâce à leur grande transparence, à leur bonne résistance mécanique et à leur faible diffusion de la lumière, les esters de cellulose sont beaucoup utilisés dans les applications liées à l'optique : montures de lunettes, lunettes de protection, de sport, visières de casque de moto, de casque de soudure, verres de lunettes de soleil. Leur aspect visuel attractif allié à leur bonne résistance aux rayures et à leur faible fissuration sous contrainte en font de bons manches d'outils (tournevis, pinces, clés) et de brosses, notamment de brosses à dent (Figure A-6). Pour ces applications manuelles, leur sensation de touché naturel et leur *grip* sont appréciés. Des plaques transparentes de CAB obtenues par extrusion sont utilisées dans des panneaux publicitaires lumineux, des appliques murales, des portes coulissantes de machines-outils. Là encore, la transparence est souvent la principale propriété bien que la facilité de coloration et d'impression, les propriétés anti-statiques, l'assemblage facile par simple collage et la résistance mécanique soient également des propriétés revendiquées pour ces applications [Balsler *et al.*, 2004 ; Rich, 2005 ; Gedon et Fengl, 1996].



Figure A-6 : Exemples d'objets obtenus à partir d'ester de cellulose thermoplastiques

### **1.c.3) La résistance au choc**

En considérant les applications des esters de cellulose, on peut aisément se rendre compte que leur principale propriété d'intérêt est leur transparence. Cela explique en partie pourquoi les plastiques issus d'esters de cellulose ont vu leurs marchés tour à tour conquis par des équivalents pétrochimiques souvent moins chers et parfois plus performants à partir des années 1970. Polystyrène (PS), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et Polycarbonate (PC) sont autant des polymères amorphes transparents concurrents des esters de cellulose [Shen *et al.*, 2009].

En dehors du prix qui reste le principal facteur négatif, les esters de cellulose peuvent souffrir de la concurrence sur certaines propriétés, mécaniques notamment. En effet, tel que nous l'avons cité ci-dessus, leur résistance à l'impact peut être très faible : moins de  $10 \text{ J.m}^{-1}$  (Izod entaillé, 23 °C), et cela même s'ils contiennent un plastifiant [Bogan et Brewer, 1985]. A titre de comparaison, le PS, un des polymères les plus fragiles du marché, a une résistance à l'impact de l'ordre de  $20 \text{ J.m}^{-1}$  dans les mêmes conditions, alors que le PC, un des polymères les plus résilients du marché, a une résistance à l'impact supérieure à  $800 \text{ J.m}^{-1}$  [Biron, 1998]. Depuis une quarantaine d'années, de grands efforts de recherche ont été entrepris pour renforcer le PS, ce qui a donné naissance à des matériaux multiphasiques performants comme ceux renforcés avec du Styrène Butadiène Styrène (SBS) ou l'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) ayant des résistances 7 à 10 fois plus élevées que le PS [Biron, 1998]. Les esters de cellulose n'ont pas bénéficié d'autant d'attention.

La littérature vante cependant la résilience des esters de cellulose, ce qui peut porter à confusion. En effet, on peut y voir fréquemment que les esters de cellulose ont une résistance à l'impact élevée. La confusion vient de la présence ou de l'absence d'une entaille lors du test. Les esters de cellulose ont en effet une grande résistance à l'initiation de fissure. Il est particulièrement difficile d'y initier des craquelures grâce aux importantes forces de cohésion intra et inter-moléculaires. Ils ont cependant une très faible résistance à la propagation de fissure. Une fois créée, la fissure se propage très facilement à cause de la plasticité limitée des esters de cellulose. La résistance à l'impact sur un échantillon non entaillé sera donc considérablement plus grande que celle sur un échantillon entaillé, c'est-à-dire où l'initiation de la fissure a été encouragée [Balsler *et al.*, 2004].

Afin de pallier ce problème, de grandes quantités de plastifiant, souvent plus de 25 % en masse, sont employées. Toxicité, migration, fluage exacerbé sont autant de problèmes inhérents à l'utilisation de plastifiants. Le renfort par d'autres méthodes comme le mélange de polymères pourrait donc apporter des avantages technologiques intéressants.

### **1.d) Les autres applications des esters de cellulose**

Cette partie a pour objectif de donner un aperçu du panel large et très varié des applications des esters de cellulose. Plutôt à caractère informatif, sa lecture n'apportera que peu d'éléments à la compréhension de la suite du manuscrit.

### 1.d.1) Le film

Les films d'ester de cellulose peuvent être produits par extrusion ou à partir d'une solution dont on laisse s'évaporer le solvant (*solvent casting*). Ce dernier procédé étant plus onéreux, on opte pour l'extrusion dès que possible. Il offre cependant la possibilité de produire des films de triacétate de cellulose, polymère particulièrement difficile à extruder à cause de la proximité de ses températures de fusion et de dégradation. Les films de triacétate de cellulose ont été considérablement utilisés en tant que support de film photographique dès les années 1950. Ils allient une transparence remarquable (93 % de transmittance) à une bonne résistance mécanique. Avec la disparition de la photographie argentique et l'émergence de films synthétiques à base de PET, l'application photographique est devenue marginale. Les films de triacétate de cellulose possèdent cependant la particularité d'être très peu biréfringents. Cette isotropie optique est particulièrement exploitée pour la protection des polarisateurs tels ceux contenus dans les écrans LCD, ce qui offre de nouvelles applications à ces produits [Sata *et al.*, 2004].

Des films d'acétate de cellulose avec un degré de substitution moindre ( $DS \approx 2,5$ ) sont traditionnellement produits par évaporation de solvant. Ils ont connu une forte croissance de production entre les années 1950 et 1970 avant d'être à leur tour supplanté par les films pétrochimiques dès les années 1980 (Figure A-7).

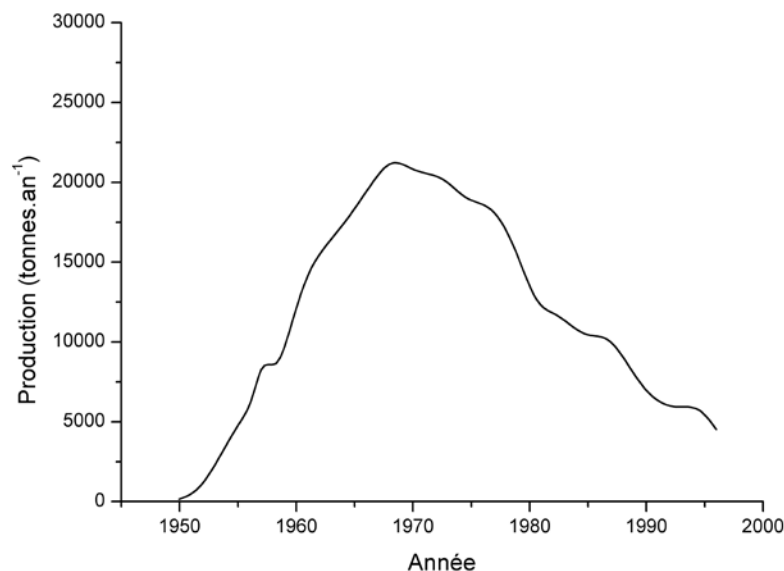


Figure A-7: Evolution de la production de film de diacétate de cellulose ( $DS \approx 2,5$ ) au cours du temps, adapté de [Law *et al.*, 2004].

Parmi leurs applications actuelles, on trouve le ruban adhésif où l'acétate de cellulose joue le rôle de support de la couche adhésive, le film décoratif imprimé revêtant les surfaces en papier ou carton (parfums, cartes à jouer, livres...), le film alimentaire transparent emballant des aliments chauds (pains et pâtisseries notamment) ... Là aussi, la grande transparence de ces films et leur résistance mécanique est appréciée. De plus, comme il est utilisé en tant qu'élément décoratif, l'acétate de cellulose et sa bonne résistance aux rayures, sa facilité d'impression et son aspect brillant en font un candidat de choix. Enfin, sa bonne perméabilité à la vapeur d'eau ( $1800 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $100 \text{ \%HR}$  pour une

épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ ) associée à sa résistance mécanique à l'humidité lui permettent d'être utilisé dans des applications d'emballage « respirant » [Law *et al.*, 2004].

### **1.d.2) Revêtements**

Les esters de cellulose organiques comme inorganiques jouent un rôle important dans le domaine des revêtements depuis les années 1940. Utilisés aussi bien sur des pièces industrielles que sur des éléments intérieurs (murs, volets), ils apportent de nombreuses propriétés d'intérêt telles que des propriétés rhéologiques intéressantes pour l'application et la dispersion/stabilisation des pigments, un temps de séchage réduit, une stabilité aux UV et donc un jaunissement peu prononcé, une bonne résistance aux hydrocarbures... Leurs substrats potentiels sont le papier, le métal, le verre, le bois. Les CAB sont les esters de cellulose les plus utilisés dans l'industrie, notamment l'industrie automobile. Ils permettent une orientation efficace des pigments métalliques des peintures métallisées et apportent donc un effet visuel amélioré. Ils sont également moins sensibles à l'eau que les CA [Edgar et Buchanan, 2001]. Jusqu'aux années 1960, les formulations étaient réalisées dans des solvants organiques. La législation limitant la quantité de composés organiques volatils, les esters de cellulose ont dû être modifiés chimiquement pour pouvoir répondre aux nouvelles normes. Dispersions aqueuses, poudres électriquement chargées, extrait sec augmenté, revêtements UV-réticulables, de nombreuses stratégies ont été mises au point pour de nouvelles applications plus respectueuses de l'environnement et de la santé [Das *et al.*, 2000 ; Grant, 1986 ; Brewer *et al.*, 1979].

### **1.d.3) Textile, fibres et filtres**

Si l'acétate de cellulose (CA) est l'ester de cellulose le plus commercialement présent, c'est probablement pour ses applications sous forme de fibres, et notamment lorsque les fibres sont assemblées en filtres de cigarette. La production annuelle de CA pour les filtres représentait 600 000 tonnes au début des années 2000 (Figure A-8), soit 9 cigarettes fumées sur 10 [Rustemeyer, 2004]. En plus de son absence d'odeur et de goût, l'acétate de cellulose est apprécié dans l'application filtre car il produit des fibres homogènes capables de fixer spécifiquement certains agents nocifs (phénols, nitrosamines, quinolines...). De plus, l'acétate de cellulose utilisé ( $DS \leq 2,5$ ) est biodégradable, ce qui est un grand atout pour limiter l'accumulation de déchets (bien que cela conduise au relargage local des agents nocifs).

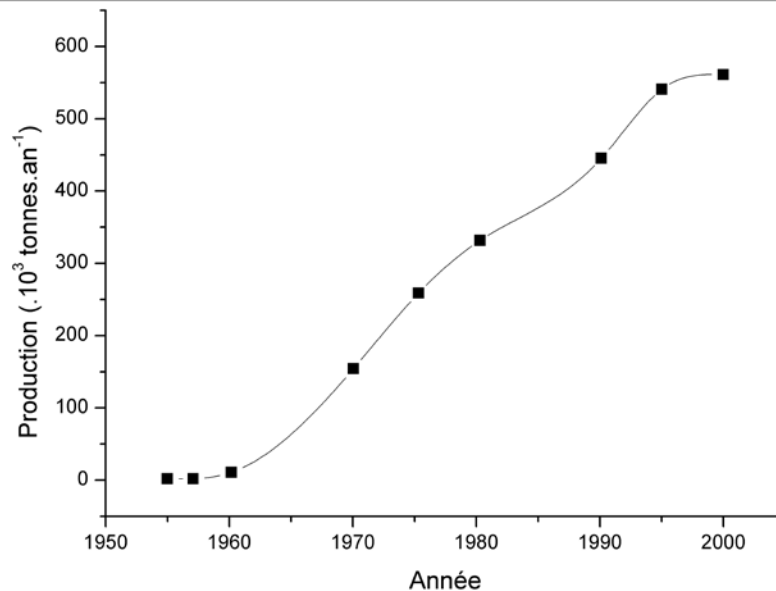


Figure A-8: Evolution de la production d'acétate de cellulose pour l'application filtre de cigarette, d'après [Rustemeyer, 2004].

Pour les filtres comme pour le textile, les fibres d'ester de cellulose sont obtenues par filage à sec à partir de polymère dissout dans l'acétone. Les textiles produits à partir d'ester de cellulose ont un toucher doux, souple et naturel. Leur facilité de teinte permet des couleurs riches, profondes et vives. Ils sont plus légers, moins collants et plus absorbants que les textiles obtenus à partir de fibres polyesters. Comme pour les filtres, l'acétate de cellulose est quasiment le seul ester de cellulose utilisé dans l'application textile.

#### 1.d.4) Les membranes de filtration

Les esters de cellulose connaissent, depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, une grande utilisation dans le domaine de la filtration. Ils sont les seuls polymères pouvant fonctionner sur tout le spectre de filtration, de la filtration de particules de quelques millimètres à l'osmose inverse, permettant la séparation de molécules de taille inférieure au nanomètre. Grâce à la production contrôlée de membranes à hauts débits et sans défaut, les esters de cellulose ont permis l'industrialisation de la technique de l'osmose inverse dès les années 1960 [Loeb et Sourirajan, 1963]. Ces membranes sont utilisées dans le domaines médical (pour l'hémodialyse ou la filtration sanguine [Uenishi *et al.*, 1998]), dans la séparation de gaz (séparation de l'azote de l'air [Minhas, 1992]), dans la déshydratation de l'éthanol par pervaporation [Balweg *et al.*, 1982], dans l'ultra-purification de l'eau douce ou la désalinisation de l'eau de mer [Uemara et Kurihara., 1981],...

#### 1.d.5) La délivrance contrôlée de substances actives

Que ce soit dans les domaines pharmaceutique ou agronomique, délivrer une substance active au bon endroit, en bonne quantité et sur une durée suffisamment longue est un important défi adressé aux formulateurs. Dans la plupart des cas, l'administration d'une dose génère tout d'abord un pic de concentration de substance active (parfois nocive) puis une diminution rapide à mesure que le produit est éliminé par le métabolisme de l'organisme. Depuis plusieurs dizaines d'années, les esters de cellulose ont été utilisés pour

réaliser une délivrance contrôlée, c'est-à-dire pour « lisser » la courbe de concentration de la substance active libérée au cours du temps. Trois stratégies, directement dérivées des propriétés intrinsèques des esters de cellulose, ont été mises au point. Premièrement, la sélectivité des membranes en esters de cellulose peut être utilisée. Par application d'un revêtement en ester de cellulose autour de la substance active, on crée une membrane semi-perméable qui libère, au cours du temps, uniquement le principe actif grâce à la forte pression osmotique créée. Deuxièmement, le principe actif peut être contenu dans une matrice en ester de cellulose grandement poreuse. La libération du principe actif se fait alors par diffusion au cours du temps. Troisièmement, un revêtement en ester de cellulose autour de la substance active permet de limiter sa vitesse de dissolution dans le milieu grâce à la faible solubilité de ces dérivés cellulosiques. De plus, cette solubilité est sélective. Totalement insoluble dans les milieux acides, certains esters de cellulose peuvent être légèrement solubles dans les milieux faiblement acides à basiques. Cette propriété permet de cibler la zone de délivrance contrôlée, puisque la substance active peut alors, par exemple, rester intact dans l'estomac et être délivrée une fois dans l'intestin [Edgar et Buchanan, 2001].

### **1.e) Conclusion**

La plupart des applications des esters se sont développées dans les années 1930 à 1970. A cette époque, un grand effort de recherche a été entrepris pour fiabiliser ces produits, trouver des modes de synthèse efficaces et des applications variées. L'arrivée des polymères pétrochimiques dans les années 1950 a bousculé les esters de cellulose. Souffrants d'un coût élevé et de propriétés améliorables, ils ont été petit à petit remplacés dans la plupart de leurs applications en dehors de leurs marchés de niche historiques. De plus, la baisse de demande a augmenté le coût des esters. Si certaines applications se maintiennent voire progressent (filtres de cigarettes), la plupart déclinent.

Cependant, leur origine cellulosique renouvelable, leur potentielle biodégradabilité et de nouvelles synthèses apportant de nouvelles propriétés laissent entrevoir des jours meilleurs [Glasser, 2004]. En effet, si l'on compte le nombre de citation renvoyant à *Cellulose Ester* dans la littérature, on s'aperçoit qu'après une période de stagnation jusqu'aux années 2000, les esters de cellulose connaissent une « renaissance » sans précédent dans les instituts de recherche (Figure A-9). Utilisant des matières premières renouvelables, la non-indexation de leur prix sur celui du baril de pétrole pourrait de plus être un atout industriel non-négligeable.

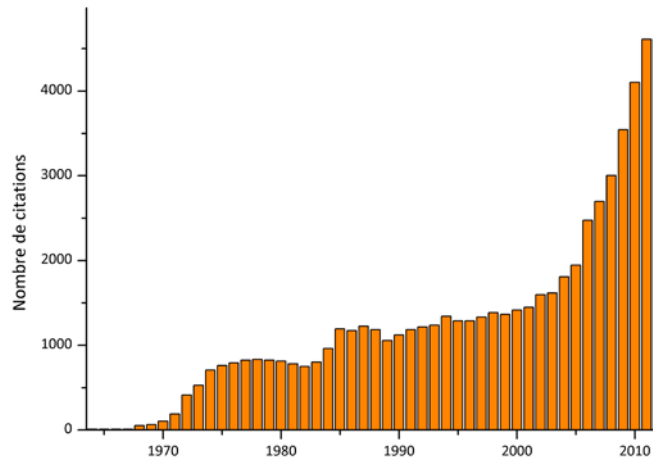


Figure A-9: Evolution du nombre de citations renvoyant à « Cellulose Esters » sur les cinquante dernières années, d'après Web of Knowledge de Thomson Reuters.

La technique du mélange de polymère (décrite plus bas) et les domaines dans lesquels elle est employée se recouvrent plutôt bien avec les domaines d'applications des esters de cellulose. Cela laisse entrevoir de nombreuses possibilités d'utilisation des mélanges de polymères avec les esters de cellulose : amélioration des propriétés barrières de film d'acétate de cellulose par ajout d'une phase dispersée de morphologie lamellaire, augmentation du module d'Young par la création d'un composite *in situ* pour obtenir une très grande rigidité, modification de la solubilité des esters pour une libération de principe actif localisée, modification des performances ou de l'affinité d'une membrane en générant une morphologie co-continue...

Au vu de l'intérêt des entreprises impliquées dans la Chaire Industrielle Bioplastiques, des domaines d'expertise du Centre de Mise en Forme des Matériaux de Mines ParisTech et des appareils expérimentaux disponibles, **notre choix s'est dirigé vers l'amélioration des propriétés mécaniques de résistance au choc des esters de cellulose**. Une fois la fissure initiée, ces matériaux sont en effets très peu tenaces. La dispersion d'une seconde phase sous la forme de fines gouttelettes pourrait permettre de limiter la propagation de fissure et donc de rendre ces matériaux plus résistants aux impacts. La compréhension des phénomènes physiques et mécaniques mis en jeu lors de la déformation d'un polymère fragile renforcé par des particules nodulaires devient nécessaire.



## 2) LE RENFORCEMENT DES POLYMERES PAR LA TECHNIQUE DU MELANGE DE POLYMERE

### 2.a) Introduction au mélange de polymère

#### **2.a.1) Historique**

La recherche et le développement des polymères synthétiques au cours de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle ont amené à la création de matériaux aux propriétés exceptionnelles comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polystyrène (PS). Ces produits ont demandé un investissement financier gigantesque sur une longue durée. Durant la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle et notamment à partir des années 1980, une autre stratégie de développement de matériaux plastiques s'est mise en place. De moins en moins de travaux de recherche se sont intéressés à la synthèse de nouveaux monomères. De plus en plus d'études se sont consacrées à la modification et/ou à la combinaison de polymères déjà existants. Parmi ces nouvelles thématiques, le mélange de polymères a connu un essor commercial particulier, grâce – notamment – à des résultats intéressants. La rapidité de développement des matériaux issus de mélanges de polymères associée à l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules ne sont cependant pas les seuls attraits des mélanges. L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères. De plus, les mélanges de polymères facilitent le travail des transformateurs grâce à une mise en œuvre aisée, une modification rapide des formulations et une diminution du nombre de références de grades à stocker [Utracki, 1999].

#### **2.a.2) Miscibilité et morphologies courantes**

Les mélanges de polymères peuvent être miscibles ou immiscibles. Selon le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est définie par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange,  $T$  la température et  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange. Pour qu'il y ait miscibilité, il faut que l'énergie libre de mélange soit négative, c'est-à-dire que l'état miscible soit un état plus stable, moins énergétique, que l'état immiscible. L'entropie de mélange  $\Delta S_m$  est généralement faible pour les macromolécules. En effet, cette mesure du désordre est proportionnelle à  $1/DP_n$ , avec  $DP_n$  le degré de polymérisation, élevé avec les polymères. Pour avoir une énergie libre de mélange négative, il faut donc avoir une enthalpie de mélange négative. Cette condition n'est remplie que lorsque l'affinité entre les deux polymères du mélange est plus importante que l'affinité d'un polymère avec lui-même, ce qui est un cas très rare. Il est donc convenu que la très grande majorité des mélanges de polymères est constituée de polymères immiscibles.

Ces mélanges hétérogènes peuvent alors avoir différentes morphologies (Figure A-10):

- Morphologie *nodulaire* : dispersion de gouttelettes sphériques dans une matrice.
- Morphologie *fibrillaire* : la phase dispersée se trouve sous la forme de fibres dans la matrice.
- Morphologie *lamellaire* : la phase dispersée est étirée en lamelles, souvent orientée et superposées.
- Morphologie *co-continue* : les deux polymères immiscibles forment chacun un réseau percolant dans le matériau.

De ces morphologies dépendront les propriétés particulières du mélange.

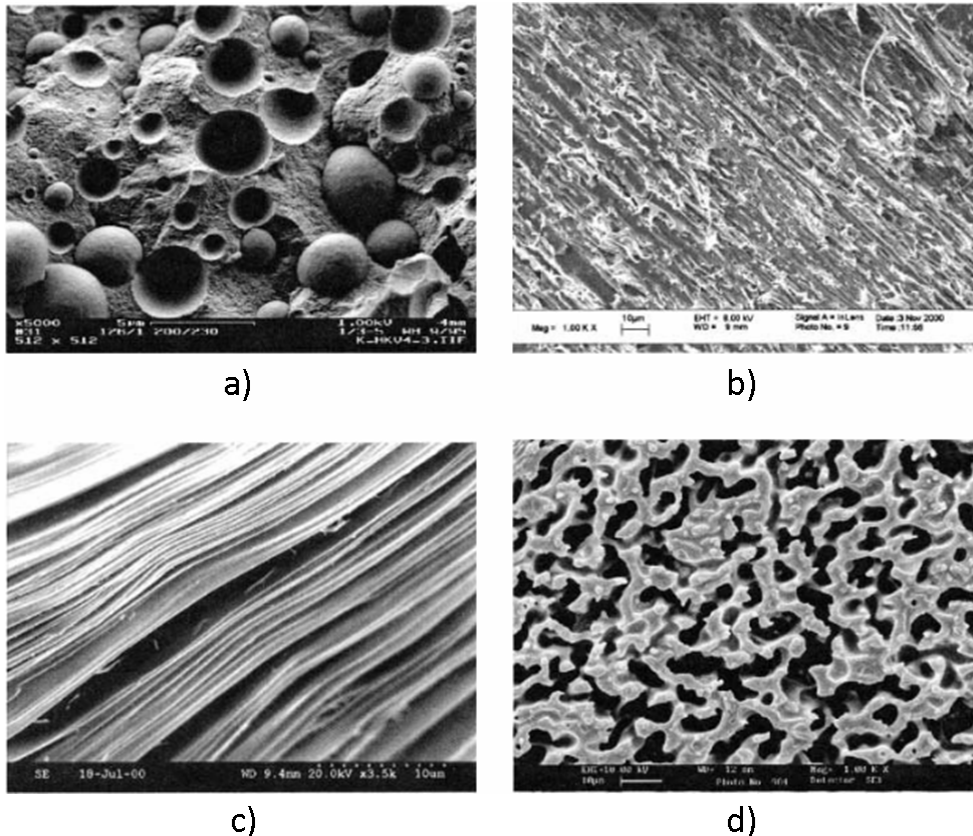


Figure A-10: Exemples des différentes morphologies de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) fibrillaire, (c) lamellaire et (d) co-continue, d'après [Pötschke et Paul, 2003].

### 2.a.3) Quelques applications

Historiquement, les mélanges de polymères ont d'abord été développés pour améliorer la résistance à l'impact de polymères fragiles : PVC, PS, PMMA, PC,... Les prémices eurent lieu dès les années 1940 avec les premiers mélanges de thermoplastiques (PVC / caoutchouc synthétique puis PS / PolyButadiène). Dans ces systèmes, une phase élastomère est dispersée mécaniquement à l'état fondu sous forme de fins *nodules* dans une matrice fragile [Pearson, 2000]. Cette amélioration de la ténacité dépend de nombreux facteurs tels que la taille et l'espacement des inclusions sphériques, leur rigidité, leur concentration volumique [Wu, 1985]. Nous les détaillerons par la suite (2.c.2). Il s'agit toujours de l'application principale des mélanges de polymères, bien que de nombreuses nouvelles stratégies aient été mises au point depuis.

Les autres morphologies listées ci-dessus sont sollicitées dans diverses autres applications. La morphologie *fibrillaire* peut être utilisée pour augmenter les propriétés en traction des mélanges. Dans ce cas, les fibrilles sont orientées – principalement durant la mise en forme des mélanges – et sont composées d’un polymère rigide. Ces composites créés *in situ* possèdent un module d’Young et une contrainte au seuil d’élasticité plus grands que la matrice, uniquement dans le sens d’orientation des fibres [Verhoogt *et al.*, 1993]. La morphologie *lamellaire* est principalement utilisée pour modifier les propriétés barrières d’un matériau. Les lamelles de phase dispersée permettent à la fois d’augmenter la tortuosité du matériau et de diminuer la vitesse de diffusion des espèces migrantes au sein du mélange [Nir *et al.*, 1995]. Enfin, la morphologie *co-continue* est probablement la deuxième morphologie la plus utilisée après la morphologie nodulaire. Elle est utilisée lorsque l’on souhaite modifier des propriétés de perméabilité de membranes de filtration [Bürger *et al.*, 1998] ou de piles à combustible [Swier *et al.*, 2005] par exemple. Elle peut également diminuer l’électrostaticité d’un matériau en localisant une charge conductrice (noir de carbone) à l’interface des deux phases.

## 2.b) Les mécanismes de déformation et de rupture des polymères

Avant de pouvoir appréhender les mécanismes impliqués dans le renforcement des mélanges, une brève description des modes de déformation des polymères est nécessaire. Elle permet d’introduire les notions de ductilité et de fragilité.

La Figure A-11 illustre le comportement classique d’un **polymère ductile** soumis à un essai de traction uniaxiale.

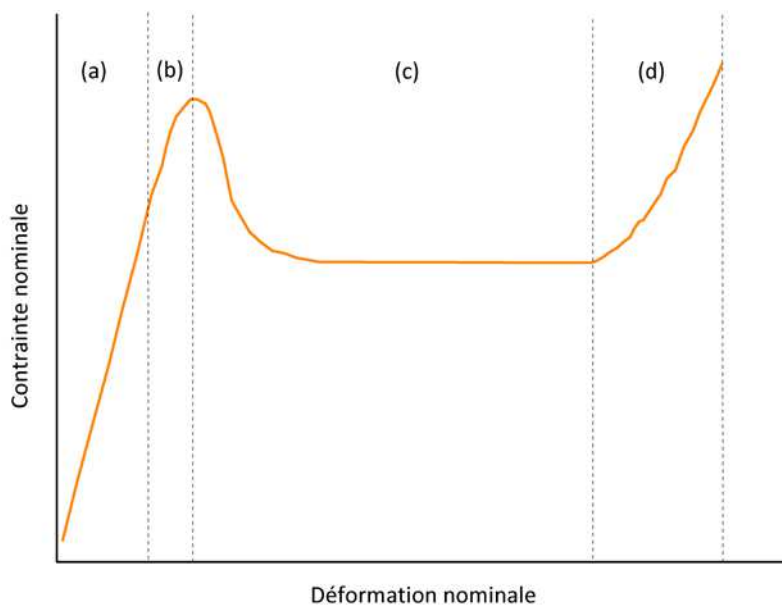


Figure A-11: Evolution de la contrainte avec la déformation dans le cas d’un essai de traction uniaxiale d’un polymère ductile. On y distingue quatre domaines : (a) le domaine élastique, (b) le domaine viscoélastique, (c) le domaine plastique et (d) le domaine plastique d’écroutissage

On y distingue généralement quatre domaines. Le domaine (a), majoritairement réversible, est souvent appelé élastique bien que visco élastique. La pente moyenne de cette partie de la courbe est assimilée au module d’Young ( $\sigma = E.\varepsilon$ ). Les déformations y sont homogènes et géométriquement réversibles. Dans le domaine (b), la linéarité est moins

respectée. Le caractère visqueux non linéaire des polymères s'exprime davantage et les effets de localisation géométrique (striction) commencent à contribuer à un adoucissement apparent du comportement (la courbe est donnée ici en contrainte nominale). La réversibilité des déformations n'est plus complète à l'échelle de temps de l'essai et la plasticité commence à s'exprimer en addition des effets visco-élastiques. Un pic de charge apparaît après le franchissement d'un seuil de plasticité. En effet, la déformation étant de plus en plus localisée, la section de l'éprouvette diminue localement, réduisant la force de traction. La part de déformations irréversibles augmente et souvent l'existence de la plasticité cristalline devient évidente dans les polymères semi cristallins. La compétition entre l'adoucissement géométrique apporté par la striction et un durcissement structural intrinsèque au polymère se traduit ensuite par un plateau d'écoulement plastique (c), puis un durcissement macroscopique (écrouissage) de l'éprouvette (d) jusqu'à sa rupture.

Comme l'on peut s'en douter, la microstructure du matériau évolue énormément au cours de ce type d'essai, notamment dans les deux derniers domaines. Lors de l'étape (c), la déformation plastique macroscopique est la conséquence de processus microscopiques de cisaillements organisés en bandes, se propageant de proche en proche et amenant *in fine* à la striction. Pendant cette étape, les chaînes polymères amorphes s'étirent et s'orientent. S'il y en a, les zones cristallines se fragmentent et texturent dans le sens de l'étirage. Ces phénomènes expliquent le fort durcissement visible en zone (d).

Dans le cas de matériaux **fragiles**, la rupture intervient avant d'avoir atteint un seuil de plasticité et met en jeu d'autres mécanismes comme l'apparition de craquelures dégénérant en fissure sans amorcer de plasticité macroscopique.

Le caractère ductile ou fragile des polymères n'est pas intrinsèque. Ce sont les conditions d'essais qui conditionnent leur comportement. Il est alors important de préciser que le caractère *fragile* ou *ductile* ne s'applique pas à un matériau mais décrit son mode de rupture dans les conditions expérimentales données et pour la géométrie d'échantillon donnée. Ainsi, la fragilisation d'un matériau ductile peut se faire en diminuant la température d'essai, en augmentant la vitesse de sollicitation ou en créant une entaille localisant les contraintes et favorisant la triaxialité du chargement.

La transition entre ductilité et fragilité est généralement traitée comme la compétition entre deux mécanismes de rupture indépendants et concomitants. Tel que nous l'avons décrit ci-dessus, la rupture *fragile* est engendrée par la nucléation, la croissance et la coalescence de microfissures (*crazing*). A cette rupture fragile est associée une contrainte critique de rupture fragile  $\sigma_{B,c}$ . La rupture *ductile*, quant à elle, se produit après la déformation plastique du matériau par un cisaillement étendu sous la forme de bandes (*shear banding*). Elle est associée à une contrainte critique d'écoulement  $\sigma_{Y,c}$  (ou seuil d'écoulement). Le mode de rupture est alors déterminé par la différence entre ces deux grandeurs critiques (Figure A-12). Si  $\sigma_{B,c}$  est inférieure à  $\sigma_{Y,c}$ , alors c'est la contrainte critique de rupture fragile qui sera atteinte en premier amenant à la rupture fragile du matériau et inversement. Nous décrivons ici une version simplifiée de l'approche. Nous noterons toutefois que les deux mécanismes peuvent avoir lieu en même temps et que la réponse

macroscopique globale du matériau n'est qu'un reflet des mécanismes locaux. C'est la contrainte locale et les valeurs de contraintes critiques locales qui déterminent quel mécanisme local se met en place.

La température et la vitesse de sollicitation n'influeraient pas sur le mode de rupture si ces deux grandeurs critiques n'avaient pas une thermo-dépendance très différente. En effet,  $\sigma_{Y,c}$  dépend fortement de la mobilité des chaînes polymères et décroît fortement quand la température ou la vitesse diminuent. A l'inverse,  $\sigma_{B,c}$  n'est quasiment pas modifiée par la température car elle dépend essentiellement de la nature et des défauts du matériau.

On définit alors la température de transition ductile-fragile,  $T_{DB}$ , comme la température à laquelle l'écart entre les deux grandeurs critiques est nul, tout autre paramètre fixé par ailleurs. Lorsque  $T = T_{DB}$ , le matériau passe d'un comportement fragile à un comportement ductile.

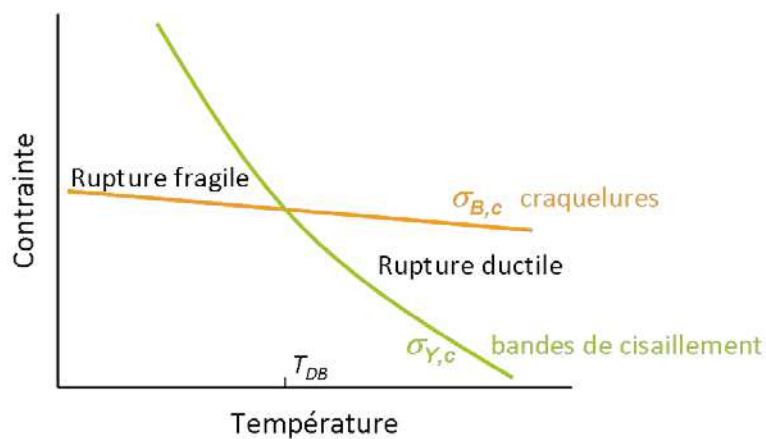


Figure A-12: Représentation schématique de l'évolution des contraintes critiques de rupture fragile ( $\sigma_{B,c}$ ) et d'écoulement ( $\sigma_{Y,c}$ ) en fonction de la température.

Pour un mode de chargement local donné, en plus de la température et de la vitesse de sollicitation, la géométrie de l'échantillon a un rôle important. La présence de défaut de type *entaille* peut profondément influencer la réponse mécanique du matériau. En effet, l'entaille modifie considérablement l'intensité et la distribution des contraintes, favorisant des conditions de chargement locale fragilisantes.

La caractérisation de la rupture est souvent réalisée par mesure de résistance au choc Charpy (cf. B.4.d)). Le barreau expérimental parallélépipédique peut être testé entaillé ou non (Figure A-13).

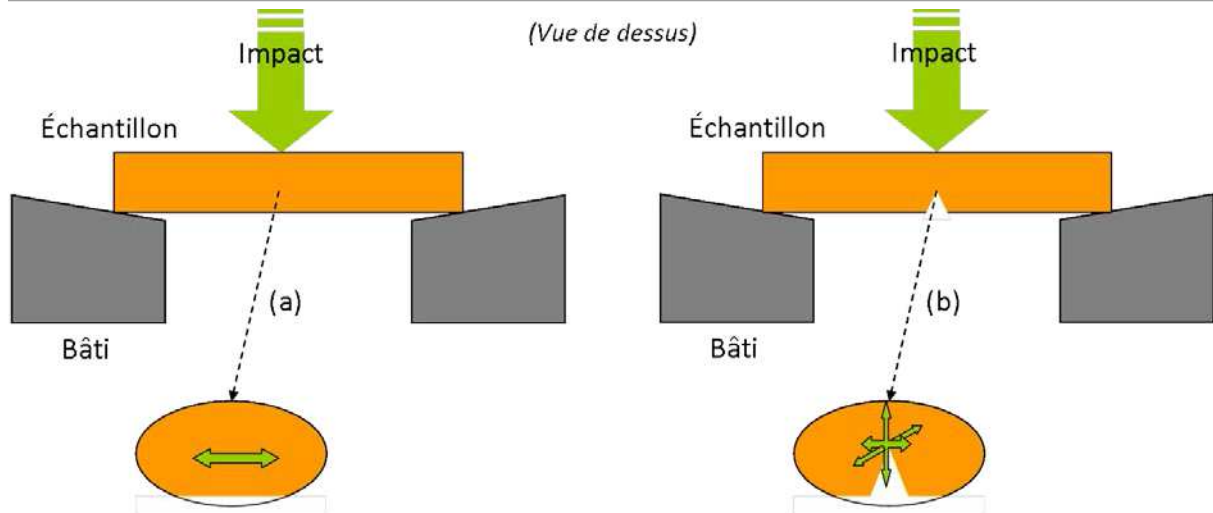


Figure A-13: Représentation schématique, vue de dessus, de l'essai de choc Charpy sur barreau non-entailé (a) et entaillé (b) et état des contraintes dans la zone de déformation : (a) équivalent de traction uniaxiale dans le cas non-entailé et (b) contraintes triaxiales dans le cas entaillé

En absence d'entaille, le voisinage du point d'impact subit une contrainte de compression importante, tandis que le bord opposé du barreau subit une contrainte importante de traction. Cette traction peut être assimilée à de la traction uniaxiale. C'est dans cette zone de traction que la rupture s'amorce.

En présence d'une entaille, la distribution spatiale des contraintes est modifiée. La géométrie de l'entaille crée des conditions aux limites différentes du cas non-entailé, ce qui distribue les contraintes dans toutes les directions de l'espace. L'état triaxial des contraintes agit comme si la contrainte critique ( $\sigma_{Y,c}$ ) d'écoulement était augmentée. On a alors :

$$(\sigma_{Y,c})^{\text{entaillé}} > \sigma_{Y,c}$$

Nous pouvons alors distinguer trois cas de mode de rupture :

- $\sigma_{B,c} < \sigma_{Y,c} < (\sigma_{Y,c})^{\text{entaillé}}$  : dans ce cas, la rupture est *fragile*, qu'il y ait ou non une entaille.
- $\sigma_{Y,c} < (\sigma_{Y,c})^{\text{entaillé}} < \sigma_{B,c}$  : dans ce cas, la rupture est *ductile*, qu'il y ait ou non une entaille.
- $\sigma_{Y,c} < \sigma_{B,c} < (\sigma_{Y,c})^{\text{entaillé}}$  : dans ce cas intermédiaire, la rupture est *ductile* quand il n'y a pas d'entaille et *fragile* dans le cas entaillé.

Les polymères industriels peuvent alors être classés suivant ces trois cas, tel que nous l'observons dans la Figure A-14 pour deux températures [Vincent, 1964] :

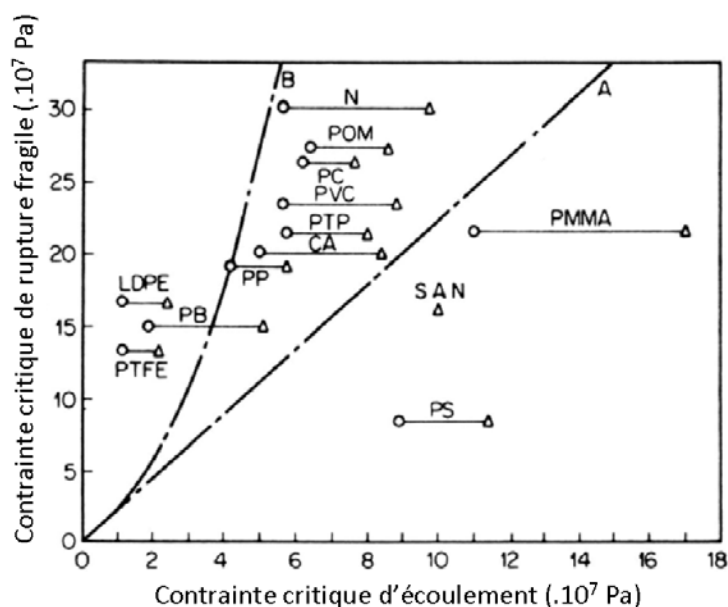


Figure A-14: Valeurs expérimentales des contraintes critiques de rupture fragile et d'écoulement à  $-20$  °C ( $\Delta$ ) et  $20$  °C ( $\circ$ ) des polymères industriels les plus courants, d'après [Vincent, 1964]. La zone située à droite de la droite (A) concerne les matériaux fragiles dans tous les cas. La zone située à gauche de la droite (B) concerne les matériaux ductiles dans tous les cas. La zone située entre les droites A et B concerne les matériaux ayant une rupture ductile sans entaille et fragile avec entaille. Nous noterons que la lettre N désigne le polyamide 6.6.

Tel que nous l'avons dit ci-dessus, l'influence de la température ne se fait sentir que sur la contrainte d'écoulement. La contrainte critique de rupture fragile est donc inchangée dans cette gamme de températures. Il est également intéressant de noter que les esters de cellulose, par l'intermédiaire de leur plus grand représentant l'acétate de cellulose (CA), se situent dans la catégorie intermédiaire. Tel que nous l'avons cité dans le paragraphe consacré aux esters de cellulose (cf. 1.c.3), ces produits sont résilients en absence d'entaille mais deviennent fragiles voire très fragiles dès qu'un défaut conséquent apparaît. Tout l'art du mélange de polymères efficace réside alors dans sa capacité à développer le maximum de plasticité, en consommant le plus d'énergie.

## 2.c) Le renfort par l'ajout d'un élastomère

### 2.c.1) Le principe

L'objectif du renfort des polymères est en effet de parvenir à déplacer leur comportement en rupture de l'état fragile à l'état ductile. Pour ce faire, l'introduction d'une phase élastomère peut, sous réserve de respecter certaines conditions, conduire à la ductilité macroscopique du matériau. L'utilité de l'introduction de la phase élastomère est alors d'augmenter considérablement l'énergie absorbée par le matériau durant la déformation. Cette absorption d'énergie peut se faire selon deux mécanismes principaux : l'apparition d'une multitude de craquelures ou l'écoulement du matériau sous forme de bandes de cisaillement.

Les craquelures seront plus fréquemment observées dans les matériaux fragiles amorphes comme le PS ou les thermodurcissables tels que les résines époxy. A l'inverse, les

bandes de cisaillement constitueront le principal mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique. Dans le cas des esters de cellulose, qui observent facilement un seuil d'écoulement et sont donc à ce titre moins fragiles qu'un PS ou un époxy, nous chercherons à favoriser le développement de plasticité par bandes de cisaillement. Nous ne développerons donc pas ici les mécanismes de renfort par craquelures multiples.

Les premières mentions d'augmentation de résistance à l'impact d'un matériau par l'ajout d'un élastomère remontent au début des années 1960 et l'apparition des Noryl® (ex-General Electric), mélange entre un polystyrène et un poly(éther de phénylène). De nombreux polymères ont alors été renforcés par l'ajout d'une phase élastomère : PA6, PET, PC puis dans les années 1980 les polymères thermodurcissables [Pearson, 2000]. L'une des principales avancées technologiques a été l'introduction, dans les années 1970, de la compatibilisation réactive (que nous détaillerons plus loin) qui consiste en la création de liaisons covalentes à l'interface entre les différentes phases. Les mécanismes amenant le renfort n'ont cependant été étudiés en détail qu'à partir du milieu des années 1980 [Wu, 1985 et Wu, 1988].

Wu étudie l'influence de 10 %, 15 % et 25 % d'élastomère réactif sur la résistance à l'impact d'un PA 6.6 entaillé, initialement fragile. Il observe tout d'abord que plus la quantité de phase dispersée est élevée, plus la taille des nodules est importante. Pour chacun des trois cas, il observe également l'existence d'un diamètre critique des nodules  $D_{crit}$  en-dessous duquel le matériau devient ductile. Cependant, la valeur de  $D_{crit}$  augmente avec la quantité de phase dispersée, laissant penser qu'il ne s'agit pas là du facteur principal gouvernant la résistance à l'impact. Il introduit alors la notion d'épaisseur de ligament de matrice  $L$ , qui correspond à la plus petite distance séparant les surfaces de deux particules voisines. Pour calculer cette épaisseur, Wu instaure deux hypothèses simplificatrices : les particules ont toutes le même diamètre et s'arrangent dans l'espace suivant un réseau cubique simple. Il donne alors :

$$L = D \left[ \left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

avec  $D$  le diamètre moyen des particules,  $\phi$  la fraction volumique de phase dispersée.

Lorsqu'il trace la résistance à l'impact en fonction de ce paramètre  $L$ , Wu note l'existence d'une épaisseur critique  $L_{crit}$  en dessous de laquelle le matériau est ductile. Cette fois,  $L_{crit}$  est identique quelle que soit la quantité de phase dispersée et semble être un paramètre propre à la matrice (Figure A-15). Dans cet exemple, le renforcement est très significatif puisqu'il permet d'augmenter la résilience d'un facteur 60.



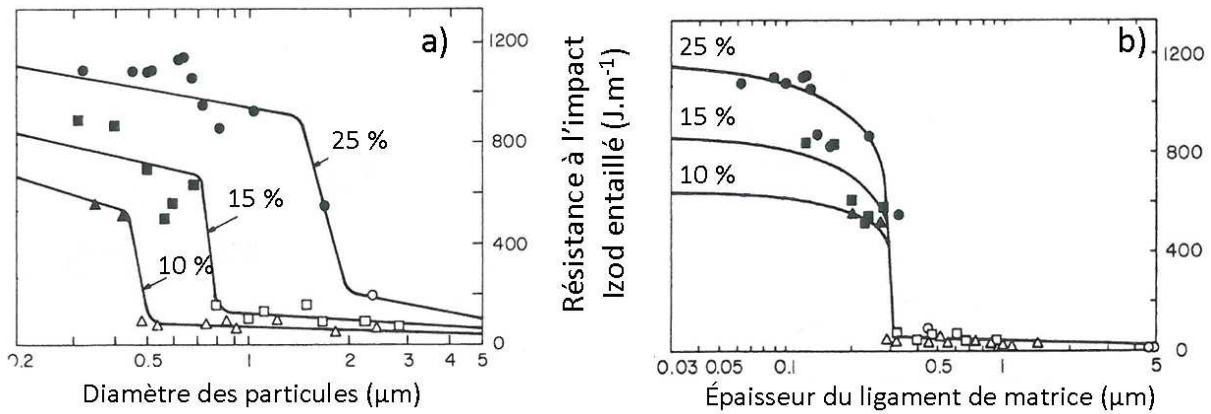


Figure A-15 : Evolution de la résistance à l'impact à température ambiante de mélanges PA 6.6 / Elastomère en fonction de la taille des nodules (a) et de la distance inter-particulaire (b) pour trois concentrations massiques d'élastomère (d'après [Wu, 1985]).

### 2.c.2) Les mécanismes impliqués

Depuis cette étude pionnière, il y a eu une multitude d'études contradictoires tentant de déterminer les mécanismes mécaniques et physico-chimiques impliqués dans le renfort. L'objectif n'est pas d'en faire ici une description exhaustive ni de prendre le parti d'une théorie mais de donner quelques éléments mécaniques permettant de mieux appréhender les problématiques mises en jeu lors d'un essai de choc.

Si les paramètres gouvernant le renfort sont encore sujets à controverse, les mécanismes impliqués semblent acceptés. Ils sont généralement décrits comme une combinaison de deux phénomènes successifs : la déformation ou *cavitation* des nodules qui amorce le phénomène dissipatif de *déformation plastique* de la matrice.

Bien qu'elle ne soit pas nécessaire pour apporter le renfort, la **cavitation** des nodules constitue une étape importante vers le renfort du matériau. Elle découle d'un très fort contraste de propriétés entre la matrice et le nodule. En effet, ce dernier a un module de cisaillement généralement bien plus faible que celui de la matrice. Lorsque le matériau multiphasique va être sollicité, par exemple dans le cas simple d'une traction uniaxiale, les nodules vont agir en tant que concentrateurs de contraintes. L'état de la contrainte autour du nodule va générer une dépression hydrostatique à l'intérieur du nodule. Lorsque la contrainte augmente, le nodule va atteindre un niveau critique de dépression. L'énergie emmagasinée permet alors la création d'une surface: il cavite [Fond et Schirrer, 2006] (Figure A-16).

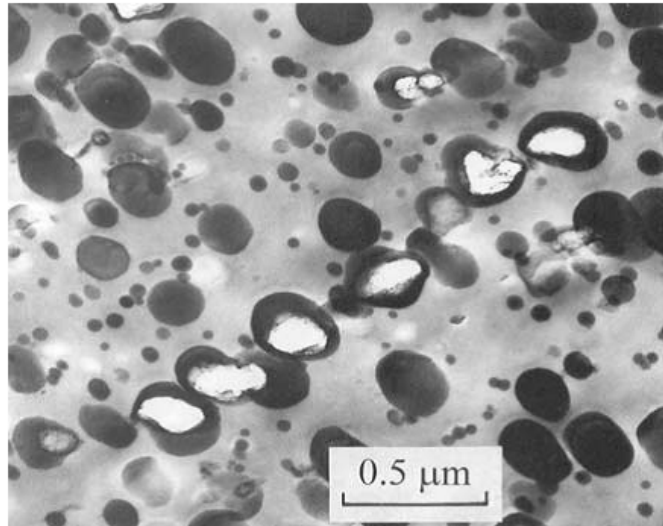


Figure A-16: Exemple de nodules cavités de polybutadiène dans une matrice de PA-6, organisés ici selon une bande de dilatation d'après [Lazzeri et al., 1995].

Cette cavitation va **modifier la répartition des contraintes** autour du nodule. Si l'on considère désormais un état de contraintes triaxiales (généralement néfaste car il favorise l'apparition de craquelures dégénérant en fissure), la cavitation du nodule va permettre de relâcher localement les contraintes et de transiter vers un état de contraintes planes. En effet, la composante de la contrainte dans l'axe orthogonal à la surface du nodule est fortement réduite lors de la création de la cavité. On considère alors que la contrainte n'a plus que deux composantes : elle est plane. Contrairement à l'état triaxial, l'état de contrainte plan favorise le glissement des chaînes et donc l'apparition de plasticité dans la matrice par l'apparition de bandes de cisaillement. Le rôle des particules est alors de créer une structure contenant des vides [Bagheri et Pearson, 1996].

Cependant, la transition d'état de contraintes ne suffit pas, à elle seule, à apporter de la ductilité au matériau. En effet, l'apport de ductilité ne se fait qu'à la périphérie du nodule, sur une épaisseur finie. Si les particules sont espacées, une fissure peut se propager dans la matrice sans jamais rencontrer de zone ductile : le matériau n'est pas renforcé. Pour que la ductilité s'étende à l'ensemble du matériau, la matrice doit se trouver dans un état confiné, c'est-à-dire sous la forme de fins ligaments entourant les nodules. Dans ce cas, les **champs de contraintes se recouvrent**, ce qui facilite de plus l'amorçage et la propagation de leur déformation plastique [Wu, 1985].

C'est de la distance entre les particules qu'est issue la notion d'**épaisseur critique de ligaments de matrice** décrite par Wu. Au-dessus de la distance critique, les champs de contraintes ne se recouvrent pas, la ductilité apportée par une éventuelle cavitation n'est pas efficace et il existe un chemin fragile permettant la progression de la fissure. En dessous d'une valeur critique, les champs de contraintes se recouvrent suffisamment pour que les ligaments de matrice se déforment plastiquement et soient connectés entre eux. Cette percolation de ligaments ductiles permet de limiter la propagation de la fissure et ductilise alors le matériau [Margolina et Wu, 1988].

Lorsqu'une fissure se propage dans un matériau remplissant des conditions de renfort, une zone de cavitation des nodules et de cisaillement de la matrice se forme à

l'avant de la fissure, et ce, dès les premiers instants de la déformation. Cette structure composée de vides a également pour effet d'émousser la fissure, ce qui revient à augmenter le rayon de courbure de sa pointe. L'augmentation du rayon de courbure de la pointe d'entaille va provoquer une extension significative de la taille de la **zone** du matériau impliquée dans sa **déformation plastique**. Comme c'est la déformation plastique qui contribue à la dissipation d'énergie durant le choc, l'augmentation de sa taille améliore la ténacité du matériau [Yee et Pearson, 1986] (Figure A-17).

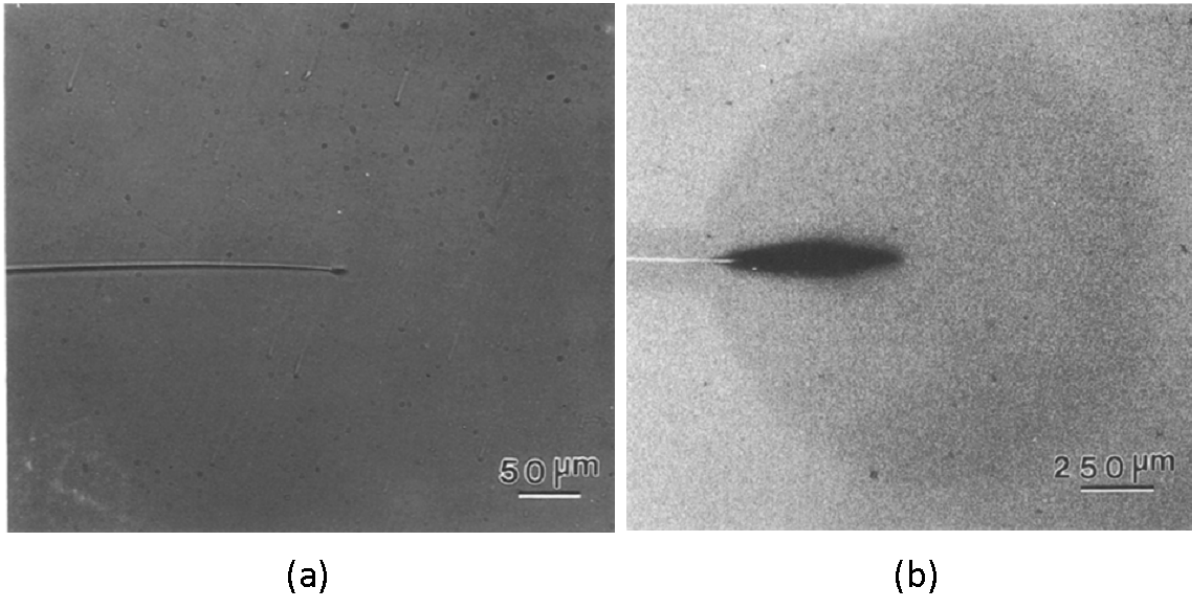


Figure A-17: Images de microscopie optique montrant la propagation d'une fissure dans une résine époxy fragile (a) et dans la même résine contenant un renfort choc efficace (b). La zone sombre de déformation plastique est fortement agrandie dans le cas renforcé, et présente un fort blanchiment visible à l'œil nu, d'après [Pearson et Yee, 1991].

A titre informatif, nous noterons que, outre le modèle du recouvrement de champs de contraintes développé par Wu [Wu, 1985], un autre modèle basé sur la **structure cristalline** de la matrice a été développé par Muratoglu [Muratoglu *et al.*, 1995] et modifié par Corté [Corté *et al.*, 2005]. Il permet d'attribuer une origine physique à la distance interparticulaire critique. Il est basé sur le constat que l'ajout d'une seconde phase va modifier le développement de la morphologie cristalline de la matrice : les zones cristallines s'organisent alors en couches orientées radialement autour de la particule (zones transcristallines). Lorsque la distance interparticulaire est supérieure à une valeur critique, la structure cristalline est principalement isotrope et présente un comportement fragile. Lorsque la distance interparticulaire passe sous une valeur critique, alors les couches orientées sont interconnectées. Les plans cristallins, orientés à 45° par rapport à la direction locale de sollicitation, sont plus enclins à glisser et à engendrer des bandes de cisaillement. Les plans orientés à 90° ne sont, eux, pas sollicités en cisaillement dans cette configuration et ne se déforment donc pas. Cela permet une importante plasticité de la matrice. Comme notre matrice est amorphe, ce type de modèle ne peut en aucun cas être impliqué dans le renfort.

### 2.c.3) Chronologie des mécanismes lors d'un essai de choc entaillé

Nous pouvons désormais établir la chronologie des mécanismes prenant place lors d'un essai de choc dans un barreau entaillé composé d'un mélange remplissant les conditions de renfort.

La présence initiale d'une entaille distribue les contraintes selon les 3 directions de l'espace et induit un chargement favorisant les processus fragiles du matériau. Lors de l'impact, une fissure est créée, avec une très forte triaxialité des contraintes au niveau de sa pointe.

Cette triaxialité va favoriser la génération de cavités dans les particules (ou des décohésions à l'interface particule/matrice avec le même effet que la cavitation [Dompas *et al.*, 1995] (Figure A-18 a)). La création de ces vides permet de relâcher localement la contrainte triaxiale et de favoriser la déformation plastique des ligaments de matrice à la périphérie des nodules (Figure A-18 b)).

Cependant, la cavitation doit intervenir au bon moment. Trop tôt (*i.e.* si le seuil de cavitation du nodule est plus faible que le seuil de plasticité local de la matrice), la cavitation n'a que peu d'intérêt car elle consomme peu d'énergie. L'énergie emmagasinée dans les nodules serait alors relâchée dans la matrice alors qu'elle se déforme élastiquement. Cela aurait simplement pour effet de plastifier la matrice un peu plus tôt. Trop tard (*i.e.* si le seuil de cavitation du nodule est plus élevé que le seuil de plasticité local de la matrice), les nodules interagissant vont faire diffuser le mécanisme de plasticité dans la matrice et la consommation d'énergie sera assez élevée. Cependant, en sommet de fissure, la triaxialité de la contrainte ne pourra pas être relâchée par la cavitation, ce qui limitera la taille de la zone plastique et donc l'énergie absorbée. Le nodule, servant à modifier le processus d'endommagement de la matrice, doit caviter au moment où la matrice approche son seuil d'écoulement. Pour cela, le cas idéal est donc constitué lorsque la contrainte critique de cavitation du nodule (qui dépend de sa taille et de sa nature) est égale à la contrainte seuil locale de la matrice.

A mesure que la contrainte augmente et que les cavités se forment et croissent, la déformation plastique s'étend à une zone plus importante et dissipe davantage d'énergie (Figure A-18 c)). Les ligaments fortement étirés finissent par rompre et la fissure, émoussée, progresse alors de façon ductile (Figure A-18 d)).

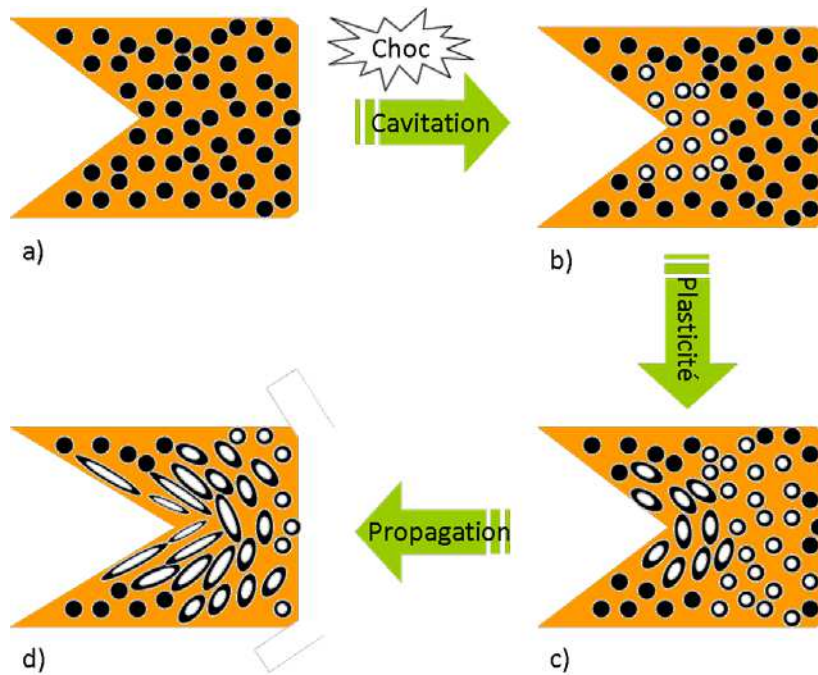


Figure A-18: Chronologie des mécanismes de renforcement des polymères pseudo-ductiles : (a) état initial, (b) création de vides juste après le choc, (c) amorçage de la déformation dans les ligaments de matrice et augmentation de la taille de la zone plastique puis (d) propagation par rupture des ligaments.

#### 2.c.4) L'influence de la taille des nodules

Pour chaque type de mélange, il existe une gamme de tailles de particules pour laquelle le renfort sera efficace. Cette gamme, admet une borne supérieure et une borne inférieure qui ont chacune une origine physique (Figure A-19).

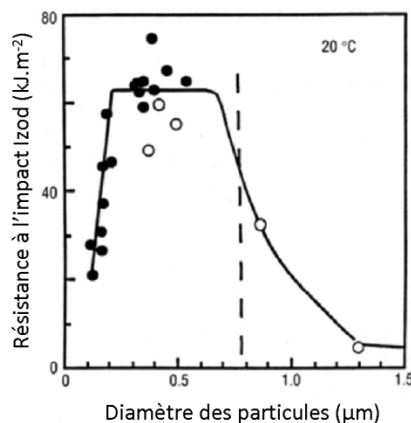


Figure A-19: Evolution de la résilience en fonction de la taille des particules d'élastomère dans du PA-6. Deux transitions ductiles-fragiles sont observables, laissant apparaître deux bornes au domaine de tailles de particules efficace pour le renfort, d'après [Oostenbrink et al., 1990].

Pour une fraction volumique de phase dispersée donnée, le respect d'une distance interparticulaire inférieure à la distance interparticulaire critique ( $L_{crit}$ ) de la matrice n'entraîne plus le renfort. Les particules, trop petites, deviennent inefficaces. Ce phénomène est à relier à leur capacité à caviter. En effet, il a été montré que plus le nodule est petit, plus la contrainte requise pour le faire caviter est élevée [Oostenbrink et al., 1990]. Au-dessous d'une taille critique, les particules ne cavitent plus et ne permettent plus de générer une déformation plastique étendue, même si le critère de distance interparticulaire est respecté.

L'existence d'une taille critique maximale est à relier à la fois au critère de Wu ( $L > L_{crit}$ ) et à l'existence d'une taille à partir de laquelle les particules, trop volumineuses, génèrent de la fragilité. En effet, la concentration de contraintes autour d'une particule de taille supérieure à une taille critique agit comme une entaille et amorce une rupture fragile dans la matrice environnante conduisant à la ruine du matériau.

### 2.c.5) La température et la température de transition ductile-fragile

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la température influence fortement le comportement mécanique des polymères. Nous pouvons, dès lors, nous attendre à ce qu'elle influence également le comportement des mélanges.

L'étude de Borggreve [Borggreve *et al.*, 1987] donne de bonnes indications en ce sens. Les auteurs observent que la résilience d'un mélange PA-6/EPDM est modifiée selon la température (Figure A-20). Ils montrent l'existence d'une température pour laquelle le mélange passe d'un comportement fragile à un comportement ductile. Cette dépendance provient du fait que les mécanismes de déformation dissipant l'énergie du choc sont activés thermiquement [Kayano *et al.*, 1997]. De plus, ils étudient l'influence de la morphologie à travers différentes distances interparticulaires. Ils établissent alors que plus la distance interparticulaire est petite, plus la température à laquelle se produit la transition fragile/ductile est basse. La variation entre  $L$  et  $T_{DB}$  est linéaire jusqu'au voisinage de la  $T_g$  de la matrice ( $\approx 60$  °C).

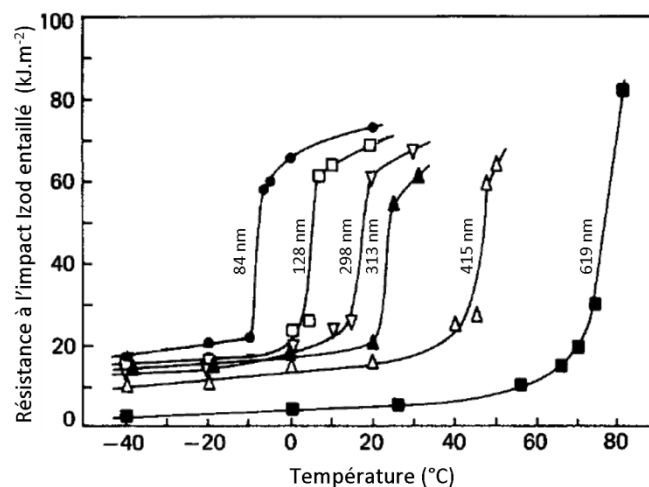


Figure A-20: Evolution de la résilience d'un mélange PA-6/EPDM en fonction de la température et pour différentes distances interparticulaires (i.e. tailles de particules) selon [Borggreve *et al.*, 1987]. L'expérience montre la dépendance de la  $T_{DB}$  avec la morphologie de la dispersion.

Pour nos mélanges, notre objectif sera alors de diminuer le plus possible cette température de transition afin d'amener de la ductilité sur le plus large spectre de températures possible, ou, autrement dit, sur la plus grande gamme de taux de cisaillement possible. Une autre manière de voir les choses consisterait à diminuer la taille des particules, sans toutefois sortir de la gamme de tailles efficaces pour le renfort.

### 2.c.6) Les différents types de structures des nodules

Le principal inconvénient de l'ajout d'une phase élastomère de renfort (généralement entre 10 et 30 vol.%) est la perte qu'elle induit sur la rigidité du matériau. Différentes stratégies ont alors été mises au point pour pallier ce problème. L'introduction d'hétérogénéités dans les nodules d'élastomère est sans doute la voie qui a connu le plus de succès. Qu'ils aient une structure cœur-écorce, multicouches ou salami, les nodules sont alors composés d'une phase élastomère molle et d'une phase rigide, qui est souvent constituée du même matériau que la matrice. La phase dispersée, ajoutée en même proportion qu'auparavant, contient une proportion d'élastomère moindre, ce qui limite la perte de rigidité. Ces nodules agissent selon le même mécanisme : ils créent des cavités qui modifient la distribution des contraintes autour d'eux. Dans le cas d'une structure cœur-écorce par exemple, les cavités sont générées dans les zones où l'allongement est maximal c'est-à-dire au niveau des pôles (Figure A-21).

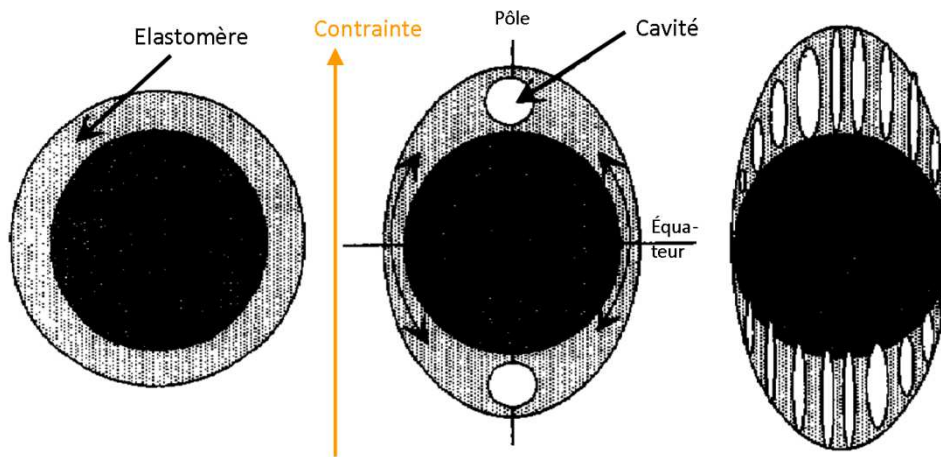


Figure A-21: Exemple de structure de nodule hétérogène avec, ici, un cœur dur et une écorce molle. La création de cavité se fait aux pôles dans ce cas, d'après [Gehan et Schirrer, 1999].

Ces particules hétérogènes nanostructurées sont généralement obtenues par synthèse chimique, ce qui augmente souvent le coût du mélange. Elles peuvent toutefois être obtenues lors de la mise en forme du mélange. On réalise pour cela un mélange ternaire entre une matrice, un cœur de nodule rigide et une écorce élastomère. Toute la difficulté de ce système consiste alors à trouver la bonne configuration de tensions interfaciales pour que le coefficient d'étalement de l'élastomère sur le cœur rigide soit positif. Lorsque ce paramètre est positif, l'élastomère vient naturellement s'intercaler entre le cœur et la matrice, créant ainsi un nodule hétérogène cœur-écorce. Les tensions interfaciales comme les forces d'adhésion aux interfaces peuvent alors être contrôlées par l'ajout d'agents compatibilisants, créant des liens chimiques ou physiques entre les différentes phases.

Pour notre étude, au vu du manque de références dans le renfort des esters de cellulose, nous nous sommes limités à un cas simple. Notre objectif étant d'utiliser des polymères oléfiniques comme deuxième composant du mélange, nous n'avons pas synthétisés de phase dispersée hétérogène et nanostructurée. Nous n'avons pas non plus réalisé de mélange ternaire. Nous avons dispersé, par les méthodes classiques de la mise en

forme des polymères, une phase caoutchoutique dans une matrice fragile. Nul doute cependant que l'utilisation de nodules hétérogènes amènerait un bénéfice quant au renfort des esters de cellulose.

## **2.d) Conclusion**

Les esters de cellulose étant des matériaux très sensibles à la présence d'entaille, la technique du mélange de polymère semble parfaitement appropriée à leur renfort. L'incorporation de nodules élastomères pourrait en effet permettre de réduire leur fragilité en redistribuant les contraintes triaxiales rencontrées en présence d'entaille dans le matériau.

La cavitation (ou décohésion) des nodules qui favorise la déformation plastique de la matrice amorphe et ainsi augmente l'énergie consommée durant le choc semble être le mécanisme principal du renfort de ce type de matériaux.

Cette création de cavités ne semble cependant être pleinement efficace que lorsque certaines conditions mécaniques et morphologiques sont remplies. Elle doit intervenir au moment où la matrice est proche de la rupture. Les caractéristiques mécaniques, la taille et l'espacement des nodules jouent alors un rôle primordial.

Ces deux derniers paramètres sont issus de la mise en forme du mélange multiphasique. La morphologie du mélange est en effet générée à l'état fondu. Il devient alors nécessaire de comprendre comment se forment ces morphologies et comment les contrôler pour aboutir aux conditions de renfort.



### 3) LE DEVELOPPEMENT DES MORPHOLOGIES DANS LES MELANGES DE POLYMERES

Dans cette partie, nous abordons un autre aspect des mélanges de polymères : leur comportement à l'état fluide lors du développement des morphologies. Les phénomènes physico-chimiques présentés ici diffèrent assez radicalement de ceux abordés au paragraphe précédent. La rhéologie des différentes phases devient un paramètre clé. Les écoulements des fluides polymères sont viscoélastiques, ce qui va amener une difficulté supplémentaire par rapport au cas newtonien. De plus, les champs de déformation dans les outils de mise en œuvre des mélanges sont complexes. De nombreux modèles ont été développés avec des approches simples. Il n'existe cependant pas de modèle permettant d'intégrer tous les paramètres – et ils sont nombreux – qui influent sur la morphologie du mélange.

Afin de décrire les mécanismes impliqués lors du développement des morphologies, nous distinguerons tout d'abord le cas simple et dilué des écoulements newtoniens dans des champs de cisaillement simples pour aborder ensuite le cas plus complexe des écoulements non-newtoniens concentrés dans les machines de mise en œuvre.

Les paramètres de procédés et les propriétés physico-chimiques influant sur ces morphologies seront alors décrits, en détaillant plus particulièrement les stratégies de compatibilisation.

#### 3.a) Les mécanismes de formation des morphologies

Lorsque l'on souhaite mélanger finement deux polymères, on distingue généralement une chronologie à deux étapes dans l'établissement des morphologies. Une première étape consiste à faire passer l'ordre de grandeur de la taille de la phase dispersée de quelques millimètres (granulé) à quelques micromètres («gros» nodule). Une seconde étape amène la taille des nodules à la dizaine ou la centaine de nanomètres, qui est la taille visée pour remplir les conditions de renfort. C'est lors de la première étape que la réduction de taille est la plus importante. Comme elle se produit alors que les polymères en sont aux premiers stades de leur fusion, elle est davantage guidée par des forces élastiques que visqueuses. Lorsque la taille des nodules est de l'ordre du micromètre, ce sont alors des forces visqueuses et interfaciales qui entrent en jeu. Nous parlerons peu de la première étape ici. Les travaux de Plochoki [Plochoki *et al.*, 1990], Scott [Scott et Macosko, 1995], Sundararaj [Sundararaj *et al.*, 1992] et Shih [Shih, 1995] décrivent bien les mécanismes et phénomènes impliqués. Nous noterons cependant que dans notre cas, où la fusion de la future phase dispersée sera atteinte avant celle de la future matrice, cette première étape peut se décomposer chronologiquement de la sorte [Shih, 1995] :

- formation d'une phase continue d'élastomère fondu dans laquelle la matrice encore solide est en suspension.
- sous l'effet du cisaillement, dispersion de fragments de matrice solide par abrasion de la surface des granulés en suspension. C'est en effet la surface des granulés qui est dans un état fluide en premier.

- inversion de phase lorsque la quantité de matrice fluide devient prédominante. La phase continue d'élastomère passe alors à l'état d'une phase dispersée, composée de gouttelettes grossièrement divisées.

De nombreuses études ont montré que cet état dispersé était obtenu très rapidement dans les procédés [Scott et Macosko, 1995 ; Plochocki *et al.*, 1990 ; Sundararaj *et al.*, 1992] : de l'ordre de quelques minutes dans un mélangeur interne ou quelques dizaines de secondes dans une extrudeuse bi-vis. C'est au moment où la phase dispersée atteint l'échelle micrométrique que les forces interfaciales ne sont plus négligeables et modifient le comportement du fluide complexe. S'établit alors un équilibre entre les forces visqueuses qui tendent à déformer et casser les gouttelettes et les forces interfaciales qui résistent à la déformation pour revenir vers un état d'équilibre sphérique. Nous détaillerons tout d'abord cet équilibre pour le cas simple des fluides newtoniens.

### 3.a.1) Cas des systèmes newtoniens

Les premières études ont été menées par Taylor [Taylor, 1934] qui s'est intéressé à la déformation d'une gouttelette isolée dans une matrice soumise à deux types d'écoulement : un écoulement de cisaillement et un écoulement élongationnel. Dans ces deux cas, la goutte et le taux de cisaillement sont suffisamment petits pour qu'il n'y ait pas d'effets d'inertie. Pour de petites déformations, la gouttelette déformée adopte une forme elliptique dont les dimensions dépendent de deux nombres adimensionnels : le nombre capillaire  $Ca$  (ou nombre de Weber) et le rapport de viscosité  $p$  (rapport entre la viscosité de la gouttelette  $\eta_d$  et celle de la matrice  $\eta_m$ ).

Le nombre capillaire correspond à la compétition entre les forces de cisaillement qui déforment la goutte et les forces interfaciales qui la maintiennent :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\gamma_{12}} \quad p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

avec  $\eta_m$  la viscosité de la matrice,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement,  $R$  le rayon de la gouttelette et  $\gamma_{12}$  la tension interfaciale entre la matrice et la gouttelette.

Lorsque la déformation augmente, la goutte continue de se déformer jusqu'à la rupture. Celle-ci intervient pour une valeur critique du nombre capillaire ( $Ca_{crit}$ ).

Taylor observe que la rupture de goutte est bien plus aisée dans le cas d'un écoulement élongationnel que rotationnel. Autrement dit, le nombre capillaire critique élongationnel est plus faible que le nombre capillaire critique rotationnel. De plus, dans le cas du cisaillement rotationnel, Taylor note l'existence d'une valeur maximale de  $p$  à partir de laquelle il n'y a plus de rupture de goutte (pour  $p > 2,5$ ).

Grace [Grace, 1982] étend les travaux de Taylor pour déterminer l'influence du rapport de viscosité sur le nombre capillaire critique. Il établit la désormais célèbre courbe de Grace reproduite ici (Figure A-22).

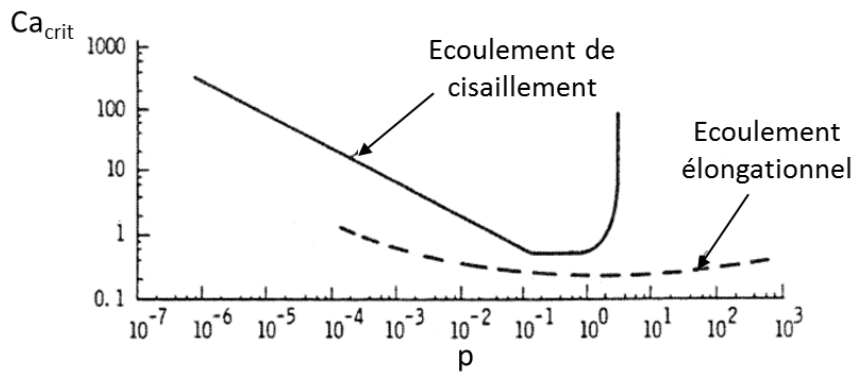


Figure A-22: Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité dans le cas de deux types d'écoulement. L'écoulement élongationnel est plus favorable à la rupture des gouttes. Le cisaillement rotationnel ne permet plus de casser les gouttes au-delà d'un rapport de viscosité supérieur à 4, d'après [Grace, 1982].

Il vérifie l'observation de Taylor selon laquelle un écoulement élongationnel est plus favorable à la rupture de goutte. Il note également l'existence d'une valeur maximale du rapport de viscosité (autour de 4) pour laquelle la rupture de goutte n'est plus possible en cisaillement simple. Il observe enfin que, quelle que soit la déformation, le nombre capillaire critique est minimum dans une gamme de rapports de viscosité compris entre 0,1 et 1. C'est donc dans ces conditions qu'il y a le plus de chance d'avoir un nombre capillaire supérieur au nombre capillaire critique et donc de rompre les gouttes.

Suivant l'écart entre le nombre capillaire et le nombre capillaire critique, Utracki [Utracki, 1995] observe quatre types de déformation des gouttelettes :

- Pour  $Ca < 0,1 Ca_{crit}$ , les gouttelettes ne se déforment pas.
- Pour  $0,1 Ca_{crit} < Ca < 1 Ca_{crit}$ , les gouttes se déforment mais ne cassent pas.
- Pour  $1 Ca_{crit} < Ca < 2 Ca_{crit}$ , les gouttes se déforment jusqu'à casser en 2 gouttelettes plus petites.
- Pour  $Ca > 2 Ca_{crit}$ , les gouttes se déforment en de longs filaments stables.

Dans ce dernier cas, l'arrêt de la déformation peut provoquer l'apparition d'instabilités capillaires dues à la tension interfaciale (instabilités de Rayleigh), qui peuvent dégénérer et conduire à la rupture du filament en une myriade de gouttes. Ces phénomènes ont été observés et bien décrits par Tomotika [Tomotika, 1935].

De plus, tel que l'observe Rumscheidt [Rumscheidt et Mason, 1961], on peut également distinguer quatre modes de déformation suivant le rapport de viscosité (Figure A-23), dans le cas où le nombre capillaire permet la casse de la goutte initiale:

- Pour  $p < 0,1$ , de petites gouttelettes sont arrachées aux extrémités de la goutte allongée (*tip-streaming* en anglais) (a). Dans le cas présenté dans la Figure A-23, l'angle d'orientation est de  $45^\circ$ .
- Pour  $0,1 < p < 1$ , la goutte est déformée en un filament dont les extrémités peuvent avoir une section de taille légèrement supérieure

(*necking*) (b). Ce filament peut, lors de l'apparition d'instabilités capillaires, rompre en formant de nombreuses petites gouttes. Il s'agit là probablement du cas le plus favorable dans l'optique du renfort.

- Pour  $1 < p < 4$ , la goutte est déformée et casse en formant 2 gouttes principales et quelques gouttes satellites (c).
- Pour  $p > 4$ , la goutte est déformée mais ne rompt pas.

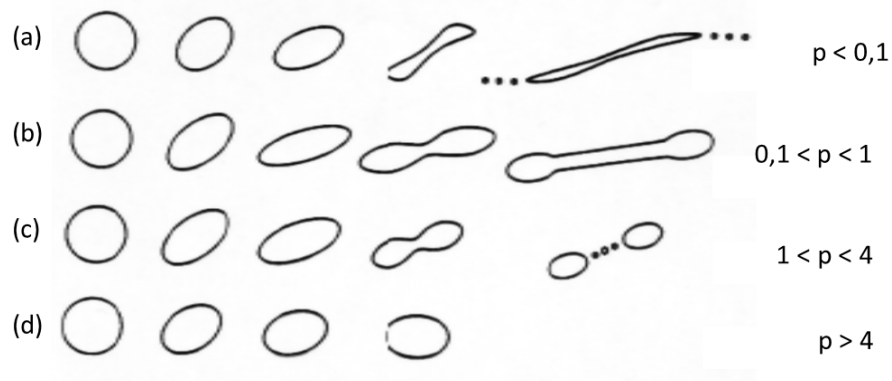


Figure A-23: Quatre types de déformation suivant la valeur de  $p$ , dans le cas où le nombre capillaire permet la casse de la goutte, d'après [Rumscheidt et al, 1961].

Nous noterons que ces observations ont été réalisées avec des fluides newtoniens dans des conditions très diluées où les interactions inter-particules sont négligées et où les modes de déformation sont bien définis. Ces hypothèses sont assez peu représentatives des mélanges de polymères thermoplastiques.

### 3.a.2) Cas des systèmes non-newtoniens

Les polymères thermoplastiques sont des fluides rhéo-fluidifiants. Les mélanges de polymères industriels ont des fractions volumiques de phase dispersée qui ne permettent plus de considérer un état dilué. De plus, ils sont préparés dans des appareils qui fournissent une combinaison d'écoulements de cisaillement et élongationnel. La complexité du comportement rhéologique de ces fluides complexes ainsi que des champs de déformations dans les appareils de mise en œuvre limite la compréhension du développement des morphologies.

Le caractère élastique de la goutte et de la matrice est beaucoup moins traité dans la littérature que le caractère visqueux, notamment à cause de problèmes pratiques liés à sa mise en évidence. Il est alors délicat de découpler l'effet de l'élasticité de celui de la viscosité. Le caractère élastique va cependant être responsable d'une modification de la déformation de la goutte sous écoulement. Divers auteurs ont donc étudié les cas dilués suivants : une gouttelette viscoélastique dans une matrice newtonienne [Mighri *et al.*, 1998, Lerdwijitjarud *et al.*, 2002] et une gouttelette newtonienne dans une matrice viscoélastique [Mighri *et al.*, 1998, Guido *et al.*, 2003]. Il faut également distinguer les types d'écoulement : cisaillement simple ou élongationnel.

Dans le premier cas (gouttelette viscoélastique dans matrice newtonienne), pour un cisaillement simple, une augmentation de l'élasticité de la goutte provoque une diminution

de sa déformation et une augmentation du nombre capillaire critique. L'élasticité de la goutte complique ainsi la dispersion par rapport au cas newtonien, et ce, quel que soit le type d'écoulement. De plus, lorsque la taille de la gouttelette est suffisamment grande, elle est susceptible de ne plus se déformer dans la direction de l'écoulement mais perpendiculairement à celui-ci, selon l'axe de vorticité [Migler, 2000, Mighri et Huneault, 2001]. Cette déformation particulière est due à l'apparition, dans la goutte viscoélastique cisailée, de fortes contraintes normales au plan de cisaillement, qui sont l'expression de son élasticité. Cependant, dans le cas d'un écoulement élongationnel, un nombre capillaire critique inférieur au cas newtonien a été observé, amenant à une meilleure dispersion [Milliken and Leal, 1991 ; Bouquey, 2011].

Dans le second cas, avec une matrice viscoélastique, une goutte newtonienne et un cisaillement simple, il a été montré que l'élasticité de la matrice augmentait la déformation de la gouttelette (selon l'écoulement) [Flumerfelt, 1972, Mighri *et al.*, 1998, Guido *et al.*, 2003]. Dans le cas d'un écoulement élongationnel, l'augmentation d'élasticité de la matrice conduit à une diminution du nombre capillaire critique, facilitant ainsi la dispersion [Trettheway et Leal, 2001].

Lorsque les deux composants sont visco-élastiques (cas le moins représenté dans la littérature), c'est le rapport d'élasticité entre la phase dispersée et la matrice qui semble prépondérant. Levitt [Levitt *et al.*, 1996] observe un élargissement perpendiculaire à la direction de l'écoulement d'une gouttelette de PP dans une matrice de PS. Cet aplatissement est particulièrement prononcé lorsque l'élasticité de la matrice est supérieure à celle de la phase dispersée. Mighri [Mighri *et al.*, 1998] s'intéresse aux effets spécifiques de l'élasticité en utilisant des fluides de Boger (fluides élastiques de viscosité constante). Il parvient à la conclusion suivante : l'élasticité de la matrice favorise la déformation des gouttelettes alors que l'élasticité des gouttelettes s'oppose à leur déformation. Le nombre capillaire critique augmente alors avec le rapport d'élasticité.

Il est dès lors délicat d'extraire une tendance de ces constatations pour un mélange de fluides visco-élastiques, surtout pour un cas non-dilué. Les différences avec le cas newtonien semblent dépendre du rapport d'élasticité des deux phases, mais les valeurs absolues de ces élasticités jouent également un rôle. De plus, la nature de l'écoulement (simple ou élongationnel) semble être un paramètre critique.

Wu [Wu, 1987] a établi le pendant de la courbe de Grace dans le cas de mélanges de polymères thermoplastiques visco-élastiques (PA.6-6/EPR) préparés par extrusion bi-vis co-rotative, avec des fractions volumiques qui excluent le cas dilué (15 vol.%). Il trace donc le nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité et met en évidence une courbe en V, admettant un minimum pour un rapport de viscosité de 1 (Figure A-24). Il observe également des ruptures de gouttes pour des rapports de viscosité bien supérieurs à 4. Il attribue ces observations au caractère viscoélastique des deux phases, à la complexité des profils de température et de viscosité le long de la vis et également à l'existence d'un écoulement élongationnel dans l'extrudeuse. De plus, il introduit le caractère rhéo-fluidifiant des fluides polymères par l'utilisation du *nombre capillaire critique apparent*  $Ca_{crit}^{app}$  et du

rapport de viscosités apparentes  $p^{app}$ . Ces nouveaux nombres adimensionnels sont désormais calculés à partir des valeurs de viscosité des deux phases au taux de cisaillement moyen auquel elles sont soumises dans l'extrudeuse.

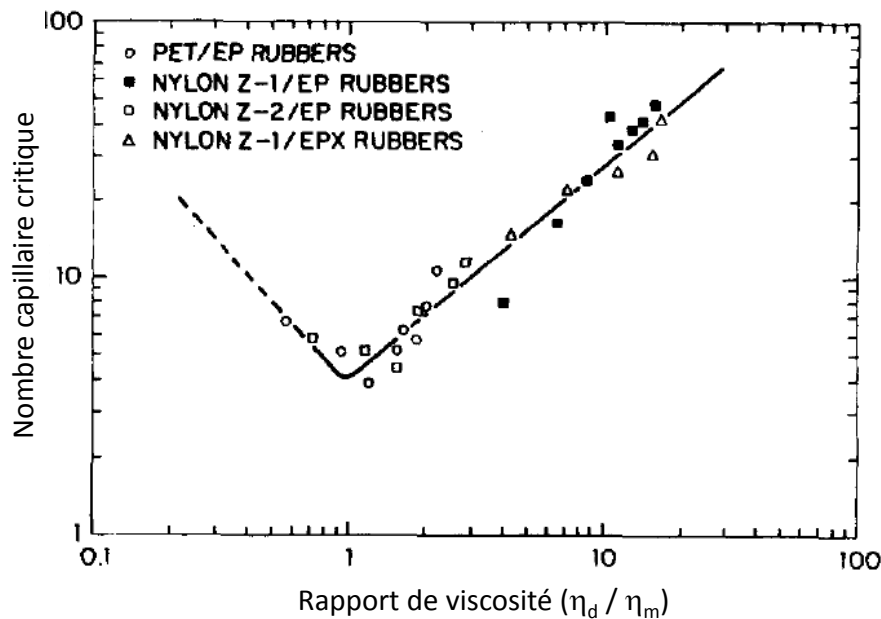


Figure A-24: Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour des mélanges PA-6.6 / EPR. L'extrusion bi-vis corotative permet d'envisager la rupture de gouttes pour des rapports de viscosité bien supérieurs à 4, d'après [Wu, 1987].

Pour modéliser sa courbe, Wu propose deux équations empiriques, que l'on peut rassembler ainsi :

$$Ca_{crit} = 4 \left( \frac{\eta_d^{app}}{\eta_m^{app}} \right)^{\pm 0,84}$$

avec  $\eta_d^{app}$  et  $\eta_m^{app}$  les valeurs de viscosité de la phase dispersée et de la matrice respectivement, au taux de cisaillement moyen de l'extrudeuse, l'exposant étant positif lorsque le rapport de viscosité est supérieur à 1 et négatif dans le cas contraire.

Ces observations sont corroborées par Jana [Jana et Sau, 2004], qui observe que plus le rapport de viscosité est proche de 1, plus la taille des gouttes est petite. Il note également que la proximité entre les deux viscosités favorise la rapidité d'établissement des morphologies ainsi qu'une faible dispersion des tailles des nodules.

Serpe [Serpe *et al.*, 1990] a repris la méthodologie de Wu sur des mélanges PE/PA-6 en y ajoutant notamment l'effet de la fraction volumique sur l'évolution du nombre capillaire critique. Il obtient des courbes en V parallèles à celles de Wu. Ces courbes sont cependant translatées vers les plus hautes valeurs de  $Ca_{crit}$  à mesure que la fraction volumique de phase dispersée augmente (Figure A-25). Il explique ces observations par la morphologie du mélange. Pour de faibles concentrations, les gouttes sont espacées et de petites tailles. On est proche d'un état dilué. La déformation et la rupture des gouttes sont principalement contrôlées par la viscosité et l'élasticité de la matrice. Le caractère viscoélastique et les écoulements élongationnels dans l'extrudeuse expliquent la forme en V.

Lorsque la concentration augmente, les interactions entre les gouttelettes deviennent de plus en plus importantes et compliquent leur dispersion, ce qui se traduit par une augmentation du nombre capillaire critique. Une goutte unitaire n'est plus entourée par la matrice mais par un milieu différent, hétérogène, à la viscosité modifiée par rapport à la matrice.

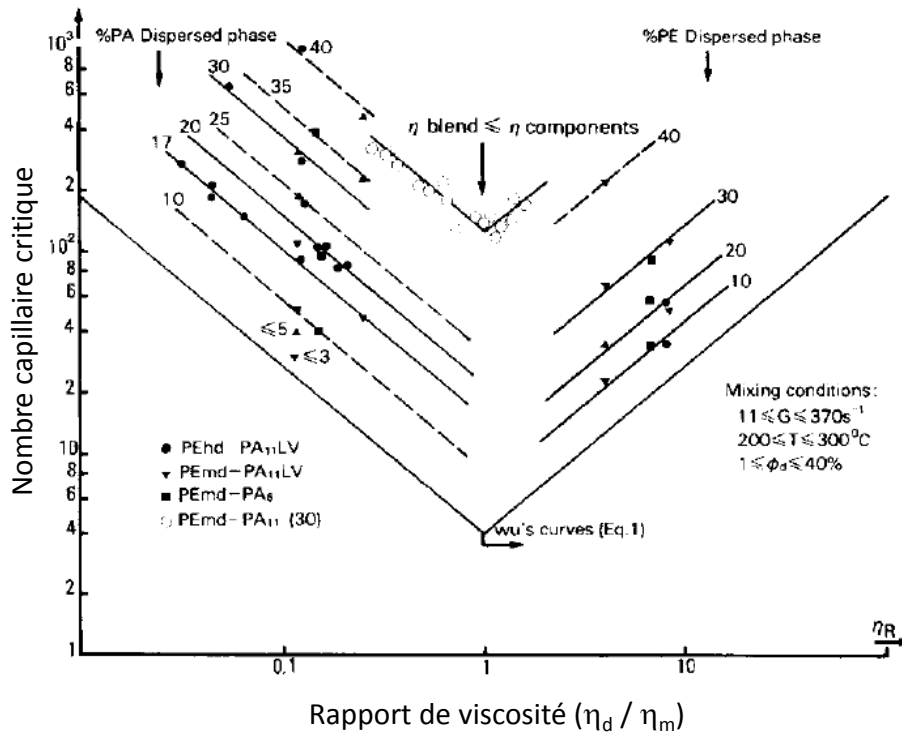


Figure A-25: Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour différentes fractions volumiques de phases dispersées et comparé au modèle de Wu. L'augmentation de la fraction volumique de phase dispersée est défavorable à sa dispersion, d'après [Serpe et al., 1990].

Serpe propose alors deux corrections. D'une part, il propose de considérer la viscosité du mélange plutôt que celle de la matrice pour le calcul des rapports de viscosité. D'autre part, il suggère d'introduire un facteur correctif empirique  $F(\phi)$  prenant en compte les effets de la composition sur le nombre capillaire critique :

$$Ca_{crit} = \frac{\eta_b \dot{\gamma} R}{\gamma_{12}} \cdot F(\phi) \quad \text{avec} \quad F(\phi) = 1 - [4(\phi_m \phi_d)]^{0,8}$$

avec  $\eta_b$  la viscosité du mélange au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et  $\phi_m$  et  $\phi_d$  les fractions volumiques respectives de matrice et de phase dispersée.

Nous noterons que pour une fraction volumique de phase dispersée proche de zéro,  $Ca_{crit}$  tend vers son expression dans le cas dilué. De plus, pour une fraction de 0,5,  $F(\phi)$  tend vers zéro et  $Ca_{crit}$  également, ce qui correspond à l'observation théorique de l'inversion de phase.

L'importance des travaux de Serpe réside dans sa prise en compte des interactions entre les particules. Ces interactions peuvent être de différentes nature mais un phénomène prévaut lorsqu'il s'agit du contrôle des morphologies : la coalescence.

### 3.a.3) La coalescence

La coalescence constitue l'opération inverse de la dispersion : l'assemblage de deux gouttelettes en une. Celle-ci se décompose en trois étapes successives.

Dans un premier temps, le mouvement brownien ou le champ de cisaillement réduit la distance séparant deux particules à moins de  $2R$  ( $R$  étant leur rayon). Les deux particules entrent alors en interaction. Suivant le rapport entre la force de l'interaction et la force de l'écoulement, cet ensemble peut se stabiliser ou se séparer à nouveau. S'il se stabilise, les forces hydrodynamiques vont aplatir les deux surfaces de contact entre les gouttes jusqu'à ne laisser qu'un film de matrice entre celles-ci. Enfin, en fonction de sa mobilité, le film interfacial est expulsé plus ou moins rapidement, permettant aux deux gouttelettes d'être rassemblées en une.

Lors de la première étape, la fréquence de collision ( $C$ ) dépend de la vitesse du cisaillement et de la fraction volumique.

$$C = \frac{8}{\pi} \dot{\gamma} \cdot \phi$$

La probabilité de collision augmente donc avec la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la fraction volumique de phase dispersée  $\phi$ .

L'efficacité de la coalescence est alors fonction de la capacité du film interfacial à être expulsé rapidement ou non. Cette vitesse dépend des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée, de leur tension interfaciale et du comportement visco-élastique de l'interface. Elmendorp [Elmendorp et Van der Vegt, 1986] s'est intéressé à deux cas extrêmes : interface mobile (purement visqueuse) et interface immobile (purement élastique). Il met en évidence l'existence d'une distance critique (de l'ordre de 50 nm) en dessous de laquelle les ondulations de surface du film, produites par des forces de Van der Waals, provoquent sa déstabilisation et sa rupture et amènent ainsi la coalescence. De même que Sundararaj [Sundararaj et Macosko, 1995], il observe que dans leur grande majorité, les interfaces entre deux polymères fondus sont très mobiles. De plus, celui-ci observe que l'augmentation de la concentration de phase dispersée et l'augmentation de la coalescence qu'elle implique conduisent à un élargissement de la distribution de tailles.

Lors du processus de mélange, on assiste donc à l'établissement d'un équilibre dynamique entre rupture de gouttes et coalescence, auquel s'ajoutent des effets interfaciaux et viscoélastiques non négligeables. La complexité de ces mécanismes rend la prédiction quantitative des morphologies difficile. Cependant, l'étude de l'influence de quelques facteurs importants peut nous aider à contrôler davantage les morphologies.

### **3.b) D'autres paramètres influençant les morphologies**

Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà pu mettre en évidence quelques paramètres clés dans l'établissement des morphologies et donc dans leur contrôle.



Le rapport de viscosité semble être l'un d'entre eux. Dans une gamme comprise entre 0,1 et 1, il permet la dispersion la plus fine de la phase dispersée. Pour cela, le nombre capillaire, équilibre entre forces de déformation de la goutte et forces interfaciales, doit être supérieur à un nombre capillaire critique, minimal lorsque les viscosités des deux composants sont identiques.

Le type d'écoulement est alors un paramètre critique. Un écoulement élongationnel permet, en effet, de casser des gouttes dont la viscosité est supérieure voire très supérieure à celle de la matrice. Cela est beaucoup plus difficile avec du cisaillement simple.

La composition du mélange influe, quant à elle, sur les mécanismes de coalescence. En augmentant la fraction de phase dispersée, la coalescence est accentuée et entraîne une augmentation de la taille des particules et de la largeur de leur distribution.

### **3.b.1) La tension interfaciale**

Intervenant dans le nombre capillaire ainsi que lors de la coalescence, la tension interfaciale joue un rôle clé lors de la dispersion.

Elevée ( $> 10 \text{ mN.m}^{-1}$ ), elle s'oppose fortement à la déformation des gouttelettes. Dans le cas où la déformation de la phase dispersée s'opère par la formation de filaments puis l'apparition d'instabilités de Rayleigh conduisant à la rupture du filament en gouttes plus petites, une valeur élevée de tension interfaciale ne permet pas d'obtenir une dispersion fine. Elle déstabilise en effet très rapidement les filaments en formation pour favoriser leur casse. Le diamètre des filaments (donc le diamètre des gouttes qui vont en résulter), est alors important et conduit à l'obtention de gouttes volumineuses. Le nombre capillaire critique élevé empêchera la déformation ultérieure de ces gouttes, restreignant la possibilité d'obtenir une morphologie finement divisée.

Faible ( $< 1 \text{ mN.m}^{-1}$ ), la tension interfaciale s'oppose peu à la déformation des gouttelettes en longs filaments. Ceux-ci peuvent donc atteindre un petit diamètre sans être déstabilisés. Cependant, si le cisaillement n'est pas suffisant pour amener le diamètre des filaments à une taille suffisamment petite pour permettre l'apparition d'instabilités, alors une trop faible tension interfaciale peut empêcher la formation d'une dispersion fine. Ce cas est cependant rarement rencontré, bien qu'il soit utile lorsqu'on souhaite obtenir une morphologie fibrillaire. Une diminution de la valeur de tension interfaciale est généralement favorable à la casse des gouttes puisqu'elle implique une augmentation du nombre capillaire. Une des stratégies utilisées pour la diminuer consiste à introduire des copolymères à blocs ou greffés dans le mélange (voir plus bas).

### **3.b.2) Le temps et la température de mélange**

Nous avons déjà pu identifier que la morphologie du mélange atteignait un équilibre dynamique très rapidement. Quelques études s'intéressent au **temps** d'établissement de la morphologie. Lee [Lee et Han, 1999 et 2000] note qu'un temps de mélange trop court peut conduire à l'obtention de morphologies co-continues même lorsque les fractions volumiques de chaque phase sont éloignées. En effet, dans le cas d'un mécanisme de dispersion faisant intervenir une inversion de phase (la future phase dispersée fond avant la future matrice par

exemple), si le mélange est interrompu trop tôt, la morphologie n'a pas pu atteindre son état d'équilibre nodulaire. On obtient donc un mélange dans lequel le composé majoritaire se trouve à l'état de vastes domaines solides noyés dans le composé minoritaire fluide. Pour un mélange 70% PA-6 / 30% HDPE préparé dans un mélangeur interne à 50 rpm et 240 °C, ils [Lee et Han, 1999] observent une morphologie mal définie après deux minutes de mélange, de la co-continuité après cinq minutes et une morphologie nodulaire après dix minutes. De plus, des nodules de taille importante peuvent être obtenus par extrusion bi-vis malgré des conditions favorables de mélange. Cette taille s'explique par l'existence, dans les extrudeuses, de chenaux dans lesquels la matière a un temps de résidence extrêmement court [Sundararaj et Macosko, 1995]. Les extrudats broyés puis re-extrudés conduisent à des tailles de gouttes plus faibles. Nous noterons qu'il vaut donc mieux surestimer que sous-estimer le temps de mélange / de séjour pour obtenir des morphologies dynamiquement stables.

La **température** du mélange joue également un rôle prépondérant, par l'implication qu'elle peut avoir sur la rhéologie des polymères. En effet, une modification de température affecte la viscosité de chacun des deux composants du mélange. Si les deux composants ont une viscosité dont la thermo-dépendance diffère, alors une modification de température va entraîner une modification du rapport de viscosité [Lee *et al.*, 1999]. Si la phase dispersée est moins sensible à la température que la matrice, alors une augmentation de température conduit à une augmentation du rapport de viscosité. L'élasticité des composants semble cependant beaucoup moins affectée par la température que la viscosité, tel que l'a montré Lee [Lee et Han, 1999] sur des systèmes PMMA / PS, PC / PS, PS / HDPE, PS / PP et PA-6 / HDPE. Enfin, la température joue également sur la tension interfaciale. En effet, de nombreux auteurs observent la diminution de celle-ci avec l'augmentation de la température comme Anastasiadis avec des mélanges PS / PE [Anastasiadis, 2011]. Cette diminution est de l'ordre de  $0,05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ .

### 3.b.3) Le taux de cisaillement

A première vue, on pourrait penser que plus le taux de cisaillement augmente, plus cela favorise la rupture des gouttes en augmentant leur nombre capillaire. L'étude de Sundararaj [Sundararaj et Macosko, 1995] et de Plochocki [Plochocki *et al.*, 1990] montrent cependant qu'il existe un taux de cisaillement optimal pour obtenir une taille de goutte minimale. En effet, si, pour les taux de cisaillement faibles, une augmentation de ce dernier permet bien de diminuer la taille de gouttes (Figure A-26), l'effet dispersion s'amenuise ensuite. Les raisons sont à trouver dans quatre facteurs principaux.

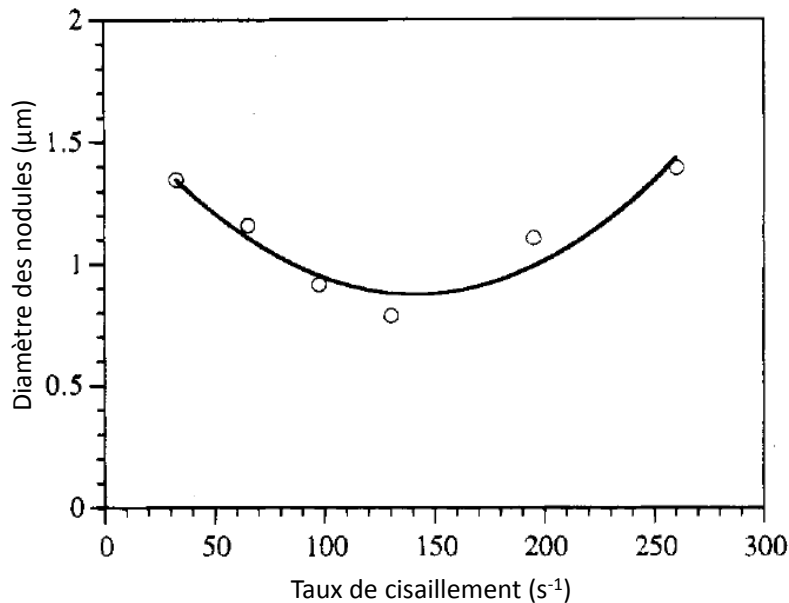


Figure A-26: Evolution du diamètre de PP (8 vol.%) dans du PS en fonction du taux de cisaillement maximal dans l'extrudeuse bi-vis co-rotative, d'après [Sundararaj et Macosko, 1995].

Premièrement, l'augmentation du taux de cisaillement diminue la viscosité de la plupart des polymères thermoplastiques, qui sont des fluides rhéo-fluidifiants. Si l'indice de pseudo-plasticité des composants du mélange diffère suffisamment, alors l'augmentation de  $\dot{\gamma}$  provoque une modification du rapport des viscosités  $p$  qui peut être néfaste. Cependant, cette observation ne serait pas suffisante. En effet, la modification de  $p$  peut aussi bien favoriser que défavoriser la dispersion, selon que le rapport de viscosité se rapproche ou s'éloigne de la gamme favorable à la dispersion.

Deuxièmement, l'augmentation du taux de cisaillement engendre une dissipation visqueuse plus importante qui crée un échauffement plus important au sein du mélange. Comme nous l'indiquons dans la partie précédente, une modification de température engendre une modification du rapport de viscosités qui peut altérer les morphologies. Pour la même raison qu'au paragraphe précédent, cette observation ne suffit pas à expliquer l'augmentation de taille des nodules.

Troisièmement, l'augmentation du taux de cisaillement favorise l'expression du caractère élastique des gouttelettes. Or, nous l'avons vu, l'élasticité de la goutte tend à limiter sa déformation et donc sa rupture.

Quatrièmement, l'augmentation du taux de cisaillement augmente la fréquence de collision des gouttelettes. C'est le principal facteur explicatif. En augmentant la fréquence de collision, on augmente la probabilité que deux gouttelettes coalescent et conduisent à une augmentation des tailles. Potente [Potente *et al.*, 2000] mesure l'évolution de la taille de nodules de PA-6 dans du PP, le long d'un profil de vis d'extrudeuse bi-vis co-rotative. Il note une augmentation de taille lors du passage du fluide dans un élément de vis où le cisaillement est accru (contre-filet à pas inverse, lobe malaxeur). C'est dans cette zone de l'extrudeuse que la fréquence de collision des gouttelettes est élevée et favorise ainsi leur coalescence.

Enfin, il est important de conclure en notant que l'augmentation du taux de cisaillement accroît l'énergie mécanique fournie au système. Lee [Lee et Han., 1999] observe l'existence d'une valeur critique de l'énergie mécanique permettant l'inversion de phase qui change la morphologie d'un état co-continu à un état nodulaire. Si l'énergie mécanique fournie n'est pas suffisante, alors une dispersion fine ne pourra pas être atteinte.

#### **3.b.4) L'outillage**

Par l'énergie thermo-mécanique et le cisaillement qu'il confère au fluide complexe, l'appareillage de mise en œuvre est un élément clé du mélange de polymère. Nous étudions ici les différences de morphologies observées entre un mélangeur interne et une extrudeuse bis co-rotative qui sont les deux principales techniques dont nous disposons au laboratoire.

De nombreux auteurs étudient l'influence de l'outillage sur les morphologies, ce qui revient à étudier l'influence des champs de cisaillement et du temps de mélange. Favis [Favis et Therrien, 1991] observe peu de différences de morphologies entre mélangeur interne et extrudeuse bi-vis pour des mélanges PP / PC de faibles viscosités. Cependant, lorsque la viscosité des deux composants augmente (augmentation de la longueur des chaînes), alors la rupture est favorisée dans l'extrudeuse, notamment grâce à l'écoulement élongationnel qu'elle procure. Le mélangeur interne donne donc des morphologies moins fines.

Sundararaj [Sundararaj et Macosko, 1995] note que, pour un mélange PS / PP, avec une fraction volumique de phase dispersée faible (de 0,1 à 10%), il n'y a pas de différence majeure de tailles entre mélangeur interne et extrudeuse (pour le même taux de cisaillement de  $65 \text{ s}^{-1}$  et des viscosités de l'ordre de  $1000 \text{ Pa.s}$ ). Lee [Lee et Han, 1999 et 2000] prépare des mélanges (par exemple PS / PE) avec des fractions volumiques plus élevées. Il observe des nodules bien plus petits avec l'extrudeuse qu'avec le mélangeur interne, bien que les taux de cisaillement dans les deux cas ne soient pas rigoureusement identiques (plus élevés dans l'extrudeuse).

L'extrusion bi-vis co-rotative, notamment grâce à une composante d'écoulement élongationnel supérieure à celle du mélangeur interne, permet d'obtenir des morphologies plus fines qu'avec ce dernier. La diminution des tailles ne serait cependant pas être réduite à une augmentation de la vitesse de rotation des vis, favorisant à la fois la rupture et la coalescence des gouttelettes.

#### **3.b.5) L'évolution des morphologies à l'état fondu sans cisaillement**

A la fin de la mise en œuvre du mélange ou lors des post-opérations visant, par exemple, à préparer des éprouvettes d'essais, le mélange peut se trouver dans un état fondu sans qu'un cisaillement important soit appliqué. Le mouvement brownien, divers gradients (thermiques, physico-chimiques, de concentration volumique) induisent un mouvement des gouttes qui peuvent alors entrer en contact et coalescer. Bien que le phénomène soit encore difficile à modéliser, certains auteurs ont caractérisé cette coalescence statique.

Favis [Favis, 1990] observe une augmentation de 75 % de la taille des nodules de PC dans une matrice de PP laissés à  $250 \text{ °C}$  durant 90 minutes. Ziegler [Ziegler et Wolf, 2005] observe un élargissement de la distribution de tailles de PDMS dans le PIB. Une distribution

bimodale se développe avec une distribution étroite de gouttelettes initiales non coalescées, et une autre distribution beaucoup plus large et décalée vers les tailles élevées de gouttelettes coalescées. Sundararaj [Sundararaj et Macosko, 1995] note qu'en six minutes, des gouttelettes de PP dans une matrice PS subissent une augmentation de taille de 30 % et une distribution de taille élargies vers les hautes valeurs.

Il faudra donc apporter un soin particulier à limiter la durée des étapes durant lesquelles les nodules pourraient subir une coalescence statique (extraction de la matière du mélangeur interne et thermo-compression essentiellement).

Parmi tous les mécanismes invoqués dans le développement des morphologies, la coalescence semble être un de ceux qui empêche l'obtention d'une morphologie fine. Différentes techniques ont été développées pour la limiter voire l'empêcher. Parmi elles, la compatibilisation semble être une technique de choix.

### **3.c) Les stratégies de compatibilisation**

En plus d'agir sur la coalescence, la compatibilisation crée une affinité chimique ou physico-chimique à l'interface matrice/nodule. Cette affinité chimique est nécessaire au transfert des contraintes à l'interface et donc à l'accomplissement de la stratégie du renfort. Différents mécanismes de compatibilisation ont été mis au point, s'appuyant sur des interactions physico-chimiques ou chimiques.

#### **3.c.1) La compatibilisation physico-chimique**

Dans la grande majorité des cas, les compatibilisants sont des polymères qui adoptent une structure chimique à blocs. Devant générer une activité à l'interface, les plus efficaces d'entre eux sont souvent des copolymères diblocs (A-b-B) ou greffés (A-g-B) dont le bloc A est de même nature chimique que la matrice et le bloc B de même nature que la phase dispersée. Ils sont donc synthétisés au préalable et ajoutés lors du mélange. Sous réserve qu'on lui laisse suffisamment de temps pour diffuser à l'interface, le compatibilisant s'arrange alors de la sorte : le bloc A se miscibilise dans la matrice alors que le bloc B se miscibilise dans la phase dispersée. Si la concentration en compatibilisant est suffisante, la surface des nodules est recouverte de compatibilisant et une interphase se crée. C'est cette interphase qui apporte de nouvelles propriétés rhéologiques puis mécaniques au mélange.

En effet, en créant une affinité à l'interface entre les deux composants, le compatibilisant diminue la tension interfaciale. En diminuant la tension interfaciale, il facilite ainsi la déformation des gouttes et favorise alors l'obtention d'une morphologie plus fine. Mais là où l'interphase joue son rôle majeur, c'est dans sa capacité à générer des gênes, souvent d'ordre stérique [Sundararaj *et al.*, 1995], pour limiter la coalescence des gouttes (Figure A-27). Elle stabilise en effet le film interfacial et limite sa mobilité [Milner et Xi, 1996], déplaçant ainsi fortement l'équilibre dynamique rupture / coalescence vers les tailles de gouttes faibles.

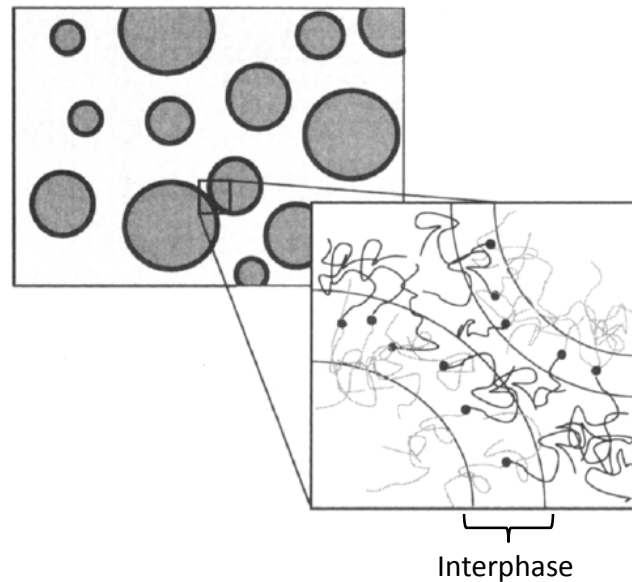


Figure A-27: Représentation schématique de l'interphase créée autour des nodules par une couche de compatibilisant générant des répulsions et limitant la coalescence, d'après [Sundararaj et Macosko, 1995].

Nous noterons que l'on peut également envisager la situation où le compatibilisant est un dibloc de structure C-b-D avec C d'une nature différente de la matrice mais tout de même miscible, et D d'une nature différente de la phase dispersée et miscible dans les nodules.

Cette méthode de compatibilisation nécessite une étape préalable de synthèse organique du dibloc. De plus, il faut synthétiser un compatibilisant propre à chaque type de mélange que l'on souhaite réaliser. Bien qu'elle soit très efficace, cette méthode peut donc être longue et onéreuse et est très rarement utilisée industriellement. On lui préfère une autre stratégie : la compatibilisation réactive.

### 3.c.2) La compatibilisation réactive

Les mécanismes impliqués dans la compatibilisation réactive sont les mêmes que ceux de la compatibilisation physico-chimique à la différence près que la structure à bloc du compatibilisant est générée *in situ* durant l'étape de mélange. La technique habituelle consiste à ajouter au mélange un polymère miscible avec l'une des deux phases et portant des fonctions chimiques réactives envers l'autre phase. Pour qu'elle soit efficace, la réaction chimique doit être sélective et rapide puisqu'elle doit avoir lieu en un temps plus court que le temps de séjour du mélange dans l'extrudeuse / le mélangeur [Koning *et al.*, 1998].

En plus de l'intérêt industriel indéniable, la compatibilisation réactive offre divers avantages par rapport à la synthèse préalable de copolymères à blocs. Tout d'abord, elle permet de générer le compatibilisant directement là où il est utile, c'est-à-dire à l'interface. De plus, le polymère réactif est généralement linéaire, ce qui lui permet de diffuser vers l'interface beaucoup plus rapidement que le copolymère dibloc ou greffé, à masse molaire équivalente. Le temps de diffusion est un point clé de la compatibilisation des mélanges en extrusion réactive.

Suivant la position des fonctions réactives sur les polymères en présence, diverses structures de compatibilisants peuvent être produites (Figure A-28).

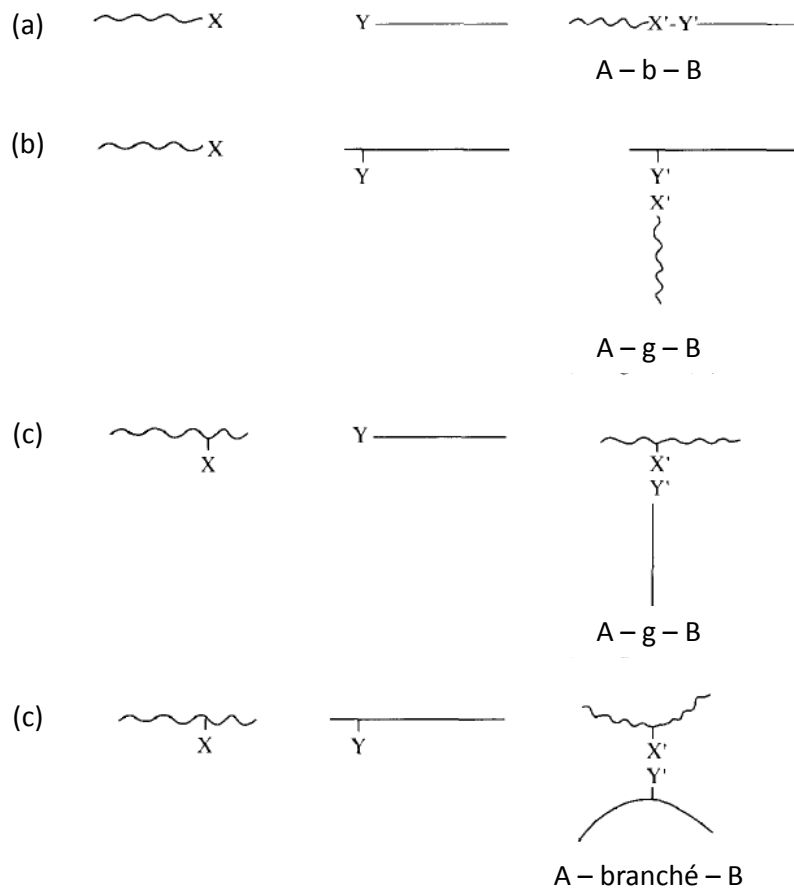


Figure A-28: Alternatives de structures de compatibilisants suivant la localisation des fonctions réactives : copolymère à bloc (a), greffés (b) et (c) ou branché (d), d'après [Koning et al., 1998].

Les alternatives (b) et (c) sont généralement préférées à l'alternative (a) car elles permettent une création de copolymères plus importante. En effet, la cinétique de formation des compatibilisants dépend de la concentration en chacune des deux fonctions réactives. Or il existe peu de bouts de chaîne (deux) au regard du nombre de fonctions greffées par chaîne (Y dans le cas (b) et X dans le cas (c)), bien souvent supérieur à deux.

L'alternative (d) peut, dans le cas où la concentration en fonctions réactives est trop importante, amener à la création d'une interphase réticulée. Celle-ci peut avoir une influence négative sur la mise en œuvre des mélanges en augmentant la viscosité. De plus, pour apporter de l'adhésion à l'interface, la longueur des blocs miscibles du compatibilisant doit être de l'ordre de grandeur de celle des chaînes qui composent la matrice ou la phase dispersée. En effet, dans ce cas, les chaînes miscibles du compatibilisant s'enchevêtrent avec celles qui les entourent, assurant un ancrage physique fort. Dans le cas d'une interphase réticulée, la mobilité des blocs miscibles est fortement réduite par la densité de liaisons covalentes. Ces blocs sont plus difficilement impliqués dans l'enchevêtrement et peuvent diminuer l'adhésion à l'interface.

Peu de fonctions chimiques sont capables à la fois de résister aux fortes contraintes thermomécaniques des appareils de mise en œuvre et de réagir en un temps très court, ce

qui limite le choix d'agents précurseurs à la compatibilisation (Figure A-29). Parmi elles, deux sont particulièrement utilisées industriellement : l'anhydride maléique et méthacrylate de glycidyle. La synthèse du compatibilisant se réalise industriellement lors d'une étape d'extrusion réactive. Durant celle-ci, on ajoute dans l'extrudeuse le polymère à fonctionnaliser (par exemple un PE), la molécule fonctionnelle (par exemple l'anhydride maléique) et un agent de couplage qui est souvent un peroxyde organique (bien que des techniques d'irradiation soient parfois utilisées). L'objectif de l'agent de couplage ou de l'irradiation est de générer des (macro)radicaux qui, en se recombinaison, donnent des polymères fonctionnalisés.

Cette étape rapide de fonctionnalisation peut d'ailleurs avoir lieu sur la même extrudeuse servant à faire le mélange, en ajoutant une étape de dégazage post-réactionnel avant l'addition de l'autre composant du mélange. On peut même envisager d'ajouter le peroxyde organique directement dans le mélange pour générer un macroradical dans chacune des deux phases et espérer leur recombinaison à l'interface. Cette recombinaison peut parfois être améliorée par la présence de co-agents multifonctionnels comme le triallylcyanurate.

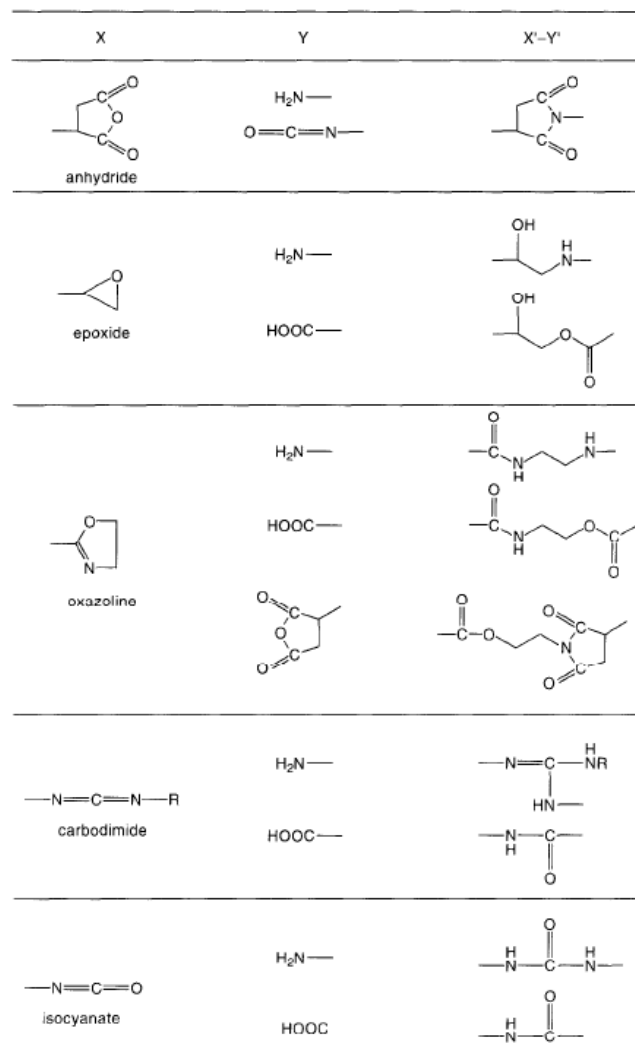


Figure A-29: Fonctions chimiques usuelles impliquées dans la compatibilisation de mélanges de polymères, d'après [Koning et al., 1998].



### 3.c.3) La compatibilisation réactive des esters de cellulose

Il est dès lors intéressant de s'intéresser aux fonctionnalités présentes dans un ester de cellulose. Les deux principales fonctions portées par un ester de cellulose sont les fonctions esters et les fonctions hydroxy non estérifiées. Elles se situent sur toute la longueur de la chaîne. Bien que les fonctions esters puissent, par exemple, être impliquées dans des réactions de compatibilisation de type transestérification [Koning *et al.*, 1998], elles possèdent une réactivité limitée et peu exploitée industriellement. En revanche, les fonctions hydroxy sont généralement plus réactives et utilisées dans l'industrie. Ce sont celles dont nous allons nous servir pour réaliser des réactions de compatibilisation.

Un des cas non-listé dans la Figure A-29 concerne la réaction entre l'anhydride maléique et les hydroxy (R-OH). Cette réaction conduit à la formation d'un ester. Bien que facilitée par l'utilisation d'un anhydride d'acide plutôt que d'un acide, l'estérification est une réaction lente et réversible. De plus, les alcools tertiaires s'estérifient beaucoup plus lentement et avec un rendement beaucoup plus faible que les alcools secondaires et primaires (respectivement 5 %, 60 % et 67 %). La cellulose porte deux types d'alcools : deux alcools secondaires et un alcool primaire. Bien que nous ne l'ayons pas vérifié, nous pouvons supposer que grâce à leur accessibilité accrue, la très grande majorité des alcools primaires ait été estérifiée durant la synthèse de l'ester de cellulose (ou plutôt que l'ester formé à partir de l'alcool primaire n'ait pas été hydrolysé *cf.* 1.a.3). Les fonctions hydroxy disponibles pour la compatibilisation sont donc probablement majoritairement des alcools secondaires, moins réactifs.

### 3.d) Conclusion

Un résumé de l'évolution des morphologies suivant la présence ou l'absence de compatibilisant est donné sous la forme d'un schéma (Figure A-30).

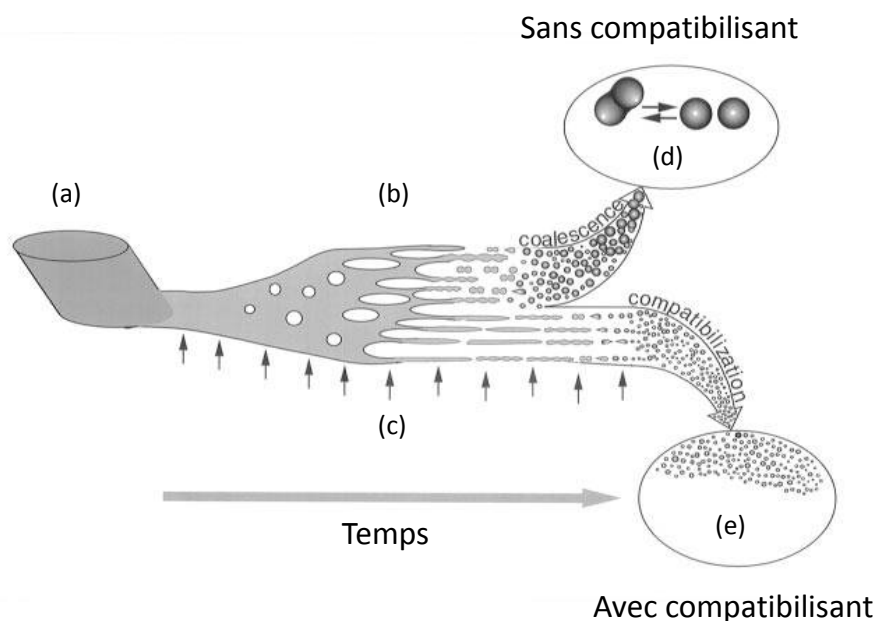


Figure A-30: Evolution de la morphologie depuis la fusion du granulé de phase dispersé (a), l'inversion de phase (b), la diffusion du compatibilisant dans le mélange (c) et l'évolution des morphologies dans

*le cas non compatibilisé où s'établit un équilibre (d) et dans le cas compatibilisé où la coalescence est inhibée amenant à de plus petits nodules (e) d'après [Macosko et al., 1996].*

Pour obtenir une morphologie nodulaire fine d'un élastomère dans un ester de cellulose afin de renforcer ce dernier, nous devons remplir différentes conditions. Le temps de mélange devra être suffisamment long pour l'accomplissement de tous les phénomènes dépendant du temps : fusion des polymères, rupture des gouttes de phase dispersée jusqu'à la plus petite taille atteignable, diffusion du compatibilisant aux interfaces, création de l'interphase. Le contrôle de la température et du taux de cisaillement, fortement couplés, devra être minutieux pour rester dans des conditions de dispersion favorables. Enfin, une fois le mélange réalisé, un refroidissement rapide sera nécessaire pour éviter les phénomènes de coalescence statique.

Intéressons-nous désormais aux cas déjà abordés dans la littérature concernant le renfort des esters de cellulose.

#### 4) LES MELANGES CONTENANT UN ESTER DE CELLULOSE DANS LA LITTERATURE

Au fur et à mesure de nos recherches bibliographiques poussées sur le renfort des esters de cellulose, un constat s'imposait : nos prédécesseurs n'ont pas été très inspirés sur le sujet. Nous avons en effet trouvé peu d'articles concernant des mélanges contenant un ester de cellulose. Il a été d'autant plus difficile de trouver des références évoquant leur renfort. Cette absence de référence peut s'expliquer par des raisons historiques. Les théories des mélanges de polymères se sont particulièrement développées à partir des années 1980, date à laquelle les esters de cellulose avaient été presque intégralement remplacés par des polymères pétrochimiques. Dans cette partie, nous ne nous intéresserons qu'aux cas où l'ester de cellulose est le constituant majoritaire du mélange.

##### 4.a) Les mélanges avec des polyoléfines

Nous nous sommes tout d'abord orientés vers les mélanges de polymères entre les esters de cellulose et les polyoléfines, intitulé du sujet de thèse.

Bien que Kosaka s'intéresse aux effets d'un ajout d'esters de cellulose dans du polyéthylène de basse densité [Kosaka *et al.*, 2006 et 2007] (sans effet positif sur les propriétés mécaniques de l'ensemble), peu d'études s'intéressent au cas inverse. Wang [Wang et Sun, 2007] observe des morphologies de mélanges non compatibilisés contenant 20 % massique de polyoléfine (PP et HDPE) dans un CAB (Figure A-31). Ces mélanges sont préparés par mélangeur interne à 240 °C et 100 rpm durant cinq minutes. Les rapports de viscosités mesurés à 240 °C pour un taux de cisaillement estimé à  $115 \text{ s}^{-1}$  donnent une valeur inférieure à un dans le cas du PP (0,5) et supérieure à un dans le cas du HDPE (1,3). Cette différence explique, selon les auteurs, l'écart entre les diamètres moyens en nombre des nodules de PP et d'HDPE ( $6,8 \mu\text{m}$  contre  $8,6 \mu\text{m}$  respectivement). De plus, la distribution des nodules d'HDPE est beaucoup plus large que celle des nodules de PP. Malgré des rapports de viscosité plutôt favorables, les nodules sont très volumineux, probablement à cause d'une importante coalescence. L'objectif initial des auteurs n'était pas le renfort de l'ester de cellulose. Aussi, n'ont-ils pas testé la résistance au choc de ces mélanges. Cependant, la taille importante des nodules et leur mauvaise adhésion interfaciale ne sont pas de bons arguments pour le renfort. L'ajout d'un compatibilisant efficace conduirait probablement à une meilleure dispersion.

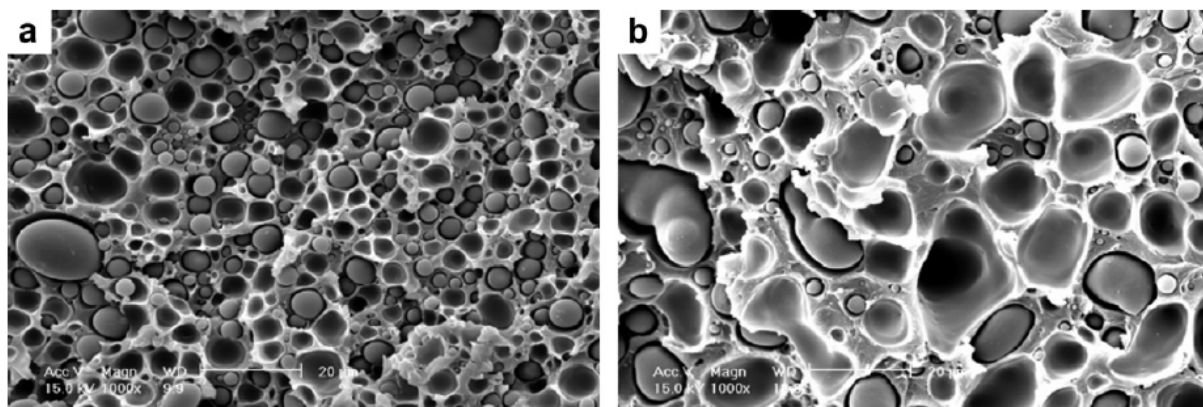


Figure A-31: Morphologies obtenues avec du PP (a) et du HDPE (b) dans du CAB. Les barres d'échelle représentent 20  $\mu\text{m}$ , d'après [Wang et Sun, 2007].

#### 4.b) Le renfort des esters de cellulose

Le nombre de références abordant le renfort des esters de cellulose est très restreint. Peu d'auteurs s'intéressent à l'amélioration de la résistance au choc d'un échantillon d'ester de cellulose entaillé lors d'essais normés de type Izod ou Charpy. Zhou [Zhou *et al.*, 2003] s'intéresse aux mélanges constitués d'une matrice d'acétate de cellulose (CA) contenant jusqu'à 60 % de polyuréthane (PU). Les mélanges ont été préparés par *film casting*, c'est-à-dire en dissolvant les deux polymères dans un solvant commun et en préparant un film par évaporation du solvant. Aucun compatibilisant n'a été utilisé. Cependant, une forte affinité chimique entre les fonctions accepteur (carbonyles du CA, uréthanes du PU) et donneur (hydroxyles du CA, uréthanes du PU) de protons conduit à une miscibilité partielle entre les deux composants, mise en évidence par de la calorimétrie différentielle (modification des  $T_g$ ) et des observations morphologiques. Cette miscibilité partielle se traduit par une interphase qui permet un bon transfert des contraintes mécaniques. Les propriétés mécaniques sont évaluées par des tests de traction uniaxiale à température ambiante et  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure A-32). L'ajout de PU, même en petites quantités, permet d'apporter de la ductilité au mélange. L'acétate de cellulose est en effet rigide et fragile. L'ajout de PU permet d'augmenter sensiblement l'élongation à la rupture, mais, en contrepartie, diminue le module d'Young de l'ensemble. Si l'on considère la résilience comme l'intégrale de la contrainte en fonction de la déformation, nous pouvons dire que le PU agit comme un renfort de l'ester de cellulose. Cependant, un manque de données, notamment morphologiques, empêche de déterminer si l'effet du PU est davantage un effet plastifiant ou un effet de renfort par les mécanismes cités dans la partie précédente.

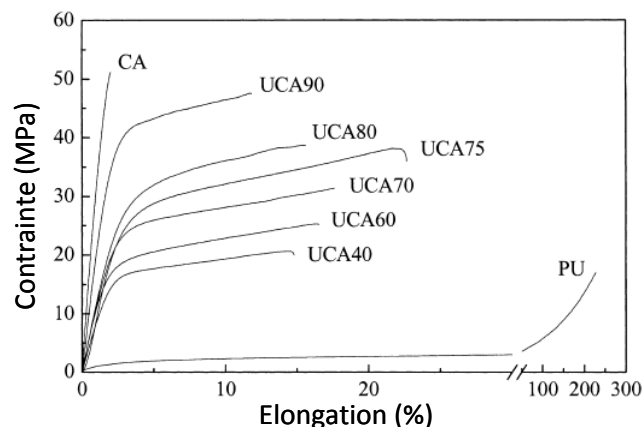


Figure A-32: Courbes de traction uniaxiale pour différentes formulations du mélange entre un acétate de cellulose et un polyuréthane (la valeur numérique correspond au pourcentage massique de CA dans le mélange). Un faible ajout de PU apporte de la ductilité à l'acétate de cellulose, tout en diminuant sa rigidité, d'après [Zhou *et al.*, 2003].

Des résultats similaires sont obtenus par Yamaguchi [Yamaguchi et Masuzawa, 2008] en mélangeant un acétopropionate de cellulose (CAP) avec une polyépichlorhydrine (PECH). Ce mélange est réalisé à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et 30 rpm pendant cinq minutes dans un mélangeur interne.

Il vise spécifiquement à améliorer la résilience de l'ester de cellulose, qui est clairement identifiée ici comme étant très faible. La PECH et le CAP ont des paramètres de solubilité proches. Des mesures de  $T_g$  par DMA montrent une miscibilité partielle entre les deux composants. Des tests de traction à température ambiante et à  $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  sur des échantillons thermo-compressés montrent une amélioration de la résilience d'échantillon contenant de 10 à 70 % massique de PECH, accompagnée d'une perte importante de rigidité (Figure A-33). De plus, le mélange conserve une excellente transparence ce qui est un des points forts des esters de cellulose.

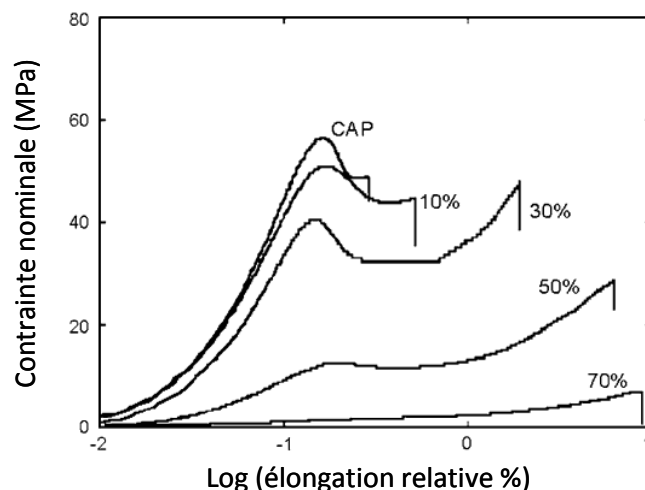


Figure A-33: Courbes de traction uniaxiale pour différentes formulations du mélange entre un acétatopropionate de cellulose (CAP) et une polyépichlorhydrine (la valeur numérique correspond au pourcentage massique de PECH dans le mélange). Un faible ajout de PECH apporte de la ductilité au CAP, tout en diminuant sa rigidité, d'après [Yamaguchi et Masuzawa, 2008].

Ces résultats montrent bien l'effet de renfort des élastomères ajoutés mais ils ne sont pas obtenus pour des vitesses de déformations représentatives d'un essai de choc. De plus, aucune étude microscopique *post-mortem* des échantillons ne permet d'expliquer les mécanismes impliqués dans ce renfort.

La transparence et l'amélioration de la résilience sont également les objectifs visés par Light [Light *et al.*, 1981]. Il mélange, par calandrage, un CAB ou un CAP avec 5 à 25 % massique de copolymères d'acrylates de méthyle et de butyle. Des barreaux de choc Izod sont préparés par injection, entaillés et testés à température ambiante. La transparence est conservée jusqu'à une fraction volumique de phase dispersée de 20 %. De plus, un effet de renfort est atteint puisque la résilience des esters de cellulose passe de 96 et 70  $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$  (respectivement pour le CAB et le CAP) à 251 et 267  $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$  pour des mélanges contenant 25 % de copolyactylates. Malheureusement, aucune observation morphologique n'est fournie, si bien que nous ne sommes pas capables de dire si le mélange est miscible ou non. Les auteurs analysent cet effet de renfort par le pouvoir plastifiant des copolyacrylates, qui ne sont donc pas vu ici comme une phase de renfort mais comme des plastifiants polymères.

L'effet plastifiant de deux polyesters (Polytétraméthylène glutarate PTG et Polytétraméthylène succinate PTMS) est également évalué et comparé à l'effet d'un plastifiant de bas poids moléculaire : l'adipate de dioctyle (DOA) [White *et al.*, 1994]. Les mélanges de CAP et de PTMG, PTMS ou DOA sont préparés par extrusion bi-vis (180 – 230

°C, 200 rpm et environ  $20 \text{ kg.h}^{-1}$ ) puis injection. Des barreaux entaillés sont testés selon la procédure Izod à température ambiante (Figure A-34). Les polyesters utilisés sont miscibles avec le CAP dans la gamme de concentrations testées. Pour un pourcentage massique d'environ 20 %, ils permettent une amélioration de la résistance à l'impact équivalente à celle obtenue avec les copolyacrylates. Elle est cependant moins bonne que celle obtenue avec un plastifiant à bas poids moléculaire. Des formulations très résistantes sont obtenues avec plus de 35 % d'additif. Dans ce cas, la rupture est incomplète et peut alors être considérée comme ductile. Cependant, la miscibilité entre les polyesters et les esters de cellulose empêche d'envisager l'explication du renfort par les mécanismes décrits dans la partie précédente. Il faut alors s'orienter vers la mobilité accrue des chaînes et la modification de leurs interactions par les plastifiants pour expliquer la transition fragile/ductile.

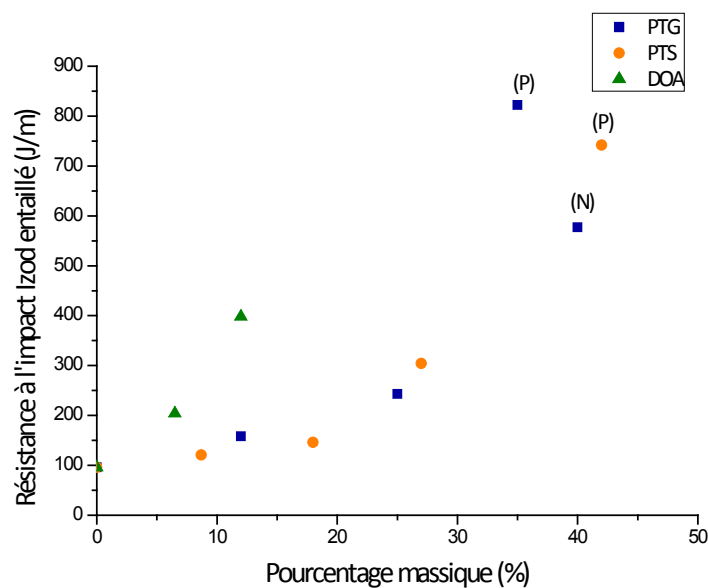


Figure A-34: Evolution de la résistance à l'impact Izod à température ambiante sur des échantillons de CAP entaillés contenant jusqu'à 40 % de plastifiants de polytétraméthylène glutarate, polytétraméthylène succinate et adipate de dioctyle. Certaines formulations ont eu une rupture partielle (P) ou n'ont pas cassé (N), d'après [White et al., 1994].

#### 4.c) D'autres exemples de mélanges

Le lecteur curieux pourra s'intéresser aux autres mélanges contenant un ester de cellulose trouvés dans la littérature. Quelques exemples représentatifs sont donnés dans les paragraphes ci-dessous sans qu'ils apportent d'éléments indispensables à la compréhension de la suite du manuscrit.

Dans de nombreux cas, les esters de cellulose sont mélangés avec des polymères avec lesquels ils montrent une miscibilité partielle ou totale. Cette miscibilité n'assure cependant pas systématiquement des propriétés améliorées pour les mélanges. De plus, bien que les polymères utilisés soient des thermoplastiques, les procédés classiques de mise en œuvre des polymères sont peu employés. On leur préfère souvent la technique du *film casting*, probablement plus facile d'utilisation en laboratoire.

Nishio [Nishio, 1997] étudie l'influence de la structure de l'ester de cellulose sur sa miscibilité avec une poly( $\epsilon$ -caprolactone). La miscibilité est évaluée par DSC. Il observe que,

en faisant varier la taille des chaînes carbonées des esters de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, les mélanges passent d'un état immiscible (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>) à un état miscible (C<sub>4</sub> à C<sub>6</sub>), sur toute la gamme de composition. De plus, les butyrates de cellulose (C<sub>4</sub>) montrent un degré de miscibilité variable suivant leur degré de substitution (DS). Pour un DS faible (1,2), les mélanges sont immiscibles, tandis que pour un DS doublé, les mélanges deviennent miscibles.

Yamaguchi [Yamaguchi *et al.*, 2010] s'intéresse à la modification de la biréfringence du CAP par l'ajout de PLA. Dans des proportions inférieures à 3 % massique, le PLA est miscible avec ce CAP. La biréfringence du PLA étant beaucoup plus élevée que celle du CAP, un ajout de PLA permet alors d'ajuster la biréfringence de l'ensemble pour s'adapter au mieux à l'application visée, ici les films biréfringents des écrans plats.

Une autre propriété des esters de cellulose mise en avant dans les mélanges est leur biodégradabilité. Mélangés avec des polymères biodégradables, ils peuvent former un matériau biodégradable ayant des propriétés mécaniques modifiées, bien que des synergies soient rarement trouvées. Des mélanges de CAB et de poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB) ont été préparés à l'état fondu par mélangeur interne [Wang *et al.*, 2003]. Miscibles, ils montrent des propriétés mécaniques légèrement améliorées pour des fractions volumiques proches, par rapport aux polymères initiaux fragiles. De plus, l'ajout de CAB permet de limiter la vitesse d'hydrolyse du matériau.

#### **4.d) Conclusion**

Les études concernant le renfort des esters de cellulose ne sont pas nombreuses. La plupart s'appuient sur des mélanges miscibles ou partiellement miscibles entre un ester de cellulose et un plastifiant, de bas ou de haut poids moléculaire. Nous ne sommes pas parvenus à trouver un article faisant référence à un mélange immiscible préparé dans une optique de renfort et qui s'intéresse aux mécanismes développés pour amener ce renfort. De plus, dans les cas les plus représentatifs que nous ayons pu trouver, le renfort est tout relatif. Des essais de résistance au choc Izod montrent une amélioration par un facteur 2 pour une quantité de phase dispersée relativement importante (20 %). Il s'agit là d'un résultat honorable mais loin des espérances que laisse entrevoir le renfort par des élastomères.

Un autre manque réside dans les procédés de mise en œuvre des mélanges. Une grande majorité des mélanges sont en effet préparés par dissolution dans un solvant commun. Loin d'être représentatif des procédés industriels, le *film casting* ne prend pas du tout en considération la difficulté éventuelle de dispersion de la phase minoritaire et la potentielle difficulté des réactions de compatibilisation.

Le champ des opportunités qui s'offrent à nous pour le renfort des esters de cellulose est donc libre mais bien vaste.

## 5) CONCLUSION DU CHAPITRE A

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons pu nous familiariser avec les différents thèmes qui seront abordés dans la suite du manuscrit. Tout d'abord, nous avons présenté la famille des esters de cellulose, qui constitue l'originalité de cette thèse. Ces thermoplastiques précurseurs du début du XX<sup>ème</sup> siècle n'ont pas résisté à l'arrivée des polymères pétrochimiques. Même s'ils conservent quelques applications phares (filtres de cigarette), leurs parts de marché en tant que matériaux plastiques se sont effondrées au tournant des années 1970. Pourtant, ces produits possèdent des propriétés très intéressantes comme leur grande transparence, leur isotropie optique, leur rigidité ou leur toucher naturel qui plaident en leur faveur. Cependant, quelques faiblesses de taille justifient qu'ils aient été remplacés par des produits pétrochimiques. En dehors de leur prix élevé, leur mise en œuvre délicate (proximité de leur température de fusion et de dégradation), leur faible résistance chimique et leur très faible résilience constituent des freins à leur développement en tant que matériaux. Parmi les esters de cellulose, le CAB est celui dont la fenêtre de températures de mise en œuvre est la plus large. C'est pour cette raison que nous travaillerons avec ce type d'esters de cellulose, dont les propriétés sont fortement influencées par le degré de substitution et la longueur des chaînes carbonées des substituants.

Parmi les différentes propriétés améliorables des esters de cellulose, notre choix s'est naturellement orienté vers celles qui sont modifiables grâce à la technique du mélange de polymères. Parmi elles, l'amélioration de leur très faible résistance au choc par la dispersion d'une phase élastomère oléfinique semble être un challenge intéressant. Pour le relever, nous devons être capables de disperser suffisamment finement le renfort pétrochimique sous forme de petits nodules confinant la matrice biosourcée. En effet, l'étude des mécanismes impliqués dans le renfort des polymères a montré que pour atteindre la transition fragile-ductile d'un matériau, une plasticité étendue doit se propager dans la matrice. Pour cela, plusieurs conditions doivent être vérifiées. Les nodules doivent être suffisamment adhérents à la matrice pour que les contraintes mécaniques leurs soient transférées. Ainsi, ils agissent en tant que concentrateurs de contrainte et peuvent caviter ou se détacher de la matrice pour permettre de passer d'un état de contrainte triaxial très fragilisant, à un état de contrainte plan, favorisant le glissement des chaînes de la matrice et donc sa plasticité. De plus, la matrice doit se trouver dans un état confiné, c'est-à-dire sous forme de fins ligaments séparant les nodules. Pour cela, les nodules doivent être petits et nombreux. Ainsi, les zones de plasticité locale se recouvrent et conduisent à la plasticité macroscopique du mélange, donc au renfort.

Pour atteindre une telle morphologie, les procédés de mise en œuvre des polymères sont grandement impliqués. C'est en effet à l'état fondu que se développent ces morphologies, qui dépendent principalement de la fraction volumique de phase dispersée, des propriétés interfaciales des polymères et, surtout, de leurs propriétés rhéologiques. Ainsi, le rapport de viscosité entre phase dispersée et matrice semble jouer un rôle crucial



dans les mécanismes de déformation de la phase dispersée et dans la taille minimale des nodules qu'elle peut former. Le cas le plus favorable est celui constitué par une viscosité identique de la matrice et des gouttelettes. L'élasticité joue également un rôle important, limitant la déformation des nodules si la phase dispersée est plus élastique que la matrice ou, au contraire, la favorisant si c'est la matrice qui a le caractère élastique le plus prononcé. Le type d'écoulement rencontré dans les procédés de mise en œuvre des mélanges joue également un rôle crucial. Le cas le plus favorable pour réduire la taille des nodules est celui où la composante élongationnel de l'écoulement est importante. Il permet de rompre des gouttelettes dont le rapport de viscosité ( $\rho$ ) est clairement défavorable ( $\rho \gg 1$ ). L'extrudeuse baxis corotative, fournissant davantage d'écoulement élongationnel que le mélangeur interne, est la technique de laboratoire la plus recommandée pour atteindre de petites tailles de nodules. La compatibilisation à l'interface constitue une étape cruciale du développement des morphologies. Se réalisant *ex situ* (ajout de copolymères blocs préalablement synthétisés) ou *in situ* (création de liaisons covalentes entre les deux phases directement dans l'extrudeuse), elle permet de réduire la tension interfaciale, d'améliorer l'adhésion des nodules à la matrice et de considérablement réduire l'influence de la coalescence durant le mélange, conduisant à l'obtention d'une dispersion fine des nodules dans la matrice.

L'étude des travaux antérieurs sur le renfort des esters de cellulose par la technique du mélange de polymères s'est heurtée à un manque criant de références. Cela s'explique par le fait que l'abandon des esters de cellulose en tant que matériaux plastique soit intervenu avant l'apparition des premières théories sur le renfort. Les rares références trouvées préparent des mélanges partiellement miscibles dans un solvant commun et mesurent des propriétés mécaniques par traction uniaxiale. Elles ne s'intéressent pas aux morphologies des mélanges ni aux mécanismes impliqués dans le « renfort » de l'ester de cellulose.

Le défi à relever est donc grand. Il consiste à trouver des conditions permettant d'améliorer la résilience d'un ester de cellulose, que nous avons défini comme étant le CAB. Nous devons désormais définir la polyoléfine à y disperser, la technique de compatibilisation qui sera utilisée, la méthode et les conditions de mise en œuvre et de mise en forme de ces mélanges et la méthode de test des propriétés de résistance au choc. Notons que l'objectif tel qu'il est présenté ici, n'a pas été défini dès le début de la thèse. Il nous a d'abord fallu prendre connaissance avec les matériaux de l'étude (Chapitre C) avant d'être capables de le formuler ainsi.

# **Chapitre B :**

## **Matériaux et Méthodes**



## **B. MATERIAUX ET METHODES**

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord les nombreux matériaux utilisés durant l'étude, en présentant leurs propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques.

Ensuite, les différentes méthodes employées durant la thèse sont détaillées. Nous essaierons de donner un aperçu succinct du principe de chaque méthode employée, en insistant sur des méthodes peu communes ou sur des points de difficultés rencontrés.

Parmi ces méthodes, la mise en œuvre des mélanges et des éprouvettes d'essais mécaniques sera décrite en premier. Nous y traiterons de mélangeur interne, de thermo-compression, d'extrusion et d'injection.

Les méthodes de caractérisation de l'état fondu seront ensuite présentées. Les rhéologies capillaires et dynamiques seront entrevues ainsi que la méthode de détermination de la tension interfaciale par observations rhéo-optiques.

Nous verrons ensuite les protocoles des analyses thermiques et mécaniques.

Enfin, les méthodes d'observation microscopique et les essais de détermination de distribution de tailles de particules seront décrits.



## 1) LES MATERIAUX UTILISES

Comme nous n'avons pas d'expérience préalable sur les systèmes composés d'ester de cellulose et de polyoléfine, un screening assez large a été nécessaire. Un nombre important de matériaux a donc été testé, balayant ainsi un large spectre de propriétés rhéologiques et mécaniques. Nous nous sommes cependant limités à des grades commerciaux ne devant subir aucune modification chimique préalable. Nous présentons ici leurs principales caractéristiques, issues pour la plupart des fiches techniques fournies par leurs producteurs.

### 1.a) La matrice : l'acétobutyrate de cellulose (CAB)

Dans la plupart de nos futurs mélanges, la matrice sera constituée par l'ester de cellulose choisi, le CAB. Afin de choisir le meilleur grade de CAB, notre attention s'est portée sur plusieurs critères.

#### **1.a.1) La viscosité**

La viscosité du CAB doit être proche de celle de l'autre polymère de l'alliage pour obtenir la morphologie souhaitée. Nous éviterons donc de choisir un CAB avec une trop faible viscosité.

#### **1.a.2) La température de mise en œuvre**

Il s'agit là du point critique de la transformation des esters de cellulose, au même titre qu'avec la plupart des polymères biosourcés. Bien que l'écart entre la température de mise en œuvre et la température de dégradation soit le plus élevé dans le cas des acétobutyrate de cellulose (comparativement aux acétopropionates ou aux acétates de cellulose), un soin particulier doit être apporté à limiter leur détérioration. Une température de fusion/mise en œuvre basse est donc à privilégier.

#### **1.a.3) Le nombre d'hydroxy non-estérifiés ( $DS_{OH}$ )**

Il s'agit du nombre de fonctions hydroxy de la cellulose qui n'ont pas réagi durant la réaction d'estérification de la cellulose, par unité anhydroglucose. Les fonctions hydroxy sont particulièrement intéressantes en vue du couplage de l'ester de cellulose avec l'autre polymère du mélange. Elles constituent un site réactif préférentiel, notamment pour les réactions de couplage avec un acide fort tel que l'anhydride maléique.

Trois CAB ont été commandés à Eastman, un des leaders mondiaux de la production d'esters de cellulose. Il s'agit des grades CAB 551-0.2, CAB 531-1 et CAB 381-0.5 dont les propriétés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau B-1).

Tableau B-1: Tableau récapitulatif des principales données des acétobutyrate de cellulose sélectionnés (Source : Eastman et mesures expérimentales (en italique))

	<b>CAB 551-0.2</b>	<b>CAB 531-1</b>	<b>CAB 381-0.5</b>
<b>Température de fusion</b>	<i>144 °C</i>	<i>148 °C</i>	<i>161 °C</i>
<b>Température de transition vitreuse</b>	<i>108 °C</i>	<i>109 °C</i>	<i>126 °C</i>
<b>Viscosité newtonienne à 180 °C</b>	<i>500 Pa.s</i>	<i>4500 Pa.s</i>	<i>6800 Pa.s</i>
<b>Degré de substitution en acétate</b>	0,2	0,2	1,0
<b>Degré de substitution en butyrate</b>	2,5	2,4	1,8
<b>Nombre d'hydroxy non-estérifiés par AGU</b>	0,3	0,4	0,2
<b>M<sub>n</sub></b>	30 000 g.mol <sup>-1</sup>	40 000 g.mol <sup>-1</sup>	30 000 g.mol <sup>-1</sup>

### 1.b) Les polyoléfines

Cinq polyoléfines ont été testées. Il s'agit de cinq grades commerciaux de polyéthylène. Ils diffèrent par leur densité. Ainsi, nous avons retenu deux polyéthylènes de haute densité (PEhd), deux polyéthylènes de basse densité linéaires (PEbdl) et un polyéthylène d'ultra basse densité (PEubd), qui est un élastomère thermoplastique. Cette différence de densité traduit des différences de cristallinité et de propriétés mécaniques. Les propriétés connues de ces cinq grades sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau B-2).

Tableau B-2: Tableau récapitulatif des principales données des polyoléfines utilisées (Source : producteurs et mesures expérimentales (en italique))

	<b>PEhd Dow 53050E</b>	<b>PEhd Eni Eraclene MR80</b>	<b>PEbdl Dow Dowlex SC2108</b>	<b>PEbdl Innovex LL0209AA</b>	<b>PEubd Dow Engage 8842</b>
<b>Température de fusion</b>	130 °C	135 °C	130 °C	120 °C	38 °C
<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,952	0,954	0,935	0,920	0,857
<b>Indice de fluidité (g.10min<sup>-1</sup>) 190°C, 2,16 kg</b>	0,3 *	18	2,6	0,9	1,0
<b>Viscosité newtonienne (180°C, Pa.s)</b>	<i>4,2.10<sup>5</sup></i>	<i>6,3.10<sup>2</sup></i>	<i>4,2.10<sup>3</sup></i>	<i>1,2.10<sup>4</sup></i>	<i>1,5.10<sup>4</sup></i>
<b>Contrainte au seuil d'élasticité</b>	36 MPa	14 MPa	28 MPa	35 MPa	3 MPa
<b>Elongation à la rupture</b>	800 %	200 %	700 %	800 %	1200 %

\* mesure obtenue avec un poids de 5 kg

Parmi ces différents grades, le HDPE 53050E produit par Dow est le grade que nous avons choisi arbitrairement en premier. Il a constitué une base de travail assez poussée sur les mélanges avec les esters de cellulose qui sera présentée dans le chapitre suivant. Sa viscosité très importante motivera l'utilisation d'autres grades de polyéthylène. En effet, les quatre autres polyéthylènes ont une viscosité beaucoup plus proche de celle du CAB 531-1. Cela facilitera la préparation de mélanges avec des nodules de petites dimensions.

D'un point de vue thermique, quatre des cinq polyéthylènes ont des températures de fusion proches, entre 120 °C et 135 °C. Seul l'élastomère thermoplastique Engage 8842, copolymère d'éthylène et d'octène généralement utilisé en tant que renfort dans le polypropylène ou le polyamide, a une température de fusion beaucoup plus basse (38 °C).

### 1.c) Les polyoléfines fonctionnalisées

Six polyoléfines fonctionnalisées ont été utilisées durant cette thèse. Trois d'entre elles sont des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique : deux sont des polyéthylènes greffés (notés PE-g-MA) et le dernier est un polypropylène greffé (noté PP-g-MA). Les trois autres polyoléfines fonctionnalisées sont des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique, pouvant contenir une part non négligeable d'esters acryliques (noté PE-Acr-MA). Outre leur nature chimique, les principales différences de ces grades sont leur densité, leur taux de fonctionnalité et leur viscosité, tel qu'on peut le voir dans le Tableau B-3.

Tableau B-3: Tableau récapitulatif des principales données des polyoléfines fonctionnalisées utilisées.  
(Source : producteurs)

	PEhd-g-MA Orevac 18507	PEbdl-g-MA Compound 81575	PEubd-co-MA Fusabond MN493	PP-g-MA Orevac CA100	PE-Acr-MA Lotader 4700	PE-Acr-MA Lotader 3210
<b>Température de fusion</b>	132 °C	121 °C	50 °C	167 °C	65 °C	107 °C
<b>Densité</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	0,953	0,918	0,870	0,905	0,94	0,94
<b>Indice de fluidité</b> (g.10min <sup>-1</sup> ) 190°C, 2,16 kg	2,1	0,5	1,6	10 *	7	5
<b>Module de flexion</b> (MPa)			4	880	< 30	120
<b>% anhydride maléique</b>	0,9	1,0	0,5	1,0	1,3	3,1

\* à 230 °C sous 0,225 kg

Avec ces polyoléfines fonctionnalisées, notre objectif a été double. Tel qu'on le verra dans le chapitre D (cf. D.1.d)), trois de ces produits ont été utilisés en tant que compatibilisant entre l'ester de cellulose et une des polyoléfines décrites ci-dessus (cf. B.1.b). Nous avons essayé de faire correspondre la densité du compatibilisant avec la densité



de la polyoléfine. C'est pourquoi nous disposons d'un PEhd-g-MA (Arkema Orevac 18507), d'un PEbdl-g-MA (Arkema Compound 81575) et d'un équivalent du PEubd Dow Engage 8842 fonctionnalisé (DuPont Fusabond MN493).

Tel qu'on le verra dans le chapitre E (cf. E.1.a)), les polyoléfines fonctionnalisées ont également été testées, non pas en tant que compatibilisant, mais en tant que phase dispersée à part entière. On a alors ajouté aux produits testés un polypropylène greffé très fluide (Arkema Orevac CA-100) ainsi que deux terpolymères éthylène/ester acrylique/anhydride maléique (Arkema Lotader 4700 et Lotader 3210) pour leurs propriétés reconnues de renfort au choc.

Les propriétés détaillées de chaque produit, notamment les propriétés rhéologiques, seront précisées dans chaque chapitre les concernant. Ainsi, dans le *Chapitre C*, nous détaillerons les propriétés des trois CAB et du PEhd Dow 53050E ; dans le *Chapitre D*, nous préciserons les propriétés des cinq polyoléfines simples ; et dans le *Chapitre E*, nous donnerons les propriétés des six polyoléfines fonctionnalisées.

## 2) LA MISE EN ŒUVRE DES MÉLANGES ET DES ÉPROUVETTES D'ESSAIS MÉCANIQUES

La préparation des mélanges, comme des éprouvettes d'essais mécaniques, est une étape primordiale. C'est, en effet, lors de cette étape que se développent la morphologie du mélange et les réactions de couplage entre les phases. La morphologie étant responsable des propriétés du mélange, les conditions de sa mise en œuvre doivent être maîtrisées. Nous avons envisagé deux grandes voies de préparation de mélanges et d'éprouvettes d'essais de résistance au choc, tel que le montre la Figure B-1.

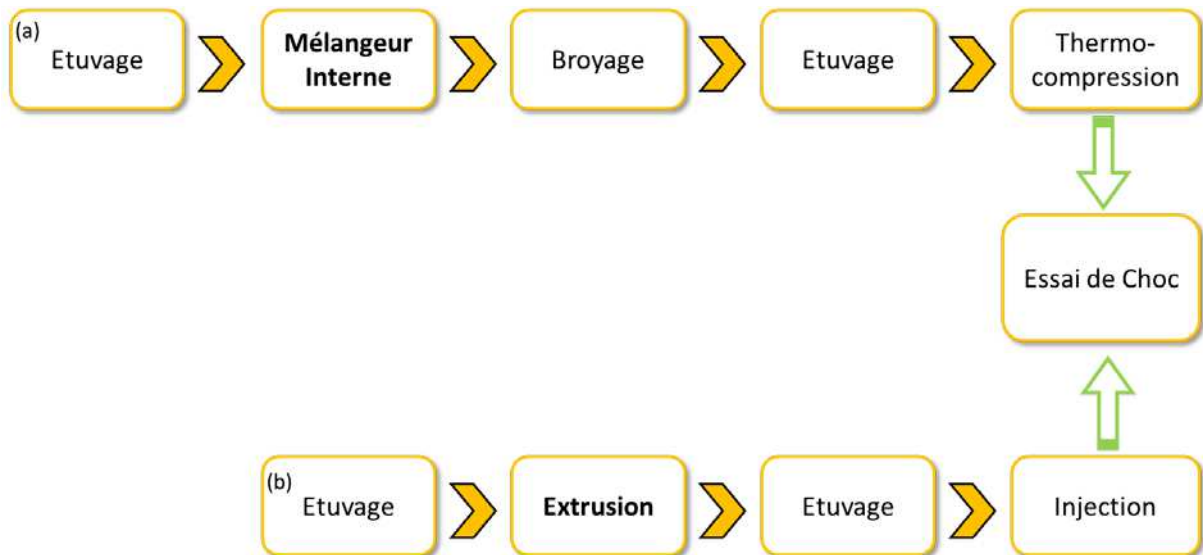


Figure B-1: Deux principales voies de préparation de mélanges et d'éprouvettes : une pour le screening de nombreux matériaux et conditions de mélange (a) et une pour la préparation de grandes quantités de formulations déjà établies (b).

La première voie constitue une alternative utile pour la préparation rapide de petites quantités de nombreux mélanges. En effet, nous disposons d'une quantité limitée de matériaux qui ne nous permet pas d'employer systématiquement des techniques plus gourmandes en matière première comme l'extrusion. L'objectif de cette voie est cependant de se rapprocher le plus possible des techniques habituelles de préparation de mélanges : mélange à l'état fondu, granulation, préparation des éprouvettes à l'état fondu.

La seconde voie est, quant à elle, une adaptation à l'échelle du laboratoire des techniques classiques de plasturgie industrielle. Elle permet de produire de manière reproductible des quantités de mélange (ou d'éprouvettes) importantes. Elle a donc été utilisée après que le plus gros du travail de screening a été fait grâce à la première voie.

Dans cette première partie, on présentera les différentes étapes de chaque voie de manière chronologique.

### 2.a) L'étuvage

Les esters de cellulose sont des matériaux hygroscopiques dont la teneur en eau dépend de l'humidité relative. Elle est comprise entre 0,5% et 2,2% suivant que l'humidité relative varie de 25% à 95% respectivement [Eastman, 2009]. Cette eau peut avoir un rôle néfaste à partir du moment où elle passe à l'état de vapeur. Elle forme alors des bulles à

l'intérieur de la matrice. Ces bulles peuvent modifier fortement le comportement du matériau (fragilité mécanique, réponse rhéologique erronée à basse fréquence). Aussi avons-nous mis en place un étuvage préalable à chaque étape lors de laquelle la matrice devait être chauffée à plus de 100 °C (préparation des mélanges et des éprouvettes d'essais mécaniques, rhéologiques, rhéo-optiques). Cet étuvage est réalisé durant quelques heures dans une étuve sous vide, à une température de l'ordre de 70°C et un vide de l'ordre de 100 mbar. Le diagramme Pression-Température de l'eau pure montre que, dans ces conditions, l'eau est dans son état gazeux et diffuse à travers la matrice vitreuse.

## **2.b) Mélanges préparés par mélangeur interne**

Un mélangeur interne est utilisé lorsque l'on souhaite réaliser une opération de mélange à chaud d'une petite quantité d'un fluide visqueux. Il en existe différents types, qui fonctionnent cependant sur le même principe. Un couple de rotors tourne en sens contraire à l'intérieur d'une chambre dans laquelle la matière est introduite par l'intermédiaire d'une trémie. Ce dispositif fut mis au point par Pfeiderer en 1876, puis a évolué en de nombreuses versions comme par exemple celle de Banbury (1913), spécifiques aux élastomères. Le principe de fonctionnement est proche de celui d'une extrudeuse bi-vis. Cependant, dans le cas du mélangeur interne, il n'y a pas de convoyage de matière ni de passage au travers d'une filière.

Dans notre cas, la préparation des mélanges se fait à l'aide du mélangeur interne Haake Rheomix 600 (Figure B-2) piloté par un moteur Rheocord 300p dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau B-4.

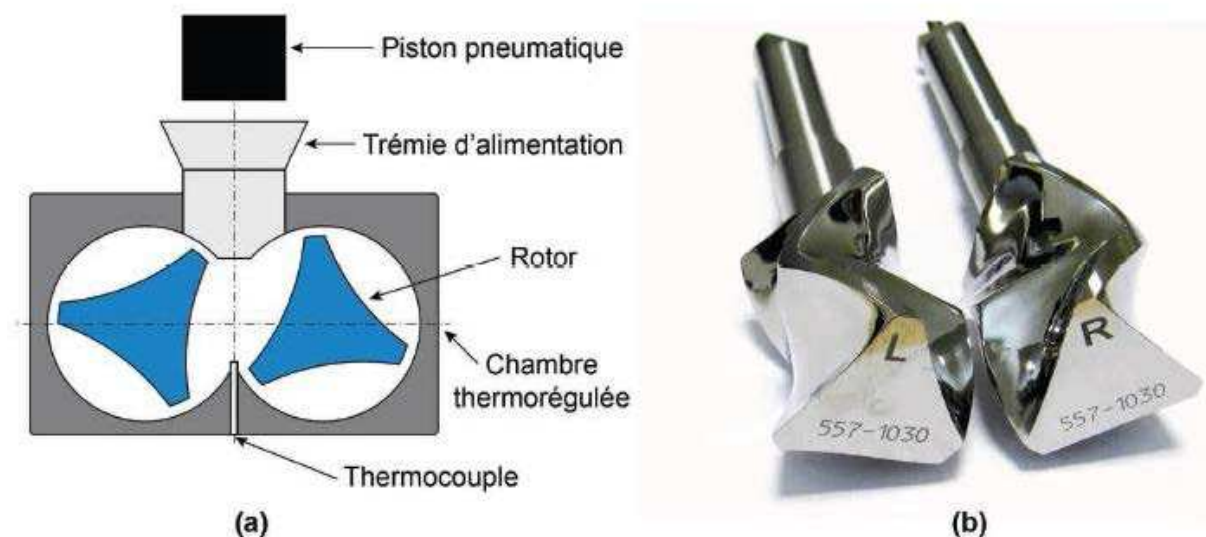


Figure B-2: Schéma représentatif du mélangeur interne Haake Rheomix 600 en vue de face (a) et vue des roller rotors utilisés pour les mélanges (b).

L'appareil permet de préparer des mélanges à partir de petites quantités de matières, environ 60 grammes dans notre cas. Les rotors utilisés sont les roller rotors (Figure B-2 (b)), particulièrement bien adaptés aux polymères thermoplastiques et développant des taux de cisaillement importants. Ces rotors sont non-interpénétrés et tournent avec un rapport de vitesse de 3/2 (gauche/droite).

Tableau B-4: Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de roller rotor

<b>Gamme de température</b>	30 – 450 °C
<b>Gamme de vitesses de rotation</b> (rotor gauche)	2 – 200 rpm
<b>Vitesse relative des rotors</b> (gauche / droite)	3 / 2
<b>Volume effectif de la chambre</b> équipée de roller rotor	69 cm <sup>3</sup>
<b>Couple maximum</b>	160 N.m
<b>Volume effectif de mélange</b>	69 cm <sup>3</sup>

L'ensemble est piloté à l'aide du logiciel PolyLab. Les paramètres contrôlables sont la température de la chambre ( $T_{consigne}$ ), la vitesse de rotation des rotors ( $N$ ) et le temps de mélange ( $t_{mélange}$ ). La chambre est chauffée par trois résistances électriques et elle est refroidie par air comprimé. Le contrôle en température de la chambre se fait grâce à trois thermocouples placés le long de celle-ci tandis qu'un thermocouple placé à l'intérieur de la chambre permet de mesurer la température de la matière (Figure B-2 (a)). Le couple fourni par les rotors ( $I$ ) est également mesuré lors des mélanges.

Pour notre étude, le **taux de remplissage** volumique de la chambre a été invariant et fixé à **70%**, ce qui permet un mélange efficace. Les autres paramètres ont été variés dans la gamme suivante :

- Une température de la chambre ( $T_{consigne}$ ) entre 150 °C et 180 °C, mais le plus souvent à **170 °C**.
- Une vitesse de rotation des rotors ( $N$ ) entre 25 rpm et 150 rpm, mais le plus souvent à **100 rpm**.
- Un temps de mélange ( $t_{mélange}$ ) entre 5 et 30 minutes, mais le plus souvent de **15 minutes**.

Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu avant de refroidir à l'air libre (refroidissement relativement lent). Pour nos mélanges, nous avons porté un soin particulier à éviter toute déformation (élongation) supplémentaire lors de la récupération du mélange, cela dans le but de limiter au maximum les artefacts de mesure. La CAB fondu adhère peu aux parois métalliques chaudes du mélangeur. Cela facilite une extraction minutieuse des morceaux de mélange.

### 2.c) Utilisation d'un broyeur

Les morceaux de mélanges extraits du mélangeur interne sont beaucoup trop volumineux (quelques cm<sup>3</sup>) pour être exploités dans la suite du procédé. Une étape de broyage est donc nécessaire pour en réduire les dimensions et faciliter la mise en forme ultérieure. Le broyeur utilisé est un broyeur à couteaux de la marque Hellweg - modèle M 50/80 laboratory (Figure B-3).

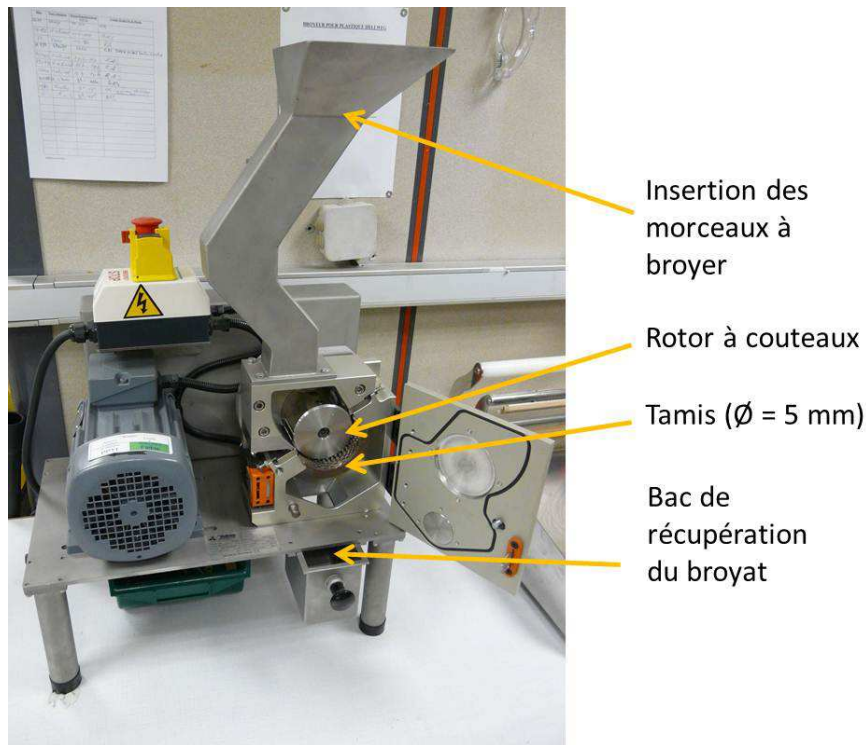


Figure B-3 : Vue du broyeur à couteaux Hellweg M 50/80 laboratory

Ce broyeur est constitué d'une chambre contenant trois couteaux fixés au rotor et deux couteaux statiques. Les morceaux, pouvant mesurer jusqu'à 5 cm de longueur, sont ajoutés dans la chambre et sont broyés entre les lames fixes et mobiles jusqu'à ce qu'ils aient une taille inférieure au diamètre de la grille qui ferme la chambre. Nous avons choisi une grille avec un diamètre de trous de 5 mm. Les rotors tournent à une vitesse de l'ordre de 200 rpm. Un broyage classique a une durée de l'ordre de 60 secondes. A la fin du broyage, les granulés ayant atteint une taille inférieure à 5 mm sont collectés dans un bac de récupération et sont prêts à être étuvés.

## **2.d) Préparation d'éprouvettes d'essais mécaniques par thermo-compression**

Parmi les différentes méthodes de mise en forme de polymères, la thermo-compression offre l'avantage d'utiliser une faible quantité de matière tout en étant très simple d'utilisation. Cette technique a donc été retenue pour mettre en forme des éprouvettes de résistance au choc à partir des mélanges issus du mélangeur interne. Consommant, dans notre cas, environ soixante grammes de mélange pour produire entre cinq et six barreaux, elle permet de ne réaliser qu'une étape de mélangeur interne par formulation. L'utilisation de cinq barreaux par formulation est en effet un minimum dans le test de la résistance au choc si l'on se réfère à la norme ISO 179-1.

Pour cette étape, nous nous sommes servis de la presse hydraulique Carver M 3853-0 (Figure B-4). Cette presse est constituée de deux plateaux chauffants (résistance électriques) horizontaux et parallèles, ainsi que d'un système de refroidissement à eau qui permet, une fois le pressage terminé, de faire chuter la température des plateaux assez rapidement (passage de 180 °C à 50 °C en cinq minutes environ).



Figure B-4 : Presse hydraulique Carver M 3853-0 pour la préparation de barreaux d'essais de résistance au choc.

Le protocole suivi pour préparer des barreaux d'essais mécaniques est le suivant.

- La matière à presser est ajoutée dans un moule spécialement conçu pour la préparation de barreaux (Figure B-5). Le moule étant assez épais (4 mm), il faut ajouter un surplus de granulés de façon à former un dôme de matière au niveau de chaque empreinte. De cette façon, on s'assure d'avoir assez de matière et de ne pas emprisonner de bulles lors du pressage.
- Ce moule est recouvert, sur chacune de ses faces, d'une feuille de Teflon® anti-adhérente et d'une plaque métallique (200mm x 200mm) assurant la répartition de la charge aussi bien que de la chaleur.
- L'ensemble est placé entre les plateaux chauffants de la presse, à 180°C durant 3 minutes, ce qui permet à la matière de fondre.
- On augmente alors la pression appliquée sur les plaques métalliques de 50 bars toutes les 30 secondes jusqu'à atteindre 250 bars. De cette façon, on favorise un écoulement lent qui ne devrait engendrer peu de coalescence.
- Tout en maintenant une pression de 250 bars, on diminue la température de 180 °C à 50 °C grâce à une circulation d'eau.
- Une fois les 50 °C atteints, on relâche la pression et on récupère les barreaux en les forçant hors du moule.





Figure B-5 : Photographie du moule en acier inoxydable, réalisé au Cemef, et permettant le pressage de barreaux d'essais de résistance au choc.

Une fois les barreaux récupérés, il est nécessaire d'ôter les bavures qui les entourent. Ces bavures sont dues à l'excès de matière nécessaire pour avoir des barreaux sans bulles. Malgré les réservoirs créés de part et d'autre du barreau pour recueillir cet excédent, un film d'une épaisseur allant de 100  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$  se forme sur le côté supérieur du moule lors du pressage. Les bavures sont enlevées à l'aide d'une lame de scalpel en prenant soin de ne pas générer une zone de concentration de contraintes. La matière contenue dans les réservoirs et solidaire du barreau à la sortie du moule est ôtée à l'aide d'une pince coupante de sorte que l'on récupère, *in fine*, un barreau d'une longueur de 80 mm, d'une largeur de 40 mm et d'une épaisseur légèrement supérieure à 4 mm. La surépaisseur de chaque barreau sera prise en compte lors des essais de résistance au choc. Le point critique de cette préparation de barreaux concerne leur extraction du moule. Peu facile, elle nécessite de forcer de manière assez importante sur les barreaux. La force appliquée est cependant très variable d'un barreau à l'autre ce qui provoque probablement un endommagement des échantillons, très peu reproductible d'un échantillon à un autre.

### **2.e) Mélanges préparés par extrusion bivis**

L'extrusion est un procédé continu permettant de compoünder et de faire réagir des polymères à l'état fluide dans un système vis-fourreau. Par rapport au mélangeur interne, l'extrusion bivis permet, parce qu'il s'agit d'un procédé continu, de produire des quantités de matière plus importantes. De plus, elle permet d'atteindre des taux de cisaillement plus élevés que dans le mélangeur interne.

L'extrudeuse bivis est composée de deux vis parallèles dans un fourreau chauffé dont la section forme un 8. Le produit à traiter est introduit par un système d'alimentation (doseur, pompe) à une extrémité. Les deux vis tournent, avalent la matière et la font progresser. Celle-ci est donc convoyée, fondue (ou plastifiée), malaxée puis mise en pression pour passer à travers la filière de sortie.

Pour nos expériences, nous avons utilisé un modèle de laboratoire produit par Thermo Fisher : le Rheomex PTW 24 OS (Figure B-6). Les caractéristiques de cette machine sont rassemblées dans le Tableau B-5.

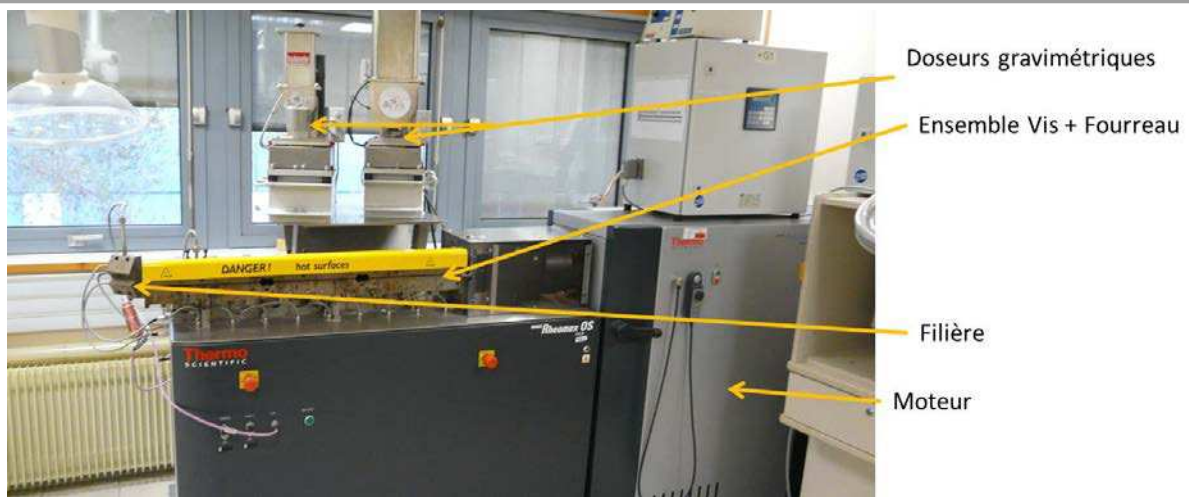


Figure B-6: Extrudeuse bi-vis utilisée lors du compoundage des mélanges

Tableau B-5 : Caractéristiques de l'extrudeuse baxis Thermo Fisher Rheomex PTW 24

<b>Gamme de température</b>	30 – 400 °C
<b>Gamme de vitesses de rotation</b>	2 – 1000 rpm
<b>Couple maximum</b>	180 N.m
<b>Puissance du moteur</b>	11 000 W
<b>Diamètre des vis</b>	24 mm
<b>Longueur totale</b>	960 mm
<b>L / D</b>	40
<b>Nombre de zones de régulation</b>	10
<b>Filière</b>	3 sections circulaires de diamètre 3 mm

Cette extrudeuse baxis fonctionne en mode corotatif. Son profil de vis est modulable (Figure B-7). La vis est ici composée de plusieurs éléments de vis interpénétrés (Figure B-8) qui jouent chacun un rôle précis.

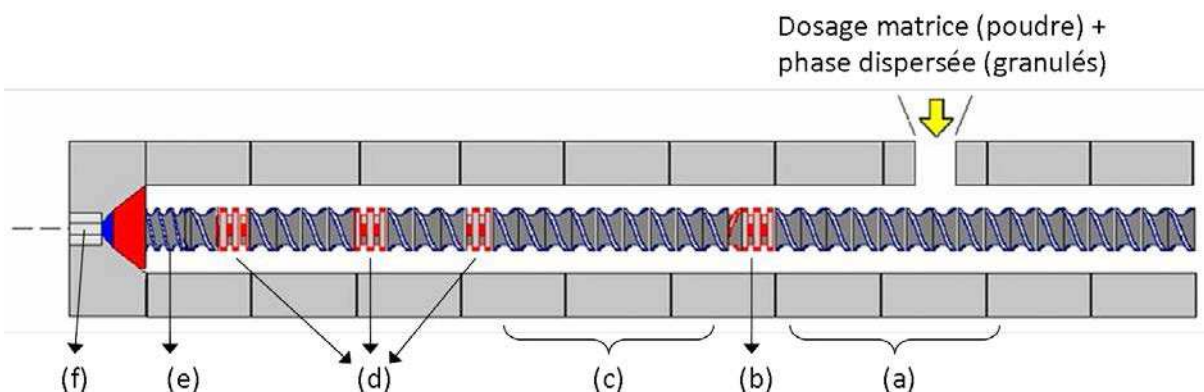


Figure B-7 : Profil de vis utilisé lors de la préparation des mélanges par extrusion baxis. Après le dosage gravimétrique, on distingue en zone (a) le convoyage à l'état solide, en zone (b) la fusion, en zone (c) le convoyage à l'état fondu, en zone (d) des éléments de malaxage, en zone (e) la zone de pompage permettant de faire passer la matière dans la zone (f), la filière.

Les éléments bleus ont un pas direct. Ils constituent donc des zones de convoyage de matière. Leur objectif est de faire progresser la matière le long du profil. On notera la zone



proche de la filière (e), dont l'objectif de l'élément de vis contenant un nombre plus important de filets est de pomper la matière et d'augmenter la pression dans le fluide afin de le faire passer à travers la filière. Les éléments rouges ont un pas indirect ou sont des éléments de malaxage. Ils s'opposent à l'écoulement de la matière et favorisent ainsi sa fusion ou son mélange. Le malaxage est obtenu par des éléments de vis bilobes décalés de 90°. Il s'agit d'un profil plutôt classique utilisé pour obtenir un mélange dispersé et distribué lors duquel peuvent avoir lieu des modifications chimiques. Le fourreau est divisé en dix zones correspondant aux zones de régulation thermique. Cette dernière est assurée par dix colliers chauffants et par un système de circulation d'eau.

On distingue différentes étapes durant la réalisation des mélanges par extrusion.

- **La préparation du mélange sec**

La préparation du mélange entre la matrice étuvée (poudre) et la phase dispersée (granulés) est réalisée au préalable, à l'état solide. La poudre et les granulés sont mélangés manuellement à l'aide d'une spatule durant quelques minutes afin d'obtenir un mélange homogène.

- **Le dosage**

Contrairement à l'extrusion monovis, l'extrusion bivis fonctionne généralement avec un remplissage incomplet. Cela implique que le débit de sortie est conditionné par le débit d'entrée. Il est donc nécessaire de disposer d'un système de dosage efficace en entrée pour bien contrôler le débit de sortie. Dans notre cas, nous avons utilisé un doseur gravimétrique Brabender Twin Screw Feeder DDW-MD3-DDSR20-10. Ce doseur a une précision de  $\pm 1$  % de la valeur de consigne. Comme nous travaillons avec un système hétérogène de poudre et de granulés plus ou moins volumineux et plus ou moins mous, il a fallu faire une calibration préalable pour trouver les conditions dans lesquelles on obtient bien en sortie du doseur, ce qui a été demandé en entrée, avec une proportion de phase dispersée identique. Avec nos systèmes, il est donc apparu que le doseur était capable de doser efficacement à des débits allant de 0,5 à plus de 10  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Pour cela, il faut utiliser des vis spécifiques pour le dosage des granulés et non celles spécifiques au dosage des poudres avec lesquelles les granulés sont bloqués. Lors de nos essais, nous nous sommes fixés un débit unique de **2  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$** .

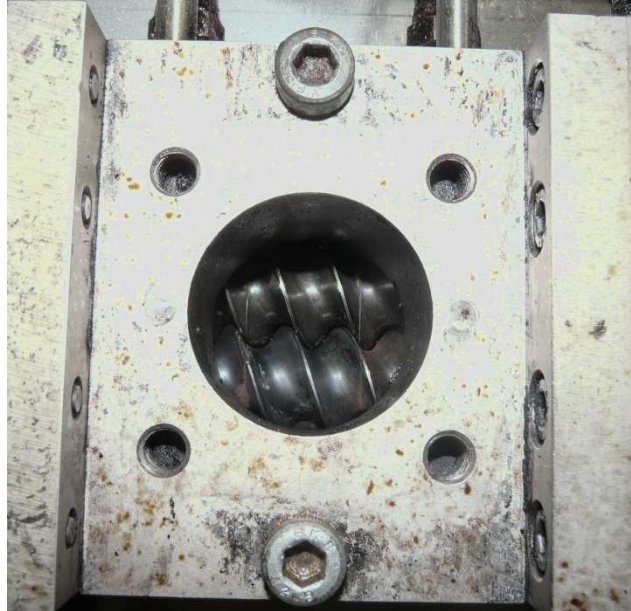


Figure B-8: Vue de dessus des vis interpénétrées au niveau de la trémie

#### - Du convoyage à la fusion

La matière tombant du doseur rentre en contact des vis dont la température est relativement peu élevée (110 °C). Elle progresse ensuite le long du profil jusqu'à atteindre un élément restrictif, ici un élément malaxeur composé de six bilobes décalés de 90° (1,5 L/D) suivi d'un élément à pas inverse (0,5 L/D). Le long de ce trajet, la température de consigne est augmentée progressivement jusqu'à 170 °C. Cet élément restrictif constitue la zone de fusion de la matière. Cette fusion est d'autant plus rapide que l'énergie mécanique spécifique augmente, c'est-à-dire que le rapport entre la vitesse de rotation de vis et le débit massique augmente.

#### - Le malaxage

Par la suite, la matière fondue progresse le long du profil tout en étant cisailée et malaxée grâce aux différents éléments de vis. La température de consigne est conservée à 170 °C. L'objectif est ici de réaliser la meilleure dispersion possible de la phase minoritaire, c'est-à-dire de diminuer sa taille (dispenser) et de la répartir de manière homogène dans la matrice (distribuer). Pour réaliser cet objectif, on a placé trois zones d'éléments malaxeurs sur le parcours de la matière.

#### - Le pompage

Dans cette zone située à la fin du profil de vis, des éléments à pas direct augmentent la pression de la matière pour la faire passer à travers les trois ouvertures de la filière.

#### - Le refroidissement et la granulation

Les trois joncs obtenus en sortie de filière sont plongés dans un bac d'eau à température ambiante pour y être refroidis. Dans le même temps, ils sont amenés jusqu'à un granulateur pour y être coupés – à l'état vitreux – en granulés cylindriques. On notera que pour réaliser cette opération continue, une certaine tension est appliquée aux joncs sortant de la filière. Cette tension pourrait induire une déformation élongationnelle non

négligeable dans les joncs encore à l'état fondu, qui pourrait modifier les morphologies des mélanges.

Pour chaque formulation testée, nous avons préparé environ 1 kg. Les mélanges ainsi obtenus sont alors étuvés puis conservés dans des sacs hermétiques thermo-scellés avant d'être mis en forme par injection.

### **2.f) Préparation d'éprouvettes d'essais mécaniques par injection**

Le procédé d'injection d'éprouvettes d'essais mécaniques possède l'avantage de permettre la préparation de nombreuses éprouvettes de façon reproductible. Contrairement à la thermo-compression, tous les paramètres liés à l'injection peuvent être contrôlés, ou au moins mesurés. Cependant, cette technique nécessite une quantité de matière plus importante que la compression, ce qui limite son utilisation aux formulations obtenues en quantités suffisantes. Quoiqu'importante, la consommation de matière avec la Wittmann-Battenfeld EcoPower55 (Figure B-9) reste relativement faible puisque nous avons été capables d'injecter environ 40 éprouvettes avec environ 400 grammes de matière. Suivant les mélanges, nous avons constaté que la quantité de matière nécessaire à purger la formulation précédente et à remplir le fourreau était d'environ 250 grammes. La quantité de mélange restante sert donc exclusivement à l'injection d'éprouvettes de résistance au choc.



Figure B-9: Presse à injectée utilisée : Wittman Battenfeld EcoPower55

Nous avons pris part, au préalable, au design du moule utilisé lors de ces essais. Il s'agit d'une empreinte parallélépipédique d'environ 30 cm de longueur, 20 cm de largeur et 4 cm d'épaisseur qui, une fois usinée selon la forme d'éprouvettes souhaitée, vient s'insérer dans un porte-empreinte. Ce porte-empreinte est monté en permanence sur la presse. De cette façon, on peut aisément modifier la forme des objets injectés, en ne touchant qu'à l'empreinte et non au moule complet. L'empreinte utilisée pour ces essais est donnée dans la Figure B-10. Lors de l'injection, la matière arrive par le centre et remplit les cavités jaunes.

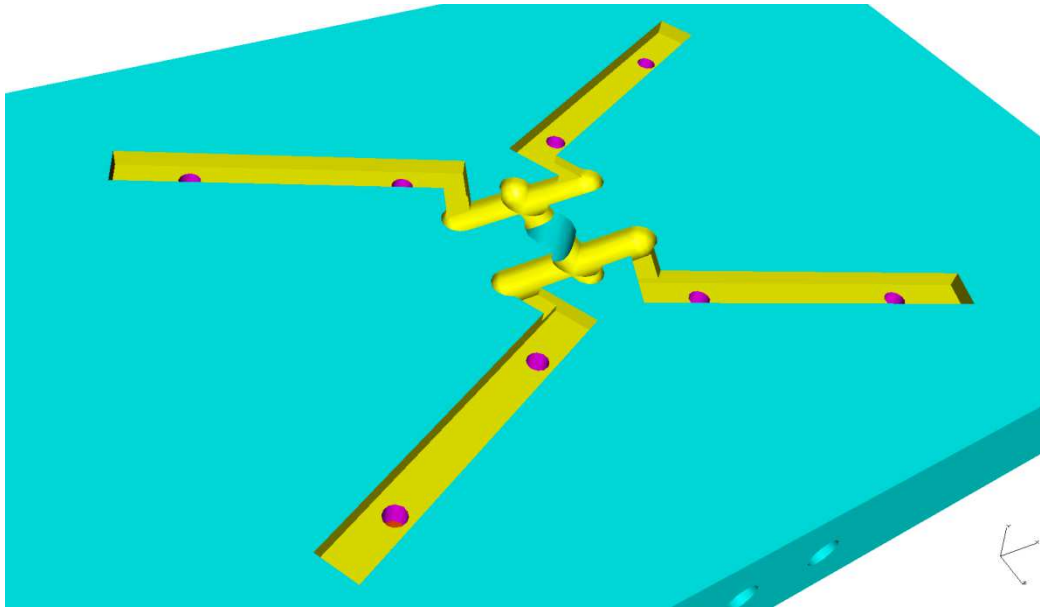


Figure B-10: Empreinte utilisée lors des essais d'injection. En jaune, la cavité remplie par le fluide injecté. En rose, la position des éjecteurs.

Le procédé d'injection peut se décomposer en différentes étapes.

- **Le dosage, la plastification**

Lors de cette étape, la mise en rotation de la vis de plastification ( $D = 18 \text{ mm}$ ,  $L/D = 20$ ) (Figure B-11) entraîne la matière de la trémie vers le fourreau chauffé. Le transfert d'énergie thermique et mécanique provoque la plastification de celle-ci puis son stockage à l'état fluide en tête de vis. Pour augmenter le volume de fluide stocké, la vis est mobile et peut reculer.

- **La fermeture du moule suivie de l'injection**

Une fois que le volume souhaité a été dosé, le moule se ferme et la vis se déplace rapidement vers l'avant. Cela entraîne une augmentation considérable de la pression dans la matière plastifiée. Cette dernière a alors suffisamment d'énergie pour franchir les seuils du moule et remplir ainsi les cavités.

- **Le maintien, le refroidissement et l'éjection**

Une fois injectée dans le moule, la matière refroidit. Ce refroidissement entraîne un retrait plus ou moins important, qui doit être compensé pour conserver les dimensions définies par le moule. Cette compensation est réalisée en maintenant la matière sous pression (environ  $2/3$  de la pression de crête d'injection) tout en continuant l'alimentation. Pour que ce maintien soit efficace, la matière ne doit pas être figée. On évitera donc d'avoir des seuils à section trop petite. Le maintien terminé, la pression appliquée diminue et on attend encore quelques secondes pour finir le refroidissement de la matière. Le moule est alors ouvert et la pièce moulée est éjectée à l'aide d'éjecteurs mécaniques. Un nouveau cycle peut alors débuter.

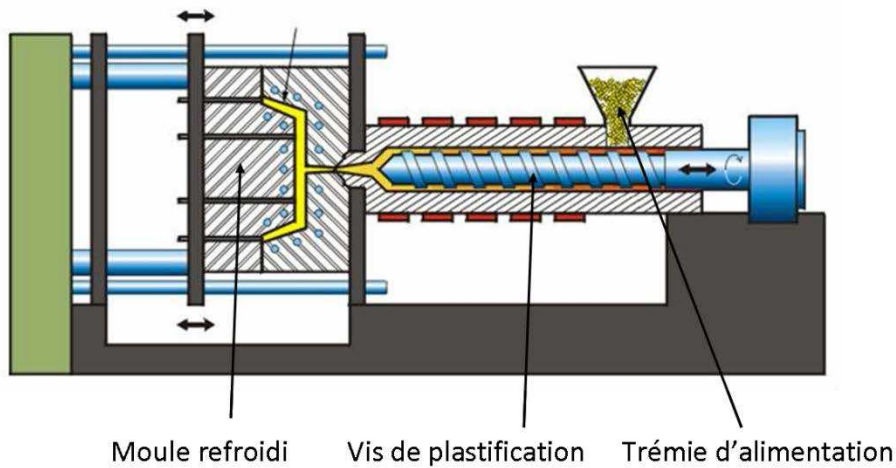


Figure B-11: Description schématique d'une presse à injecter.

Les principaux paramètres utilisés lors de l'étape d'injection sont rassemblés dans le Tableau B-6.

Tableau B-6 : Principaux paramètres utilisés lors de l'injection

<b>Température de consigne du système vis-fourreau</b>	180 °C
<b>Vitesse tangentielle de rotation de la vis lors de la plastification</b>	150 mm.s <sup>-1</sup>
<b>Force de fermeture du moule</b>	45 t
<b>Température du moule</b>	25 °C
<b>Vitesse d'injection</b>	15 cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Volume injecté</b>	15,5 cm <sup>3</sup>
<b>Pression de crête relevée</b>	500 – 600 bar
<b>Temps et pressions de maintien</b>	10s à 450 bar, 10s à 250 bar, 10s à 150 bar
<b>Temps de refroidissement</b>	40 s

Après le refroidissement, chaque éprouvette est extraite du moule grâce à deux éjecteurs mécaniques placés aux extrémités de chacun de barreaux (zones roses sur la Figure B-10). Les matériaux ayant dans l'ensemble peu de retrait, cette étape a provoqué quelques difficultés. Aussi, nous avons utilisé un agent lubrifiant pour la majorité des formulations, afin de faciliter le glissement des éprouvettes hors des empreintes du moule.

Nous verrons dans la quatrième partie de ce chapitre comment les éprouvettes injectées et thermo-compressées ont été testées pour mesurer leur résistance au choc.

### 3) LA CARACTERISATION DE L'ÉTAT FONDU

Commençons cette partie par une précision terminologique. Une fois que l'on a atteint une température suffisante, les cristallites d'un polymère semi-cristallin peuvent littéralement fondre, c'est-à-dire passer d'un état solide ordonné sous forme de cristaux, à un état liquide moins ordonné. On atteint alors l'état *fondue* du polymère. Lorsqu'il ne s'agit plus d'un polymère semi-cristallin mais d'un polymère amorphe, la transition vers l'état *fluide* est moins marquée. Elle ne se fait pas par un changement d'état net tel qu'une fusion. On ne peut alors pas parler véritablement d'état *fondue* du polymère, lui préférant généralement le terme de *fluide*. Dans notre cas, nous travaillons avec une matrice (CAB) initialement sous forme d'une poudre semi-cristalline. Une fois fondue, la matrice ne recristallise pas et reste à l'état amorphe. La phase dispersée est, quant à elle, semi-cristalline dans tous les cas.

Afin de simplifier la diversité de comportement de ces matériaux, on utilisera le terme d'état *fondue* pour décrire les cas pour lesquels les polymères sont dans leur état fluide, qu'il y ait eu fusion de domaines semi-cristallins ou non.

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, la morphologie des mélanges contrôle les propriétés finales de ceux-ci. Or, cette morphologie se développe à l'état fondu, dans les procédés de mise en œuvre des mélanges. La viscosité et l'élasticité des composants y jouent un rôle prépondérant. Il est donc primordial de réaliser une bonne caractérisation rhéologique des polymères. Cette caractérisation a été faite de manière quasi exclusive par rhéologie dynamique. La rhéologie capillaire n'a été utilisée que pour vérifier le principe empirique de Cox-Merz avec notre matrice. La tension interfaciale est également un paramètre de premier rang pour le développement des morphologies. Celle-ci a été mesurée par des observations rhéo-optiques décrites ci-après.

#### 3.a) Rhéologie dynamique : mesures de viscosité

Les mesures de rhéométrie dynamique ont différents objectifs. L'objectif principal est d'avoir une idée de la viscosité (complexe) et de l'élasticité du produit testé, en fonction de la température et du taux de cisaillement. La viscosité et l'élasticité permettront de calculer des rapports de viscosité et d'élasticité qui sont des paramètres influant grandement sur la morphologie des mélanges. Le second objectif est d'avoir une idée de la stabilité thermique des produits testés. Instables, leur viscosité pourrait évoluer rapidement dans le temps ce qui n'est pas souhaitable.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à déformation imposée ARES (Advanced Rheometric Expansion System) de TA Instruments (Figure B-12). Il est constitué d'un four thermostaté dans lequel deux plans parallèles de 25 mm de diamètre sont placés sous atmosphère inerte d'azote. L'échantillon, préalablement thermo-compressé (même protocole que dans le paragraphe 2.d), avec un moule en forme de disque de 25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur, est placé entre les deux plans, avec un entrefer de 1,4 mm. Le plan inférieur est mobile et permet d'appliquer à l'échantillon une déformation par



cisaillement simple. L'outil supérieur, fixe, est relié à un capteur de couple permettant d'évaluer la contrainte de cisaillement. Le capteur offre une gamme allant de  $0,2 \cdot 10^{-5}$  à  $0,2$  N.m.



Figure B-12: Rhéomètre ARES (TA Instruments) utilisé durant la thèse.

Le principe de la rhéométrie dynamique consiste à imposer à un échantillon une déformation oscillante de cisaillement,  $\gamma(t)$  :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

avec  $\gamma_0$  la déformation maximale et  $\omega$  la pulsation, et de mesurer le déphasage  $\delta$  entre cette déformation oscillante et la contrainte oscillante  $\sigma(t)$  :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

avec  $0 \leq \delta \leq \pi/2$ .

On distingue alors plusieurs comportements suivant la valeur du déphasage. Pour un déphasage nul, les deux signaux sont en phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement élastique. Pour un déphasage de  $\pi/2$ , les deux signaux sont en quadrature de phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement visqueux. Pour la majorité des polymères, le déphasage a une valeur intermédiaire située entre ces deux cas extrêmes. C'est la raison pour laquelle les fluides polymères sont souvent considérés comme des fluides viscoélastiques.

Le formalisme complexe est communément employé pour distinguer les composantes élastiques et visqueuses :

- Déformation complexe :  $\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$
- Contrainte de cisaillement complexe :  $\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$

$$- \text{Module de cisaillement complexe : } G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*}.$$

En séparant les parties réelles et imaginaires de  $G^*$ , on obtient :

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} [\cos(\delta) + i \sin(\delta)].$$

On fait ainsi apparaître les expressions du module élastique ( $G'$ ) et du module visqueux ( $G''$ ):

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta).$$

L'étude d'un échantillon se décompose en trois étapes :

- **Détermination de l'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire**

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la gamme de déformation dans laquelle le produit a un comportement viscoélastique indépendant de cette déformation. Pour ce faire, on applique à l'échantillon un balayage en déformation (de 0,1% à 100%) à une pulsation donnée ( $100 \text{ rad.s}^{-1}$ ) et à une température donnée ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). On observe alors l'évolution du module élastique  $G'$ , du module visqueux  $G''$  et de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  afin de déterminer les limites supérieure et inférieure de la zone où les signaux sont constants. Dans la très grande majorité des cas, une valeur de 5 % de déformation a été utilisée pour la suite des essais.

- **Détermination de la stabilité thermique**

Dans un deuxième temps, on étudie la stabilité thermique du matériau en réalisant un balayage dans le temps à une température ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ), une déformation (5 %) et une vitesse de déformation ( $1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) fixées. L'observation de l'évolution de la viscosité complexe en fonction du temps permet de constater la présence ou l'absence d'instabilités. Celles-ci peuvent se manifester par une diminution de la viscosité (généralement due à des scissions de chaînes, entraînant une diminution du poids moléculaire) ou par une augmentation de la viscosité (généralement due à des pontages de chaînes, entraînant une augmentation du poids moléculaire).

- **Réalisation d'un balayage en fréquence**

Une fois que l'on s'est assuré d'être dans la gamme de viscoélasticité linéaire et d'avoir un produit suffisamment stable, on réalise un balayage en fréquence, en imposant à l'échantillon une déformation oscillante à une pulsation variable. La gamme de pulsations visée s'étend de  $10^{+2}$  à  $10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$ , et le balayage s'effectue des hautes vers les basses pulsations. On peut alors déterminer la dépendance en pulsation de  $G'$ ,  $G''$  et  $|\eta^*|$ .

**3.b) Rhéologie capillaire : hauts taux de cisaillement et principe de Cox-Merz**

Des mesures de rhéométrie capillaire ont été réalisées sur un rhéomètre Göttfert à débit imposé. L'objectif était de vérifier la validité du principe empirique de Cox-Merz sur la



matrice utilisée. En effet, la validité de ce principe est une hypothèse qui intervient dans les modèles utilisés dans cette thèse.

La matrice est introduite sous sa forme initiale dans le cylindre chauffant du rhéomètre et on laisse fondre en tassant régulièrement. Une pression est alors exercée sur le polymère fondu par l'intermédiaire d'un piston. La vitesse de déplacement du piston augmente au cours de l'expérience. Elle double dès que la pression mesurée se stabilise, dans une gamme allant de  $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $5,12 \text{ mm.s}^{-1}$ . Des filières de diamètre  $1,39 \text{ mm}$  et de rapport  $L/D$  de 0, 4 et 8 ont été utilisées. En appliquant les corrections de Bagley et de Rabinovitch, on établit la courbe d'évolution de la viscosité  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement.

En comparant ces résultats aux résultats obtenus en rhéologie dynamique ( $|\eta^*(\omega)|$ ), on est alors capable de vérifier si le principe empirique de Cox-Merz reliant les comportements viscoélastiques linéaires et non-linéaires des polymères fondus s'applique à notre matrice [Cox et Merz 1958]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$$

### 3.c) Rhéo-optique : mesure de tension interfaciale

La mesure de tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée a été mesurée par une méthode rhéo-optique. La rhéo-optique est une technique alliant des observations de microscopie optique à une déformation de l'échantillon, généralement par cisaillement rotationnel simple. On peut alors suivre l'évolution d'un échantillon à l'état fluide dans un champ de déformation et observer des modifications morphologiques.

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de rétraction de goutte déformée, initiée par Taylor [Taylor, 1934] et appliquée aux polymères industriels par Luciani [Luciani *et al.*, 1997]. Dans cette méthode dynamique, la tension interfaciale est déterminée à partir de la cinétique d'évolution d'une particule de fluide, de son état déformé vers son état d'équilibre (Figure B-13). En effet, on fait ici l'hypothèse que la rétraction est exclusivement due à la tension interfaciale.

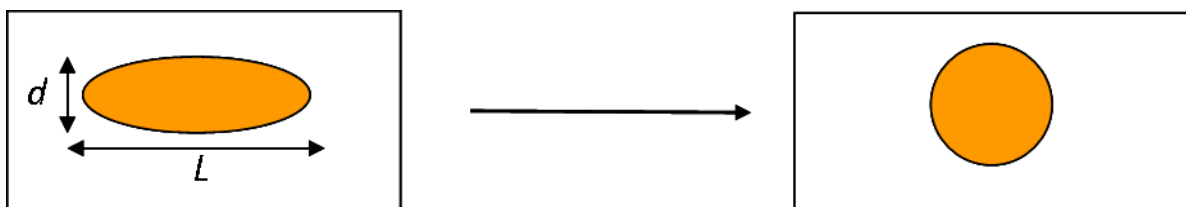


Figure B-13: Retour à l'équilibre d'une goutte ellipsoïdale préalablement déformée

On peut décomposer l'étude en trois phases.

- Un grain de poudre d'un des deux polymères est placé entre deux disques de l'autre polymère. L'ensemble est chauffé entre deux plans en verre jusqu'à la fusion. On obtient ainsi une gouttelette fondue d'un polymère dans une matrice fondue de l'autre polymère.

- Une petite déformation ( $\leq 15\%$ ) est appliquée à l'ensemble, ce qui provoque la déformation de la gouttelette. Celle-ci prend alors une forme ellipsoïdale.
- La cinétique de retour à la forme d'équilibre sphérique de la gouttelette est mesurée. On remonte ainsi à la tension interfaciale entre les deux fluides.

Durant cette dernière étape, le paramètre de déformabilité de la goutte  $D$  est mesuré de la sorte :

$$D = \frac{L - d}{L + d}$$

avec  $L$  et  $d$  respectivement le grand et le petit axe de la projection de l'ellipsoïde. D'après Taylor [Taylor, 1934], ce paramètre peut également s'exprimer par une équation de la forme :

$$D = D_0 \exp(-t/\tau_d)$$

avec  $\tau_d$  le temps de relaxation définit comme :

$$\tau_d = \frac{R_0 \eta_{0,m}}{\gamma_{12}} \left[ \frac{(2p_0 + 3)(19p_0 + 16)}{40(p_0 + 1)} \right]$$

avec  $R_0$  le rayon initial de la goutte,  $\eta_{0,m}$  la viscosité au plateau newtonien et à la température d'étude de la matrice,  $p_0$  le rapport de viscosité au plateau newtonien et à la température d'étude entre la phase dispersée et la matrice lors de l'essai et  $\gamma_{12}$  la tension interfaciale entre les deux phases.

En traçant l'évolution de paramètre de déformabilité  $D$  en fonction du temps dans un repère semi-logarithmique, on obtient une droite dont le coefficient directeur est  $(-1/\tau_d)$ . On accède ainsi à la tension interfaciale, en ayant au préalable fait les mesures rhéologiques nécessaires et mesuré le rayon initial de la goutte.

La théorie développée ici est soumise à deux principales hypothèses.

- La vitesse de rétraction doit être suffisamment lente pour s'assurer du comportement newtonien de ces fluides viscoélastiques.
- La relaxation élastique après l'étape de déformation doit être beaucoup plus rapide que la rétraction de la goutte pour bien distinguer les deux phénomènes (la tension interfaciale n'intervenant que dans le second).

Ces hypothèses sont généralement vérifiées dans le cas de petites déformations ( $\leq 15\%$ ).

Expérimentalement, ces manipulations sont réalisées sur une cellule développée au CEMEF à la fin des années 1980 [Ernst et Navard, 1989]. Elle se compose de deux plans parallèles en verre reliés à des moteurs indépendants et tournant en sens opposés. Ces plans sont en contact avec des résistances chauffantes ce qui permet de chauffer la matière qu'ils confinent par conduction. Un jour est créé dans ces éléments chauffants de manière à

laisser passer la lumière provenant d'une source lumineuse, traversant l'échantillon et étant collectée par un microscope optique (Figure B-14).

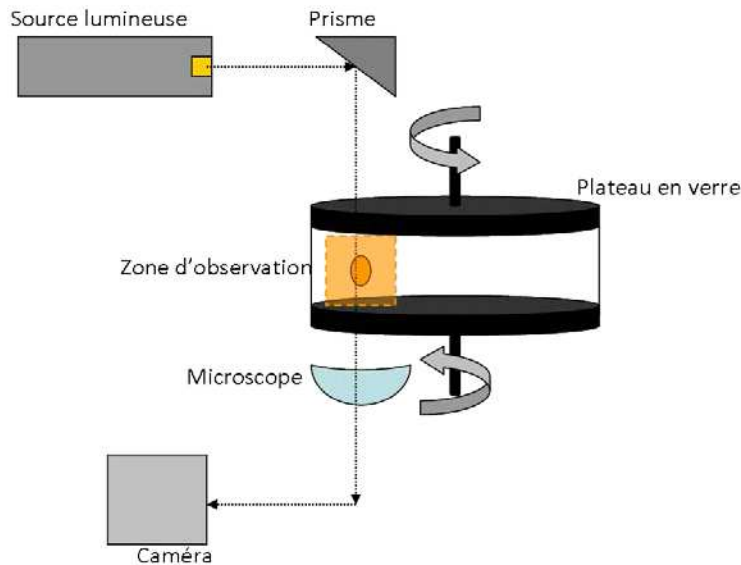


Figure B-14: Vue schématique d'une cellule contra-rotative pour l'observation de gouttes déformées

La caméra ne reçoit qu'une image projetée de la gouttelette déformée, vue de dessus. Bien que le petit axe de l'ellipsoïde ne soit pas affecté, la longueur du grand axe visible à l'écran  $L'$  est différente de celle du grand axe réel de l'ellipsoïde (Figure B-15).

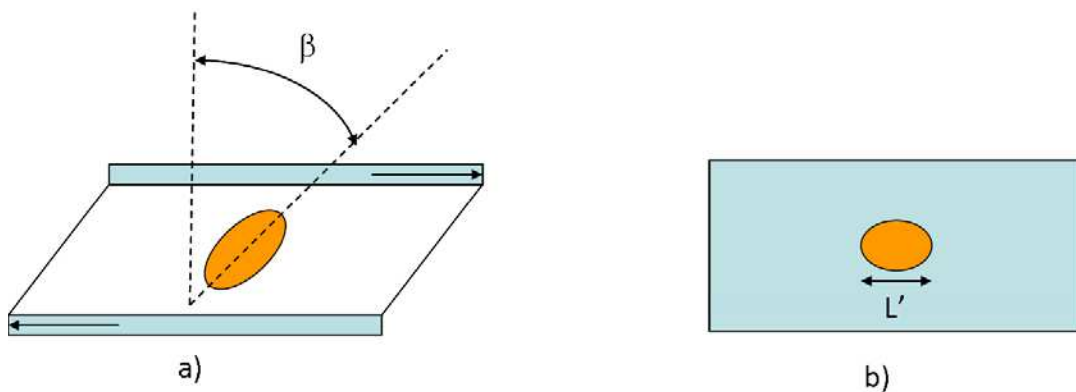


Figure B-15: Représentation schématique de face (a) et de dessus (b) de la gouttelette déformée. La longueur du grand axe projeté est différente de la longueur réelle. La prise en compte de l'angle d'orientation  $\beta$  est nécessaire.

Une prise en compte de l'angle d'orientation  $\beta$  est donc nécessaire. Taylor [Taylor, 1934] a calculé que l'ellipsoïde s'orientait à  $45^\circ$  dans le cas d'un écoulement continu de fluides newtoniens de viscosités proches. Nous prendrons donc une valeur de  $\beta = 45^\circ$  dans nos calculs. On peut alors lier  $L$  et  $L'$  d'après la relation :

$$L = \sqrt{(2L'^2 - d^2)}$$

En pratique, le CAB nous arrive sous forme de poudre. Comme une des difficultés de la technique est d'obtenir une goutte déformable de taille suffisamment petite (diamètre de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  à  $500 \mu\text{m}$ ), un grain de cette poudre est utilisé en tant que gouttelette. On réalise donc la mesure de tension interfaciale dans des conditions inverses à celles de la préparation des mélanges : la matrice des mélanges constitue la gouttelette déformable du

rhéo-optique et la phase dispersée des mélanges constitue le milieu dans lequel la gouttelette est déformée. On fait ainsi l'hypothèse de la symétrie de l'interface, en supposant que la tension interfaciale entre deux polymères est identique suivant que l'un ou l'autre des polymères constitue la gouttelette.

Les mesures sont faites à l'état fondu, avec une température de consigne de 180 °C. Les disques entre lesquels la gouttelette est déformée sont préparés par thermo-compression à partir de granulés, suivant le protocole décrit en 2.d). On laisse fondre l'ensemble disque/gouttelette/disque pendant 20 minutes. On cisaille alors pendant quelques secondes jusqu'à avoir atteint une petite déformation. On lance le chronomètre et on acquiert la vidéo de retour à la forme sphérique de la goutte déformée. Des mesures ultérieures de  $L'$ ,  $L$  et  $R_0$  permettent de calculer la tension interfaciale.

## 4) LES ANALYSES THERMIQUES ET MECANIQUES

L'objectif de cette thèse est d'apporter de nouvelles propriétés aux esters de cellulose par la technique du mélange de polymère. Parmi la gamme de propriétés améliorables, notre choix s'est porté sur les propriétés mécaniques. L'évaluation de ces propriétés mécaniques est donc nécessaire. Des analyses mécaniques dynamiques, des tests de traction uniaxiale et des essais résistance au choc Charpy entaillé ont été entrepris. Les températures de transition étant fortement impliquées dans les propriétés mécaniques des polymères, celles-ci ont été évaluées par analyse calorimétrique différentielle à balayage.

### 4.a) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique permettant d'accéder aux températures de transition d'état des polymères. Fusion, cristallisation, transition vitreuse sont les trois grandes transitions observées ici. Pour ce faire, on mesure la différence de flux de chaleur à apporter à deux cellules, l'une contenant l'échantillon, l'autre contenant une référence, de manière à ce qu'elles suivent exactement la même variation de température. L'appareil utilisé est un DSC 4000 de Perkin Elmer relié au logiciel d'acquisition Pyris. On réalise un cycle thermique à trois étapes : une première chauffe, un refroidissement et une seconde chauffe.

- Dans la première chauffe, réalisée entre -20 °C et 180 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>, on efface l'histoire thermique du polymère et on le laisse relaxer.
- Lors du refroidissement, de 180 °C à -20 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>, on fait cristalliser le polymère, si cela est possible.
- C'est lors de la seconde chauffe, de -20 °C et 180 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>, que l'on relève la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ), si elle existe.

Ponctuellement, la gamme de températures peut être agrandie ou raccourcie en fonction des propriétés thermiques des polymères, mais le principe et les autres conditions sont conservés.

### 4.b) Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)

Cette technique consiste à imposer à un échantillon un spectre de déplacement sinusoïdal d'amplitude et de fréquence contrôlées et à évaluer simultanément la force et le déphasage de la réponse du matériau en fonction de la température. L'amplitude de déformation est telle (5 µm) que la réponse du matériau est viscoélastique linéaire. Les paramètres mesurés sont le module de conservation  $E'$  et le facteur de perte  $\tan(\delta)$  ( $\delta$  étant le déphasage entre la déformation et la contrainte engendrée).  $E''$ , le module de perte, est déterminé par le calcul en utilisant la relation :

$$\tan(\delta) = E''/E'$$

En fonction de la température, le matériau réagira différemment à cette sollicitation : d'un comportement élastique à très basse température, il passe à un comportement de plus en plus visqueux lorsque la température augmente. Le changement de l'état vitreux à l'état caoutchoutique constitue la transition vitreuse. Dans cette zone, l'échelle de temps des mouvements moléculaires coïncide avec celle de la déformation mécanique : chaque oscillation est convertie en friction interne et en déformation inélastique. Le module de perte  $E''$ , qui est une mesure de l'énergie dissipée, atteint un maximum. Le module de conservation s'effondre simultanément, si bien que, dans cette zone,  $\tan(\delta)$  admet un maximum.

Pour notre étude, on utilise le Triton Technology Tritec 2000 DMA de Bohlin Instruments. On décide d'utiliser une géométrie de tension. Un échantillon parallélépipédique est prélevé sur une plaque thermo-compressée (même protocole qu'en 2.d)). Il est ensuite clampé par ses deux extrémités à un mord fixe d'une part, et à un mord mobile d'autre part. C'est ce dernier qui, en se déplaçant, va imposer la déformation à l'échantillon à la fréquence choisie de 1 Hz. Pour éviter une perte de signal due au ramollissement du polymère lors de la chauffe, on impose à l'échantillon une tension initiale. On chauffe alors l'échantillon à  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et on mesure  $E'$  et  $\tan(\delta)$  en fonction de la température. La régulation thermique se fait par une résistance chauffante et un flux d'azote liquide.

#### **4.c) Test de traction uniaxiale**

L'essai de traction uniaxiale est un essai mécanique simple permettant d'accéder à des grandeurs mécaniques de base telles que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement, l'allongement et la contrainte à la rupture. Il consiste à imposer une déformation uniaxiale à une éprouvette et à mesurer la contrainte qui en résulte. L'appareil utilisé est un banc expérimental Erichsen équipé d'un capteur de force de 2 kN. Les éprouvettes sont préparées par thermo-compression (cf. 2.d)) puis découpées. La plaque de dimensions  $100\times 100\times 2\text{ mm}$  obtenue par thermo-compression est découpée sous forme d'éprouvettes de traction (ISO 527-1BA, Figure B-16) par une fraise en carbure de tungstène. On obtient cinq éprouvettes par plaque.

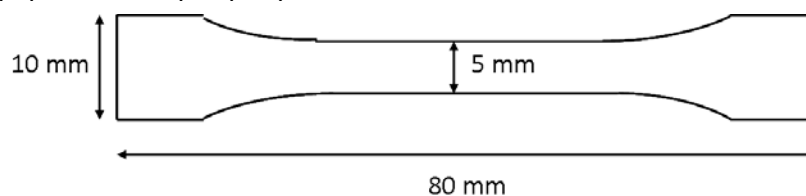


Figure B-16: Représentation schématique d'une éprouvette de traction ISO 527-1BA et de ses principales dimensions

L'éprouvette est fixée par ses deux extrémités aux mors pneumatiques du bâti. La distance initiale entre les mors est constante à 50 mm. Le mors inférieur est immobile, tandis que le mors supérieur, relié au capteur de force ainsi qu'à la traverse, se déplace verticalement à une vitesse de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . On mesure alors l'évolution de la force mesurée en fonction du déplacement. Il faut alors traduire cette mesure en contrainte et en

déformation. Une approche simple et macroscopique a été utilisée. La contrainte nominale,  $\sigma$ , est calculée en rapportant la force mesurée,  $F$ , à la section,  $S$ , de l'éprouvette.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Quant à la déformation nominale,  $\varepsilon$ , elle est obtenue par le rapport entre l'allongement de l'éprouvette et sa longueur initiale ( $L_0$ ).

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

On peut alors mesurer le module d'Young, pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation, ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement (s'il y en a un) et l'allongement à la rupture. Pour chaque formulation, cinq éprouvettes sont testées.

#### **4.d) La mesure de résistance au choc Charpy entaillé**

La mesure de résistance au choc Charpy entaillé permet de mesurer la résilience d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à emmagasiner de l'énergie lors de la déformation. Elle est réalisée à l'aide d'un Instron Ceast 9050 placé dans une pièce à **20 °C** et **50 % d'humidité relative** (Figure B-17). Le principe de l'expérience consiste à lâcher, depuis une certaine hauteur, un mouton-pendule normé et d'observer jusqu'à quelle hauteur remonte ce pendule, après qu'il a rencontré sur son chemin l'éprouvette d'essai. La différence de hauteur du pendule (et donc d'énergie potentielle) correspond à l'énergie mécanique absorbée par l'éprouvette lors de sa rupture.

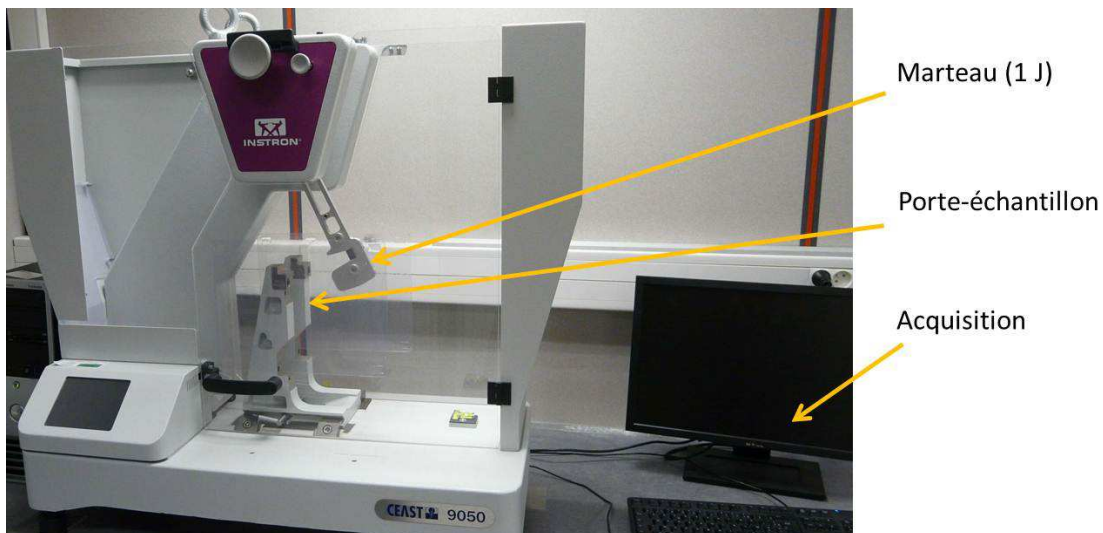


Figure B-17: Mouton-pendule Instron Ceast 9050

Le capteur d'angle de l'appareil permet de convertir la position angulaire du pendule en énergie potentielle. Il peut ainsi facilement remonter à l'énergie absorbée par la rupture de l'éprouvette. Cette énergie rapportée à la section de l'éprouvette au niveau de l'entaille donne accès à la résilience du matériau, exprimée en  $\text{kJ.m}^{-2}$ .

Dans notre cas, nous avons utilisé un pendule développant une énergie d'**un joule** au moment du choc. Il atteint l'éprouvette à une vitesse de **2,9 m.s<sup>-1</sup>**. Cette éprouvette (obtenue par thermo-compression (2.d) ou injection (2.f)) est soutenue par un support au

voisinage de ses extrémités. Elle a été préalablement entaillée mécaniquement sur une profondeur de 2,0 mm par une lame triangulaire ayant un rayon de courbure de 0,25 mm. Le côté entaillé est disposé à l'opposé du point d'impact, dans le plan d'impact (Figure B-18). Nous avons testé cinq éprouvettes par formulation thermo-compressée et au moins dix par formulation injectée. Celles-ci ont été stockées au moins trois jours dans une pièce à température et humidité relative contrôlées. On se trouve ainsi dans les conditions de la norme ISO 179-1/1eA.

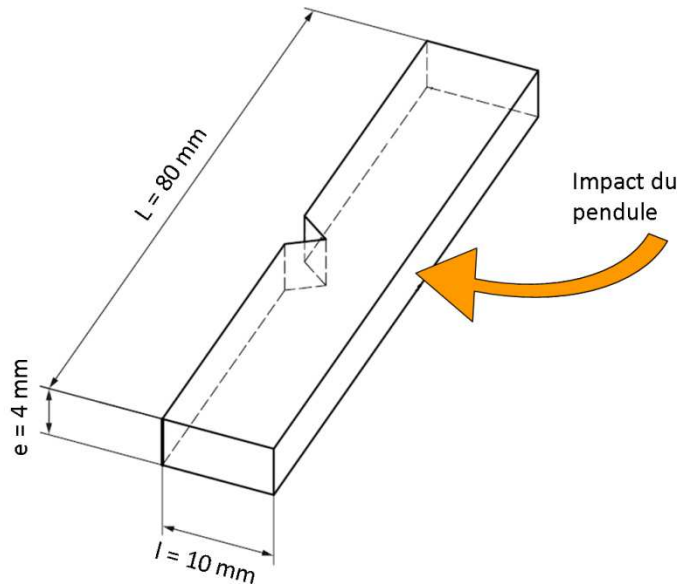


Figure B-18: Représentation schématique d'une éprouvette de résistance au choc Charpy entaillée et ses principales dimensions

On distingue différents types de rupture de l'éprouvette.

- **Rupture complète**

Rupture dans laquelle l'éprouvette se sépare au moins en deux morceaux.

- **Rupture charnière**

Rupture incomplète de l'éprouvette telle que les deux parties se tiennent seulement par une couche mince périphérique en forme de charnière ayant une faible rigidité. Ce type de rupture est particulièrement observé pour les éprouvettes injectées car elles ont une structure cœur-peau favorisant ce phénomène (contrairement aux éprouvettes thermo-compressées).

- **Rupture incomplète**

Rupture incomplète de l'éprouvette et qui ne correspond pas à la description de la rupture charnière.

- **Sans rupture**

Dans ce cas, il n'y a pas de rupture. L'éprouvette a seulement été déformée, avec généralement un blanchiment proche de la zone d'impact ou de l'entaille.



## 5) LA CARACTERISATION DES MORPHOLOGIES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

### 5.a) La préparation des échantillons

Pour nos observations microscopiques, on distingue deux types d'échantillons qui nécessitent une préparation spécifique.

La majorité de nos observations est constituée par des mélanges issus d'une étape de mise en œuvre à l'état fondu : mélangeur interne, extrusion, thermo-compression ou injection. Dans ce cas, nous nous intéressons au développement des morphologies lors du procédé. L'objectif de l'observation est donc de caractériser la taille et l'espacement des domaines de phase dispersée. Lors de la préparation de l'échantillon, le plus grand soin doit être apporté pour ne pas introduire d'artefacts. Les surfaces observées sont donc obtenues par **cryofracture**. Pour ce faire, on prépare une entaille peu profonde dans l'échantillon à observer. Celui-ci est alors plongé quelques minutes dans l'azote liquide pour le refroidir et lui ôter toute plasticité qui tendrait à modifier les morphologies. Une fois extrait de l'azote liquide, une lame de scalpel prend place dans l'entaille et un coup sec de marteau est donné pour propager la fissure et créer une surface lisse.

L'autre partie de nos observations est constituée par les éprouvettes de choc Charpy après ruine. Dans ce cas, la surface à observer a été créée lors du choc. Ici, l'objectif est de visualiser la déformation résiduelle des mélanges après le choc. Pour observer ces **fractographies**, il convient simplement de diminuer la hauteur du demi-barreau afin qu'il puisse entrer dans la chambre du microscope. Pour ce faire, une simple découpe au scalpel suffit à créer une surface plane, facile à coller sur un plot d'observation.

Dans tous les cas, une **métallisation** de la surface est nécessaire pour l'observation. Elle est réalisée sous vide à l'aide d'un métalliseur JEOL et d'une cible or-palladium. La couche de métal déposée a une épaisseur d'environ 10 nm.

### 5.b) Le microscope électronique à balayage

Les échantillons métallisés sont introduits dans la chambre sous vide ( $\approx 10^{-6}$  bar) du microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 (Figure B-19). Les électrons sont émis par effet de champ électromagnétique, au niveau de la cathode (composée de tungstène revêtu d'oxyde de zirconium). Une tension d'accélération relativement faible de 3,0 kV est appliquée. Elle permet de limiter l'endommagement du matériau par le faisceau d'électrons. Un détecteur d'électrons secondaires est utilisé. Il capte les électrons émis à l'extrême surface de l'échantillon (< 50 nm de profondeur), donnant une information sur la topologie de l'échantillon. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de l'ordre de 10 mm.



Figure B-19 : Microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 principalement utilisé lors de la thèse

Avant que ce microscope électronique ne soit disponible (mise en service en 2010), un autre microscope électronique plus ancien a été utilisé. Il s'agit du Philips XL30. Il nécessite une tension d'accélération plus importante qui dégrade davantage les échantillons que le Zeiss Supra 40. Ainsi, il est plus délicat d'atteindre de forts grossissements avec ce microscope. C'est la raison principale qui a motivé l'utilisation quasi-exclusive du Supra 40.

### **5.c) La distribution de tailles de particules (et ses ratés)**

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la taille des nodules ainsi que leur espacement revêtent une importance primordiale dans le comportement mécanique des alliages de polymères. Une bonne caractérisation de la distribution de tailles de particules est donc nécessaire pour faire une corrélation efficace entre morphologie et comportement mécanique. Par définition, une distribution de taille est issue de mesures statistiques sur un grand nombre de particules, de l'ordre de plusieurs centaines. Il va de soi que la mise en place d'une méthode automatisée permettant de ne pas avoir à mesurer manuellement la taille de chaque particule est vivement recherchée. Plusieurs techniques ont été envisagées. Elles reposent principalement sur la méthode de l'analyse d'image. Celle-ci consiste à distinguer deux phases d'une image grâce à leur différence de contraste, donc de niveau de gris. La définition d'un seuil est alors requise pour déterminer quels niveaux de gris correspondent à quelle population (matrice ou phase dispersée).

L'observation des clichés obtenus nous indique que, dans notre cas, il est impossible de trouver un niveau de seuil permettant la séparation des deux phases d'après un critère de niveau de gris (Figure B-20). Il a donc fallu augmenter la différence de contraste entre les deux phases pour pouvoir utiliser cette technique d'analyse automatique d'image.

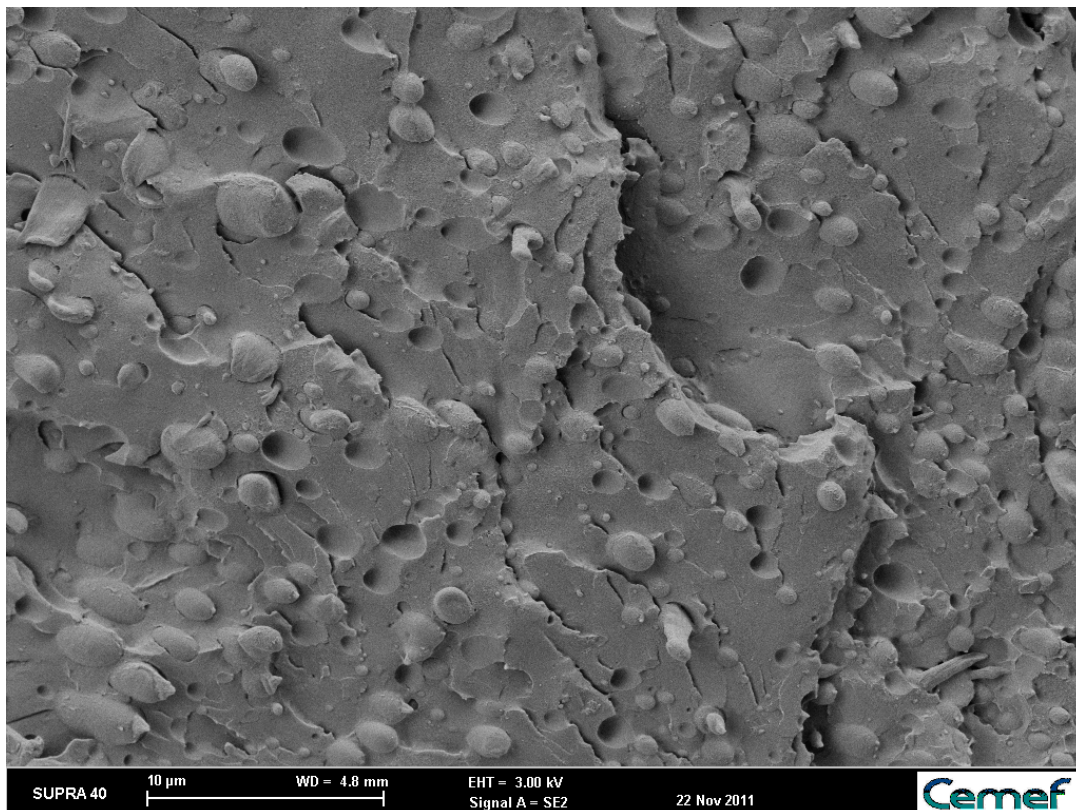


Figure B-20: Exemple de morphologie nodulaire obtenue avec 10 vol% de Polyéthylène de basse densité linéaire Dow Dowlex SC2108 dans une matrice de Eastman CAB 531-1. Les niveaux de gris des deux phases, trop proches les uns des autres, ainsi que le contraste topographique ne permettent pas de séparer les deux phases par un seuillage à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image.

#### - Dissolution sélective de la phase dispersée

Il s'agit de la technique la plus généralement employée. Elle consiste à dissoudre sélectivement la phase dispersée du mélange. Dans la plupart de nos mélanges, la matrice est constituée d'ester de cellulose soluble dans l'acétone, alors que la phase dispersée, constituée d'une polyoléfine, est généralement soluble dans des solvants aprotiques apolaires à chaud, tels que le benzène ou le xylène. Après avoir préparé une cryofracture, l'échantillon est plongé dans du xylène à ébullition pendant quelques minutes. Durant ce temps, l'échantillon gonfle puis se solubilise complètement dans le xylène, prouvant par la même occasion que la matrice utilisée est également soluble dans le xylène à chaud. Aucun autre solvant des polyoléfines ne s'est avéré être spécifique à la phase dispersée, rendant impossible la dissolution sélective de celle-ci.

#### - Dissolution sélective de la matrice

L'idée est, ici, de dissoudre la matrice (CAB) dans l'acétone et de récupérer la phase dispersée pour l'observer. Une concentration en matériau de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'acétone a été choisie. Facilement soluble dans ce solvant, la matrice se dissout très rapidement et libère les particules de phases dispersées (PE). Elles sont alors en suspension dans une solution contenant la matrice dissoute. L'ensemble est ensuite centrifugé à 8000 rpm, après quoi on récupère le culot, constitué de particules de phase dispersée, à l'aide d'une seringue. Cette seringue a un diamètre très supérieur à la taille des particules. Le culot est finalement



redispersé dans de l'acétone. Quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur un plot de microscopie. Après évaporation du solvant, on métallise la surface et on l'observe au microscope électronique à balayage.

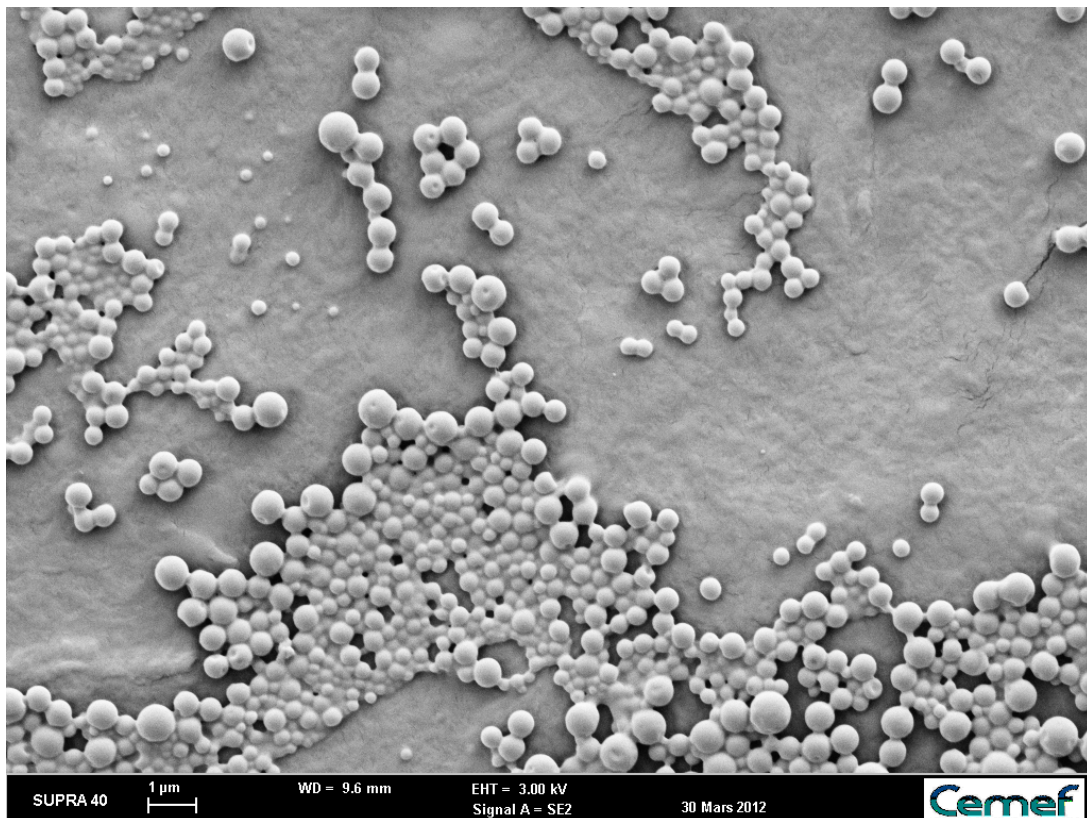


Figure B-21: Nodules de polyéthylène issus d'un mélange obtenu avec 10 vol% de Polyéthylène de basse densité linéaire Dow Dowlex SC2108 après dissolution de la matrice de CAB 531-1. Lors de l'évaporation du solvant, les nodules se rapprochent jusqu'au contact. Il est alors délicat de les distinguer par un logiciel d'analyse d'image.

Les images obtenues (Figure B-21) montrent des sphères agglomérées. Cette agglomération a probablement lieu lors de l'évaporation du solvant. Il est difficile de définir la nature de ces grains, surtout lorsque l'on sait que le même protocole d'évaporation de solvant est justement employé pour produire des sphères d'esters de cellulose de forme de tailles tout à fait similaires à ce que l'on obtient ici (Fisher *et al.*, 2008). Quoiqu'il en soit, les grains sont accolés ce qui rend très difficile l'isolement numérique des nodules pour un logiciel d'analyse d'image. Cette individualisation est d'autant plus compliquée que les contrastes entre deux particules sont très proches. Cette méthode ne s'est donc pas avérée concluante.

#### - Ultracryomicrotomie

Une des problématiques empêchant l'analyse d'image automatique directement sur des surfaces cryofracturées est, comme on l'a souligné plus haut, le contraste apporté par la topographie de la matrice. Un creux apparaît plus sombre qu'une bosse. Le principe de cette méthode est donc de produire une surface extrêmement lisse. L'ultracryomicrotomie a été choisie pour réaliser cette opération (Leica Ultracut). Une face d'échantillon est préalablement découpée au microtome à température ambiante sous la forme d'une pyramide. L'échantillon est ensuite refroidi à -130 °C par un flux d'azote liquide et un

couteau de verre vient ôter, couche par couche, le sommet de la pyramide jusqu'à ce que la section carrée ainsi formée ait atteint une taille satisfaisante pour l'observation microscopique. On travaille à très basse température pour éviter la plasticité de la phase dispersée.

Comme la surface créée est, *a priori*, lisse, le détecteur d'électrons secondaires, donnant une information topologique, n'est pas le meilleur choix. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés a été utilisé. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une profondeur d'échantillon bien plus importante que les électrons secondaires (300 nm). Ils résultent d'une collision élastique de l'électron incident avec un noyau atomique de l'échantillon. L'intensité détectée dépend donc du numéro atomique de l'atome. La surface n'étant pas métallisée dans ce cas, le contraste est obtenu par des différences de composition de la matière. Il permet alors de distinguer aisément deux phases de même topographie avec une composition chimique différente. La matrice, contenant davantage d'atome d'oxygène que la phase dispersée apparaît donc plus claire.

Lors de nos observations, il est apparu que la surface obtenue n'était pas parfaitement lisse mais qu'elle montrait des franges dénotant une vitesse de coupe sans doute trop importante (Figure B-22). Les nodules apparaissent effectivement plus foncés que la matrice, mais tous ne sont pas facilement détectables. Le principal inconvénient du détecteur d'électrons rétrodiffusés est en effet sa résolution. Trop faible, elle ne permet pas d'accéder aux particules dont le diamètre est inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , ce qui est souvent le cas. En réglant convenablement la vitesse de coupe, cette technique serait probablement très efficace pour des objets ayant une dimension de l'ordre de la dizaine de microns. Mais dans notre cas, elle n'a pas pu être retenue.

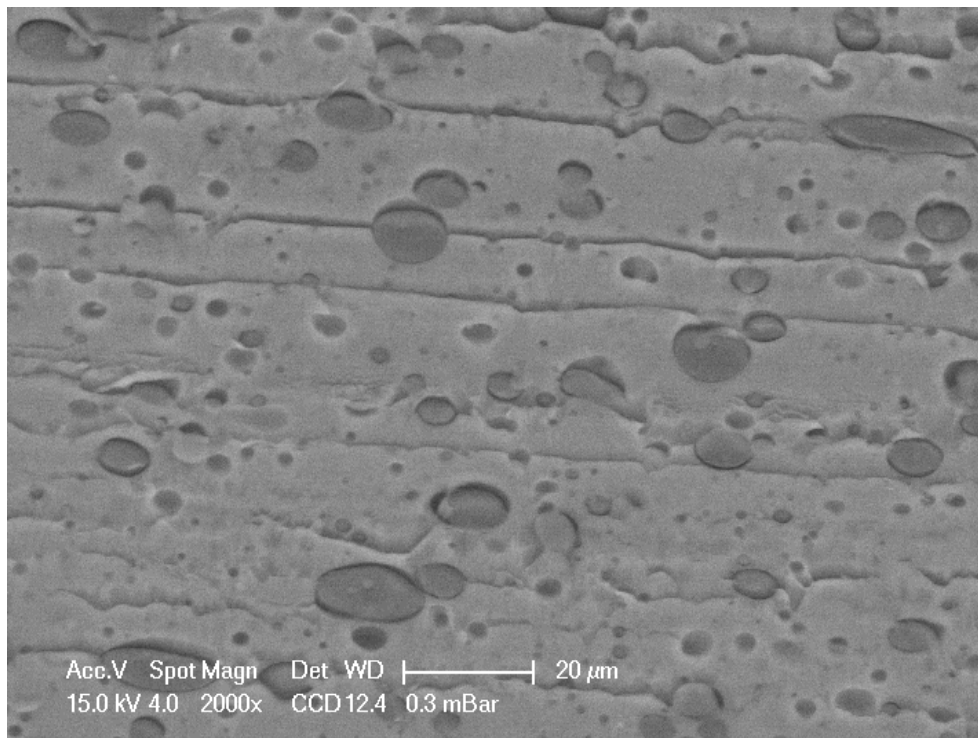
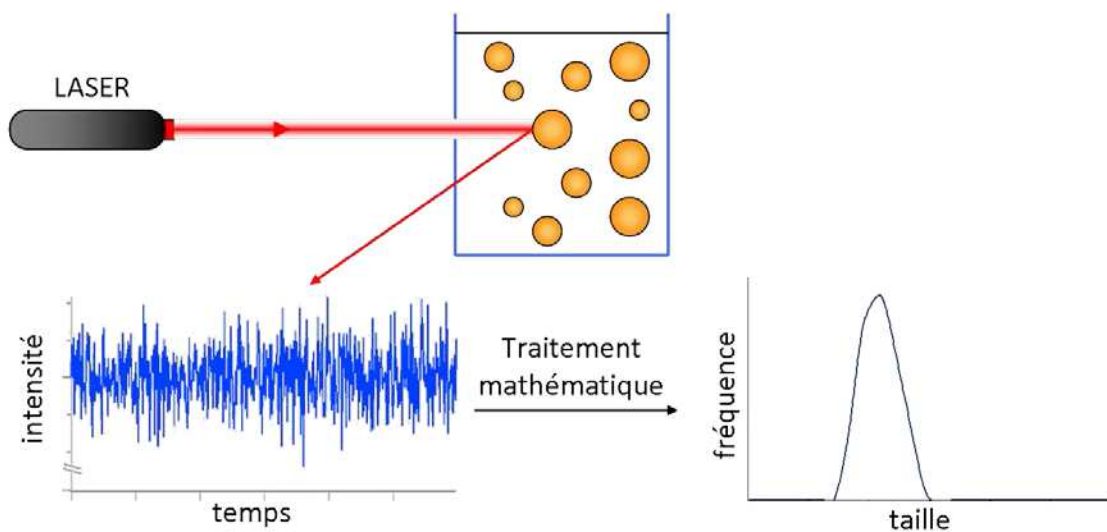


Figure B-22: Surface ultracryomicrotomisée d'un mélange de 20 vol% de Polyéthylène de basse densité linéaire Innovene Innovex LL0209AA Dowlex SC2108 dans une matrice de Eastman CAB 531-1.

*Le détecteur d'électrons rétrodiffusés du MEB Philips XL 30 a une résolution trop petite pour l'observation de nodules de diamètre de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ .*

### - Diffusion dynamique de la lumière

Les techniques microscopiques s'avérant difficile à mettre en œuvre, nous avons envisagé une autre méthode. La diffusion dynamique de la lumière est une technique permettant de mesurer la taille de particules en suspension. Chaque particule en suspension constitue un diffuseur du rayon lumineux incident. En mesurant la variation d'intensité de la lumière diffusée au cours du temps, on peut alors remonter à une distribution de tailles de particules en suspension. En effet, les grosses particules se déplacent moins rapidement (mouvement brownien) que les petites. L'intensité de la lumière diffusée par de grosses particules varie donc moins vite qu'avec de petites particules (Figure B-23).



*Figure B-23: Représentation schématique des différentes étapes permettant de remonter à une distribution de tailles de particules par diffusion dynamique de la lumière*

Nous avons préparé des suspensions à  $0,2\ \text{g.L}^{-1}$  de mélanges contenant 10 vol% de phase dispersée (PE) immiscible dans l'acétone. Versée dans une cuve en verre, la suspension est ensuite analysée par un Zetasizer Nano-ZS de Malvern.

Nous avons réalisés ces mesures au laboratoire d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) de Montpellier dirigé par Jean-Jacques Robin, dans l'équipe de Sophie Monge-Darcos et avec l'aide d'Alain Graillot. Je leur adresse ici mes plus sincères remerciements pour leur aide et leur accueil.

Lors des mesures, nous nous sommes confrontés à divers problèmes. Le premier d'entre eux est la sédimentation des particules. Plus leur taille est importante, plus les particules sédimentent vite. Des observations ont montré que les plus volumineuses d'entre elles sont déjà retombées au fond de la cuve entre le remplissage de celle-ci et le début de la mesure. Ces observations ont été confirmées en mesurant le même échantillon deux fois, à cinq minutes d'intervalle. La deuxième mesure a donné une distribution moins polydisperse et très décalée vers les petites tailles, laissant penser que les particules les plus volumineuses ont sédimenté entre-temps. Le deuxième problème concerne la polydispersité des tailles de particules. Assez élevée dans nos mélanges, elle convient peu à ce type de

mesure. Lorsque la polydispersité est élevée, le traitement mathématique permettant de traduire l'intensité lumineuse en distribution de tailles est beaucoup moins pertinent, ce qui se ressent sur les valeurs affichées. Enfin, la gamme de taille accessibles grâce à l'appareil était peu appropriée pour nos mélanges : de 0,3 nm à 10  $\mu\text{m}$ , nos particules se trouvaient dans la gamme supérieure de détection voire au-delà.

Ces trois principaux problèmes ne nous ont pas permis d'utiliser la technique de diffusion de la lumière pour déterminer la distribution de taille de particules dans nos mélanges.

- **Mesure manuelle**

Forts de ces expériences peu concluantes, nous nous sommes décidés à mesurer le diamètre des particules manuellement. Ces mesures ont été faites à partir de clichés de microscopie électronique à balayage de surfaces cryofracturées. Le logiciel d'analyse d'image Archimède® de la gamme Microvision a été utilisé. Chaque particule ou espace laissé vacant par une particule a été mesuré jusqu'à l'obtention d'une centaine de mesures par formulation. Le traitement statistique réalisé avec ces mesures est expliqué dans le chapitre E (cf. E.2).

# **Chapitre C :**

## **Mélanges non-compatibilisés entre CAB et PEhd**





## C. MELANGES NON COMPATIBILISES ENTRE PEHD ET CAB

Avant de présenter les résultats expérimentaux, revenons sur la genèse du sujet de thèse. A l'origine, la thèse était dédiée à l'étude – au sens large – des mélanges composés d'ester de cellulose et de polyoléfine en vue d'une amélioration de propriété(s). Nous avons le choix entre considérer l'ester de cellulose en tant que matrice, aussi bien qu'en tant que phase dispersée. Nous avons le choix du type d'ester de cellulose aussi bien que du type de polyoléfine, pour autant qu'il s'agisse de grades commerciaux. Nous avons le choix du domaine de l'amélioration de propriété(s) visée : mécanique, thermique, chimique, physico-chimique (perméabilité), diélectrique, optique... Le domaine d'étude était tellement vaste qu'il était nécessaire de le réduire et de redéfinir un sujet plus précis. Afin d'apporter des arguments dans les choix que nous aurions à faire, nous avons orienté notre stratégie dans deux directions. La première était dédiée à une étude bibliographique des mélanges entre ces deux types de matériaux. Tel qu'on l'a vu dans le Chapitre A (*cf.* A.4)), la littérature sur ce genre de mélanges est très pauvre. Elle ne nous a pas permis d'orienter le sujet sur une piste logique. La seconde direction était dédiée à l'étude expérimentale des propriétés des esters de cellulose et à leur mélange avec une polyoléfine. L'objectif était d'acquérir un bon panorama des propriétés des esters de cellulose et de quelques mélanges. C'est ce second axe qui est présenté dans le Chapitre C.

Un des souhaits des partenaires de la Chaire Industrielle Bioplastique était d'utiliser un PE en tant que polyoléfine. Nous les avons contactés pour choisir un des nombreux grades qu'ils utilisent couramment dans leurs productions. Assez arbitrairement, le choix s'est porté vers un grade de haute densité, sans prendre en compte, dans un premier temps, les critères importants pour les mélanges de polymères (viscosité, élasticité, module). Nous avons ensuite choisi l'ester de cellulose en fonction de la meilleure compatibilité entre sa température de transformation et celle du PEhd retenu. Le choix s'est arrêté sur l'acétobutyrate de cellulose (CAB) car il permet de ne pas utiliser de troisième composant, tel que le plastifiant nécessaire à la mise en œuvre des autres esters de cellulose. Nous avons donc commandé trois échantillons d'esters de cellulose, choisis sur des critères techniques, notamment la largeur de la gamme de températures de transformation et le nombre de fonctions OH libres en vue d'une compatibilisation par l'anhydride maléique.

Ce premier chapitre de résultats expérimentaux a alors deux objectifs. Dans un premier temps, il est dédié à la caractérisation des matériaux initiaux (trois CAB et un PEhd). De cette caractérisation découlera le choix d'un unique CAB qui sera ensuite utilisé pour toute la suite des travaux. Dans un second temps, il s'intéressera aux premiers mélanges réalisés entre le CAB retenu et la polyoléfine. De leur réalisation à leur caractérisation (morphologique, rhéologique et mécanique), nous verrons les grandes étapes de la création d'un mélange. Ces caractérisations mettront en évidence la nécessité de modifier notre approche et amèneront à une définition plus précise des objectifs de la thèse.



## 1) CARACTERISATIONS THERMO-MECANIQUES

Nous commençons la caractérisation des matériaux initiaux par leurs propriétés thermo-mécaniques. L'objectif est avant tout de se familiariser avec les composants du mélange. Déterminer leurs températures de transition et obtenir des informations sur leurs propriétés mécaniques permet d'avoir une idée préalable des températures de mélange et des propriétés mécaniques des mélanges auxquelles on peut s'attendre.

### 1.a) Calorimétrie différentielle

Des analyses de DSC ont été entreprises sur les trois CAB dont nous disposons afin de déterminer leurs températures de transition. Un thermogramme représentatif obtenu avec un des trois produits (CAB 531-1) est présenté dans la Figure C-1.

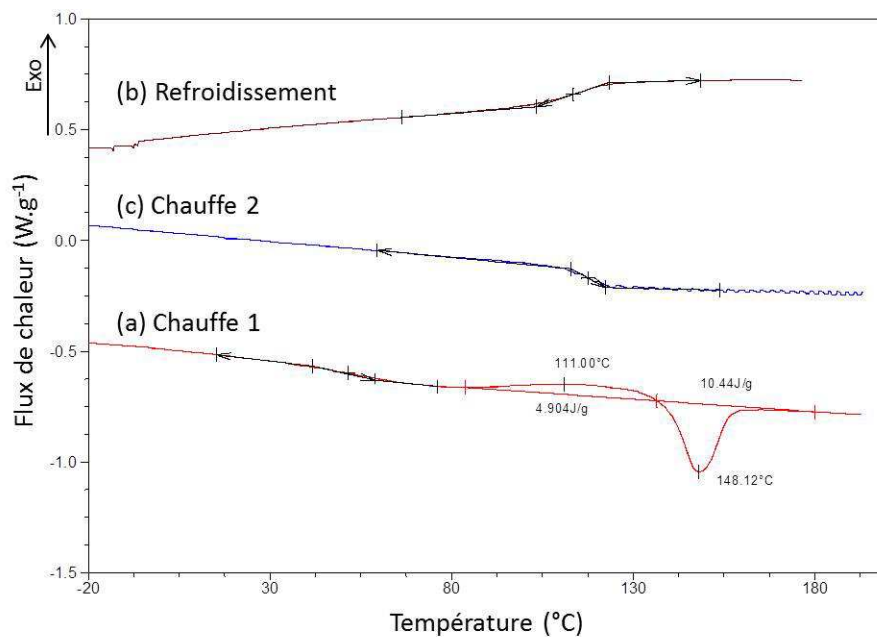


Figure C-1: Thermogramme obtenu avec le CAB 531-1, d'après des mesures réalisées au CERDATO par Arkema. La 1<sup>ère</sup> chauffe (a) montre une fusion vers 150 °C. Après un refroidissement (b), la 2<sup>ème</sup> chauffe (c) est utilisée pour déterminer la  $T_g$  des produits.

Durant de cet essai, nous observons une fusion lors de la première chauffe (a) avec les trois CAB testés. Cela illustre clairement que les CAB sont initialement semi-cristallins. Malgré un refroidissement (b) relativement lent ( $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), aucune cristallisation ne semble se produire. Les CAB restent alors à l'état amorphe. C'est lors de la seconde chauffe (c) que l'on mesure leur température de transition vitreuse pour obtenir les valeurs rappelées dans le Tableau C-1.

Tableau C-1: Températures de transition vitreuse et de fusion des trois CAB à notre disposition, d'après des mesures réalisées au CERDATO par Arkema.

	CAB 551-0.2	CAB 531-1	CAB 381-0.5
Température de fusion	144 °C	148 °C	161 °C
Température de transition vitreuse	108 °C	109 °C	126 °C

Des essais ultérieurs au Centre de Mise en Forme des Matériaux ont montré que, quelle que soit la vitesse de refroidissement, les CAB testés ne cristallisent pas. La gamme de vitesses de refroidissement testées s'échelonnait de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $0,1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , en appliquant parfois au préalable des paliers isothermes de 2 à 20 heures proches de la température de fusion.

Les trois CAB ont des températures de transition vitreuse bien au-delà de la température ambiante. Ils sont donc considérés comme des polymères transparents amorphes vitreux comme le sont le PS, le PMMA et le PC. Ils ont, de plus, des températures de fusion relativement basses par rapport aux autres esters de cellulose et parfaitement compatibles avec les températures classiques des procédés de mise en œuvre.

Des analyses thermo-gravimétriques réalisées par Arkema sous azote, en chauffant les CAB de 25 à 500 °C à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  donnent des températures de dégradation thermique proches de 330 °C. Cela laisse supposer que la fenêtre de processabilité des CAB est grande et permet une flexibilité importante sur les températures de transformation.

### 1.b) Analyse mécanique dynamique (DMA)

Des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées sur deux des trois CAB disponibles et sur le PEhd Dow 53050E. Le troisième CAB (CAB 551-0.2) présentait tellement de fragilité qu'il a été impossible de le fixer correctement aux mords de l'appareil sans le casser. Les deux autres CAB présentent un comportement très proche et assez classique : un plateau vitreux jusqu'à environ 110 °C, dominé par le comportement élastique du matériau ( $E' > E''$ ) puis une transition vitreuse au cours de laquelle le comportement visqueux devient prédominant, si bien que  $\tan(\delta)$  admet un maximum à  $T_g$ . A la fin de cette transition, on atteint un plateau semi-caoutchoutique (Figure C-2).

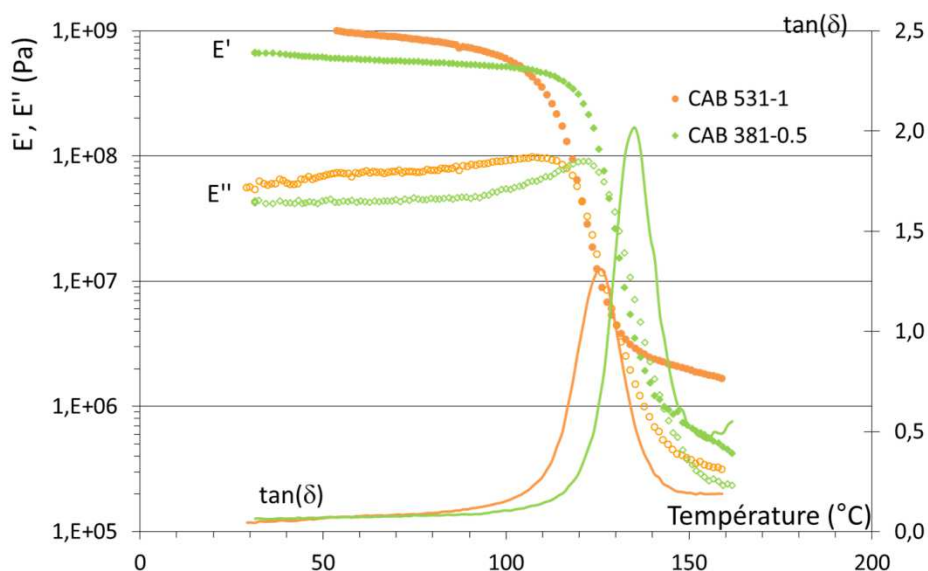


Figure C-2 : Evolution dynamique du module de perte  $E''$ , du module de conservation  $E'$  et de la tangente de l'angle de déphasage  $\delta$  du CAB 381-0.5 (vert) et du CAB 531-1 (orange) en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz.

Les températures de transition vitreuse obtenues par DMA pour ces deux CAB sont légèrement supérieures à celles obtenues par DSC : 125 °C pour le CAB 531-1 (contre 109 °C)

et 134 °C pour le CAB 381-0.5 (contre 126 °C). Cette différence peut s'expliquer par la nature fondamentalement différente des deux techniques, par la dépendance en fréquence des résultats de DMA et par une inertie thermique bien plus importante en DMA qu'en DSC.

Le comportement du PEhd est plus perturbé que celui des CAB, notamment aux basses températures (Figure C-3). Cela peut s'expliquer par le fait que l'échantillon est initialement clampé à température ambiante avant de refroidir à -130 °C. Lors de la baisse de température préalable au début de l'acquisition, le polymère se rétracte et peut être moins bien tenu entre les mords. Le signal mesuré par le capteur est donc beaucoup plus bruité. Il est alors difficile d'observer un pic de  $\tan(\delta)$ , même si une tendance se dégage vers -110 °C. Lorsque l'on chauffe le PEhd, le signal est amélioré et nous trouvons une température de fusion de l'ordre de 130 °C.

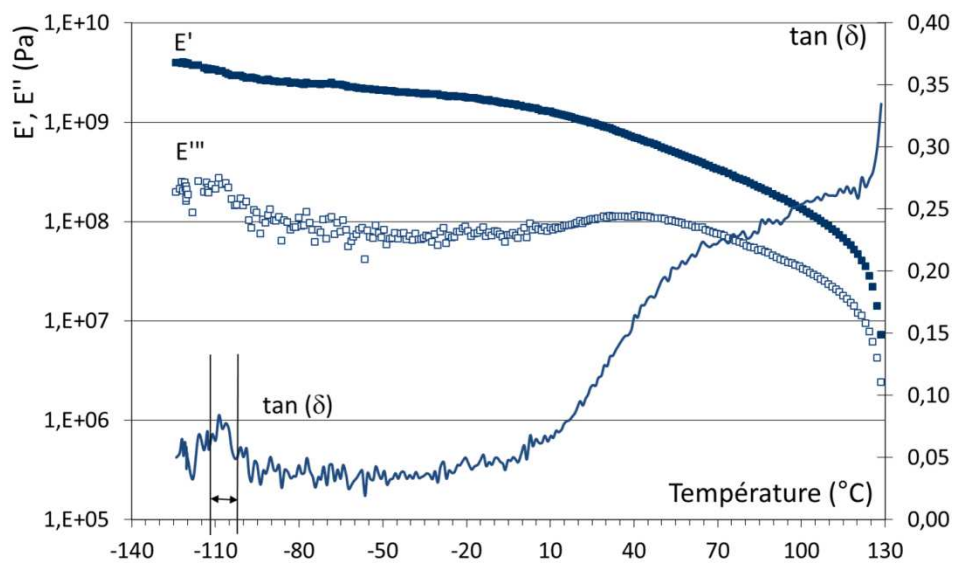


Figure C-3: Evolution dynamique du module de perte  $E''$ , du module de conservation  $E'$  et de la tangente de l'angle de déphasage  $\delta$  du PEhd Dow 53050E en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz.

Nous pouvons également remarquer que, à température ambiante, les modules complexes  $|E^*|$  (très proches de  $E'$  puisque  $E'' \ll E'$ ) des CAB et du PEhd sont du même ordre de grandeur. C'est le CAB 531-1 qui semble être le plus rigide des trois CAB disponibles.

Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau C-2.

Tableau C-2: Récapitulatif des propriétés thermo-mécaniques mesurées par DMA pour la polyoléfine et deux CAB.

	PEhd Dow 53050E	CAB 531-1	CAB 381-0.5
Température de fusion	130 °C	-	-
Température de transition vitreuse	≈ -110 °C	125 °C	134 °C
$ E^* $ à température ambiante	0,88 GPa	1,2 GPa	0,67 GPa

Les éléments thermo-mécaniques obtenus par DSC et DMA nous ont permis d'acquérir des données intéressantes sur ces produits comme leurs températures de transition vitreuse et de fusion. Cependant, ils n'apportent pas d'arguments décisifs permettant de discriminer les trois CAB qui, d'un point de vue thermo-mécanique, sont assez proches. D'autres techniques doivent être employées pour définir quel CAB est le meilleur des trois dans une optique de mélange.

## 2) RHEOLOGIE DYNAMIQUE ET CHOIX DE L'ESTER DE CELLULOSE

### 2.a) Comportement rhéologique du PEhd Dow 53050E

Pour caractériser le comportement rhéologique du PEhd Dow 53050E, nous avons réalisé différents essais à 180 °C à partir de produit ayant subi une première dégradation thermo-mécanique dans le mélangeur interne (180 °C, 50 rpm, 10 minutes). L'objectif de cette étape préliminaire de préparation est de se rapprocher le plus possible de l'état du polymère mélangé. En effet, l'étape de mélange peut avoir une influence importante sur la rhéologie des produits. Mesurer les propriétés rhéologiques de produits non malaxés au préalable peut alors engendrer un écart non-négligeable avec la réalité du mélange.

#### 2.a.1) Domaine linéaire et Stabilité thermique

Le domaine linéaire du PEhd a été déterminé à une fréquence constante de  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  (Figure C-4 (a)). A cette fréquence, on observe une linéarité des modules élastiques et visqueux jusqu'à une déformation critique ( $\gamma_c$ ) de l'ordre de 20 %. Au-delà de cette valeur, on entre dans le domaine de non-linéarité dans lequel les modules élastique et visqueux ainsi que la viscosité complexe ne sont plus indépendants de la déformation.

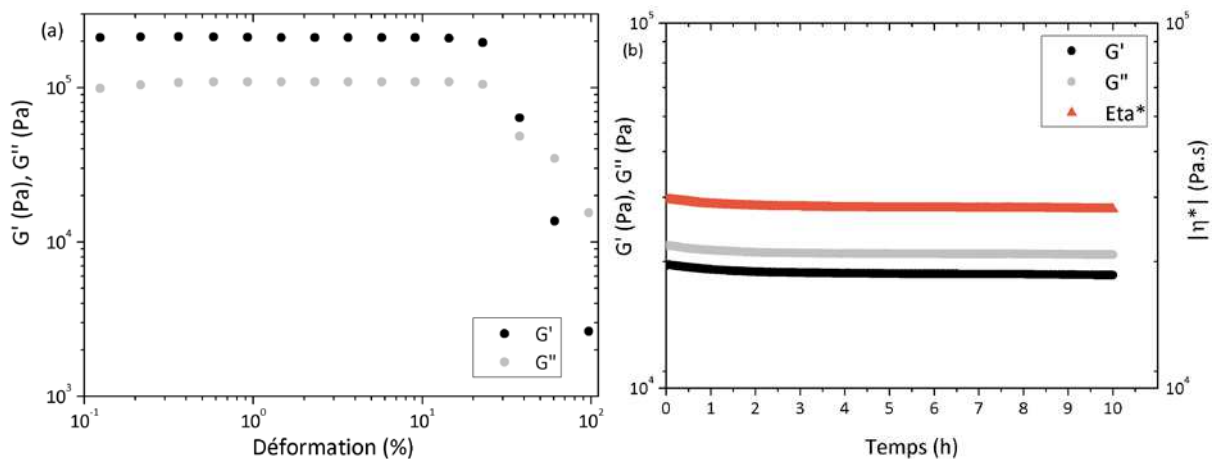


Figure C-4: Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation (a) et évolution de la viscosité en fonction du temps (b) pour le PEhd Dow 53050E à 180 °C.

La stabilité thermique du PEhd a alors été déterminée pour une déformation de 5 % sur une durée de dix heures (Figure C-4 (b)). Après une faible diminution initiale (inférieure à 5% après 3 heures), les modules élastiques et visqueux ainsi que la viscosité complexe se stabilisent. Nous considérons cette polyoléfine comme thermiquement stable. Même si la fiche technique du produit n'est pas explicite à ce sujet, nous pouvons supposer que ce grade contient un stabilisant thermique.

Grâce à ces essais, nous sommes désormais capables de réaliser des balayages en pulsation dans le domaine de visco-élasticité linéaire tout en s'étant assuré de la bonne stabilité thermique lors de ces essais (durant un peu plus d'une heure).



### 2.a.2) Balayage en pulsation

Un balayage en pulsation de  $10^{+2}$  à  $10^{-2}$  rad.s<sup>-1</sup> a été réalisé à 180 °C (Figure C-5). Le comportement rhéologique est celui d'un polymère thermoplastique rhéo-fluidifiant. Nous pouvons tout d'abord remarquer que ce polyéthylène possède une viscosité complexe très élevée. La viscosité est supérieure à  $10^5$  Pa.s à  $10^{-2}$  rad.s<sup>-1</sup>. De plus, nous observons qu'à cette pulsation, la zone terminale de l'écoulement n'est pas encore atteinte. En effet, les pentes de  $G'(\omega)$  et de  $G''(\omega)$  à basse pulsation ne sont respectivement que de 0,8 et 0,7, ce qui est loin des valeurs de 2 et 1 attendues dans le modèle classique de Maxwell [Agassant *et al.*, 1996].

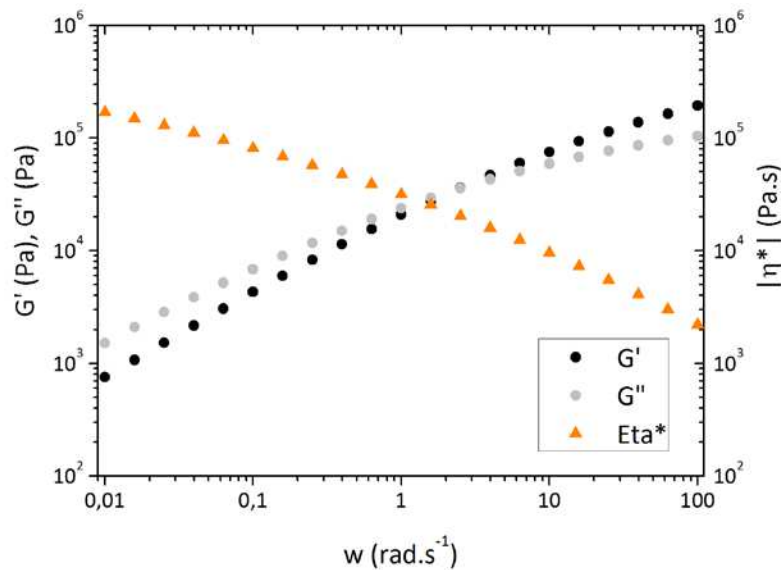


Figure C-5: Evolution des modules élastiques et visqueux ainsi que de la viscosité complexe en fonction de la pulsation pour le PEhd 53050E à 180 °C [Besson et Budtova, 2012].

## 2.b) Comportement rhéologique des Esters de Cellulose

Une étude similaire a été réalisée pour les trois esters de cellulose. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales qu'avec le PEhd 53050E.

### 2.b.1) Domaine linéaire et Stabilité thermique

Pour la détermination du domaine linéaire des CAB, nous avons utilisé la même méthode que dans le cas précédent. Pour des raisons de clarté, nous présentons ici uniquement l'évolution du module élastique  $G'(\gamma)$  (Figure C-6 (a)). Nous observons une déformation critique  $\gamma_c$  de l'ordre de 15 % pour les trois CAB.

La stabilité thermique a été évaluée sur des durées plus courtes qu'avec le PEhd (deux heures). Elle permet cependant de se rendre compte de la très bonne stabilité dans le temps des esters de cellulose (Figure C-6 (b)). Nous remarquerons que la viscosité et l'élasticité du CAB 551-0.2 est inférieure d'environ une décade à celles de deux autres CAB (dont les valeurs sont très proches). La viscosité du CAB 551-0.2 est tellement basse que les valeurs affichées dans la Figure C-6 (b) sont très proches de la limite basse du capteur de couple du rhéomètre.

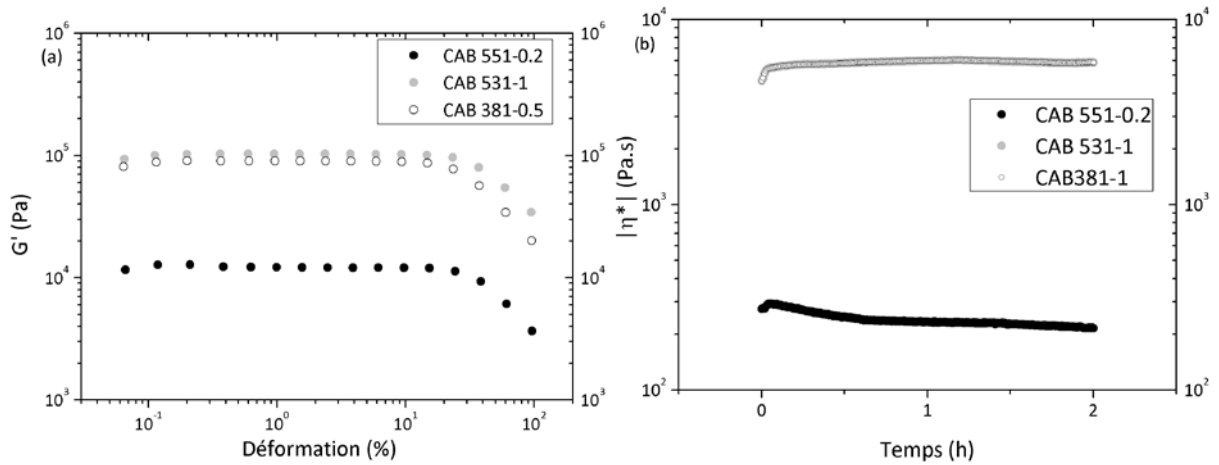


Figure C-6: Evolution du module élastique en fonction de la déformation (a) et évolution de la viscosité en fonction du temps (b) pour les trois CAB 551-0.2, 531-1 et 381-0.5 à 180°C. Les viscosités des CAB 531-1 et 381-1 sont quasiment confondues.

### 2.b.2) Balayage en pulsation

Des balayages en pulsation ont été réalisés avec les trois CAB (Figure C-7).

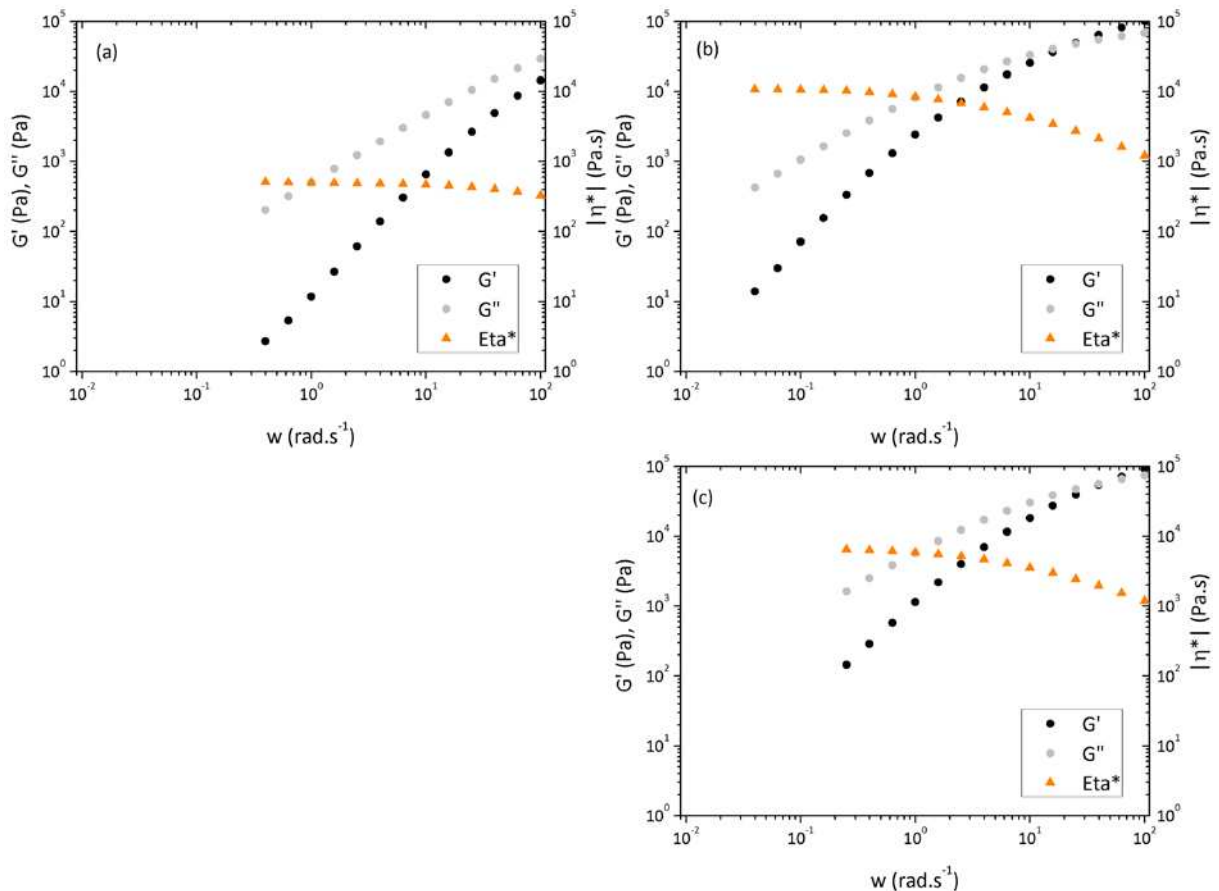


Figure C-7: Evolution des modules élastiques et visqueux ainsi que de la viscosité complexe en fonction de la pulsation pour le CAB 551-0.2 (a), le CAB 531-1 (b) et le CAB 381-0.5 (c) à 180°C [Besson et Budtova, 2012].

Le comportement des trois CAB est rhéo-fluidifiant. Nous pouvons vérifier que la viscosité complexe du CAB 551-0.2 (a) est bien plus faible que celle de deux autres produits. De plus, nous observons que, quel que soit le CAB utilisé, il n'a pas été possible d'atteindre tout le spectre de pulsations qu'offre l'appareil. Cela est dû à la faible valeur du couple à

basse fréquence. Inférieure à la limite basse de fiabilité du capteur, elle empêche de prendre en compte les valeurs mesurées aux basses pulsations.

Contrairement au PEhd Dow 53050E, la zone d'écoulement terminal semble être atteinte avec les trois CAB, tel que la mesure de la pente aux plus basses fréquences accessibles semble le montrer (Tableau C-3).

Tableau C-3: Pentes de  $G'(\omega)$  et de  $G''(\omega)$  dans la zone des basses fréquences

	CAB 551-0.2	CAB 531-1	CAB 381-0.5
Pente de $G'$	1,6	1,8	1,5
Pente de $G''$	0,98	0,99	0,94

Des valeurs plus éloignées de 2 pour  $G'$  peuvent s'expliquer par la présence, en faibles quantités et malgré l'étuvage, de bulles lors des essais rhéologiques, qui peuvent apporter une relaxation élastique supplémentaire aux basses fréquences. De plus, cela pourrait également s'expliquer par une polydispersité importante des trois CAB.

### 2.b.3) Choix de l'ester de cellulose

Afin de limiter la complexité du système étudié, un unique ester de cellulose doit être choisi. Ce choix doit être fait en fonction de différents critères et notamment en fonction de données rhéologiques qui vont grandement influencer sur la morphologie du système. La viscosité du CAB 551-0.2 est bien trop faible par rapport à celles des deux autres CAB, qui sont elles-mêmes plus basses que celle du PEhd Dow 53050E. Nous n'avons donc pas retenu ce grade. Le CAB 381-0.5 présente une viscosité relativement élevée mais, en contrepartie, ses températures de transition importantes ainsi que son faible taux d'hydroxy en font un moins bon candidat que le CAB 531-1. En effet, ce dernier présente une viscosité élevée, des températures de transition parmi les plus basses possibles avec un CAB et un taux d'hydroxy parmi les plus élevés de la gamme d'Eastman. **Le CAB 531-1 est donc choisi et sera désormais le seul ester de cellulose étudié dans nos systèmes.**

Une fois ce choix réalisé, nous commandons une grande quantité de CAB 531-1 (sac de 25 kg). Ce nouveau lot s'avère avoir une viscosité newtonienne plus faible que le lot précédent ( $4,5 \cdot 10^3$  Pa.s contre  $10,6 \cdot 10^3$  Pa.s).

Une caractérisation rhéologique plus poussée est alors effectuée sur les deux composants du mélange (CAB 531-1 et PEhd Dow 53050E) pour parvenir à calculer le rapport de leur viscosité.

### 3) CALCUL DES RAPPORTS DE VISCOSITE

#### 3.a) Méthode

Le rapport de viscosité est un paramètre clé gouvernant la rupture des gouttes de phase dispersée lors de la mise en œuvre du mélange. Le cas le plus favorable pour obtenir une dispersion fine est celui où la phase dispersée est une à dix fois moins visqueuse que la matrice. La méthode utilisée ici a pour objectif de calculer des rapports de viscosité qui s'approchent le plus possible des conditions opératoires de la mise en œuvre des mélanges. En effet, avec les valeurs de rhéologie dynamique dont nous disposons actuellement, nous ne sommes capables de calculer des rapports de viscosité que pour certaines valeurs discrètes de pulsations et à une température unique de 180 °C. De plus, il s'agit de viscosités complexes. Le principe empirique de Cox-Merz – maintes fois vérifiées pour les polyoléfinés – ne l'a pas encore été pour les esters de cellulose. Cette vérification semble nécessaire pour passer d'un calcul de rapport de viscosités complexes à un calcul de rapport de viscosités.

Il semble également nécessaire de savoir estimer le taux de cisaillement perçu lors du mélange dans un mélangeur interne. En effet, celui-ci a une influence importante sur la viscosité et doit donc être déterminé avec précaution pour une bonne estimation des rapports de viscosité.

Enfin, la température est un autre point clé. A cause de la dissipation visqueuse des polymères fondus, un auto-échauffement se produit lors de leur mise en œuvre. La température est alors systématiquement plus élevée que la température de consigne du mélangeur. L'effet de cet échauffement doit être pris en compte dans le calcul des rapports de viscosité.

Afin de prendre en compte tous ces éléments, nous avons établi la méthode suivante :

- Balayages en fréquences des deux composants du mélange à différentes températures et application du principe d'équivalence temps-température (TTS).
- Obtention d'une courbe maîtresse sur une gamme de pulsations étendue à la température de référence de 180 °C. Calcul de l'énergie d'activation de l'écoulement – indicateur de la sensibilité de la viscosité à la température. Nous sommes alors capables de déterminer la viscosité d'un produit dans une gamme continue de températures.
- Approximation de la courbe maîtresse par le modèle de Carreau-Yasuda permettant d'obtenir une évolution continue et non plus discrète de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.
- Utilisation de l'approximation de Bousmina [Bousmina *et al.*, 1999] pour l'estimation du taux de cisaillement dans le mélangeur interne en fonction de la vitesse de rotation des rotors.

Grâce à cette méthode, une simple mesure de température permet d'estimer avec une bonne précision le rapport de viscosité des deux composants du mélange préparé dans un mélangeur interne. Les différentes étapes de la méthode sont présentées ci-après.

### 3.b) TTS, Energies d'activation et modèle de Carreau-Yasuda

Pour chacune des températures testées lors de la superposition temps-température, nous avons déterminé au préalable les bornes du domaine linéaire ainsi que la stabilité thermique (pour la température supérieure à 180 °C). Les produits étant thermiquement stables, nous nous sommes placés dans le régime linéaire pour obtenir des balayages en pulsations à quatre températures : 160 °C, 170 °C, 180 °C et 190 °C (Figure C-8).

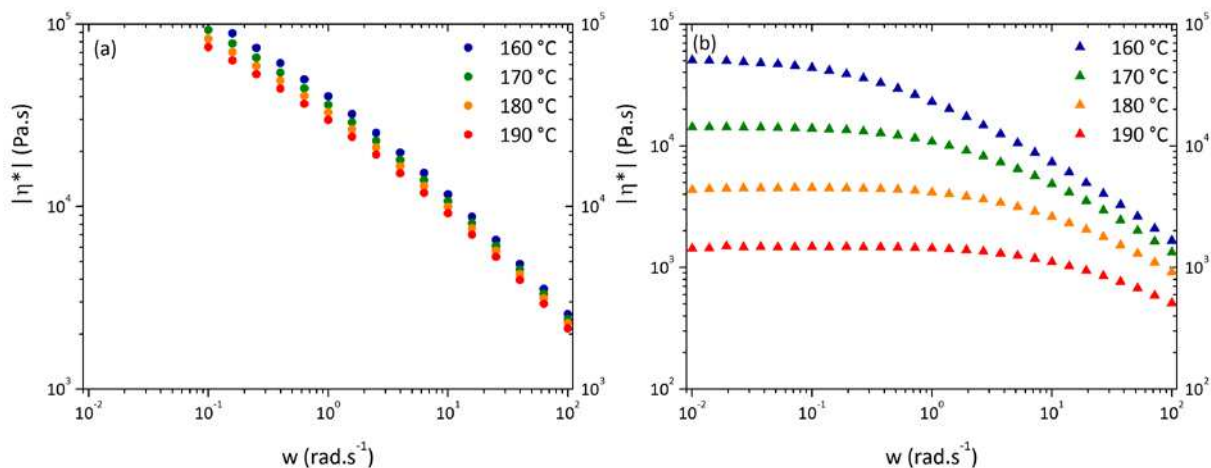


Figure C-8: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la pulsation à 4 températures différentes pour le PEhd Dow 53050E (a) et le CAB 531-1 (b).

Nous pouvons remarquer que l'allure des courbes aux différentes températures est identique dans les deux cas. Une augmentation de température provoque une diminution de la viscosité complexe. Le principe d'équivalence temps-température nous indique que, dans le domaine linéaire, les propriétés viscoélastiques (modules et viscosité complexes) des polymères fondus dépendent de façon similaire du temps et de la température. Autrement dit, un glissement horizontal des courbes vers une température de référence est possible et amène la création d'une courbe maîtresse [Ferry, 1980].

La superposition temps-température des viscosités complexes des deux composants à  $T_{ref} = 180$  °C est donnée dans la Figure C-9. Nous obtenons une courbe maîtresse pour chaque produit.

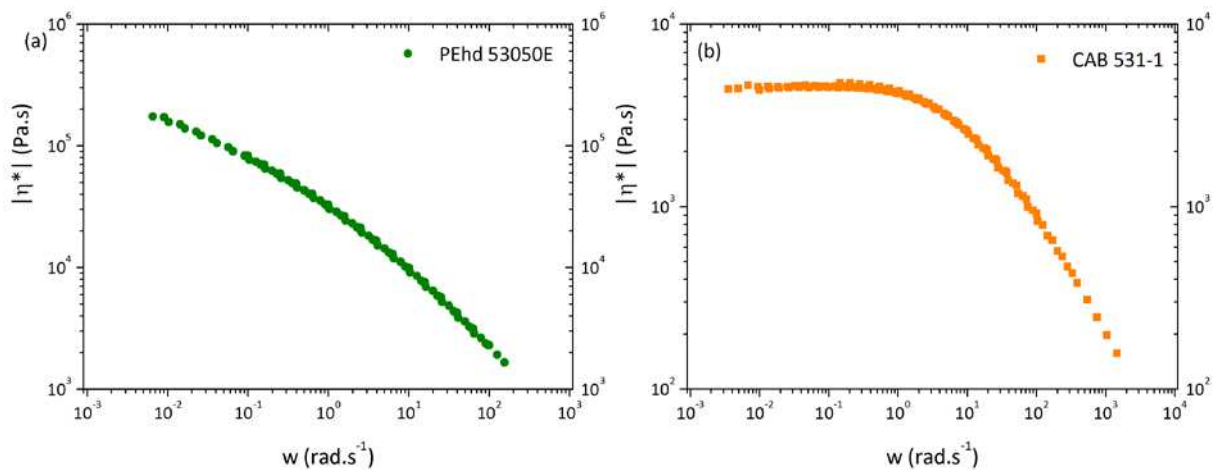


Figure C-9: Courbes maîtresses de la viscosité complexe à la température référence de 180 °C pour le PEhd Dow 53050E (a) et le CAB 531-1 (b).

En plus d'élargir la gamme de pulsations accessibles, la superposition temps-température donne de précieuses informations sur la thermo-dépendance de la viscosité des produits. En effet, un facteur de glissement  $a_T$  a été utilisé à chaque température pour faire glisser les courbes jusqu'à la courbe de référence. Ce facteur est tel que :

$$a_T = \frac{\eta(T) \cdot T_{réf} \cdot \rho_{réf}}{\eta(T_{réf}) \cdot T \cdot \rho}$$

$\rho$  et  $\rho_0$  étant les masses volumiques respectivement à  $T$  et  $T_0$ .

Si l'on considère que le rapport  $T_{réf} \cdot \rho_{réf} / T \cdot \rho$  varie peu dans la gamme de températures rencontrée ici, on simplifie généralement en :

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{réf})}$$

On a alors :

$$|\eta^*(\omega, T)| = |\eta^*(a_T \omega, T_{réf})|$$

Un facteur de glissement vertical  $b_T$  peut également être utilisé mais n'a pas été employé dans notre cas (il est donc resté constant et égal à 1).

L'évolution du facteur de glissement  $a_T$  en fonction de la température peut s'exprimer, suivant certaines conditions, par une équation de type Arrhénius :

$$a_T(T) = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}} \right) \right]$$

avec  $R$  la constante des gaz parfait et  $E_a$  l'énergie d'activation de l'écoulement.

Pour déterminer cette énergie d'activation, nous avons tracé l'évolution du facteur de glissement ( $\ln(a_T)$ ) en fonction de l'inverse de la température pour les deux composants (Figure C-10). Par régression linéaire, on obtient une pente en  $E_a/R$  d'où on extrait l'énergie d'activation (Tableau C-4).

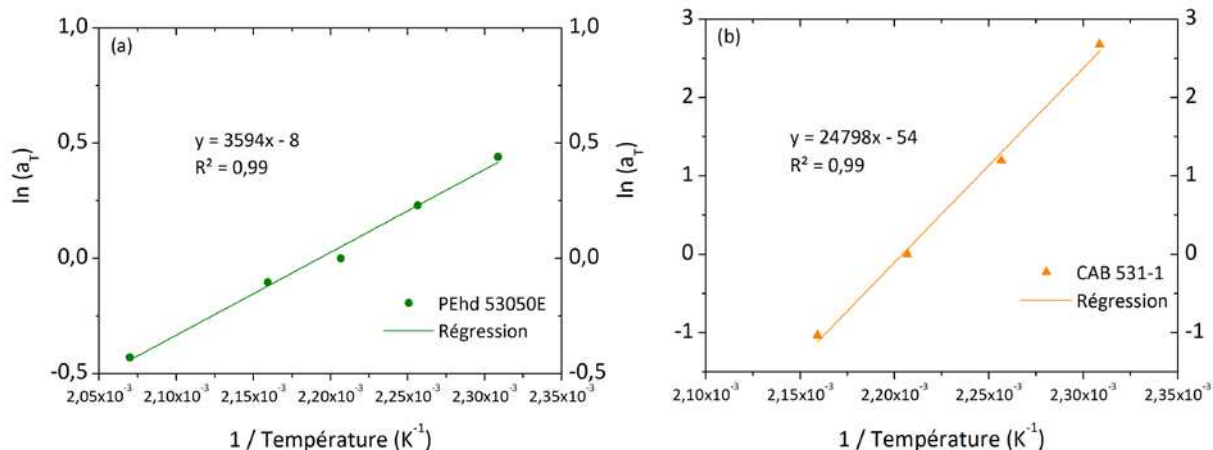


Figure C-10: Evolution du facteur de glissement  $a_T$  en fonction de la température pour le PEhd Dow 53050E (a) et le CAB 531-1 (b) à une  $T_{ref}$  de 180 °C [Besson et Budtova, 2012].

Tableau C-4: Energies d'activation des deux composants du mélange

	PEhd Dow 53050E	CAB 531-1
<b>Energie d'activation (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	29,9	206

La valeur obtenue avec le PEhd est très classique de ce type de polyoléfines [Agassant *et al.*, 1996]. Celle obtenue avec l'ester de cellulose est autrement plus étonnante puisqu'elle est très élevée. L'énergie d'activation des polymères fondus augmente à la fois avec la rigidité de leurs chaînes et avec la taille de leurs groupements latéraux. Les groupements latéraux du CAB étant relativement petits, il semble naturel de penser que la valeur élevée de l'énergie d'activation du CAB est due à la rigidité de ses chaînes. Cette rigidité est probablement issue de l'origine cellulosique du CAB, la cellulose étant constituée de chaînes rigides. De plus, l'application de la loi d'Arrhénius se fait habituellement loin au-dessus de la  $T_g$  ( $> T_g + 100$  °C). Dans notre cas, nous sommes aux alentours de  $T_g + 70$  °C, ce qui peut apporter quelques écarts avec la réalité. Une loi de type Arrhénius, avec une énergie d'activation unique, convient peu aux polymères dans une zone trop proche de la  $T_g$ . En effet, elle est fondée sur un mécanisme moléculaire unique, alors qu'aux abords de la  $T_g$ , tout un spectre de mouvements moléculaires se débloquent progressivement. Très proche de la  $T_g$ , l'approche de Williams, Landel et Ferry [Williams *et al.*, 1995] est plus représentative.

La littérature sur l'énergie d'activation des esters de cellulose est rare. Nous avons pu trouver l'énergie d'activation d'un acétate de cellulose plastifié [Markwood et Spurlin, 1952]. Celle-ci est également très élevée : 134 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Il apparaît donc dès à présent, que l'énergie d'activation de l'ester de cellulose est très différente de celle de la polyoléfine utilisée. Cet écart se traduit par une thermo-dépendance très différente des deux composants du mélange. Autrement dit, une modification de température aura un effet beaucoup plus important sur la viscosité du CAB que sur celle de la polyoléfine. Nous apercevons ici un des points clés de la thèse : l'influence de la température du mélange sur les viscosités, donc sur le rapport des viscosités et *in fine* sur le développement des morphologies.



Afin de compléter la caractérisation rhéologique des deux composants et pour obtenir une distribution continue et non plus discrète de la viscosité complexe en fonction de la pulsation, nous avons approximé les deux courbes maîtresses à l'aide du modèle de Carreau-Yasuda [Carreau, 1972 et Yasuda *et al.*, 1981] :

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

avec  $\eta_0$  la viscosité au plateau newtonien,  $\lambda$  le temps caractéristique,  $m$  l'indice de pseudo-plasticité et  $a$  un paramètre d'ajustement.

Les paramètres ont été obtenus par méthode des moindres carrés, de façon à ce que l'erreur entre les valeurs estimées et les valeurs expérimentales soit la plus faible. Ils sont donnés pour les deux polymères dans le Tableau C-5.

Tableau C-5: Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour les deux composants à 180 °C

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$m$	$a$
<b>PEhd Dow 53050E</b>	$4,2 \cdot 10^5$	10,3	0,29	0,30
<b>CAB 531-1</b>	$4,6 \cdot 10^4$	0,12	0,37	0,89

Les approximations obtenues avec nos deux composants semblent efficaces (Figure C-11). Le comportement rhéo-fluidifiant des deux polymères est bien représenté par le modèle de Carreau-Yasuda.

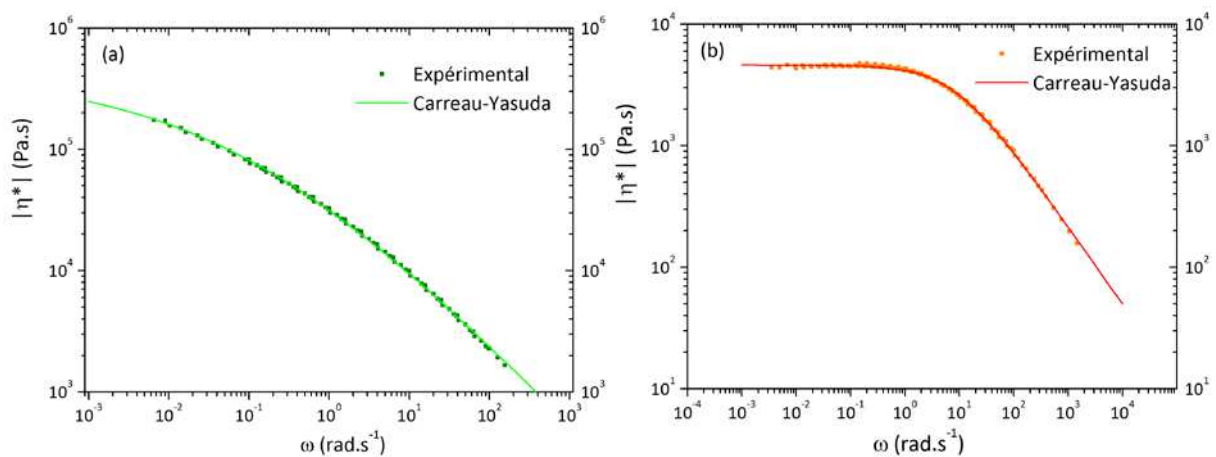


Figure C-11: Comparaison de l'évolution de la viscosité en fonction de la pulsation entre les données expérimentales (courbes maîtresses) et les données obtenues par la modélisation de Carreau-Yasuda pour le PEhd Dow 53050E (a) et le CAB 531-1 (b) à 180 °C.

Comme nous connaissons la thermo-dépendance de  $a_T$  pour chacun des deux polymères du mélange et puisque la modélisation de Carreau-Yasuda donne de bons résultats, nous sommes donc théoriquement capables de calculer la viscosité complexe de chaque polymère à n'importe quelle pulsation et température (tant que les valeurs sont dans une gamme de validité des modèles).

### 3.c) Rapport de viscosité : influence du taux de cisaillement

Le comportement des composants étant rhéo-fluidifiant, nous nous attendons à ce que le rapport de viscosité soit dépendant du taux de cisaillement. Il apparaît alors



primordial de réaliser une bonne estimation du taux de cisaillement dans les différents outils de mise en œuvre des mélanges.

Concernant le mélangeur interne dont nous allons nous servir pour ces premiers mélanges, l'approche de Bousmina [Bousmina *et al.*, 1999] a été employée. Dans cette approche, le mélangeur interne est assimilé à un système de type double-Couette, dont les deux cylindres adjacents exercent le même couple que les rotors du mélangeur. Comme les rotors ont un rayon variable (alors que les cylindres ont un rayon constant), il est nécessaire de faire une approximation du rayon moyen des rotors pour permettre l'analogie avec les cylindres. Celle-ci passe par une étape de calibration, réalisée ici avec les composants du mélange pour une meilleure représentativité.

Cette approche, détaillée plus en détails dans divers autres travaux [Lertwimolnun, 2006 ; Domenech, 2012] donne dans notre cas :

$$\dot{\gamma} = 0,33N$$

avec  $N$  la vitesse de rotation de rotors en tours par minute.

Cependant, dans les approximations utilisées pour parvenir à ce résultat figure la nécessité que la relation empirique de Cox-Merz soit valide. Considérée comme acquise pour la polyoléfine, nous l'avons vérifiée avec l'ester de cellulose.

Nous avons donc réalisé une caractérisation par rhéométrie capillaire de l'ester de cellulose à 170 °C, que nous avons comparé aux données issues de la rhéométrie dynamique. Les résultats sont donnés dans la Figure C-12.

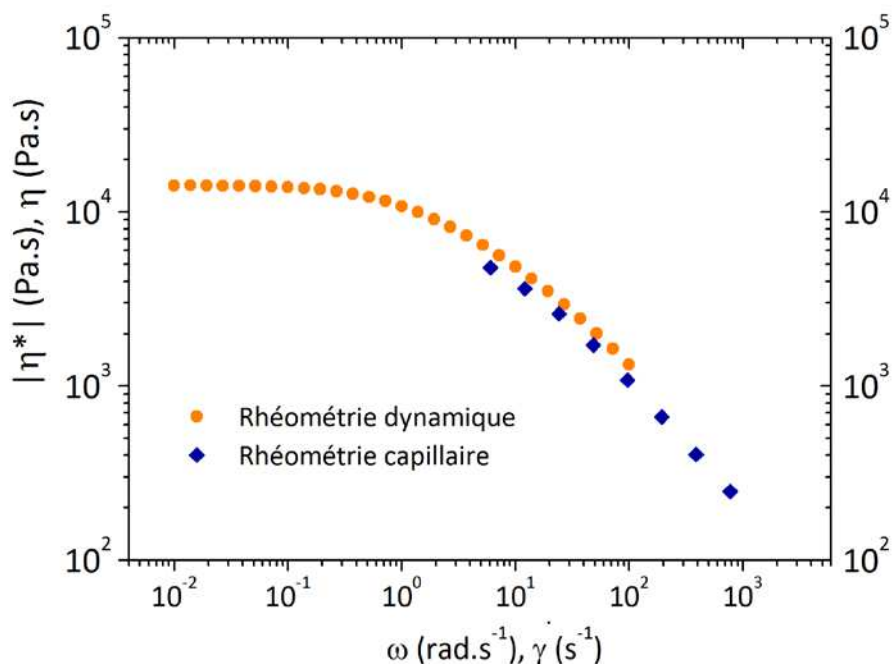


Figure C-12: Evolution de la viscosité complexe (obtenue par rhéométrie dynamique à 170 °C) en fonction de la pulsation et de la viscosité en écoulement (obtenue par rhéométrie capillaire à 170 °C) en fonction du taux de cisaillement.

A première vue, la correspondance entre les données dynamique et capillaire est loin d'être bonne. L'allure de la courbe semble identique, mais un décalage horizontal et/ou vertical empêche un recouvrement parfait des données. Nous notons un écart moyen de 19

% entre les données de viscosité complexe et de viscosité en écoulement sur la plage de données où il y a un recouvrement (5 – 100 rad.s<sup>-1</sup>).

Il ne faut cependant pas oublier que nous travaillons avec un polymère dont la viscosité est très sensible à la température. Une expression de la variation relative de viscosité due à une modification de température, issue de l'expression de  $a_T$ , est:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = -\frac{E_a}{RT^2} \Delta T$$

A 170 °C (443 K) et avec la valeur de l'énergie d'activation du CAB, nous obtenons :

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} \approx -56 \frac{\Delta T}{T}$$

Ainsi, 1 % d'erreur sur la température se traduit par 56 % d'erreur sur la viscosité. Autrement dit, un écart de 19 % sur la viscosité peut être causé par une erreur sur la température de 0,34 %, soit 1,5 °C.

Vu les différences et la complexité de la thermique des rhéomètres capillaires et dynamiques, il est tout à fait envisageable qu'une erreur systématique de l'ordre de 1 °C sépare les deux techniques. Peu observable avec des polymères plus classiques dont l'énergie d'activation est bien plus basse, cet écart pourrait être facilement décelable avec des produits plus sensibles à la température. La règle empirique de Cox-Merz étant généralement validée par une simple observation graphique, il n'y a, selon nous, pas plus d'arguments en sa faveur qu'en sa défaveur dans le cas du CAB 531-1.

En nous servant des courbes continues montrées dans la Figure C-11, nous avons calculé des rapports de viscosité à 180 °C dans deux cas expérimentaux : celui où la polyoléfine constitue la matrice ( $p' = \eta_{CAB} / \eta_{PE}$ ) et celui où l'ester de cellulose constitue la matrice ( $p = \eta_{PE} / \eta_{CAB}$ ) (Figure C-13).

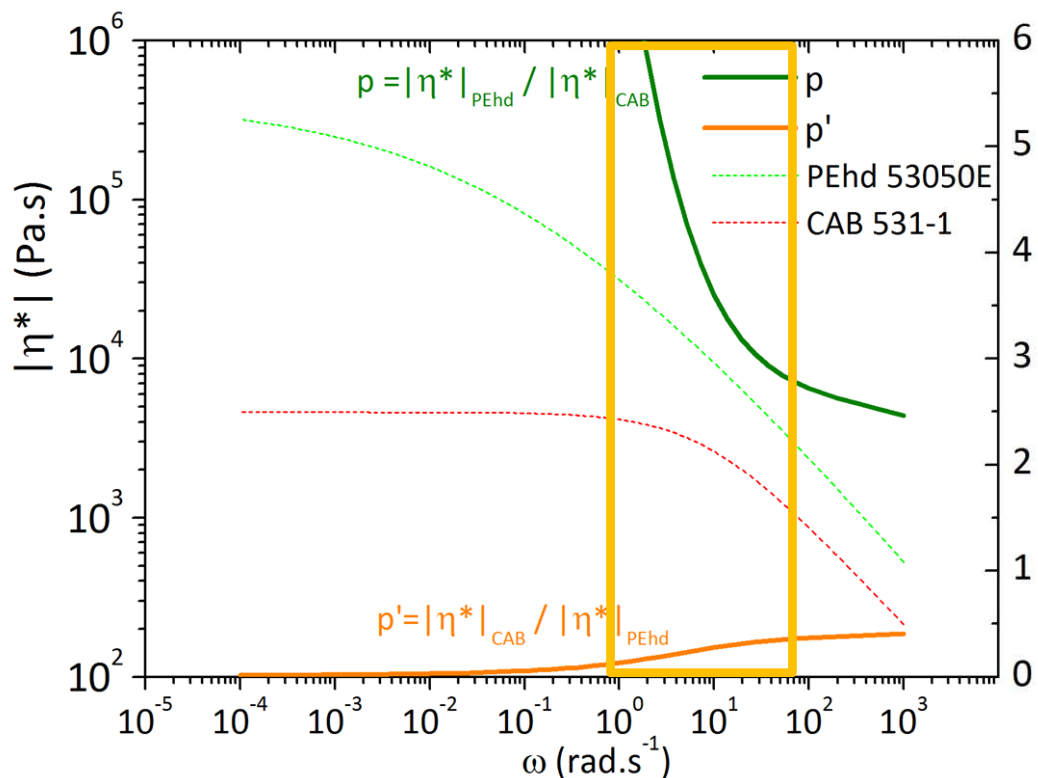


Figure C-13: Evolution du rapport de viscosité en fonction de la pulsation dans deux cas : celui où la polyoléfine constitue la matrice (orange) et celui où l'ester de cellulose constitue la matrice (vert) à 180 °C. En pointillé figurent les approximations de Carreau-Yasuda ayant servi au calcul. Le rectangle orange correspond à la gamme de taux de cisaillement accessibles avec le mélangeur interne.

Dans les deux cas (l'un étant l'inverse de l'autre), nous observons bien l'influence du taux de cisaillement sur le rapport des viscosités. Plus le taux de cisaillement augmente, plus les rapports de viscosité se rapprochent de 1, le cas le plus favorable pour une bonne dispersion. Il semble s'établir un palier au-delà de 100 rad.s<sup>-1</sup> où les rapports de viscosité évoluent peu. Nous observons également que, la viscosité complexe du PEhd étant largement supérieure à celle du CAB sur toute la gamme de pulsations, la dispersion de celui-ci dans ce dernier risque de s'avérer délicate.

### 3.d) Rapport de viscosité : influence de la température

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu qu'il était théoriquement favorable d'appliquer un taux de cisaillement important pour faciliter la dispersion. Cependant, à cause de la dissipation visqueuse lors du mélange, une augmentation du taux de cisaillement se traduit par un échauffement de la matière. Il convient alors de s'intéresser à l'influence d'une modification de la température sur les rapports de viscosité. Pour ce faire, nous avons estimé, pour une pulsation fixée à 16,5 rad.s<sup>-1</sup> (soit 50 rotations par minute dans notre mélangeur interne), la viscosité complexe des deux composants pour en calculer le rapport (Figure C-14).

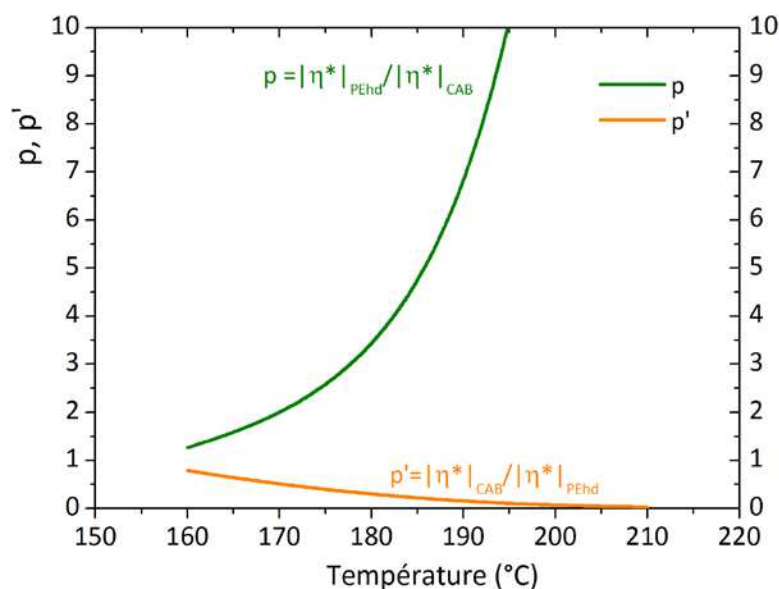


Figure C-14: Evolution du rapport de viscosité en fonction de la température dans deux cas : celui où la polyoléfine constitue la matrice (orange) et celui où l'ester de cellulose constitue la matrice (vert) à 16,5 rad.s<sup>-1</sup> (soit 50 rpm).

Affectant la viscosité des deux composants d'une façon très différente, la température a une très grande influence sur le rapport de viscosité. Pour le cas où l'ester de cellulose constitue la matrice (courbe verte), il est possible de passer d'un cas plutôt favorable à 160 °C ( $p = 1,3$ ) à un cas clairement défavorable à 200 °C ( $p = 15$ ).

Lors de la réalisation de nos mélanges, il faudra donc trouver un compromis entre une vitesse de rotation des rotors suffisamment grande pour avoir un taux de cisaillement important, mais qui n'engendre pas d'auto-échauffement conséquent défavorisant la rupture des gouttes de la phase dispersée.

### 3.e) Rapports d'élasticités

Jusqu'à présent nous n'avons évoqué que la viscosité (complexe) des polymères. Or, nous avons pu voir (cf. A.3.a.2)) que leur élasticité joue également un rôle. Nous avons donc cherché à calculer des rapports d'élasticité en mesurant les premières différences de contraintes normales de chaque polymère par rhéométrie rotationnelle en continu. Cet essai n'a pas fonctionné. Malgré nos diverses tentatives, le polymère fondu a été éjecté de la géométrie avant l'établissement d'un signal suffisamment stable pour être mesuré. De plus, le couple mesuré a trop souvent frôlé avec la limite maximale du capteur, ce qui ne nous a pas encouragé à poursuivre dans cette voie.

Afin d'avoir tout du même une idée de l'écart d'élasticité entre les deux composants, nous avons calculé des rapports de module élastique  $G'$ . Par analogie avec les rapports de viscosité, nous représentons des rapports d'élasticité ( $q$ ) dans le cas où la polyoléfine est la matrice ( $q' = G'_{CAB} / G'_{PEhd}$ ) et dans le cas où l'ester de cellulose est la matrice ( $q = G'_{PEhd} / G'_{CAB}$ ) (Figure C-15).

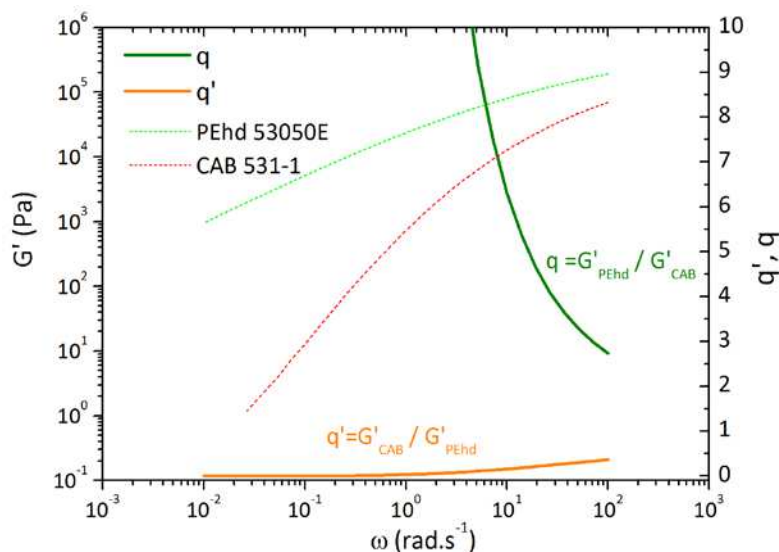


Figure C-15: Evolution du rapport des modules élastiques en fonction de la pulsation dans deux cas : celui où la polyoléfine constitue la matrice (orange) et celui où l'ester de cellulose constitue la matrice (vert) à 180 °C. En pointillé figurent les valeurs expérimentales ayant servi au calcul.

L'allure des courbes de rapports d'élasticité est très proche de celle des courbes de rapports de viscosité. Le caractère élastique de la polyoléfine est, sur la gamme de pulsation étudiée, bien plus marqué que celui de l'ester de cellulose. En plus d'un rapport de viscosité défavorable, l'élasticité importante du PEhd par rapport à celle du CAB pourrait fortement compliquer sa dispersion dans le CAB.

### **3.f) Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'étude des composants du futur mélange. Après avoir évalué leur température de processabilité, nous avons développé une méthode permettant de calculer simplement, une fois qu'elle a été mise en place, des rapports de viscosité (paramètre clé du développement des morphologies). En effet, après une caractérisation rhéologique initiale poussée des deux composants du mélange, une simple mesure de température permet d'estimer un rapport de viscosité (connaissant la vitesse de rotation des rotors du mélangeur interne). En prenant en compte la température et une estimation du taux de cisaillement dans l'outil de mélange, nous avons tenté de fournir un rapport de viscosité qui se rapproche de la réalité.

En appliquant cette méthode à la polyoléfine initialement sélectionnée (PEhd Dow 53050E) et à l'ester de cellulose choisi (CAB 531-1 Eastman), nous avons observé que l'écart de viscosité et d'élasticité entre ces deux produits était conséquent. Cela conduit à des rapports peu favorables si l'on souhaite obtenir une fine dispersion de l'un dans l'autre. Néanmoins, en vue d'optimiser cette dispersion, nous avons remarqué que, plus le taux de cisaillement était élevé, plus les rapports de viscosité et d'élasticité se rapprochent du cas favorable (1). De même, plus la température est basse, plus les viscosités sont proches. Ces deux paramètres contrôlables pourront donc être ajustés lors du mélange.

Nous allons désormais nous intéresser aux mélanges entre ces deux composants, préparés par mélangeur interne.

## 4) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES MORPHOLOGIES

### 4.a) Préparation par mélangeur interne

Afin d'obtenir un panorama le plus large possible des propriétés des mélanges contenant un ester de cellulose et une polyoléfine, nous avons préparés des mélanges entre le PEhd Dow 53050E et l'ester de cellulose CAB 531-1 Eastman sur toute la gamme de composition. En effet, à ce stade du projet, aucun choix n'a encore été fait sur le rôle que jouera l'ester de cellulose (phase dispersée ou matrice).

Pour préparer ces mélanges sur toute la gamme de composition (de 10 vol.% en 10 vol.%), nous avons utilisé le mélangeur interne avec le protocole suivant :

- Vitesse de rotation des rotors de 50 rpm.
- Température de consigne de 180 °C.
- Ajout de la polyoléfine et malaxage durant 5 minutes puis, sans interrompre la rotation des rotors, ajout de l'ester de cellulose et malaxage pendant 5 minutes supplémentaires.

Nous montrons dans la Figure C-16 une évolution classique de la température de la matière ainsi que du couple mesuré par le mélangeur durant ce protocole de mélange.

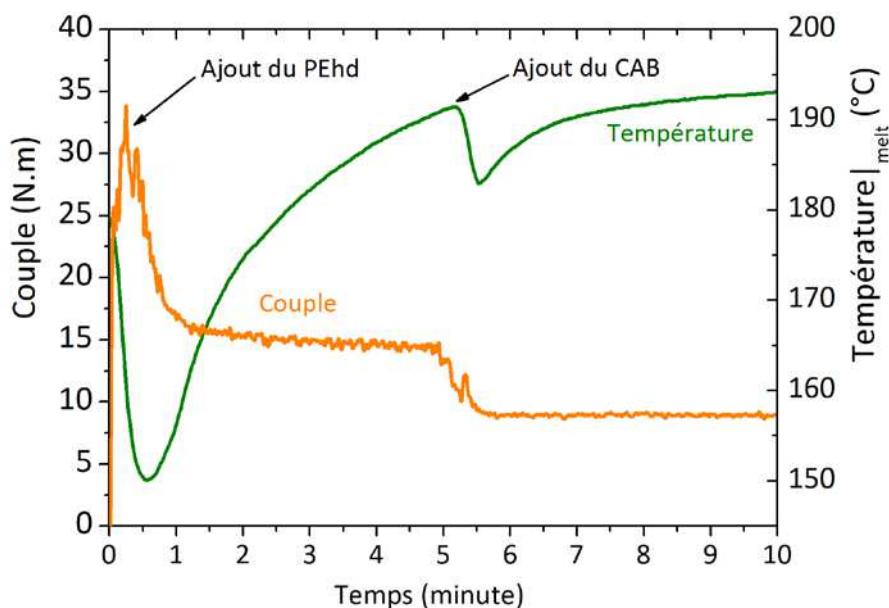


Figure C-16: Evolution du couple et de la température de la matière au cours d'un mélange entre 80 vol.% de PEhd Dow 53050E et de 20 vol.% de CAB 531-1 [Besson et Budtova, 2012].

Le PEhd est ajouté en premier. Cet ajout s'accompagne d'une diminution de la température (puisque les granulés sont initialement à température ambiante) et d'une augmentation brutale du couple (puisque les granulés forment une masse peu viscoplastique). L'énergie thermique et mécanique est rapidement transférée au polymère, qui fond. Le couple diminue, alors que la température augmente à cause de la dissipation visqueuse. Après 5 minutes, le CAB est ajouté. De même, la température diminue puisque la poudre de CAB est initialement à température ambiante. Cependant, le couple diminue car la poudre – qui fond rapidement à cette température – est constituée de CAB beaucoup

moins visqueux que le PEhd. Après 10 minutes de malaxage, la température matière et le couple sont stabilisés. Les mélanges sont extraits puis laissés à refroidir jusqu'à température ambiante. Nous en plongeons alors un morceau dans l'azote liquide puis nous réalisons une cryofracture pour l'observation des morphologies au microscope électronique à balayage. Nous notons que le couple et la température du mélange après les dix minutes de malaxages sont d'autant plus élevés qu'il y a de PEHD dans le mélange, c'est-à-dire, *a priori*, que le mélange est visqueux. On note en effet, un auto-échauffement – dû à la dissipation visqueuse – variable suivant la composition du mélange (Figure C-17).

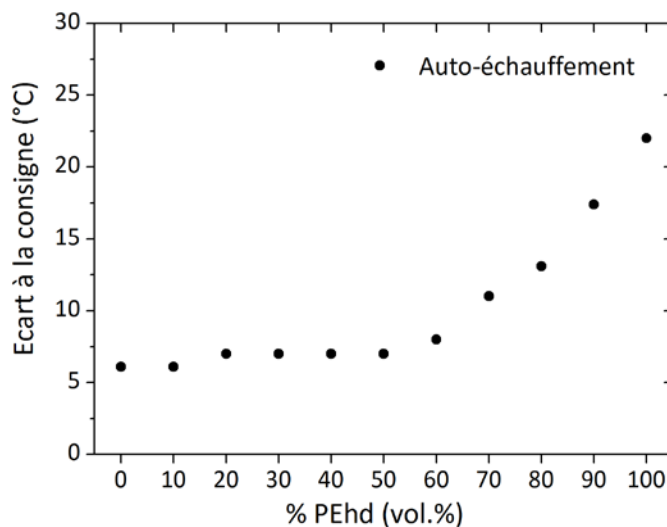


Figure C-17: Evolution de l'écart à la température de consigne (180 °C) à la fin du mélange en fonction de la quantité de PEhd Dow 53050E.

De plus, en intégrant l'évolution du couple dans le temps, on est capable de calculer l'énergie mécanique spécifique (EMS), c'est-à-dire l'énergie mécanique délivrée au mélange par le mélangeur interne (par unité de masse) :

$$EMS = \frac{N}{m} \cdot \int_0^{t_m} \Gamma(t).dt$$

avec  $N$  la vitesse de rotation des rotors (rph),  $m$  la masse totale de mélange dans la chambre du mélangeur (tonne),  $\Gamma$  le couple mesuré par le mélangeur en fonction du temps (kWh) et  $t_m$  le temps total du mélange (heure). On exprime généralement l'EMS en kWh.t<sup>-1</sup>.

Nous avons calculé l'EMS des mélanges préparés (Figure C-18). L'analogie avec la Figure C-17 est grande. Cette analogie s'explique par le fait que l'EMS est d'autant plus élevée que le couple est important. Or, la dissipation visqueuse suit le même raisonnement. Les écarts d'énergie mécanique spécifique fournie au mélange sont relativement conséquents suivant que l'on considère les mélanges avec une matrice CAB ou une matrice PEhd. Pour de faibles quantités de PEhd, nous notons une énergie mécanique environ cinq fois plus faible que celle obtenue lorsque le CAB est en petites quantités. Ces différences se feront probablement ressentir sur les morphologies des mélanges.



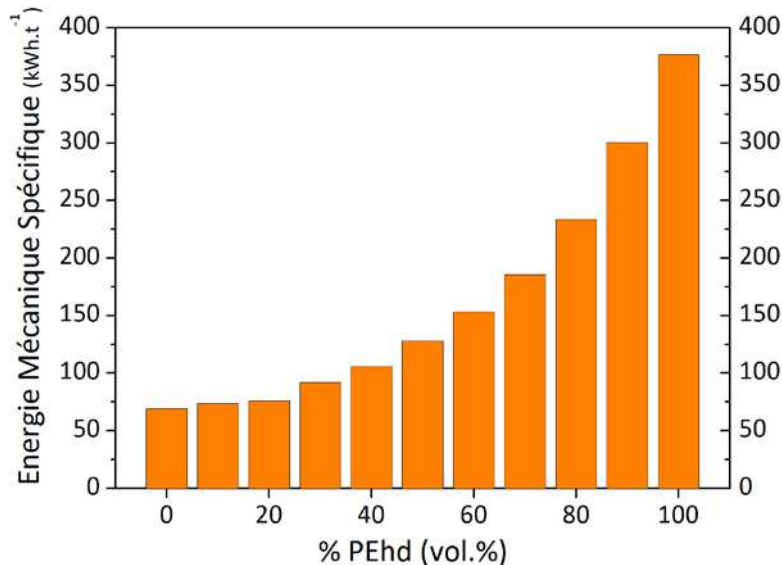


Figure C-18: Energie mécanique spécifique mesurée lors de la préparation des mélanges par mélangeur interne

#### **4.b) Observations des morphologies**

Les observations morphologiques pour les différents mélanges préparés sont données dans la Figure C-19, la colonne de gauche étant occupée par les mélanges à matrice PEhd tandis que la colonne de droite est occupée par les mélanges à matrice CAB.

Nous observons tout d'abord que, de manière générale, les morphologies obtenues sont loin d'être des morphologies nodulaires fines. Nous n'obtenons de morphologies nodulaires que dans de rares cas. Plus la quantité de phase dispersée est importante, plus les domaines de phase dispersée sont volumineux et adoptent une forme de moins en moins sphérique. Les mélanges contenant 30 *vol.%* et plus de phase dispersée adoptent une morphologie se rapprochant davantage de la co-continuité que de la fine dispersion. Dans les mélanges contenant 30 et 40 *vol.%* de CAB, nous notons la présence de CAB à la fois sous la forme de grands domaines continus ainsi que sous la forme de nodules dans le PEhd.

Nous observons également que pour une même fraction volumique de phase dispersée, les morphologies obtenues avec le CAB sont très différentes de celles obtenues avec le PEhd. Lorsque le PEhd constitue 10 à 20 *vol.%* de phase dispersée, les « nodules » sont beaucoup plus volumineux – diamètre de plusieurs dizaines de microns – que ceux obtenus lorsque le CAB constitue la phase dispersée. Dans ce cas (10 *vol.%* CAB), ces derniers sont globalement plus petits même si l'on observe quelques nodules volumineux. La distribution des tailles semble, en effet, étendue entre des nodules ayant un diamètre de l'ordre du micron et d'autres étant supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ .

L'obtention de morphologies plutôt grossières peut s'expliquer par différents facteurs. Premièrement, la valeur du rapport de viscosité est, dans tous les cas, très éloignée de un, ce qui ne facilite pas la casse des gouttes. Les cas où le rapport de viscosité est supérieur à un (PEhd en tant que phase dispersée) sont généralement moins favorables à la bonne dispersion de la phase minoritaire, tel qu'on l'observe généralement avec les fluides



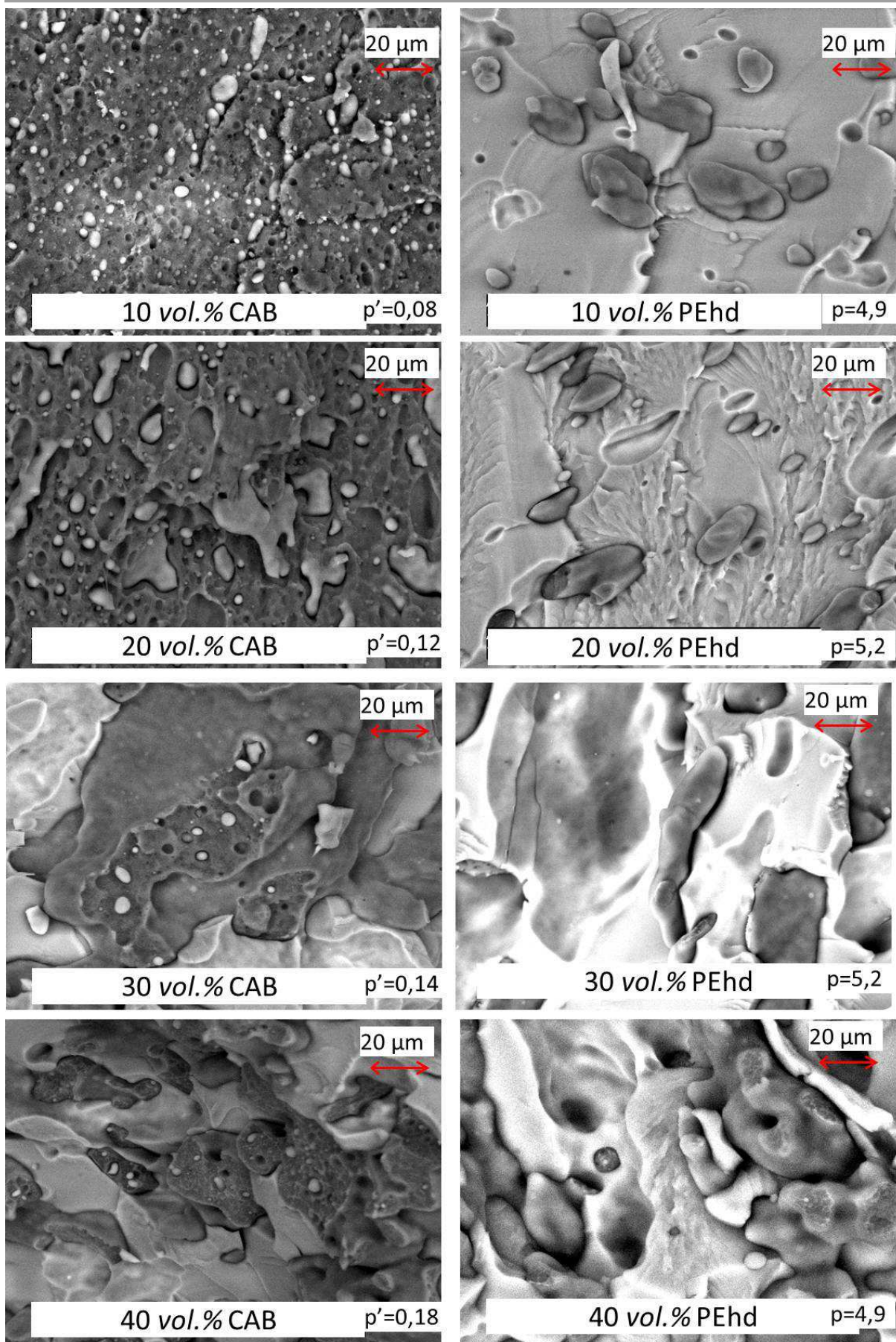


Figure C-19: Morphologies obtenues avec les premiers mélanges entre le CAB 531-1 et le PEhd Dow 53050E et rapports de viscosité estimés dans chaque cas.

newtoniens (pas de rupture de goutte pour un rapport de viscosité supérieure à quatre selon Grace [Grace, 1982]). Les rapports de viscosité très inférieurs à un (CAB en tant que phase dispersée) peuvent également être défavorables à la bonne dispersion de la phase minoritaire dans le cas de deux fluides non-newtoniens [Wu, 1987]. Les différences de morphologies, selon que c'est le CAB ou le PEhd qui constituent la phase dispersée peuvent aussi s'expliquer par la composante élastique du PEhd. Elle est beaucoup plus prononcée que celle de CAB. Cela implique une difficulté supplémentaire pour déformer et rompre les gouttes de PEhd.

Deuxièmement, l'énergie mécanique fournie au mélange est bien inférieure dans le cas où le CAB constitue la matrice que dans le cas où le PEhd constitue la matrice. Cette différence traduit qu'une phase dispersée de PEhd subie moins de contraintes qu'une phase dispersée de CAB. Cela ne favorise pas la dispersion du PEhd dans le CAB.

Troisièmement, bien que la littérature montre que l'établissement de l'équilibre dynamique entre rupture et coalescence soit très rapide [Lee et Han, 1999 et 2000], il est possible qu'un temps de contact de cinq minutes entre la polyoléfine fondue et la poudre de CAB ne soit pas suffisant. Il est alors envisageable que les morphologies observées ne soient pas toutes des morphologies à l'équilibre, notamment pour les mélanges contenant une quantité importante de phase minoritaire (30 et 40 vol.%).

Enfin, il existe un manque criant d'affinité aux interfaces entre le CAB et le PEhd. Il s'agit du témoignage de l'important contraste physico-chimique existant entre le CAB (fortement polaire) et le PEhd (fortement apolaire). Ce manque d'affinité n'est pas favorable à la bonne dispersion du mélange puisqu'il a tendance à déplacer l'équilibre dynamique entre rupture et coalescence de gouttes vers une dispersion moins fine. Pour limiter le phénomène de coalescence et améliorer l'affinité physico-chimique des deux phases, un compatibilisant pourra être utilisé.

Pour illustrer l'influence des paramètres opératoires sur les morphologies et avant d'aborder les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges présentés ci-dessus, nous présentons des morphologies obtenues pour un mélange de composition constante (80 vol.% PEhd / 20 vol.% CAB), mis en œuvre dans le mélangeur interne. Le seul paramètre variable est la vitesse de rotation de *roller rotors* (autrement dit, le taux de cisaillement), de 50 rpm à 150 rpm. Les morphologies obtenues sont présentées dans la Figure C-20.

Tel qu'on l'observe sur cette figure, une augmentation de la vitesse de rotation des rotors entraîne une diminution de la taille des domaines de CAB et permet de passer d'une morphologie mal définie à 25 rpm à une morphologie nodulaire à 150 rpm. Pour autant, la taille des nodules obtenus à 150 rpm est très variable, allant de quelques microns à plus de vingt microns de diamètre. Le taux de cisaillement semble, dans ce cas, être un bon paramètre pour contrôler la taille des domaines de phase dispersée. Cependant, son augmentation implique également une dissipation visqueuse plus importante et donc un échauffement différent des mélanges. La température mesurée à la fin du mélange passe relativement linéairement de 187 °C à 25 rpm à 207 °C à 150 rpm. De plus, la modification de

la couleur des mélanges, de blanc opaque à 25 rpm à brun foncé à 150 rpm laisse supposer qu'une dégradation thermo-mécanique importante a lieu pour des vitesses de rotations des rotors importantes.

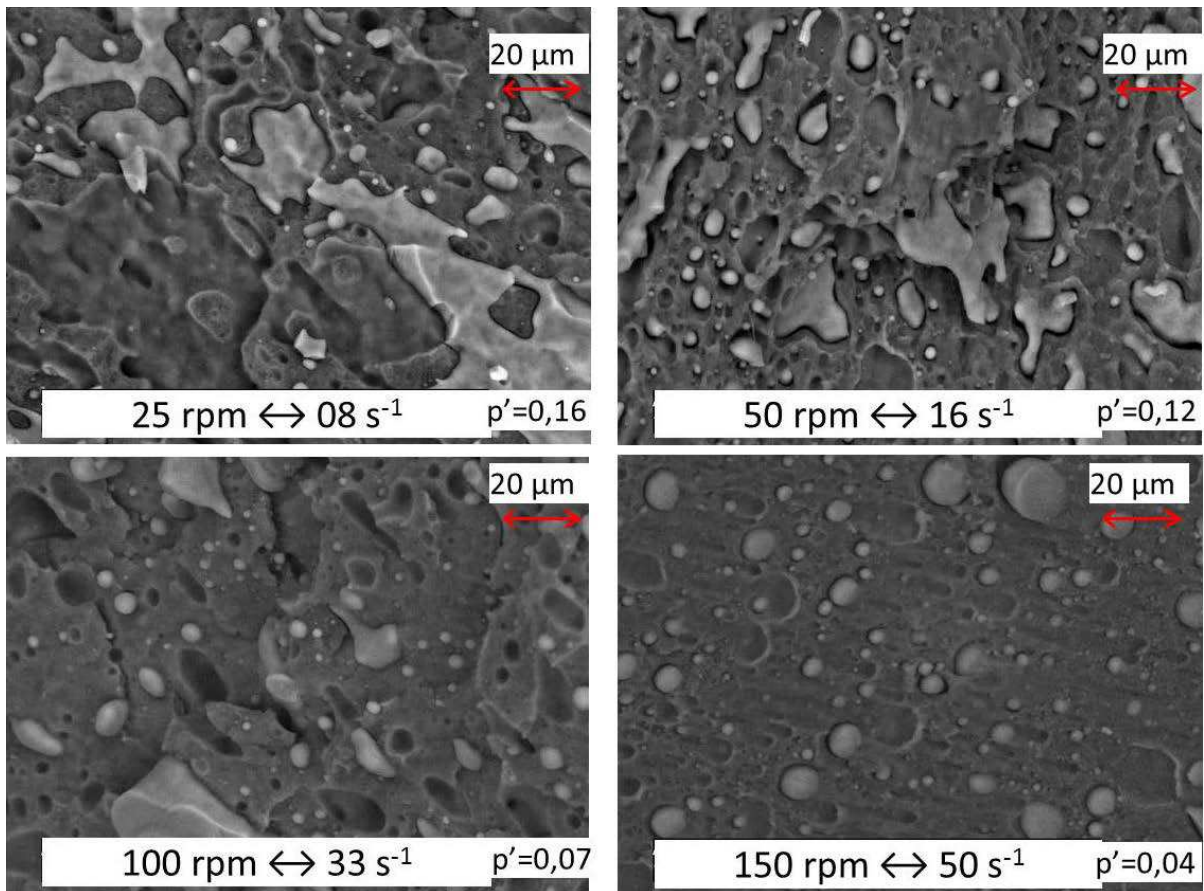


Figure C-20: Morphologies obtenues avec un mélange de composition constante (80 vol.% PEhd / 20 vol.% CAB) à différentes vitesses de rotation des roller rotors du mélangeur interne [Besson et Budtova, 2012].



## 5) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Afin de réaliser une caractérisation plus poussée des mélanges de composition variable et de capitaliser des informations sur leur comportement, nous avons étudié leur comportement rhéologique en rhéométrie dynamique. Nous avons donc exécuté des balayages en pulsations dans le régime de viscoélasticité linéaire de chaque mélange pour obtenir l'évolution, notamment de la viscosité complexe et du module élastique, en fonction de la pulsation et de la composition des mélanges.

L'évolution des modules élastiques  $G'$  et de la viscosité complexe des différents mélanges en fonction de la pulsation est présenté dans la Figure C-21.

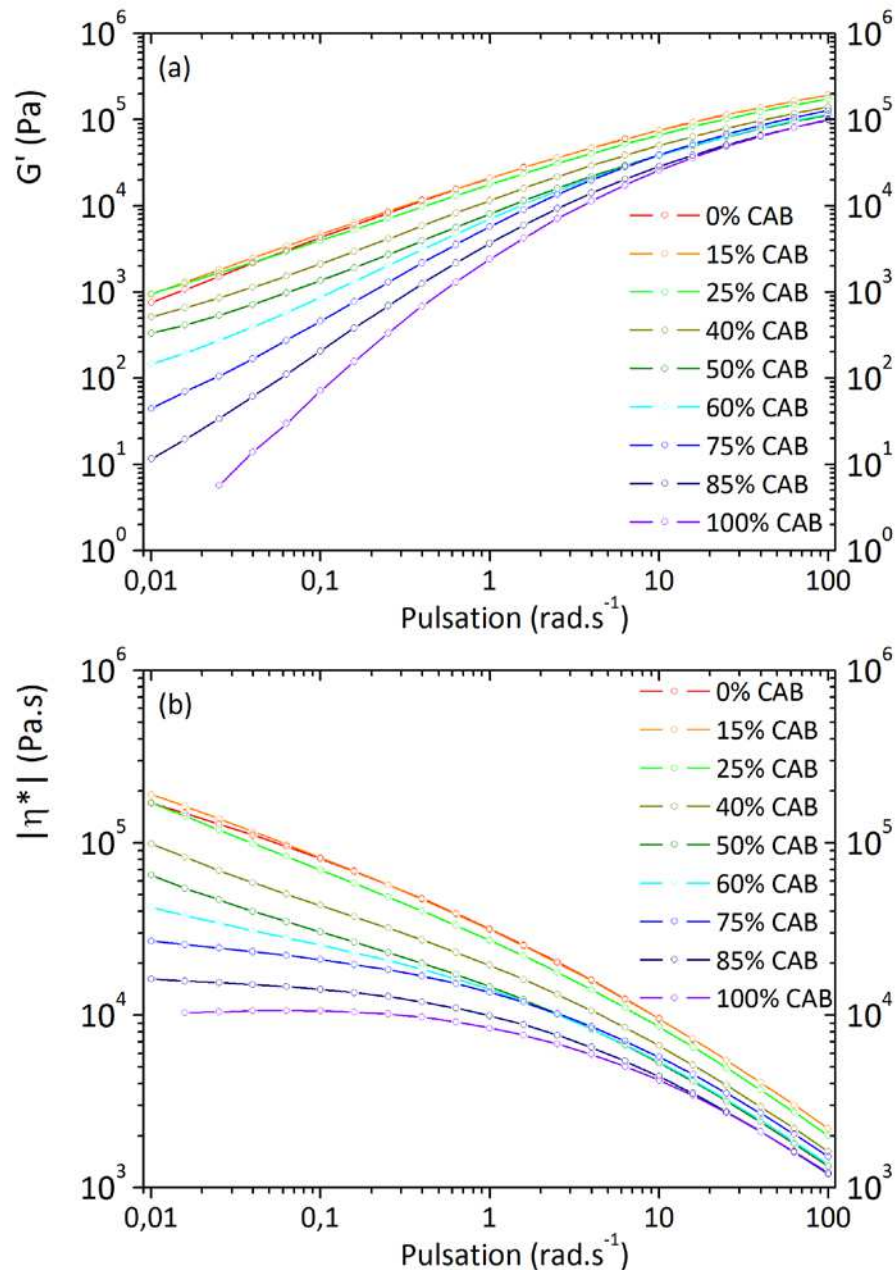


Figure C-21: Evolution du module élastique (a) et de la viscosité complexe (b) en fonction de la pulsation pour différents mélanges entre le CAB 531-1 et le PEhd Dow 53050E [Besson et Budtova, 2012].

De manière générale, nous remarquons que le module élastique des mélanges ainsi que leur viscosité complexe sont compris entre les valeurs des deux composants purs. A y

regarder de plus près, nous observons que les mélanges contenant les plus faibles quantités de CAB (15 % et 25 %) ont un comportement très proche sinon confondu avec celui de la matrice pure (PEhd).

Le comportement élastique des mélanges contenant une faible quantité de phase dispersée ne semble pas faire apparaître d'épaulement aux basses fréquences, signature fréquemment observée de la relaxation élastique des nodules. Cette absence d'épaulement est probablement due à l'absence d'une morphologie nodulaire fine et homogène. Dans les rares cas où nous avons obtenu une morphologie nodulaire, la distribution des tailles de nodules est en effet très étendue, ce qui ne permet une observation facile de l'épaulement. L'observation de ce dernier est souvent souhaitée car ses caractéristiques permettent de remonter soit à une distribution de tailles de nodules, soit à la tension interfaciale entre nodules et matrice [Palierno, 1990 ; Graebing, 1993].

Nous observons cependant un adoucissement de la pente de  $G'$  à basse fréquence pour les mélanges dont les fractions volumiques de chaque phase sont proches, mais celui-ci ne serait être lié à un épaulement dû à la relaxation élastique de nodules. Leur morphologie n'est en effet pas nodulaire. Il est probablement plus juste de penser que ces mélanges ont un comportement hybride : à haute fréquence, le comportement élastique de la matrice (probablement le CAB) s'exprime. La fréquence diminuant, l'influence du composant dispersé (probablement le PEhd) se fait de plus en plus ressentir. Ce dernier n'étant pas – contrairement au CAB – dans son domaine d'écoulement terminal, la pente de  $G'$  s'adoucit.

Une observation similaire est faite avec les courbes de viscosité complexe. Les mélanges contenant une faible quantité de CAB ont un comportement proche de celui de leur matrice (PEhd) sur toute la gamme de pulsation. Les mélanges ayant des fractions volumiques de CAB plus élevées ont un comportement hybride. Si l'on relève les valeurs de viscosité complexe des mélanges à haute et à basse pulsation, l'on obtient les deux courbes présentées dans la Figure C-22. Nous observons une linéarité des valeurs à haute fréquence, suivant une loi de mélange log-additive simple. Un écart notable est cependant visible à basse fréquence pour les mélanges contenant une faible quantité de CAB. Ces mélanges étant les seuls à avoir une morphologie nodulaire, nous pouvons supposer que l'écart par rapport à la loi additive peut être relié à la contribution de la relaxation des nodules.

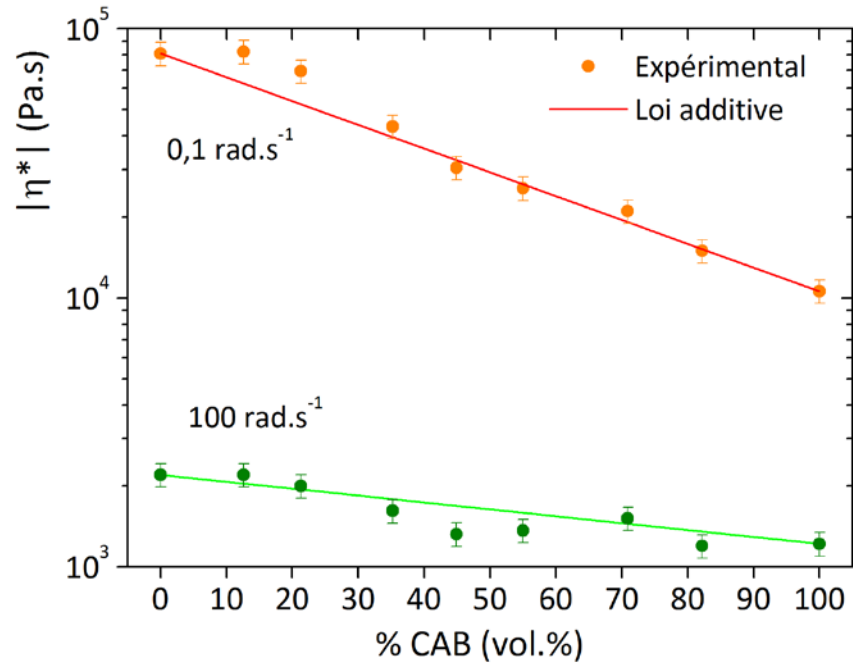


Figure C-22: Evolution de la viscosité complexe des mélanges en fonction de leur composition à deux valeurs de pulsation [Besson et Budtova, 2012].

## 6) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES PROPRIETES MECANQUES

### 6.a) Analyse mécanique dynamique

Des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées sur toutes les compositions pour établir l'évolution des propriétés mécaniques dynamiques en fonction, d'une part de la composition et d'autre part de la température. La DMA donne des informations sur les propriétés mécaniques des mélanges dans le domaine des déformations réversibles (donc pour de petites déformations). Nous souhaitons ainsi caractériser les propriétés des mélanges pour lesquelles l'influence négative des interfaces non compatibilisées se fera peu ressentir.

La DMA permet également, par la détection de la transition vitreuse, d'évaluer la miscibilité entre les deux composants d'un mélange ( $T_g$  de chaque composant inchangées en cas d'immiscibilité).

Nous avons donc réalisé des balayages en température jusqu'à 160 °C, à 2 °C.min<sup>-1</sup> et avec une fréquence de 1 Hz sur des échantillons thermo-compressés pré-tendus (cf. B.4.b)). Nous avons relevé l'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour différentes formulations (Figure C-23). Nous observons que les modules de conservation des mélanges se rangent, en fonction de leur composition, entre les modules des deux composants purs et ce, sur une gamme de température allant de la température ambiante à environ 110 °C, la température de transition vitreuse du CAB. Au-delà, la transition vitreuse du CAB ainsi que la fusion du PEhd, intervenant sur des gammes de température qui se recouvrent, modifient le comportement élastique des mélanges. A ce propos, nous noterons que le recouvrement des phénomènes de transition vitreuse du CAB et de fusion du PEhd, produisant chacun une modification de  $\tan(\delta)$ , empêchant la détermination de la  $T_g$  de la phase CAB en fonction de la composition [Besson et Budtova, 2012]. Il est donc délicat de se servir de la DMA pour conclure sur la miscibilité entre les deux polymères, bien que cette dernière soit très probablement inexistante.

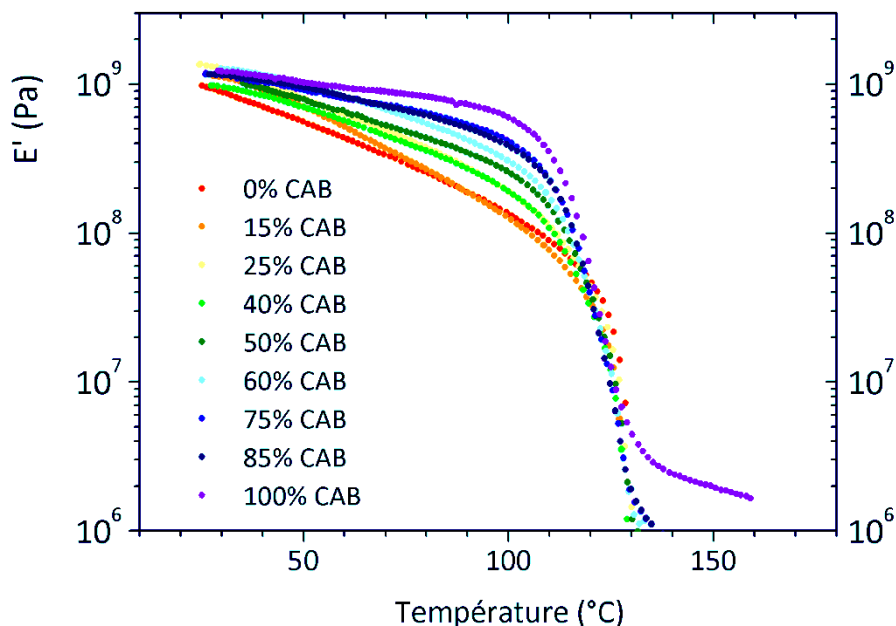


Figure C-23: Evolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour des mélanges composés de quantités variables de PEhd Dow 53050E et de CAB 531-1.

Si l'on relève les valeurs de  $E'$  des mélanges pour une température  $T$  située entre la température ambiante et 110 °C, nous observons qu'il existe une linéarité des valeurs, suivant une loi de mélange simple (Figure C-24):

$$\log(E') = \phi \cdot \log(E'_{CAB}) + (1 - \phi) \cdot \log(E'_{PEhd})$$

avec  $E'$  le module élastique du mélange,  $\phi$  la fraction volumique de CAB,  $E'_{CAB}$  le module élastique du CAB pur à la température  $T$  et  $E'_{PEHD}$  le module élastique du PEhd pur à  $T$ .

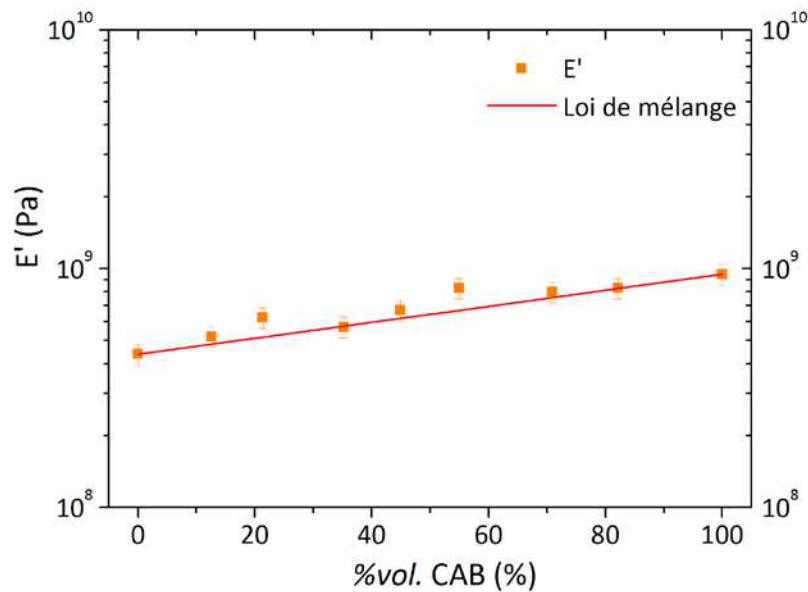


Figure C-24: Evolution du module de conservation en fonction de la composition en CAB à 60 °C et loi de mélange obtenue à partir des modules de conservation des composants purs [Besson et Budtova, 2012].

Le comportement additif des mélanges sur cette gamme de températures peut s'expliquer principalement parce que nous sommes là dans le domaine des petites déformations. Dans ce domaine, le comportement élastique des formulations s'exprime majoritairement. Les interfaces, principaux lieux de fragilisation du mélange non compatibilisé, sont très peu sollicitées. Les inclusions de phase dispersée agissent comme des charges. Le comportement mécanique n'est pas le même lorsque l'on sort du domaine linéaire.

### **6.b) Essais de traction uniaxiale**

Des essais de traction uniaxiale ont été entrepris sur les mélanges pour évaluer leur comportement mécanique dans le domaine des déformations irréversibles. Pour ce faire, nous avons préparé des éprouvettes ISO 527-1BA par compression puis découpe que nous avons testées avec une vitesse de déplacement de 5 mm.min<sup>-1</sup> (cf. B.4.c)).

Les résultats, donnés ici sous la forme de contrainte nominale et d'allongement relatif, sont montrés dans la Figure C-25. Nous y observons le comportement ductile du PEhd qui, cependant, ne se déforme pas autant qu'il le devrait selon les informations de la fiche technique du produit (800 % à 50 mm.min<sup>-1</sup>). Cet écart provient probablement de la



méthode de préparation des échantillons, la compression/découpe étant moins favorable que l'injection (le découpage peut par exemple initier des défauts qui localisent la contrainte et fragilisent le matériau). Un début de striction apparaît également avec le CAB 531-1, beaucoup moins prononcé que le PEhd, mais tout de même présent. Celui-ci possède une contrainte au seuil d'écoulement assez élevée ( $> 30$  MPa) et un allongement à la rupture de l'ordre de 30 % dans nos conditions d'essais. Nous remarquons surtout que dès que l'on ajoute une seconde phase, les propriétés non-réversibles des mélanges semblent très en-deçà de ce que nous obtenons avec les produits purs.

Pour mieux s'en rendre compte, nous représentons la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  ainsi que l'élongation à la rupture  $\varepsilon_b$  en fonction de la composition des mélanges dans la Figure C-26.

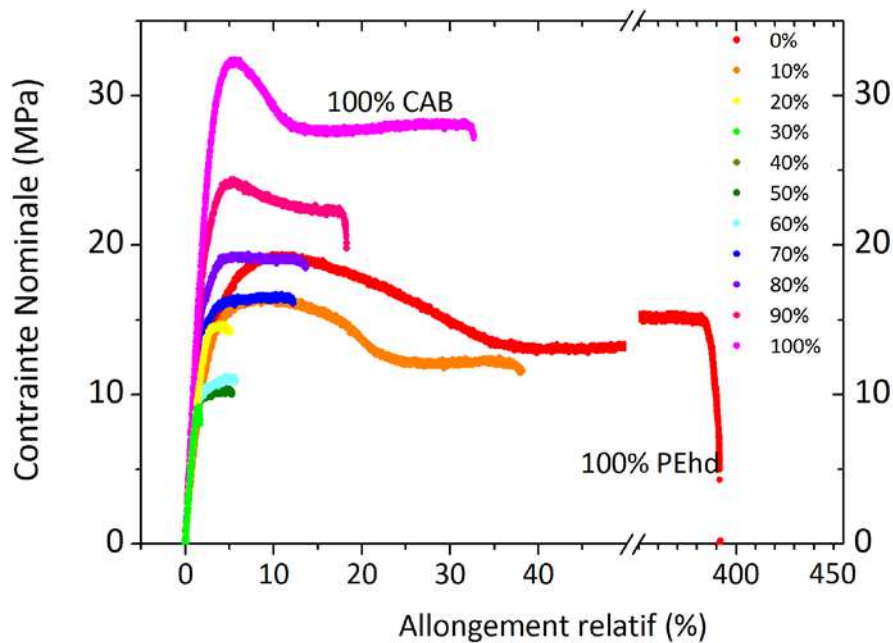


Figure C-25: Evolution de la contrainte nominale en fonction de l'allongement relatif pour différentes formulations contenant une fraction volumique croissante de CAB 531-1 dans le PEhd Dow 53050E.

Contrairement à ce que nous avons obtenu avec l'analyse mécanique dynamique, nous observons ici une forte déviation négative par rapport à une loi de mélange additive. Celle-ci est d'ailleurs davantage marquée pour l'élongation à la rupture que pour la contrainte au seuil d'écoulement. L'élongation à la rupture est le paramètre qui témoigne le plus de l'affinité à l'interface entre les composants du mélange. Une mauvaise adhésion implique un mauvais transfert des contraintes et finalement, une structure plus fragile.

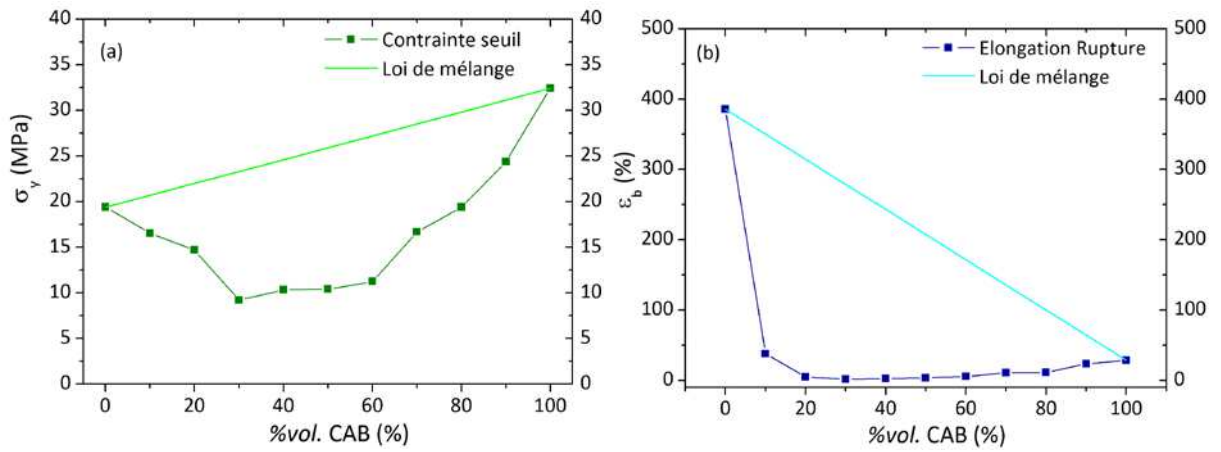


Figure C-26: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement (a) et de l'élongation à la rupture (b) en fonction de la quantité de CAB contenue dans le mélange.

Comme nous pouvions nous y attendre au vu des morphologies observées, les propriétés mécaniques non-réversibles de l'ester de cellulose et de la polyoléfine sont très altérées une fois mélangés. La taille des inclusions, leur forme ainsi que leur faible affinité avec la matrice en sont les principales causes.

## 7) CONCLUSIONS DU CHAPITRE C

Ce premier chapitre expérimental s'inscrit – au sein de cette thèse – comme un chapitre introductif visant à faire davantage connaissance avec les matériaux de l'étude et les concepts impliqués dans leur mélange. Le spectre initial de l'étude étant trop étendu, il vise à apporter des arguments permettant de mieux définir les contours de la thèse et de mieux cibler ses objectifs.

Des caractérisations thermo-mécaniques et rhéologiques nous ont tout d'abord permis de sélectionner un unique ester de cellulose ayant une gamme de températures de mise en œuvre suffisamment large pour ne pas devoir ajouter de plastifiant. Cet acétobutyrate de cellulose (CAB) combine une viscosité élevée par rapport aux autres grades de CAB et un nombre de fonctions hydroxy non estérifiées relativement important. Dans l'optique d'une compatibilisation par des anhydrides maléiques, ce taux d'hydroxy est un paramètre clé.

Une caractérisation rhéologique plus poussée sur l'ester de cellulose et la polyoléfine a permis le développement d'une méthode permettant de calculer des rapports de viscosité représentatifs de la réalité de l'outil de mise en œuvre. Cette méthode, prend en effet en compte la température du mélange et le taux de cisaillement dans le mélangeur. Lors de ces essais, nous avons pu mettre en évidence une des caractéristiques essentielles de l'ester de cellulose : la très forte dépendance de sa viscosité avec la température. Cette propriété devra, à l'avenir, être intégrée avec soin dans nos réflexions.

L'étude rhéologique a fait apparaître l'écart très important des viscosités et des élasticités des deux composants du mélange. Ces écarts ont conduit à l'obtention de morphologies peu utiles en vue d'une amélioration de propriétés. Nous avons également noté que les morphologies obtenues avec le PEhd en tant que phase dispersée étaient particulièrement grossières, les « nodules » de polyoléfine ayant des diamètres de plusieurs dizaines de microns.

Ces morphologies ont amené des propriétés mécaniques à grande déformation moins bonnes que celles des composants seuls. Cette forte déviation négative est également à chercher dans l'absence d'affinité à l'interface, empêchant la création d'une interphase permettant le transfert des contraintes d'une phase à l'autre.

Tous ces résultats expérimentaux constituent des arguments alimentant la réflexion sur une définition plus précise des contours et des objectifs de la thèse. Grâce à eux, nous avons été capables de réaliser un certain nombre de choix légitimant la démarche scientifique de la thèse. Ils sont exposés dans le chapitre suivant (*cf.* Chapitre D).

**Chapitre D :**  
**Optimisation des mélanges entre**  
**Acétobutyrate de Cellulose et**  
**Polyéthylène**



## D. OPTIMISATION DES MELANGES ENTRE ACETOBUTYRATE DE CELLULOSE ET POLYETHYLENE

Après avoir réalisé une caractérisation des morphologies et des propriétés obtenues avec les mélanges entre un CAB et un PEhd (*cf.* Chapitre C), nous nous sommes servis des résultats obtenus pour mieux orienter le sujet de la thèse, en répondant aux questions suivantes :

- Quel composant du mélange constituera la matrice : l'ester de cellulose ou la polyoléfine ?
- Quelle(s) sera(ont) la(les) propriété(s) améliorée(s) ?

Nous avons alors fait le constat qu'il sera compliqué d'améliorer les propriétés d'une polyoléfine avec un ester de cellulose. Ces polymères sont exploités massivement depuis des dizaines d'années, avec toutes les connaissances que cela implique. Leurs propriétés sont déjà largement optimisées. Une possibilité serait de considérer l'ester de cellulose comme une « charge » composée de carbone renouvelable et de déterminer la quantité maximale que l'on peut ajouter en minimisant la perte de propriétés de l'ensemble. Mais l'idée d'ajouter une charge beaucoup plus onéreuse que la polyoléfine ne nous est pas apparue judicieuse.

L'autre voie consiste alors à considérer l'ester de cellulose comme composant principal du mélange. Nous avons alors cherché les propriétés des esters de cellulose qui pourraient être améliorées par l'ajout d'une polyoléfine. Les possibilités étaient nombreuses (*cf.* A.1.e)). Vu les domaines d'expertises du Cemef et l'intérêt des industriels impliqués dans la Chaire, notre choix s'est orienté vers l'amélioration des propriétés mécaniques de l'ester de cellulose. En effet, ce dernier semble particulièrement fragile une fois qu'une entaille y a été générée. Les mélanges de polymères étant une des techniques les plus efficaces pour renforcer les matériaux fragiles, nous avons donc choisi de nous orienter vers le renfort des esters de cellulose par des nodules de polyoléfine.

Cependant, vu les piètres propriétés mécaniques que nous avons obtenu avec les mélanges contenant des « nodules » de PEhd Dow 53050E, des modifications doivent être apportées à la phase dispersée. Nous avons donc sélectionné de nouvelles polyoléfines, plus adaptées au mélange avec le CAB d'un point de vue rhéologique. La démarche pour choisir ces nouveaux grades est expliquée au début de ce chapitre. De plus, nous ajouterons désormais systématiquement un compatibilisant en vue d'une part, de diminuer la taille des nodules obtenus et, d'autre part, d'améliorer l'adhésion interfaciale et donc le transfert des contraintes à l'interface.

L'étude rhéologique de ces nouvelles polyoléfines amènera à une redéfinition des conditions de mélange, plus propices à l'obtention de morphologies nodulaires fines. Ces morphologies seront observées après le mélange des composants par mélangeur interne. Enfin, les propriétés mécaniques de résistance au choc seront mesurées lors d'essais Charpy sur barreaux entaillés.

Les résultats de ce chapitre sont en partie issus du travail de stage d'une élève-ingénieur de l'Ecole Normale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux, Aurélie Vanhille, accueillie durant cinq mois au laboratoire.

## 1) MODIFICATION DE LA PHASE DISPERSEE

### 1.a) Pourquoi changer ?

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ne sont pas en accord avec ce que nous avons pu lire dans la littérature dédiée au renfort des polymères fragiles.

En effet, lorsque le PEhd Dow 53050E constitue la phase dispersée dans le CAB, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une morphologie nodulaire fine, avec des tailles de nodules inférieures au micron. Bien qu'obtenues en absence de compatibilisant et sans optimiser le procédé de mise en œuvre, les morphologies observées ne laissent pas penser qu'il soit possible d'atteindre une taille de nodule petite. La viscosité et l'élasticité du grade de PEhd, toutes deux très supérieures à celles du CAB en sont les principaux freins. Ces deux propriétés étant intrinsèques au grade de PEhd, il nous a semblé plus judicieux de choisir un autre grade initialement plus proche du CAB, que d'optimiser un mélange qui, dès le début, est loin de satisfaire toutes les conditions.

Quitte à changer de grade, nous avons la possibilité d'utiliser un tout autre polymère que le PEhd. Pour garder une cohérence par rapport à l'intitulé initial du sujet, nous avons choisi de rester au sein de la famille des polyoléfines, tout en nous laissant une plus grande liberté de choix à l'intérieur de cette famille. En effet, en fonction de leur densité, les polyéthylènes (et leurs copolymères) ont une très grande variété de propriétés mécaniques. Nous ne nous bornerons donc pas aux polyéthylènes de haute densité.

### 1.b) Quel(s) critère(s) utiliser pour choisir de nouveaux polyéthylènes ?

La question qui se pose alors est de savoir comment choisir de nouvelles polyoléfines pour ne pas se retrouver dans le cas présenté dans le chapitre précédent, où les propriétés du PEhd Dow 53050E étaient peu compatibles avec celles du CAB.

La liste de critères susceptibles d'entrer en compte dans ce choix est grande. Nous ne considérerons que les aspects techniques (et non économiques) et, parmi eux, les propriétés mécaniques et rhéologiques. D'un point de vue mécanique, nous avons pu voir dans la revue de littérature, que pour favoriser la cavitation au moment du choc et favoriser le renfort, il est souvent conseillé d'opter pour des nodules ayant un module élastique dix fois plus petit que celui de la matrice. D'un point de vue rhéologique, nous avons vu qu'il était important de se trouver dans des conditions pour lesquelles les viscosités des deux produits sont proches pour obtenir une morphologie nodulaire fine, ce qui peut favoriser le renfort.

Nous avons également pu lire que la cavitation n'est pas une étape nécessaire à l'obtention de renfort, tandis que la morphologie nodulaire – avec des nodules de petite taille et peu espacés – semble être une condition *sine qua none* pour le développement des mécanismes de renfort. Cela nous amène à penser qu'il est plus judicieux, dans notre situation, de choisir le polyéthylène d'abord en fonction de ses propriétés rhéologiques qu'en fonction de ses propriétés mécaniques.

Nous nous sommes alors heurtés à un problème : devant le choix immense de polyoléfines qui s'offraient à nous, comment avoir une idée rapide de leurs propriétés rhéologiques ? Il n'était



effectivement pas envisageable d'acheter un sac de 20 ou 25 kg pour chaque grade à tester. Malgré des demandes répétées aux producteurs de résines ou à leurs distributeurs, il n'a pas été possible de recevoir des échantillons pour réaliser des tests nous-mêmes. Il n'a pas non plus été possible de récupérer auprès d'eux, des courbes d'écoulement.

Nous avons alors dû nous baser sur la seule valeur donnant une idée de la viscosité pour un taux de cisaillement non-nul et fournie dans les fiches techniques: le MFI. Cet acronyme signifie *Melt Flow Index* ou Indice de Fluidité, représentant la masse de produit s'écoulant – dans l'équivalent d'un rhéomètre capillaire - au travers d'une filière cylindrique de 2,096 mm de diamètre et de 8,0 mm de long, sous une masse de 2,16 kg, à 190 °C pendant 10 minutes (valeurs classiques pour les polyéthylènes). La valeur du MFI renseigne alors sur la fluidité du produit et donc sur son extrudabilité. Plus la valeur est élevée, plus le grade est fluide.

### 1.c) Estimation du taux de cisaillement dans un essai de MFI

Avant d'utiliser la valeur du MFI pour le choix de notre polyoléfine, il convient d'estimer, même grossièrement, le taux de cisaillement apparent lors d'un essai de MFI. En effet, si celui-ci est trop éloigné de ce que nous rencontrons dans nos procédés de mise en œuvre, la représentativité des données sera faible. Nous noterons toutefois que, comme cette méthode est utilisée industriellement pour juger de l'extrudabilité d'un produit, le taux de cisaillement doit être représentatif du procédé d'extrusion.

L'expression du débit volumique  $Q_v$  de cet écoulement de Poiseuille est donnée par :

$$Q_v = \frac{\Delta P}{8\eta L_{cap}} \pi R_{cap}^4$$

avec  $\Delta P$  la différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire,  $\eta$  la viscosité,  $L_{cap}$  la longueur du capillaire et  $R_{cap}$  son rayon.

En admettant une adhésion parfaite à la paroi du capillaire, le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{app}$  est donné par :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{\Delta P}{2\eta L_{cap}} R_{cap}$$

Nous pouvons alors exprimer le taux de cisaillement apparent en fonction du débit volumique :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q_v}{\pi R_{cap}^3}$$

Si l'on prend une valeur de MFI de **1 g.10min<sup>-1</sup>** et que l'on approxime la masse volumique du grade à 1 g.cm<sup>-3</sup>, l'on obtient une valeur de débit volumique de :

$$Q_v = 1,7.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}.$$

Nous obtenons alors une valeur de taux de cisaillement apparent de :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 * 1,7.10^{-7}}{\pi(1,05.10^{-3})^3} \approx 200 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de 200 s<sup>-1</sup>, qui représente la valeur maximale du taux de cisaillement à la paroi et qui ne prend en compte ni les effets d'entrée dans le capillaire ni le comportement non-

newtonien de ce fluide polymère, semble tout à fait cohérente avec les procédés classiques de mise en œuvre.

Si nous conservons notre valeur de débit volumique et que nous cherchons à obtenir, dans ces conditions expérimentales, une estimation de la viscosité du produit, nous obtenons :

$$\eta = \frac{\Delta P}{8Q_v L_{cap}} \pi R_{cap}^4$$

Une expression de  $\Delta P$  est donnée par :

$$\Delta P = P_{entrée} - P_{sortie} = \frac{mg}{\pi R_{cap}^2} - P_{atm} = \frac{2,16 * 9,8}{\pi (1,05 * 10^{-3})^2} - 1,013 * 10^5 = 6,0 * 10^6 \text{ Pa}$$

avec  $m$  la masse du piston et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Nous obtenons alors, à 190 °C et pour un taux de cisaillement apparent de 200 s<sup>-1</sup>:

$$\eta = \frac{6,0 * 10^6 * \pi * (1,05 * 10^{-3})^4}{8 * (1,7 * 10^{-7}) * (8 * 10^{-3})} \approx 1700 \text{ Pa.s}$$

Un grade ayant un MFI de 1 g.10min<sup>-1</sup> a donc une viscosité de l'ordre de 1700 Pa.s dans les conditions de l'essai. Comparée à la viscosité dynamique obtenue à 190 °C et 200 rad.s<sup>-1</sup> avec le CAB 531-1 (350 Pa.s), nous sommes encore loin d'une équiviscosité. Faudrait-il prendre un grade ayant un MFI plus important ? Pour répondre, il faut garder à l'esprit différentes notions :

- Il ne s'agit que d'estimations.
- Nous n'atteindrons pas un taux de cisaillement si élevé dans notre mélangeur interne. Les viscosités des deux produits seront donc plus élevées. Celle du CAB augmentera davantage que celle de la polyoléfine puisque l'indice de pseudo-plasticité du CAB (0,4) est supérieur à l'indice de pseudo-plasticité classique des polyéthylènes (0,3) [Agassant *et al.*, 1996]. Les deux viscosités seront alors plus proches.
- Nous n'atteindrons probablement pas la température de 190 °C dans notre mélangeur interne, mais plutôt 170 ou 180 °C. En diminuant la température, on augmente beaucoup plus la viscosité du CAB que celle de la polyoléfine, rapprochant encore les deux valeurs de viscosités.

Pour choisir *a priori* de nouvelles polyoléfines, nous avons donc retenu des grades dont le MFI est supérieur ou égal à 1 g.10min<sup>-1</sup>.

#### 1.d) Présentation des grades retenus

Pour définir la nouvelle polyoléfine, nous avons retenu sept nouveaux grades. Les caractéristiques techniques de ces produits données par les fabricants sont rassemblées dans le Tableau D-1. A titre de comparaison, nous avons également ajouté les propriétés du PEhd utilisé au chapitre précédent (Dow 53050E).

Tableau D-1: Récapitulatif des principales propriétés des nouvelles polyoléfines testées (Source : producteurs)

Densité	MFI (2,16 kg,190 °C) (g.10min <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture
---------	---	---------------------	-------------------------------	-------------------------

- PEhd Dow 53050E	0,952	0,3*	130	36	800%
- PEhd Eraclene MR80	0,954	18	135	14	200%
- PEbd Dowlex SC2108	0,935	2,6	130	28	700%
- PEbd Total Petrochemical LD0304	0,924	4	111	13	550%
- PEbd Total Petrochemical 1020FN24	0,922	2,1	109	12	>50%
- PEbd Innovene LL0209AA	0,920	0,9	120	35	800%
- PEbd Lacqtene LA0710	0,918	7,5	108	12	450%
- PEubd Engage 8842	0,860	1,0	38	3	1200%

\* MFI obtenu sous un poids de 5 kg.

A part pour le PEhd Eraclene MR80 qui a une très grande fluidité, nous avons retenu des produits ayant une densité plus basse que le PEhd Dow 53050E utilisé initialement. Nous nous attendons ainsi à avoir des produits plus souples, se déformant plus facilement pour accommoder les contraintes lors du choc. De plus, comme indiqué précédemment, ces produits ont un MFI supérieur ou égal à un, contrairement au PEhd Dow 53050E, ce qui devrait nous permettre d'obtenir des morphologies nodulaires plus fines.

Il convient désormais de caractériser les propriétés rhéologiques de ces sept nouveaux grades.

## 2) RHEOLOGIE DYNAMIQUE DES POLYOLEFINES RETENUES

Nous avons identifié sept grades de polyéthylène d'après leur valeur de MFI. Il convient désormais de s'assurer que ces nouveaux produits ont une viscosité et une élasticité cohérente avec celles du CAB.

### 2.a) Stabilité thermique

Nous réalisons donc la caractérisation de leur comportement rhéologique, en commençant, comme nous l'avons fait avec le CAB et le PEhd précédents, par déterminer l'étendue de leur régime de viscoélasticité linéaire (Figure D-1).

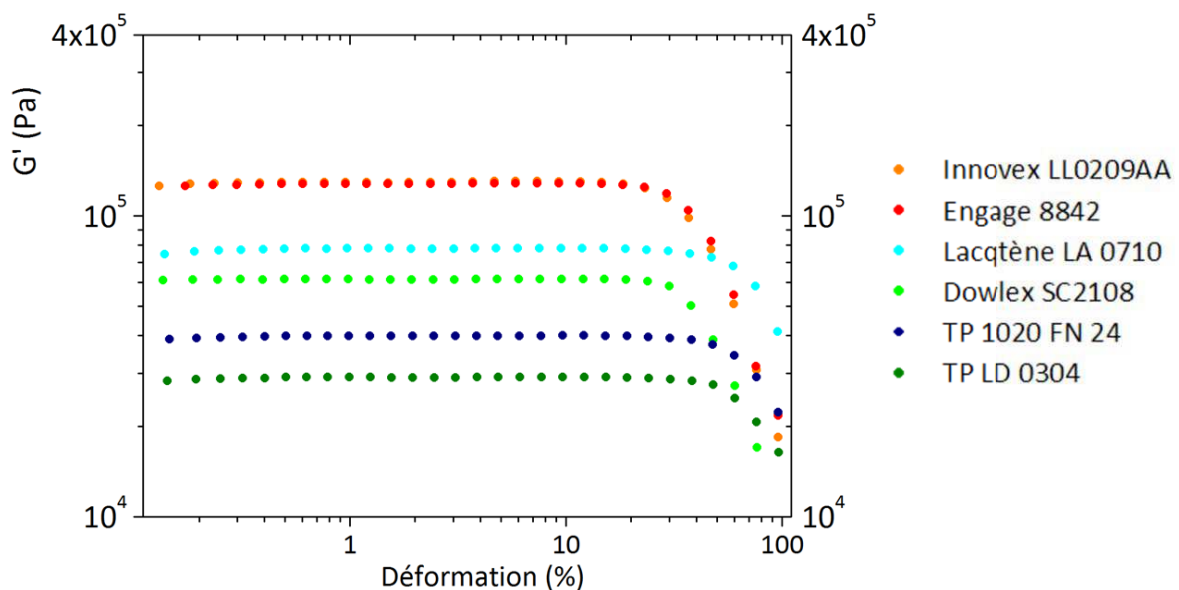


Figure D-1: Evolution du module élastique  $G'$  à 180 °C en fonction de la déformation pour six des sept nouveaux grades testés.

Nous observons une étendue du régime linéaire de ces grades du même ordre de grandeur que celle du PEhd Dow 53050E. La plus petite valeur critique de déformation est de l'ordre de 20 %. Afin de conserver des conditions d'essai identiques, nous travaillerons avec une déformation de 5 % pour les essais suivants.

Le point suivant à vérifier est la stabilité thermique de ces grades. En effet, certains grades sont formulés avec des stabilisants (antioxydants), d'autres ne le sont pas. Nous nous attendons donc à ce que certaines polyoléfinés soient thermiquement plus stables que d'autres. Nous avons ainsi mesuré l'évolution de leur viscosité complexe au cours du temps à 180 °C et dans le régime linéaire (Figure D-2).

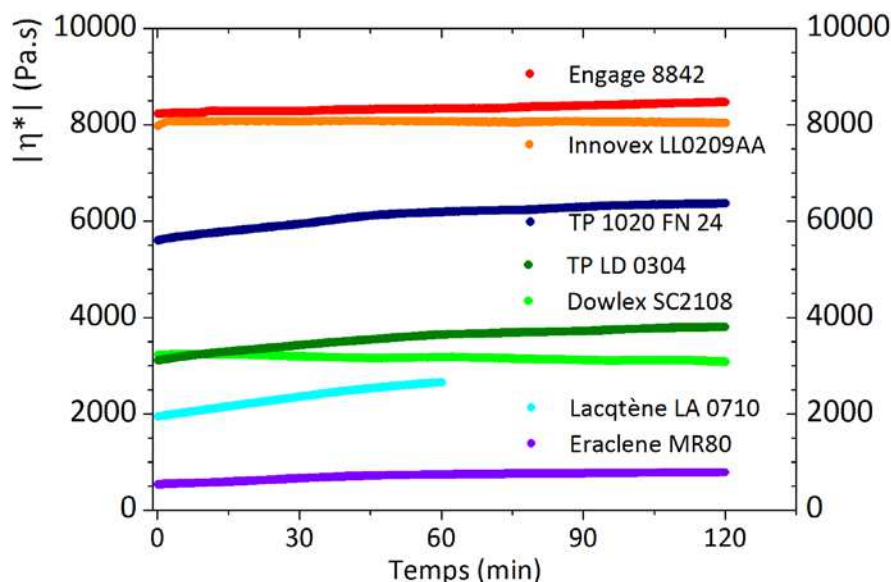


Figure D-2: Evolution temporelle de la viscosité complexe, à 180 °C, des sept nouveaux grades de polyéthylène.

Nous observons sur la Figure D-2, que quatre des sept grades ont une viscosité quasiment constante au cours du temps (Engage 8842, Innovex LL0209AA, Dowlex SC2108 et Eraclene MR80). Cependant, les grades Total Petrochemical 1020FN24, Total Petrochemical LD0304 et Lacqtene LA0710 voient leur viscosité croître assez significativement au cours du temps. Cela est synonyme d'une instabilité thermique. En effet, sous l'effet de la température, les atomes d'hydrogène portés par la polyoléfine peuvent être arrachés. La liaison Carbone-Hydrogène se rompt de manière homolytique. Un macro-radical est alors formé. Celui-ci est ensuite capable de réagir de deux manières :

- il se réarrange et ce réarrangement conduit à une scission des chaînes (scission  $\beta$ ), faisant diminuer la viscosité du matériau.
- il se recombine avec un autre macro-radical, créant ainsi un réseau tridimensionnel covalent (réticulation). Cette augmentation du poids moléculaire des chaînes conduit à une augmentation de la viscosité du matériau.

Nous privilégions donc le deuxième mécanisme pour expliquer pourquoi la viscosité de certains grades augmente. L'ajout d'additifs dans les autres grades permet de bloquer le macro-radical, n'empêchant pas sa formation mais limitant les conséquences de celle-ci.

L'augmentation de viscosité pour ces trois grades non stabilisés étant instantanée, nous avons choisi de ne pas les conserver pour la suite de l'étude. En effet, une évolution temporelle de la viscosité de la phase dispersée serait une difficulté supplémentaire pour la compréhension du développement des morphologies. De plus, l'ajout de stabilisant constituerait une étape supplémentaire et un paramètre additionnel à contrôler.

## 2.b) Balayages en pulsation et Energie d'activation

Pour les quatre grades retenus, nous avons réalisés des balayages en pulsation à différentes températures. L'objectif est d'utiliser la méthode développée pour calculer des rapports de viscosité (cf. C.3)).

Nous présentons dans la Figure D-3, l'évolution de la viscosité complexe des quatre grades en fonction de la pulsation, après application du principe d'équivalence temps-température à 180 °C et modélisation du comportement rhéo-fluidifiant par le modèle de Carreau-Yasuda. Nous faisons également figurer l'évolution des modules élastiques et visqueux à 180 °C. Le Tableau D-2 rassemble les paramètres du modèle pour les différents produits.

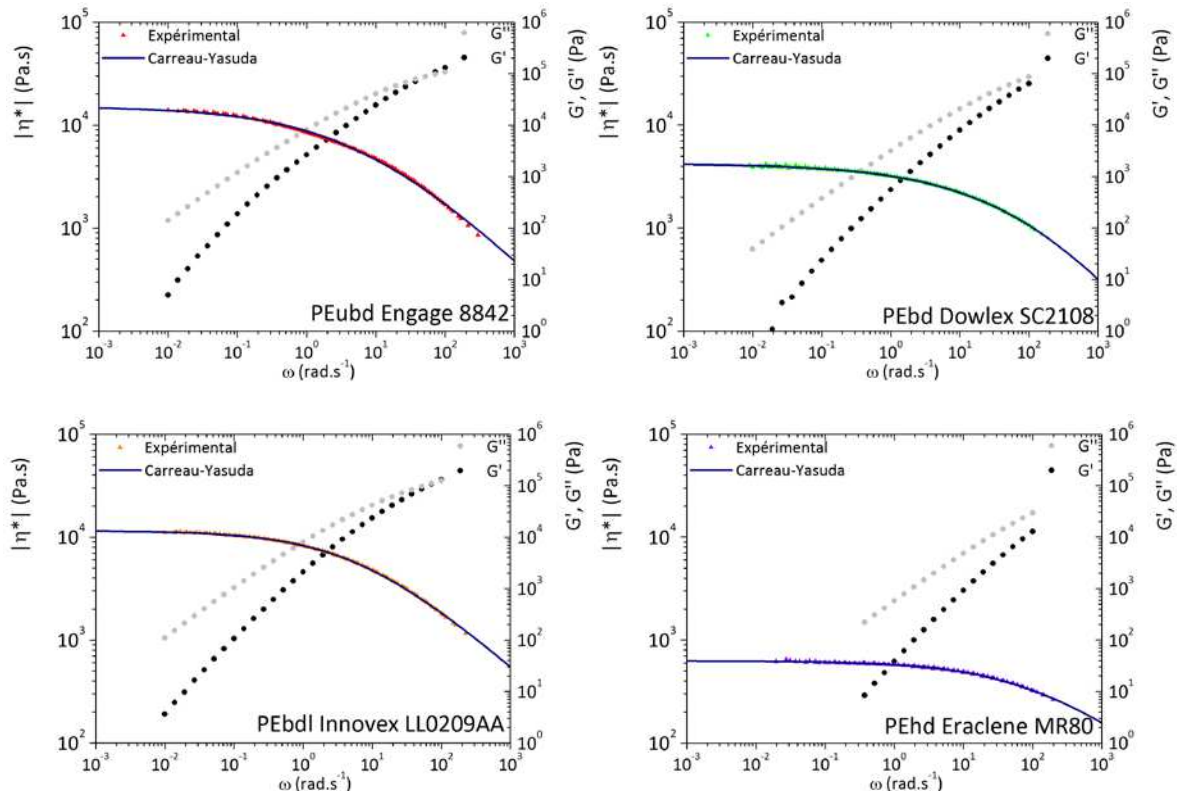


Figure D-3: Evolution des modules élastiques et visqueux ainsi que de la viscosité complexe après application du principe de superposition temps-température ( $T_{ref} = 180 \text{ °C}$ ) et modélisation par le modèle de Carreau-Yasuda, pour quatre grades de polyéthylène.

Tableau D-2 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour les quatre polyéthylènes à 180 °C

	$ \eta_0^*  \text{ (Pa.s)}$	$\lambda \text{ (s)}$	$m$	$a$
<b>PEubd Engage 8842</b>	$1,5 \cdot 10^4$	0,16	0,35	0,44
<b>PEbd Innovex LL0209AA</b>	$1,1 \cdot 10^4$	0,17	0,42	0,56
<b>PEbd Dowlex SC2108</b>	$4,2 \cdot 10^3$	0,01	0,09	0,41
<b>PEhd Eraclene MR80</b>	$6,2 \cdot 10^2$	0,01	0,53	0,54

Nous remarquons une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et le modèle de Carreau-Yasuda, et ce pour les quatre grades modélisés. Ceux-ci ont une viscosité newtonienne inférieure voire très inférieure à celle du CAB à 180 °C ( $4,6 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}$ ).

A partir des facteurs de glissement utilisés lors de la superposition temps-température, l'énergie d'activation de l'écoulement de quatre produits a été calculée et les données sont présentées dans le Tableau D-3.

Tableau D-3: Energies d'activation des quatre grades de polyéthylène retenus.

	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>PEubd Engage 8842</b>	42,1
<b>PEbdl Innovene LL0209AA</b>	31,1
<b>PEbd Dowlex SC2108</b>	30,3
<b>PEhd Eraclene MR80</b>	26,4

Les énergies d'activation obtenues sont du même ordre de grandeur que celle du PEhd Dow 53050E, ce qui reste classique pour des polyoléfines. L'énergie d'activation du CAB étant très supérieures à ces valeurs, nous nous heurterons très probablement à une forte dépendance du rapport de viscosité avec la température.

### 2.c) Calcul des rapports de viscosité

Nous utilisons les paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour calculer les rapports de viscosité obtenus avec ces quatre nouveaux grades, en fonction de la pulsation (Figure D-4). Le PEhd Dow 53050E a été ajouté à titre de comparaison (courbe noire).

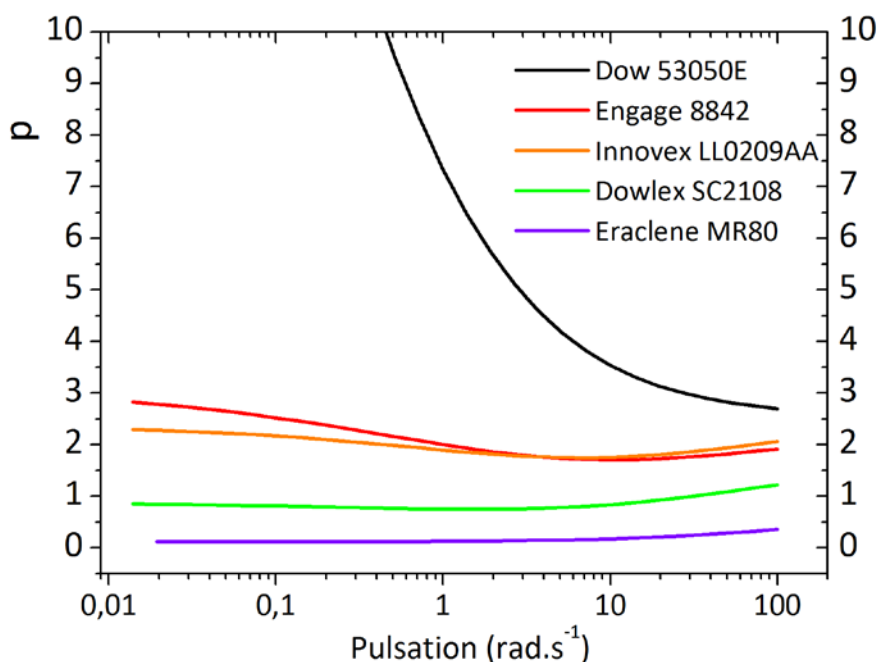


Figure D-4: Variation de rapports de viscosité entre la polyoléfine et le CAB en fonction de la pulsation et à 180 °C.

L'objectif était de sélectionner des grades de polyéthylène qui offrent un rapport de viscosité plus proche de un et surtout inférieurs à ceux qu'on obtenait avec le Dow 53050E. La Figure D-4 montre que nous sommes parvenus à diminuer la valeur du rapport de viscosité. Deux des quatre nouveaux grades donnent un rapport de viscosité proche de deux dans la gamme de taux de cisaillement du mélangeur (10-100 s<sup>-1</sup>). Cette valeur est encore deux fois trop élevée mais

reste inférieure à ce que l'on obtient avec le PEhd initial de Dow. Un grade de PEbd donne un rapport de viscosité très proche de un tandis que le dernier grade (PEhd Eraclene MR80) affiche un rapport de viscosité faible, compris entre 0,1 et 0,5. Le choix des quatre grades de polyéthylène offre donc un panel de rapports de viscosité qui devrait donner des morphologies variées.

Nous remarquons également que les rapports de viscosité des quatre grades obtenus varient beaucoup moins avec la pulsation que le Dow PEhd 53050E. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans la zone des basses pulsations, l'état d'écoulement terminal ait été atteint pour les quatre grades, alors qu'il ne l'avait pas été avec le PEhd initial. Le CAB étant également dans un stade d'écoulement terminal aux basses pulsations, le rapport de viscosité dépend peu de la pulsation. L'établissement d'un plateau de viscosité newtonien aux basses pulsations avec chacun des grades est un bon témoignage de l'écoulement terminal, confirmé par la valeur des pentes de  $G'$  et de  $G''$  (Tableau D-4), respectivement proches de 2 et 1.

Tableau D-4: Pentas du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  dans la zone des basses pulsations pour les quatre nouveaux grades de polyéthylène.

	<i>Pente de <math>G'</math></i>	<i>Pente de <math>G''</math></i>
<b>PEubd Engage 8842</b>	0,9	1,7
<b>PEbdl Innovene LL0209AA</b>	1,0	1,5
<b>PEbd Dowlex SC2108</b>	1,0	2,0
<b>PEhd Eraclene MR80</b>	1,0	1,5

## 2.d) Influence de la température

De la même manière que nous l'avons fait avec le Dow PEhd 53050E, nous avons calculé l'évolution du rapport de viscosité en fonction de la température à partir de l'énergie d'activation de chaque composant (Figure D-5).

Comme pour le Dow PEhd 53050E, nous observons une forte dépendance du rapport de viscosité avec la température. Plus la température augmente, plus la valeur du rapport de viscosité augmente. Cette augmentation n'est cependant pas du même ordre pour chaque grade. En effet, les énergies d'activation des quatre nouveaux grades diffère légèrement, ce qui implique une influence de la température moindre sur la viscosité de l'Eraclene MR80 (26,4 kJ.mol<sup>-1</sup>) que sur l'Engage 8842 (42,1 kJ.mol<sup>-1</sup>). Dans trois des quatre cas, l'augmentation de température éloigne la valeur du rapport de viscosité de la valeur cible de un. Dans le dernier cas, l'augmentation de température rapproche, dans une certaine mesure, la valeur du rapport de viscosité de la valeur cible. Il faudra donc être particulièrement vigilant au contrôle de la température ou, tout du moins, à mesurer convenablement la température du mélange au cours de sa préparation.



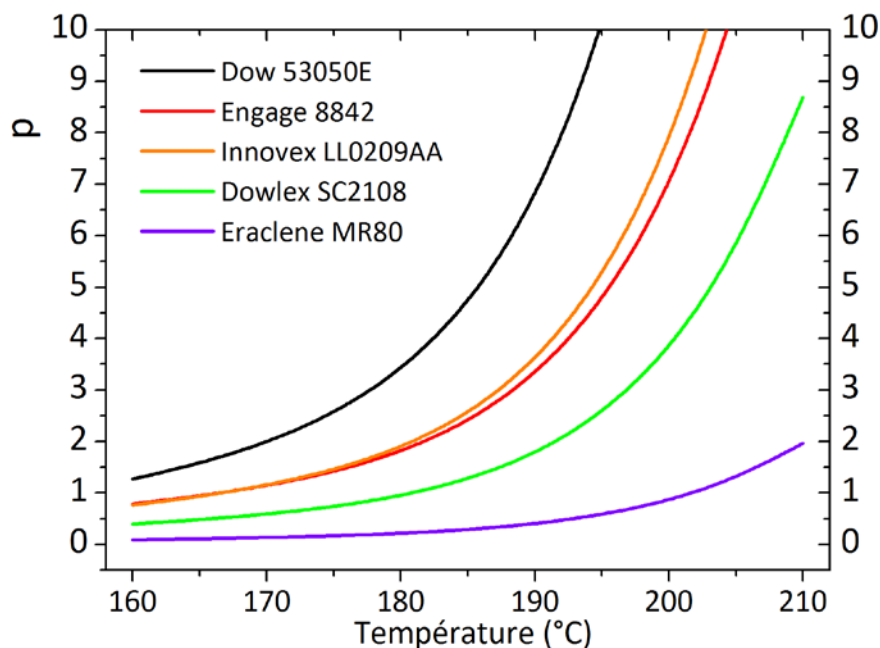


Figure D-5: Evolution du rapport de viscosité (en considérant la polyoléfine comme la phase dispersée) en fonction de la température, pour les cinq grades de polyéthylène testés, à  $16,5 \text{ rad.s}^{-1}$  (50 rpm).

### 2.e) Rapports d'élasticité

Les rapports d'élasticité ( $G'_{PE} / G'_{CAB}$ ) ont également été calculés (Figure D-6).

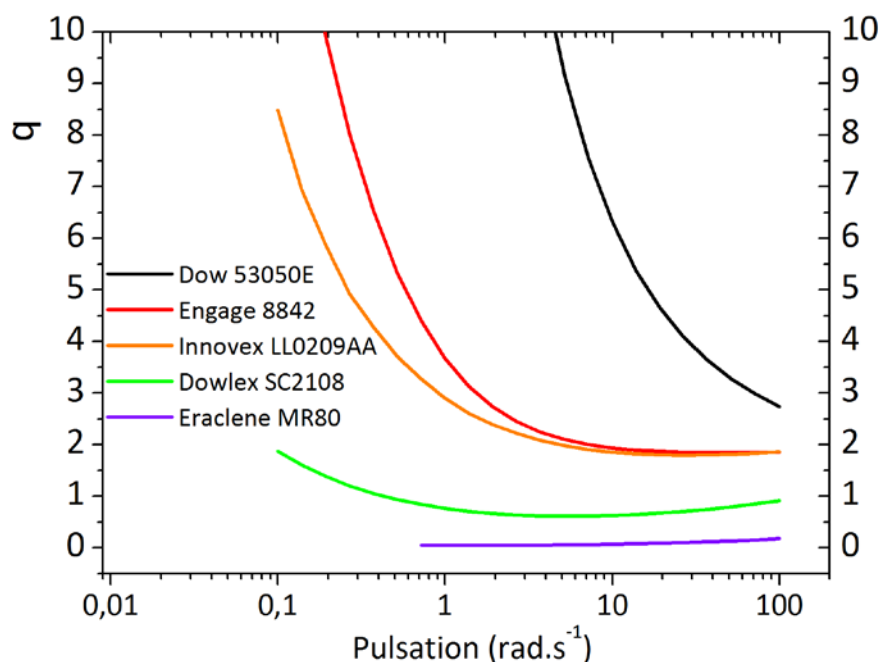


Figure D-6: Variation de rapports d'élasticité entre les polyoléfines et le CAB en fonction de la pulsation à  $180 \text{ °C}$ .

Nous pouvons observer qu'en plus d'avoir une viscosité plus faible que le PEhd initial, les quatre nouveaux grades ont également une élasticité bien moins prononcée. Dans la zone de cisaillement rencontrée dans le mélangeur interne ( $10\text{-}100 \text{ s}^{-1}$ ), deux des nouveaux grades ont une élasticité plus importante que la matrice (PEubd Engage 8842 et PEbdl Innovex LL0209AA), un grade à une élasticité très proche de celle de la matrice (PEbd Dowlex SC2108) et un grade est beaucoup moins élastique que le CAB (PEhd Eraclene MR80). Nous nous attendons donc à ce que

la dispersion de ces deux derniers grades soit moins défavorisée par leur élasticité que celle des deux premiers.

## **2.f) Conclusion**

Les analyses rhéologiques menées sur les nouveaux grades de polyéthylène nous ont permis, tout d'abord, d'éliminer les grades thermiquement instables. Par l'utilisation de la méthode développée au chapitre précédent, nous avons été capables de calculer des rapports de viscosité avec les quatre grades retenus, sur une large gamme de températures et de pulsations. Il est apparu que, selon la valeur du rapport de viscosité et d'élasticité, nous pouvons nous attendre à des différences de dispersion des différents PE dans le CAB. Aussi, nous nous attendons à ce que le PEubd Engage 8842 et le PEbld Innovex LL0209AA donnent des nodules de taille similaire et plus importante que ceux obtenus avec le PEbd Dowlex SC2108 et que le PEhd Eraclene MR80. Ayant les rapports de viscosité et d'élasticité les plus proches de un, le PEbd Dowlex SC2108 devrait être le grade donnant les nodules les plus petits, mais la très faible élasticité de PEhd Eraclene MR80 pourrait modifier cet ordre. Ces prévisions seront vérifiées lors de l'observations des morphologies de mélanges (cf. D.5.b)).

### 3) MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE PAR RHEO-OPTIQUE

La tension interfaciale étant un des paramètres entrant en considération lors de l'établissement de la morphologie, il nous a semblé important d'en avoir une estimation pour nos systèmes. Nous suivons le protocole décrit en B.3.c): nous disposons des grains de poudre de CAB entre deux disques de polyéthylène. L'ensemble est ensuite fondu puis une déformation est appliquée. La cinétique de retour à l'équilibre sphérique des grains de poudre de CAB permet d'accéder à la tension interfaciale.

En préambule, nous noterons qu'il n'a pas été possible de réaliser de mesure avec le PEubd Engage 8842. En effet, ce grade ayant une température de ramollissement très basse, les granulés sont additivés d'un agent antiagglomérant, qui forme une fine pellicule autour des granulés, empêchant la formation d'un bloc de polymère fondu. Cet agent est malheureusement constitué d'une poudre opaque. Les disques d'Engage 8842 ne sont donc pas optiquement clairs et cette opacité empêche de voir nettement les contours des grains fondus de CAB. Un nettoyage préalable des granulés à l'eau n'a pas permis d'ôter l'additif.

Nous avons donc réalisé les mesures pour les trois autres grades. Nous illustrons un exemple ci-dessous (Figure D-7).

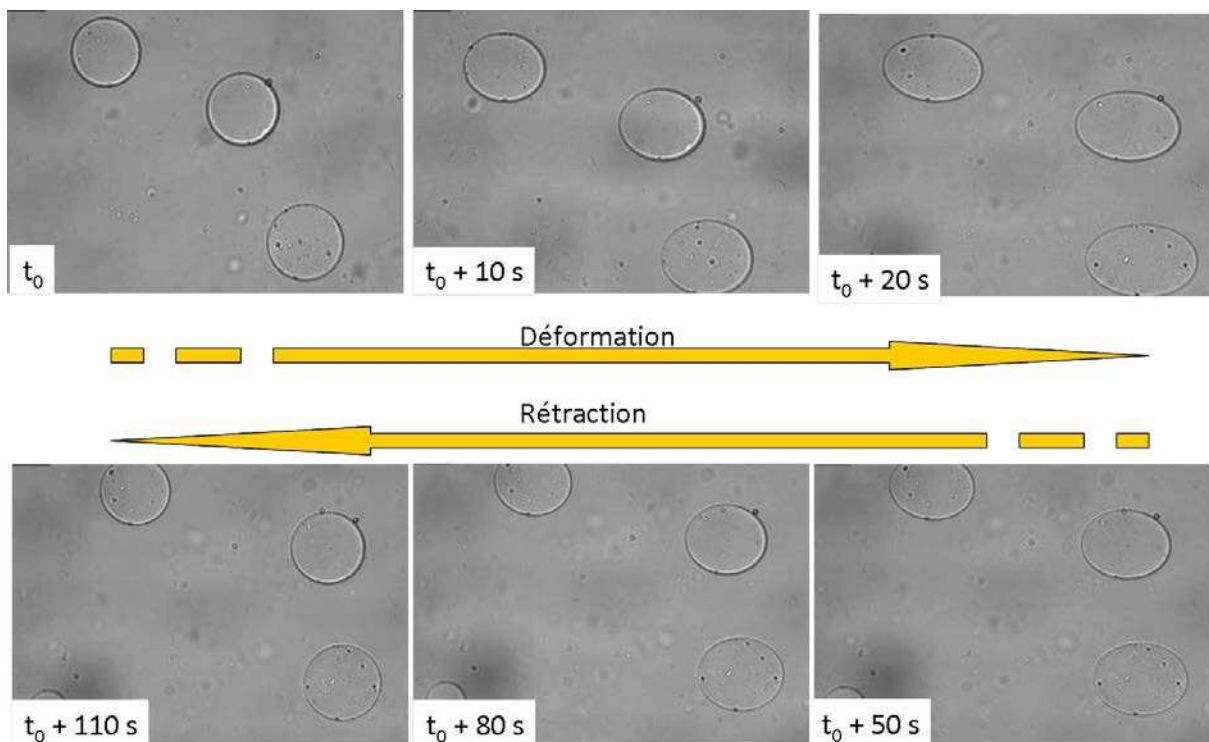


Figure D-7: Evolution de la forme de gouttes de CAB dans le PEhd Eraclene MR80 à 180 °C durant la déformation sous cisaillement puis, sans cisaillement, lors de leur rétraction.

Les mesures du rayon initial ainsi que du petit ( $d$ ) et du grand axe ( $L$ ) de l'ellipse durant la rétraction permettent de remonter à la tension interfaciale. Pour cela, nous traçons l'évolution de la déformation en fonction du temps (Figure D-8). Le coefficient directeur de la droite obtenue et des mesures de viscosité newtonienne sont alors utilisés pour calculer la tension interfaciale. Nous rassemblons dans le Tableau D-5 les valeurs de tension interfaciale obtenues par cette méthode avec trois des quatre grades de polyéthylène retenus.

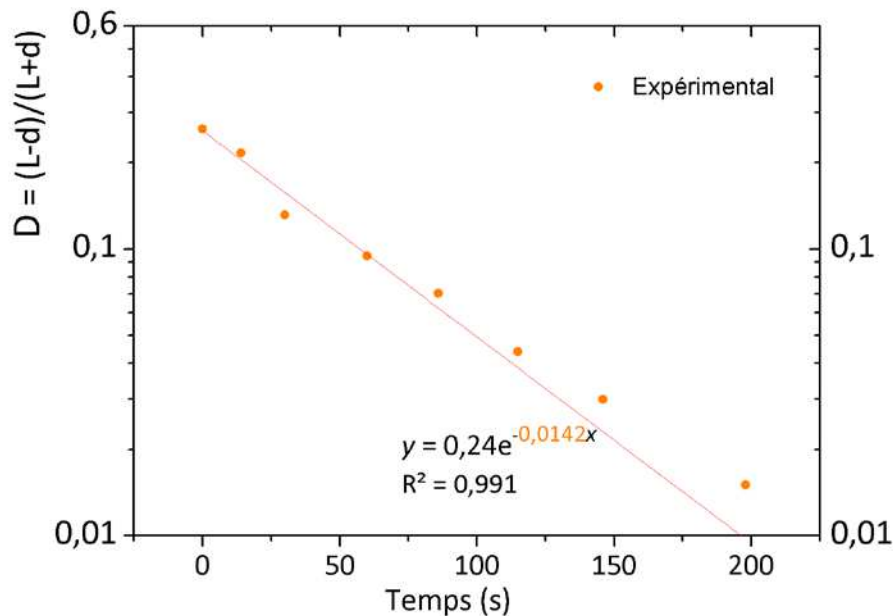


Figure D-8: Evolution linéaire de la déformabilité de la goutte de CAB dans la matrice PEhd Eraclene au cours du temps et mesure du coefficient directeur permettant d'accéder à la tension interfaciale.

Tableau D-5 : Mesures de la tension interfaciale entre les quatre nouveaux grades de polyéthylène et le CAB à 180 °C.

	<b>Tension interfaciale (mN.m<sup>-1</sup>)</b>
<b>PEubd Engage 8842</b>	Non mesurable
<b>PEbdl Innovene LL0209AA</b>	3,4
<b>PEbd Dowlex SC2108</b>	2,5
<b>PEhd Eraclene MR80</b>	4,5

Nous observons des tensions interfaciales dans la même gamme de valeurs plutôt faibles, ce qui peut sembler étonnant au vu de la faible affinité chimique supposée entre le CAB et le PE. En effet, le CAB revêt un caractère bien plus polaire que le PE, totalement apolaire. Cet écart aurait pu se matérialiser par une tension interfaciale élevée.

De plus, nous donnons un résultat à deux chiffres significatifs sans pour autant avoir pu évaluer la précision de la méthode. La technique employée repose sur des hypothèses que nous n'avons pas toujours pu vérifier. Par exemple, l'orientation de la goutte à 45° dans le sens de l'écoulement est compliquée à évaluer. La prise en compte – ou non – de l'orientation de goutte peut faire varier la valeur de la tension interfaciale de quelques dixièmes de mN.m<sup>-1</sup>.

Mais la plus grande source d'incertitude est probablement d'origine thermique. En effet, le système de chauffe repose sur de la conduction pour la partie inférieure de l'échantillon et sur du rayonnement pour la partie supérieure. Bien que nous laissons un temps de stabilisation thermique suffisamment conséquent avant de débiter l'expérience, il est probable que la température ne soit pas homogène dans l'échantillon. Or, la température influence fortement la viscosité des produits.

Il est donc important de voir ces mesures comme un ordre d'idée de la valeur de la tension interfaciale. De plus, si l'on suppose que l'erreur est répétable entre les essais, nous pouvons

comparer les résultats entre eux pour conclure que de grands écarts de morphologies entre deux grades pourront difficilement s'expliquer par des écarts de tension interfaciale.

Afin d'étayer nos mesures de tension interfaciale par rhéo-optique, nous avons souhaité utiliser une autre méthode expérimentale. Parmi les différentes méthodes expérimentales de mesures de la tension interfaciale [Xing *et al.*, 2000], notre attention s'est portée sur la méthode micro-rhéologique développée par Palierne [Palierne, 1990]. Notre objectif était alors de visualiser un épaulement du module élastique des mélanges ( $G'$ ) aux basses fréquences, attribuable à la relaxation des nodules. En effet, les caractéristiques de cet épaulement sont reliées à la distribution de tailles de nodules et à la tension interfaciale. Nous avons donc réalisé des balayages en fréquence sur les différents mélanges. Un exemple représentatif est donné dans la Figure D-9.

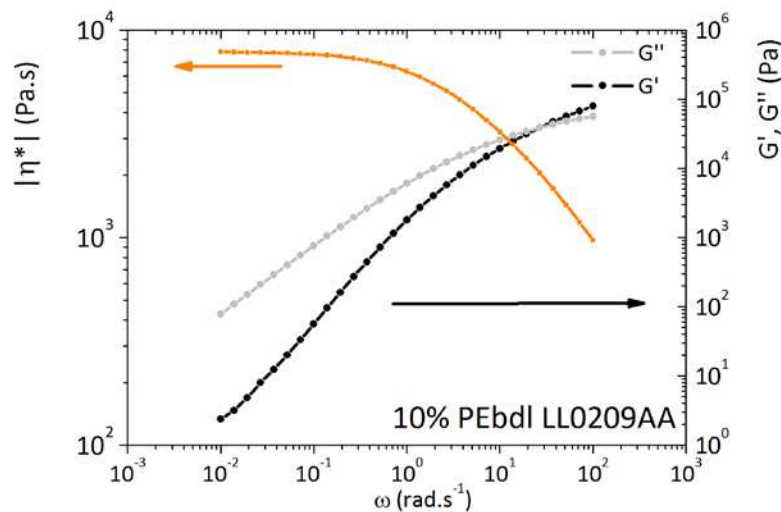


Figure D-9: Rhéogramme d'un mélange contenant 10 vol.% de PEbdI LL0209AA dans une matrice de CAB, à 180 °C.

Tel qu'on peut le voir dans la Figure D-9, aucun épaulement net de  $G'$  n'a pu être visualisé. Nous expliquons cette absence par le non-respect d'une des hypothèses fondamentales des travaux de Palierne : la polydispersité des tailles des nodules est beaucoup trop importante pour que leur relaxation entraîne la formation d'un plateau. Ainsi, nous observons un spectre diffus des relaxations des nodules de tailles très variables, qui ne permet pas d'appliquer le modèle de Palierne et de calculer la tension interfaciale de cette façon. Malgré nos nombreux essais sur les différents mélanges, cette technique n'a pas pu être appliquée.

## 4) AJOUT DE COMPATIBILISANT

Jouant un rôle crucial sur la morphologie du mélange et ses propriétés mécaniques, la présence d'un compatibilisant est indispensable. Dans notre cas, nous disposons de phases dispersées qui, bien qu'appartenant à la même famille des polyéthylènes, ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques très différentes. En effet, entre un PEhd très rigide et de structure moléculaire plutôt linéaire et un PEubd très souple et ramifié, les divergences sont grandes. Nous avons donc essayé de prendre en compte ces écarts par l'emploi de différents compatibilisants, adaptés à chaque phase dispersée.

### 4.a) Présentation des trois grades retenus

Nous avons ainsi retenu trois polyéthylènes fonctionnalisés avec l'anhydride maléique (PE-g-MA). Nous avons choisi des compatibilisants commerciaux ayant une densité et une viscosité proches de celles de nos phases dispersées (Tableau D-6). Nous avons donc retenu un PEhd-g-MA pour compatibiliser les mélanges à base de PEhd Eraclene MR80, un PEbdl-g-MA pour compatibiliser les mélanges à base de PEbdl Innovene LL0209AA et de PEbd Dowlex SC2108 et un PEubd-co-MA pour compatibiliser les mélanges à base de PEubd Engage 8842.

Tableau D-6: Rappel des principales propriétés des polyoléfines fonctionnalisées utilisées (Source : producteurs)

	PEhd-g-MA Orevac 18507	PEbdl-g-MA Compound 81575	PEubd-co-MA Fusabond MN493
<b>Température de fusion</b>	132 °C	121 °C	50 °C
<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,953	0,918	0,870
<b>Indice de fluidité (g.10min<sup>-1</sup>) 190°C, 2,16 kg</b>	2,1	0,5	1,6
<b>% anhydride maléique</b>	0,9	1,0	0,5

Nous pouvons observer que ces trois grades ne disposent pas d'un pourcentage d'anhydride maléique équivalent. Cette différence de fonctionnalité pourrait avoir des répercussions sur les propriétés des mélanges, puisque la quantité de liaisons formées modifiera leur morphologie. En effet, une fonctionnalité plus élevée implique une densité de liaisons plus importante entre la matrice et la phase dispersée et donc une probable meilleure adhésion. De plus, une quantité de fonctions plus importante conduira à une tension interfaciale plus basse, permettant de diminuer la taille des nodules.

Pour quantifier cette fonctionnalité, nous avons réalisé – en première approximation – des calculs de stœchiométrie de réaction entre l'anhydride maléique porté par le compatibilisant et les fonctions hydroxy de l'ester de cellulose.

### 4.b) Stœchiométrie de réaction

L'équation bilan de la réaction de compatibilisation peut s'exprimer de la sorte (Figure D-10):

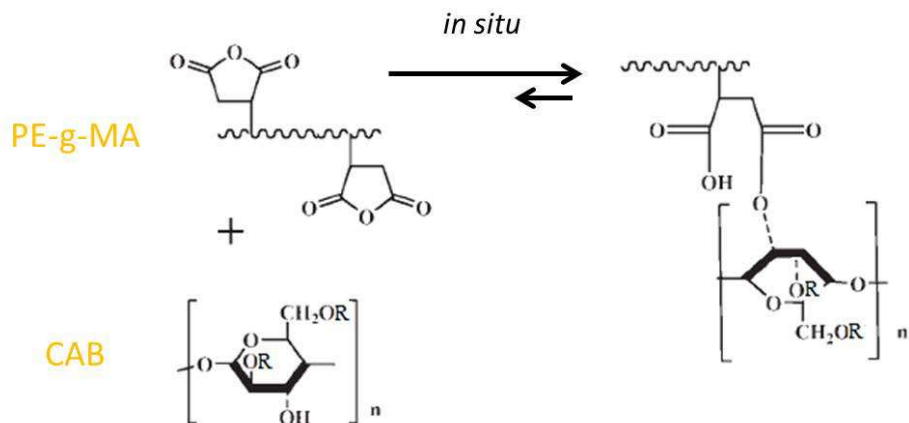


Figure D-10: Equation de la réaction de compatibilisation entre les fonctions anhydrides maléiques portées par le PE-g-MA et les fonctions hydroxy libres portées par le CAB.

Au bilan, une mole de greffons maléisés réagit avec une mole d'hydroxy non estérifiés. Il convient alors d'estimer les concentrations molaires de chaque réactif. Pour cela, plaçons-nous dans les conditions modèles suivantes :

- Pourcentages massiques (%<sub>m</sub>) respectivement en matrice / phase dispersée / compatibilisant de 85 / 10 / 5 dans le mélange final (ces proportions sont proches des mélanges que nous préparerons par la suite).
- Pourcentage massique d'anhydride maléique dans le compatibilisant de 1 %.
- Degrés de substitution de l'ester de cellulose comme suit :  $DS_{Ac} = 0,2$  /  $DS_{Bu} = 2,4$  /  $DS_{OH} = 0,4$  (Figure D-11).

Calculons tout d'abord le pourcentage massique de fonctions hydroxy dans l'ester de cellulose. La masse molaire de l'unité répétitive du CAB 531-1,  $M_{CAB531-1}$ , peut se calculer comme suit :

$$M_{CAB531-1} = M_{squelette\ cellullosique} + 2,4 \cdot M_{butyrate} + 0,2 \cdot M_{acétate} + 0,4 \cdot M_{hydroxy}$$

$$M_{CAB531-1} = 111 + 2,4 \times 87 + 0,2 \times 59 + 0,4 \times 17 = 219 \text{ g.mol}^{-1}$$

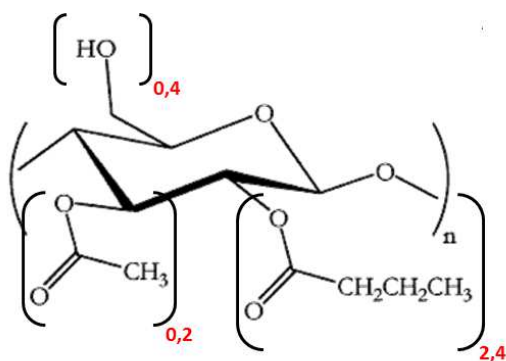


Figure D-11: Structure moléculaire du CAB 531-1.

Nous pouvons alors calculer le pourcentage massique d'hydroxy dans le CAB 531-1 ( $\%_m OH|_{CAB}$ ) en réalisant l'opération :

$$\%_m OH|_{CAB} = \frac{0,4 \cdot M_{hydroxy}}{M_{CAB531-1}} = 3,1 \%$$

Or, le CAB ne représente que 85 %<sub>m</sub> du mélange, soit un pourcentage massique d'hydroxy dans le mélange de :

$$\%_m OH|_{mélange} = 0,85 \cdot \%_m OH|_{CAB} = 2,6 \%$$

De même, le compatibilisant ne représente que 5 %<sub>m</sub> du mélange, soit un pourcentage massique d'anhydride maléique dans le mélange de :

$$\%_m MA|_{mélange} = 0,05 \cdot \%_m MA|_{compatibilisant} = 0,05 \times 1\% = 0,05 \%$$

Il convient dès lors de calculer les concentrations molaires massiques de chaque réactif dans le mélange ( $C_m OH|_{mélange}$  et  $C_m MA|_{mélange}$ ) grâce aux formules :

$$C_m OH|_{mélange} = \frac{\%_m OH|_{mélange}}{M_{hydroxy}} \quad \text{et} \quad C_m MA|_{mélange} = \frac{\%_m MA|_{mélange}}{M_{anhydride maléique}}$$

$$C_m OH|_{mélange} = \frac{0,026}{17} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \quad \text{et} \quad C_m MA|_{mélange} = \frac{0,0005}{100} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$$

Il semblerait donc que nous soyons en présence d'un large excès de fonctions hydroxy. En faisant le rapport entre ces deux grandeurs, on s'aperçoit qu'il y a 300 mol d'hydroxy pour 1 mol d'anhydride maléique.



## 5) PREPARATION DES MELANGES ET OBSERVATIONS DES MORPHOLOGIES

### 5.a) Préparation des mélanges par mélangeur interne

Suite à la réflexion posée à propos de la nécessité de changer de phase dispersée, nous avons sélectionné quatre nouveaux grades de polyéthylène. Ceux-ci ont la particularité d'avoir des viscosités plus proches de la matrice que le grade précédent. Une étude rhéologique nous a montré que, pour avoir un rapport de viscosité proche de 1, c'est-à-dire pour obtenir une morphologie nodulaire fine, nous avons intérêt à :

- Favoriser un temps de mélange suffisamment long.
- Favoriser un taux de cisaillement important.
- Favoriser une température de mélange relativement basse.

Ces observations nous ont amené à reconsidérer notre protocole de mise en œuvre des mélanges. Plus particulièrement, nous avons dû trouver un compromis entre un taux de cisaillement plus élevé, qui augmente la dissipation visqueuse et donc la température du mélange, et une température de consigne du mélangeur suffisamment basse pour favoriser de bons rapports de viscosité. Nous avons donc apporté les modifications suivantes à notre protocole de mélange:

- Augmentation du temps de mélange : au lieu de malaxer la polyoléfine pendant 5 minutes puis d'ajouter le CAB et de mélanger l'ensemble 5 minutes supplémentaires, nous ajouterons les deux composants en même temps et les mélangeront pendant **15 minutes**.
- Augmentation de la vitesse de rotation des rotors de 50 à **100 rpm**.
- Diminution de la température du mélange de 180 °C à **170 °C**.

De plus, contrairement au chapitre précédent, nous étudierons uniquement le cas où la matrice est constituée par l'ester de cellulose. Nous fixerons le pourcentage volumique de phase dispersée à 15 vol.%. Celle-ci sera constituée au deux tiers par la polyoléfine, le tiers restant étant représenté par le compatibilisant associé à la polyoléfine, soit respectivement un pourcentage volumique de 10 vol.% et 5 vol.% sur l'ensemble du mélange pour la polyoléfine et le compatibilisant. Nous résumons les compositions des mélanges dans le Tableau D-7. Le reste du protocole est inchangé. Les granulés de polyoléfine et de compatibilisant sont mélangés, à l'état solide, à la poudre de CAB avant d'être ajoutés dans le mélangeur interne.

*Tableau D-7 : Composition des mélanges préparés avec les nouvelles polyoléfines et rapport molaire (nombre de moles d'hydroxy pour une mole d'anhydride maléique).*

Dénomination du mélange	Matrice (85 vol.%)	Polyoléfine (10 vol.%)	Compatibiliant (5 vol.%)	Rapport molaire ( $n_{OH}/n_{MA}$ )
- PEubd Engage 8842	CAB 531-1	Engage 8842	Fusabond MN 493	835
- PEbdl Innovene LL0209AA	CAB 531-1	Innovene LL0209AA	Compound 81575	395
- PEbd Dowlex SC2108	CAB 531-1	Dowlex SC2108	Compound 81575	395
- PEhd Eraclene MR80	CAB 531-1	Eraclene MR80	Orevac 18507	425

A titre d'exemple et avant d'observer des morphologies obtenues dans ces conditions, nous avons tenu à préparer un mélange dans les mêmes conditions qu'avec le PEhd 53050E du chapitre précédent, avec un des nouveaux grades retenus dans ce chapitre. L'intérêt est de s'assurer que, dans les mêmes conditions, nous obtenons des morphologies plus favorables qu'avec l'ancien grade. Nous avons donc ajouté 20 vol.% de PEbdl Innovene LL0209AA dans le CAB, sans compatibilisant, et nous avons conservé les mêmes paramètres de mélanges. Tel qu'on l'observe sur la (Figure D-12), les morphologies obtenues après cryofracture d'un tel mélange laissent entrevoir une diminution sensible de la taille des nodules.

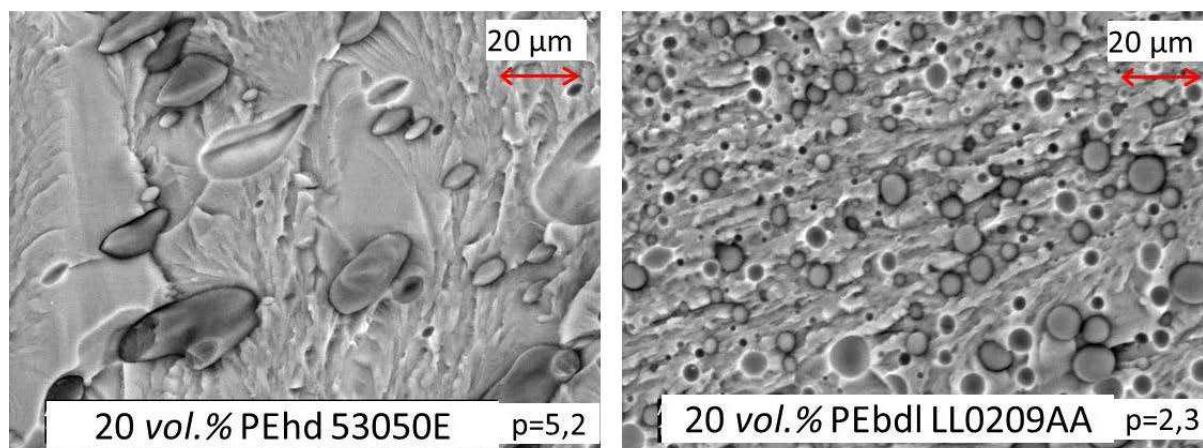


Figure D-12: Morphologies obtenues dans les mêmes conditions de mélange et après cryofracture avec, d'une part, la polyoléfine utilisée au chapitre précédent (PEhd Dow 53050E) et, d'autre part, une des nouvelles polyoléfines utilisées dans ce chapitre (PEbdl Innovex LL0209AA). Les rapports de viscosité sont calculés à partir de mesures rhéologiques.

La préparation des mélanges est donc réalisée par mélangeur interne, en mélangeant préalablement tous les composants à l'état solide. Nous relevons l'évolution du couple et de la température au cours du temps pour les quatre formulations préparées (Figure D-13). Nous noterons que la température et le couple sont bien plus stables à la fin du mélange qu'ils ne l'étaient avec le protocole utilisé précédemment. Cela laisse supposer que l'équilibre dynamique entre rupture et coalescence des gouttes est atteint puisque les principales variables qui le contrôlent sont stables. De plus, nous ne notons pas de différence notable entre les températures et les couples mesurés en fonction des phases dispersées utilisées. C'est principalement le comportement de la matrice, représentant 85 % du volume mélangé, qui s'exprime ici. Nous observons également que, malgré la diminution de la température de consigne, l'auto-

échauffement reste important (environ 16 °C au-dessus de la consigne). La valeur finale de la température est cependant inférieure à ce que l'on obtenait avec le PEhd Dow 53050E.

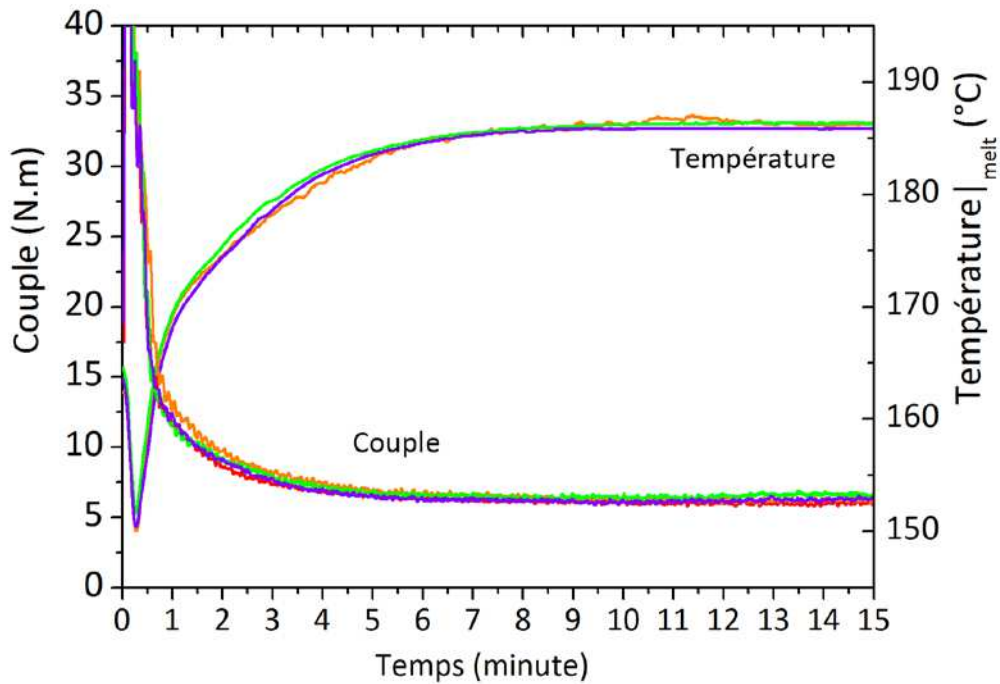


Figure D-13: Evolution du couple et de la température matière au cours du temps lors de la préparation des mélanges contenant du PEubd Engage 8842 (rouge), du PEbdl Innovene LL0209AA (orange), du PEbd Dowlex SC2108 (vert) et du PEhd Eraclene MR80 (violet) et leur compatibilisant correspondant (Tableau D-7).

Nous avons calculé l'Energie Mécanique Spécifique de ces mélanges (Figure D-14).

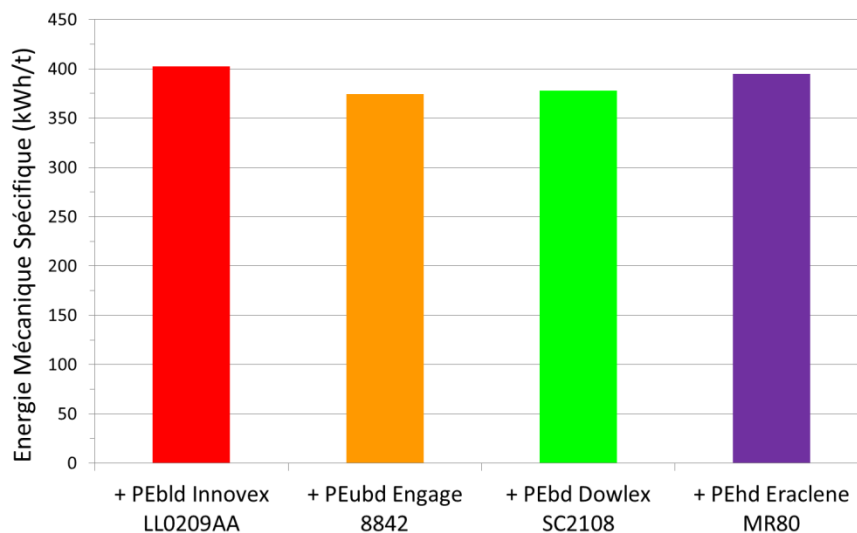


Figure D-14: Energie mécanique spécifique mesurée lors du mélange du CAB avec les quatre polyoléfines retenues et leur compatibilisant correspondant.

Comme les couples mesurés lors des mélanges sont quasiment identiques entre eux, nous observons logiquement des énergies mécaniques spécifiques très proches. Ce qui est notable, c'est la différence entre ces énergies mécaniques et celles mesurées au chapitre précédent, lors des mélanges avec le PEhd Dow 53050E (de l'ordre de 75 kWh.t<sup>-1</sup> pour une composition équivalente). Cet écart, dû à l'augmentation de la vitesse de rotation des rotors et à un temps de

mélange plus long, devrait être plutôt favorable à la rupture des gouttes de phase dispersée et à l'obtention de morphologies nodulaires de petites tailles.

### 5.b) Observation des morphologies

Les morphologies sont désormais observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage performant, offrant une bien meilleure résolution que précédemment. Nous observons des surfaces métallisées obtenues après fracture (Figure D-15).

Dans tous les cas, nous obtenons des morphologies nodulaires, avec des tailles de nodules plus ou moins petites.

Le mélange contenant du PEubd Engage 8842 (Figure D-15a) est celui qui donne les nodules les plus volumineux, certains diamètres atteignant l'ordre de la dizaine de microns. Le rapport de viscosité assez élevé (2,4) en est probablement une des causes. La distribution des tailles de nodules semble particulièrement large puisque nous pouvons également observer des nodules de bien plus petite taille (diamètre de l'ordre du micron). De plus, l'adhésion interfaciale semble mauvaise puisque lors de la fracture, de nombreux nodules ont été délogés, laissant apparaître des surfaces creuses et lisses. Cet aspect lisse évoque l'absence de création d'interphase, dont le rôle est de créer une affinité entre les deux phases.

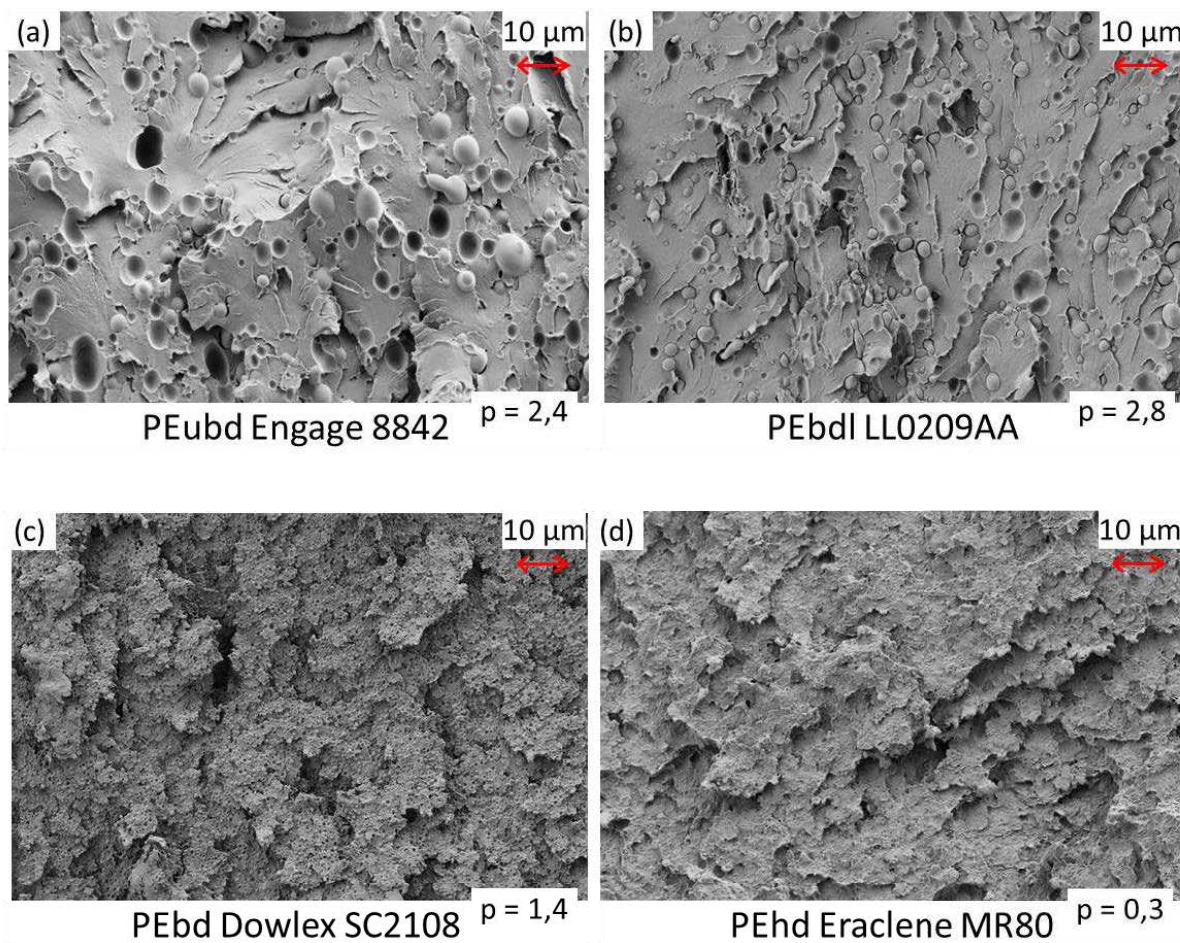


Figure D-15: Morphologies, après fracture, de mélanges contenant 10 vol.% de polyoléfine et 5 vol.% du compatibilisant associé dans une matrice de CAB. Les rapports de viscosité sont calculés à la température du fondu et au taux de cisaillement du mélangeur.



Un rapport de viscosité élevé est également obtenu avec le PEbdl Innovene LL0209AA (b). La taille des nodules obtenus est alors assez importante ( $\varnothing \approx 2 - 5 \mu\text{m}$ ) mais elle semble cependant plus petite et plus homogène que celle des nodules de PEubd Engage 8842. Cela pourrait s'expliquer par une tension interfaciale plus petite. En effet, le compatibilisant utilisé dans ce mélange apporte deux fois plus de fonctions maléisées que celui utilisé avec le PEubd Engage 8842. Celles-ci, polaires, diminuent la tension interfaciale entre les deux phases. De plus, le compatibilisant peut limiter la coalescence, ce qui conduit à une taille de nodules plus petite. Cependant, cette fonctionnalité accrue ne se ressent pas au niveau de l'adhésion interfaciale. Les interstices observables entre les nodules et la matrice en sont un signe. Ils laissent penser que l'affinité entre les deux phases est faible.

L'étude des deux mélanges suivants nécessite un grandissement plus important (Figure D-16), car la phase dispersée est difficile distinguable sur la Figure D-15.

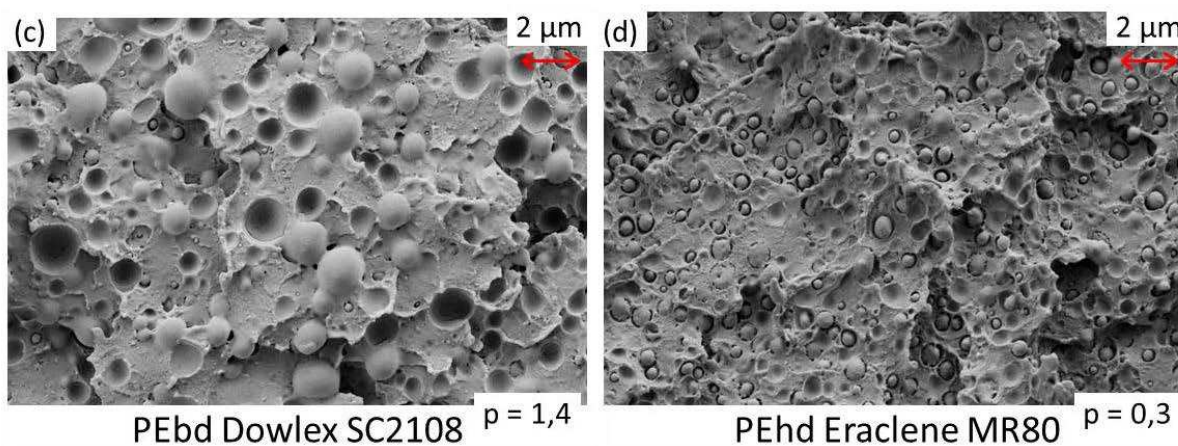


Figure D-16: Morphologies observées avec un grandissement plus important. La phase dispersée est composée de 10 vol.% de polyoléfine et de 5 vol.% de compatibilisant.

Grâce à ce zoom, nous observons que les nodules obtenus avec le PEbd Dowlex SC2108 (c) sont de taille relativement petite (diamètres autour d'un micron) et homogène. Le rapport de viscosité plus favorable (1,4) en est probablement la principale cause. L'adhésion interfaciale semble, une nouvelle fois, plutôt faible puisque l'on peut voir de nombreux nodules délogés et une interface lisse.

Les plus petites tailles de nodules ont été obtenues avec le PEhd Eraclene MR80 (d). Ceux-ci ont un diamètre compris entre 200 et 800 nm. Il s'agit du grade qui donne le plus faible rapport de viscosité avec le CAB (0,3). Cependant, bien que la gamme de tailles soit plutôt encourageante, la mauvaise adhésion interfaciale caractérisée par les interstices entre les nodules et la matrice est peu favorable au renfort.

### **5.c) Conclusion**

Les mélanges préparés avec les nouveaux grades offrent des morphologies singulièrement différentes de celles que nous avons obtenues avec le PEhd 53050E utilisé initialement. Dans tous les cas, nous avons obtenus des morphologies nodulaires, avec des nodules plus ou moins

volumineux, mais dont la taille est nettement inférieure à celle que nous obtenions précédemment.

L'ordre de la taille des nodules de phase dispersée, établi, *a priori*, à partir de mesures rhéologiques est plutôt bien respecté. Nous observons bien que les mélanges pour lesquels les rapports de viscosités sont plus grands que un donnent les nodules les plus volumineux. Les écarts rencontrés avec la théorie peuvent néanmoins s'expliquer par des différences de compatibilisation entre les mélanges, notamment de la quantité d'anhydride maléique ajoutée. Les incertitudes sur la mesure de tension interfaciale – parfois impossible – rendent délicate l'utilisation de modèles prédictifs de la taille des nodules [Wu, 1987 et Serpe *et al.*, 1990]. De plus, nos calculs de rapports de viscosité et nos mesures de tensions interfaciales ont pu être affectés par l'ajout d'un compatibilisant. En effet, l'ajout de compatibilisant, miscible avec le polyéthylène, en modifie la tension interfaciale avec le CAB. Représentant un tiers de la phase dispersée, ce compatibilisant en modifie également le comportement visco-élastique.

Nous n'avons pas pris en compte ces modifications, notamment à cause du temps nécessaire pour une comparaison complète des mélanges avec et sans compatibilisant ainsi qu'à cause de certaines difficultés expérimentales. En effet, il est délicat de préparer un échantillon de rhéo-optique qui soit suffisamment représentatif d'un mélange compatibilisé. Pour que l'échantillon soit représentatif, il faudrait être capable de mélanger le compatibilisant dans la polyoléfine (dans de bonnes proportions), puis de réaliser la réaction de compatibilisation avec le CAB. Autrement dit, il aurait été nécessaire de préparer un tel mélange à l'état fondu, par exemple par mélangeur interne. Or, le mélangeur donne des tailles de nodules trop petites pour être observées par microscopie optique.

Le compatibilisant n'a cependant pas joué complètement son rôle à l'interface. En effet, dans la majorité des cas, nous n'observons pas de création d'interphase. L'adhésion interfaciale semble faible. Les nodules ont une très faible affinité avec la matrice : ils sont délogés lors de la fracture, laissant apparaître une surface lisse. Les tailles de nodules que nous avons obtenues, même si elles sont plus petites que celles obtenues avec le PEhd 35050E, restent tout de même importantes dans l'optique du renfort. Associées à la faible adhésion interfaciale, il ne s'agit pas là de signes encourageants pour l'amélioration de la résistance au choc.

## 6) MESURE DE LA RESISTANCE AU CHOC

Bien que les morphologies obtenues ne soient pas très encourageantes dans l'optique du renfort, nous avons souhaité mesurer la résistance au choc de ces mélanges. Ces mesures visent tout d'abord à mesurer la résistance du CAB 531-1 et à évaluer l'apport de la phase dispersée. Ne disposant que de petites quantités de mélanges, nous avons préparé les éprouvettes d'essais par thermocompression. Cette technique, bien qu'éloignée du procédé industriel usuel de moulage par injection, offre l'avantage de consommer peu de matière et de réaliser des formes simples relativement rapidement. Le protocole suivi est détaillé dans le Chapitre B (cf. B.2.d)).

### 6.a) Mesure de la résistance au choc

Les mesures sont réalisées sur les barreaux thermocompressés selon la méthode Charpy. Les barreaux ont été entaillés et conditionnés au moins trois jours à 20 °C et 50 % d'humidité relative. Cinq barreaux sont mesurés par formulation (Figure D-17).

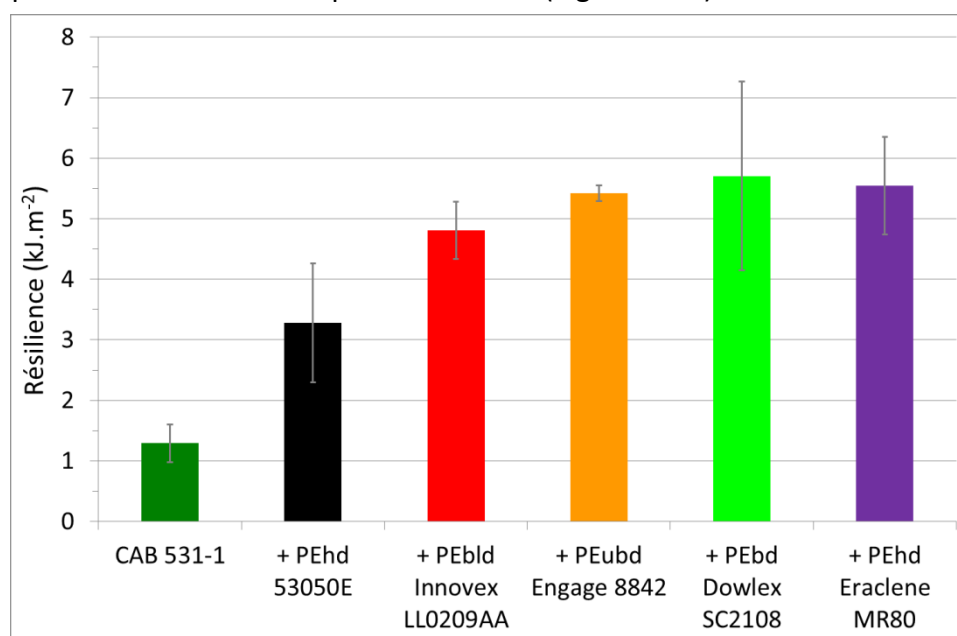


Figure D-17 : Mesure de la résilience de mélanges composés d'une matrice de CAB 531-1 et de phases dispersées variables, selon les compositions du Tableau D-7.

La résilience de la matrice de CAB 531-1 est, comme attendue, très faible dans ces conditions d'essai. L'ester de cellulose semble davantage fragile que le polystyrène, un des polymères de commodités les plus fragiles dont la résilience est de l'ordre de 2 kJ.m<sup>-2</sup> [Biron, 1998].

L'ajout de phase dispersée améliore – dans tous les cas – sa résilience, mais nous observons des effets variables en fonction de la nature de cette phase dispersée. Nous notons, avant tout, que l'écart-type mesuré sur ces valeurs est parfois très important. Cela peut provenir de la façon dont nous extrayons les barreaux du moule de thermo-compression. En effet, le retrait étant faible lors du refroidissement, nous forçons plus ou moins intensément pour extraire les barreaux. Cet effort apporte de l'endommagement, qui peut conduire à une pré-fragilisation du matériau et qui est plus ou moins reproductible selon les barreaux.

Le renfort le moins important est obtenu avec le PEhd 53050E utilisé initialement et donnant des morphologies particulièrement peu intéressantes. Les quatre autres mélanges donnent un renfort plus important que celui obtenu avec le PEhd 53050E. Les résultats obtenus sont assez similaires, autour de  $5 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Nous n'observons, en effet, pas de gros écarts liés à la nature de la phase dispersée. La taille des nodules, variable dans ces quatre cas, tout comme sont variables leurs propriétés mécaniques et la quantité de fonctions maléisés qu'ils contiennent, ne semblent pas avoir d'influence majeure sur le renfort. Une légère tendance semble toutefois se dégager. Il semble que plus la taille des nodules est petite, plus le renfort apporté est grand.

Par l'ajout d'une phase dispersée et d'un compatibilisant, à hauteur totale de 15 vol.% dans le mélange, nous sommes parvenus à améliorer la résilience de l'ester de cellulose d'un facteur cinq. Nous ne perdons cependant pas de vue que la résilience obtenue reste très faible. Nous ne sommes, pour l'instant, pas arrivés à atteindre la transition ductile-fragile du matériau dans les conditions de l'essai. Une observation des fractographies, c'est-à-dire des surfaces créées lors de la fracture du matériau, pourrait nous en apprendre davantage.

### **6.b) Observation des fractographies**

Les surfaces créées lors de la rupture du matériau sont métallisées puis observées au microscope électronique à balayage. Sur la plupart des barreaux observés, nous remarquons la présence de deux zones distinctes :

- Une zone proche de l'entaille où les nodules et la matrice semblent fortement déformés (Figure D-18).
- Une zone composée du reste de l'échantillon dont les morphologies sont très proches de celles observées avant le choc.

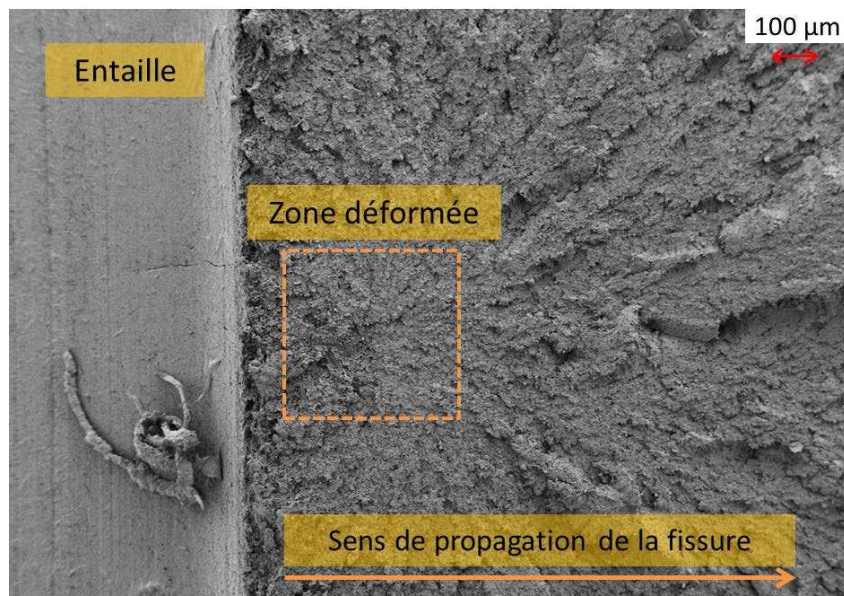


Figure D-18: Zone de déformation, proche de l'entaille, après fracture.

Nous avons donc réalisé une observation plus détaillée de cette zone de déformation avec les différents mélanges préparés (Figure D-19).



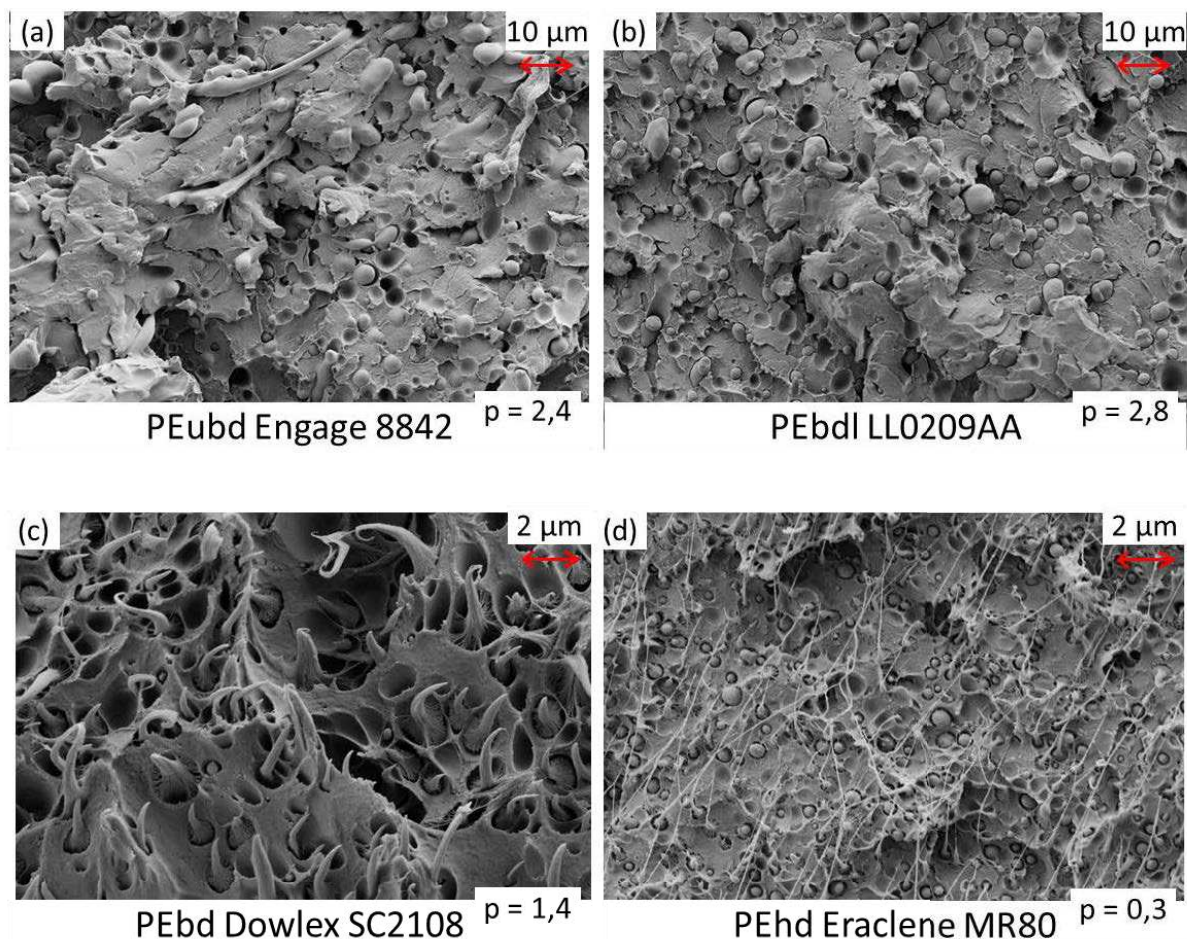


Figure D-19: Agrandissement de la zone déformée proche de l'entaille pour les différents mélanges préparés contenant 10 vol.% de polyoléfine et 5 vol.% du compatibilisant associé dans une matrice de CAB. Attention, l'échelle pour les images (a) et (b) n'est pas la même pour les images (c) et (d).

Alors que les mélanges contenant le PEubd Engage 88742 (Figure D-19 a) et le PEbdl LL0209AA (b) ne montrent quasiment pas de zone de déformation (seuls quelques nodules apparaissent étirés), le constat est différent avec le PEbd Dowlex SC2108 (c) et le PEhd Eraclene MR80 (d). Comparée à la morphologie du reste de l'éprouvette, la morphologie de la zone de déformation au niveau de l'entaille est très différente pour ce deux mélanges. Avec le PEbd Dowlex SC2108 (c), nous observons une déformation très prononcée des nodules – qui semblent avoir été étirés jusqu'à leur rupture – ainsi que de la matrice qui, plutôt que de montrer une rupture nette et lisse, montre des signes de plasticité. Cette déformation de la matrice n'est pas autant observée avec le PEhd Eraclene MR80 (d). Avec ce mélange, nous observons principalement une déformation des nodules sous forme de filaments très allongés dans le sens de la propagation de la fracture. De plus, dans ces deux derniers cas, nous voyons que les nodules déformés restent attachés à la matrice par de nombreux et fins filaments. Plus facilement observables sur l'image (c), mais bien présents sur l'imaginer (d), ils sont les signes d'une certaine adhésion à la matrice au niveau de l'interface.

Nous pouvons dès lors penser que ce sont ces mécanismes de plasticité de la phase dispersée qui ont absorbé une quantité plus importante d'énergie et qui conduisent à des mélanges plus résilients que ceux obtenus avec le PEubd Engage 8842 et le PEbdl LL0209AA. La taille très limitée de ces zones peut expliquer que les écarts observés entre les mélanges soient

relativement petits. Nous sommes parvenus à générer de la plasticité dans la matrice, mais les critères morphologiques, notamment la distance inter-particulaire, n'étaient probablement pas respectés pour que cette plasticité se répande à une zone beaucoup plus étendue du matériau et conduise à de la ductilité macroscopique.

### **6.c) Influence de la quantité de phase dispersée et des paramètres opératoires**

A titre illustratif, nous montrons, dans cette dernière partie du chapitre, les morphologies et les résiliences obtenues avec des mélanges contenant une phase dispersée unique (PEubdl Engage 8842 compatibilisé avec 5 à 10 vol.% de Fusabond MN493) en quantités variables ou préparés avec des conditions opératoires du mélangeur interne différentes de celles montrées jusqu'à présent. L'objectif est de montrer que, malgré de nombreuses variations de conditions expérimentales, nous ne sommes pas parvenus à atteindre un renfort significatif de l'ester de cellulose. Ces expériences ne sont pas isolées. Des expériences similaires menées avec les autres PE de ce chapitre ont donné des résultats similaires.

Tout d'abord, le Tableau D-8 rassemble les différents mélanges préparés et les paramètres opératoires du mélangeur interne utilisés pour leur mise en œuvre.

Tableau D-8: Compositions des mélanges étudiant l'influence de la quantité de phase dispersée et des paramètres opératoires du mélangeur interne. Le temps de mélange est identique (15 min).

<b>Réf.</b>	<b>CAB (vol.%)</b>	<b>Engage 8842 (vol.%)</b>	<b>Fusabond MN493</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Vitesse rotation rotors (rpm)</b>
a	90	5	5	170	100
b	85	10	5	170	100
c	80	10	10	170	100
d	80	10	10	160	100
e	80	10	10	160	150
f	70	20	10	170	100
g	60	30	10	170	100

Les morphologies obtenues sont présentées dans la Figure D-20.



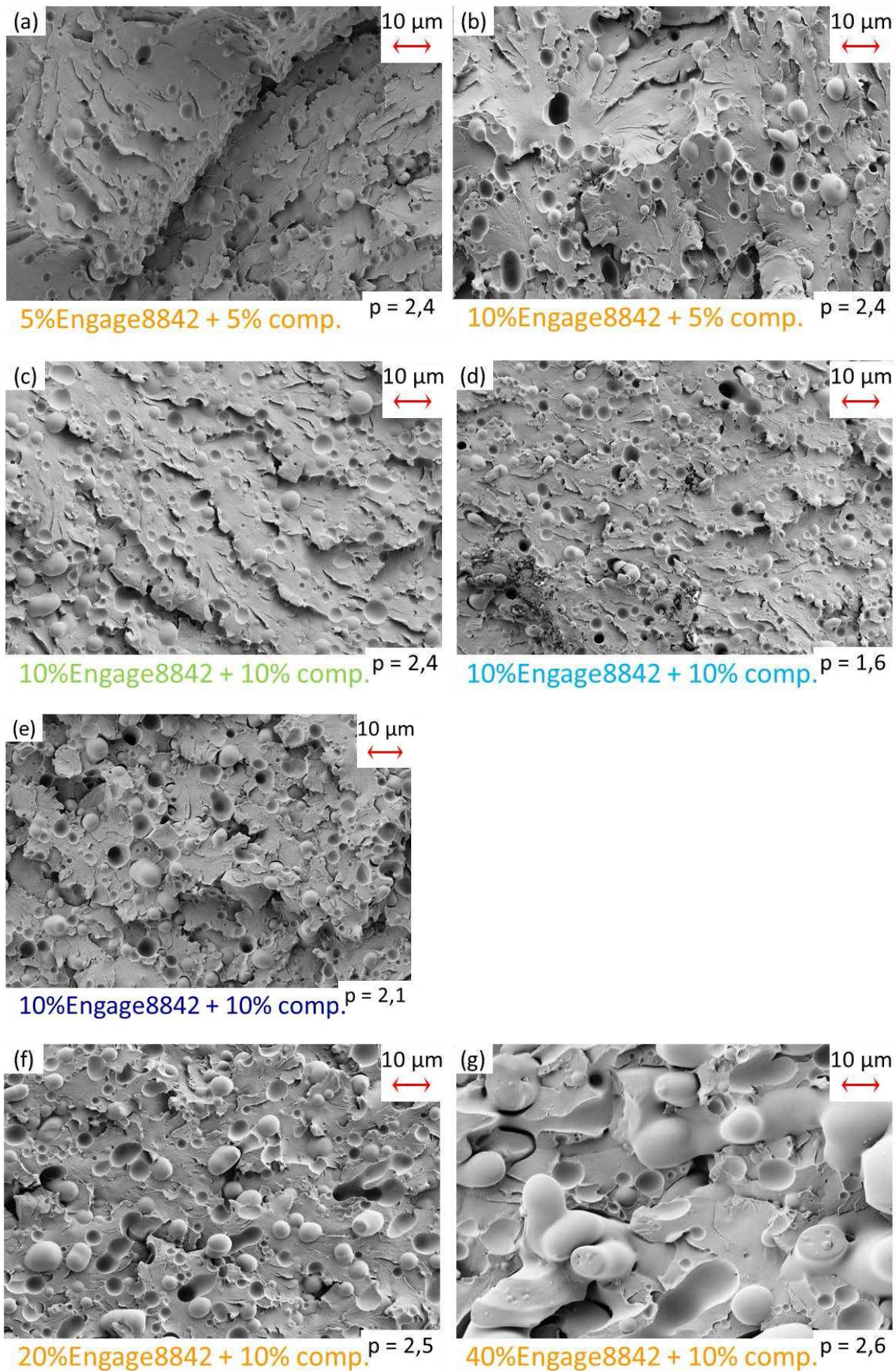


Figure D-20: Morphologies obtenues avec des mélanges de composition variable (PEubd Engage 8842 dans CAB) préparés dans avec des conditions opératoire variables.

Les rapports de viscosité calculés à partir des données rhéologiques à la température du mélange pour le taux de cisaillement estimé du mélangeur interne sont donnés dans le Tableau D-9. Figurent également les résiliences mesurées sur trois éprouvettes entaillées de ces mélanges, obtenues par thermo-compression.

Tableau D-9: Rapport de viscosité et résilience des mélanges de composition variable préparés dans avec des conditions opératoire variables.

<i>Réf.</i>	<i><math>\Phi</math> phase dispersée (vol.%)</i>	<i>Rapport de viscosité</i>	<i>Résilience (kJ.m<sup>-2</sup>)</i>
a	10	2,4	5,8 ± 0,3
b	15	2,4	5,4 ± 0,2
c	20	2,4	5,6 ± 0,1
d	20	1,6	4,6 ± 0,9
e	20	2,1	5,6 ± 0,9
f	30	2,5	5,7 ± 1,0
g	40	2,6	5,1 ± 0,2

Notons dès à présent que, quelles que soient les conditions opératoires ou la composition des mélanges, les résiliences obtenues sont quasiment identiques si l'on tient compte des intervalles de confiance. Cela laisse penser que c'est bien la légère déformation plastique, dans les premiers stades de la déformation des éprouvettes entaillées, qui est responsable de la résilience mesurée. Comme elle intervient dans les premiers stades de la déformation des éprouvettes, leur morphologie n'a pas d'impact sur leur résilience.

Tel qu'on l'observe sur la Figure D-20, la modification de la quantité de phase dispersée de 10 à 20 vol.% et de sa composition en compatibilisant (entre 33 et 50 vol.% de la phase dispersée) (mélanges a, b et c) ne semble avoir d'influence sur la taille des nodules. Nous observons, en effet, des tailles de nodules très proches, qui peuvent s'expliquer par une valeur du rapport de viscosité identique dans les trois cas. La différence de fonctionnalité apportée par une quantité variable de compatibilisant aurait dû se faire ressentir au niveau de la taille des nodules (diminution de la tension interfaciale) ou de l'adhésion interfaciale (inexistante ici). Or il n'en est rien.

Une diminution de la taille des nodules a été possible uniquement par la diminution de la température de consigne de 10 °C. Lorsqu'on compare les morphologies de mélanges c et d (Figure D-20), nous observons bien une diminution de la taille des nodules, qui peut s'expliquer par l'obtention d'un rapport de viscosité plus favorable. Lorsque la vitesse de rotation de rotors augmente (mélange e), la dissipation visqueuse plus importante conduit à un échauffement qui augmente à nouveau le rapport de viscosité. L'augmentation du taux de cisaillement et de la contrainte, qui aurait dû faire diminuer la taille des nodules conduit finalement à leur grossissement.

A quantité globale de compatibilisant constante (mélanges b, f et g), l'augmentation de quantité de PEubd Engage 8842 conduit, comme attendu, à une augmentation de la taille des nodules (jusqu'à l'obtention d'une morphologie proche de la co-continuité pour g).

## 7) CONCLUSION DU CHAPITRE D

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord servis des résultats obtenus au chapitre précédent pour expliquer l'orientation donnée au sujet de thèse (le renfort du CAB par la dispersion de fines particules de polyoléfine). Dans ce cadre, nous avons défini une matrice unique de nos mélanges, le CAB 531-1, et nous avons réalisé un choix de différentes polyoléfines jouant le rôle de phase dispersée. Ce choix s'est fait, notamment, à partir des critères rhéologiques.

Nous avons alors effectué une caractérisation rhéologique plus poussée de ces nouveaux grades pour y appliquer la méthode de calcul des rapports de viscosité développée au cours du chapitre précédent. Ces résultats ont répondu à nos attentes. En effet, nous souhaitions obtenir des rapports de viscosité plus proches de un, et surtout plus faibles que ceux obtenus avec la polyoléfine du chapitre précédent.

La caractérisation rhéologique a également permis de mieux définir le protocole de mélange, appliqué à notre mélangeur interne. Une fois les mélanges réalisés, nous avons observé leurs morphologies. Nous avons, dans tous les cas, obtenu des morphologies nodulaires – avec des nodules de dimensions plus ou moins grandes et cohérentes avec les données rhéologiques.

Les mélanges ont alors été broyés puis thermo-compressés pour obtenir des éprouvettes d'essais de résistance au choc. Cette technique de thermo-compression, aussi pratique soit elle, n'est malheureusement pas assez représentative du procédé classique du moulage par injection. D'autant plus que si l'on considère le temps durant lequel les mélanges sont maintenus à l'état fondu durant la compression, on peut penser que les morphologies aient été modifiées par la coalescence des nodules. Nous n'avons pas observé les morphologies après compression pour s'assurer qu'elles n'aient pas trop évolué.

Les images obtenues à partir des surfaces créées durant la fracture des barreaux nous apportent cependant des arguments pour dire que la thermo-compression a eu un effet minime sur les morphologies. Pour les mélanges les moins résilients, ayant les nodules les plus volumineux, nous n'observons que peu de différences de morphologie avant et après fracture. Pour les mélanges les plus résilients cependant, nous notons l'existence d'une zone proche de l'entaille où s'est localisée une importante déformation. Par endroit, la matrice aussi bien que les nodules montrent des signes de plasticité, ce qui peut expliquer le renfort observé. Celui-ci est malheureusement encore trop faible pour que l'on puisse dire que la transition fragile-ductile a été atteinte. Une des raisons invoquées est l'absence d'une zone de plasticité étendue, obtenue dans les cas où la matrice est suffisamment confinée. L'adhésion interfaciale semble également faire défaut. Nous avons souhaité la générer en créant des ponts covalents entre les fonctions anhydride maléique du compatibilisant et les hydroxy du CAB. Or, cette réaction d'estérification n'est pas la réaction de compatibilisation la plus favorable du point de vue chimique. En effet, il s'agit d'une réaction lente et réversible, dont le rendement est faible (donc assez peu propice à une extrusion réactive). Elle est d'autant plus lente et le rendement est d'autant plus faible que l'alcool utilisé est substitué. Autrement dit, l'estérification d'un alcool primaire sera plus rapide et aura un rendement plus important (67% en conditions équimolaires) que celle d'un alcool

secondaire (60% en conditions équimolaires) et tertiaire (5%). Dans notre cas, les alcools portés par le CAB sont composés d'un tiers d'alcools primaires et de deux tiers d'alcools secondaires, ce qui est plutôt favorable comparé au cas des alcools tertiaires. Cependant, la réaction d'estérification est réversible. Les espèces acides jouent le rôle de catalyseurs de la réaction inverse de l'estérification (hydrolyse). Or les esters de cellulose contiennent des traces d'acides, issues de leur procédé de fabrication (cf. A.1.a)). Celles-ci pourraient limiter le rendement de la réaction de compatibilisation et conduire, dans certains cas où la fonctionnalité est initialement trop faible, à une mauvaise adhésion interfaciale.

Pour aller plus loin dans le renfort de l'ester de cellulose, nous devons ajuster notre approche. Le manque d'adhésion interfaciale est certainement le principal facteur limitant l'amélioration de la résistance au choc. Le compatibilisant ne semble pas jouer son rôle, probablement car il est ajouté en trop petites quantités. Dans le prochain chapitre, nous verrons donc les modifications qui ont été faites pour augmenter la quantité de fonctions maléisées. Pour obtenir le renfort du CAB, nous devons absolument être capables d'obtenir des nodules de tailles plus petites et moins espacés. La viscosité et l'élasticité des différentes phases dispersées utilisées lors de ce chapitre se sont révélées être encore trop élevées pour obtenir leur bonne dispersion. Une modification des produits utilisés sera nécessaire. De plus, l'utilisation de procédés de mise en œuvre se rapprochant davantage des procédés industriels serait très probablement bénéfique. En effet, contrairement aux procédés utilisés jusqu'ici, l'extrusion bi-vis et l'injection possèdent une composante d'écoulement élongationnel importante. Or, nous avons pu voir dans la revue de littérature que c'est ce type d'écoulement qui est le plus efficace pour réduire la taille des gouttelettes de phase dispersée.

En outre, les phases dispersées sélectionnées dans ce chapitre ne respectent pas toutes le critère de rapport de modules élastiques favorisant l'apparition de plasticité dans le matériau. En effet, les modules élastiques des polyéthylènes utilisés sont loin d'être dix fois plus faibles que celui de l'ester de cellulose.

Enfin, nous n'avons pas encore mis au point de méthode permettant de caractériser quantitativement les morphologies de mélange (taille moyenne, étendue de la distribution...). Jusqu'à présent, les résultats mécaniques obtenus avec les mélanges ne le justifiaient pas. Un tel outil est cependant indispensable pour caractériser objectivement les morphologies obtenues.

Nous verrons donc dans le chapitre suivant les actions qui ont été entreprises pour modifier la phase dispersée, les procédés de mise en œuvre des mélanges et les outils de caractérisation quantitatifs.



**Chapitre E :**  
**Mélanges entre Acétobutyrate de**  
**cellulose et Polyoléfines**  
**fonctionnalisées**





## **E. MELANGES ENTRE ACETOBUTYRATE DE CELLULOSE ET POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES**

Dans ce dernier chapitre, nous mettons en place une nouvelle stratégie pour atteindre le renfort de l'ester de cellulose. En effet, nous avons montré dans le chapitre précédent que l'approche qui consiste à mélanger la phase dispersée et un compatibilisant à la matrice d'ester de cellulose n'a pas donné de résultats satisfaisants en vue du renfort du matériau. Le compatibilisant ne semble pas jouer son rôle avec suffisamment d'efficacité, probablement à cause de la faible concentration en fonctions anhydride maléique. Nous allons donc modifier notre approche en utilisant, en lieu et place de la phase dispersée et du compatibilisant, des polyoléfines fonctionnalisées. Ces produits malésés ont une fonctionnalité bien plus élevée que celle utilisée dans le chapitre précédent. Nous souhaitons ainsi augmenter significativement le nombre de ponts covalents créés entre les phases et donc l'adhésion interfaciale. De plus, leurs propriétés rhéologiques et mécaniques devront être en accord avec ce qui a été défini précédemment à savoir, un MFI supérieur ou égal à  $1 \text{ g.10min}^{-1}$  et des modules élastiques bas.

Pour améliorer les morphologies et atteindre un confinement critique de la matrice, nous utiliserons les procédés classiquement utilisés dans l'industrie de plasturgie à savoir l'extrusion bi-vis et le moulage par injection. Pour faire une comparaison adéquate avec les mélanges obtenus par mélangeur interne dans les chapitres précédents, nous ne réaliserons cependant pas tous nos mélanges par extrusion. En effet, un screening rapide des morphologies obtenues avec ces six nouveaux produits sera effectué à l'aide du mélangeur interne. On sélectionnera ainsi les meilleurs candidats pour la préparation des mélanges par extrusion bi-vis.

Nous commencerons donc ce chapitre par une description des polyoléfines fonctionnalisées retenues et de leurs propriétés rhéologiques. Nous passerons alors un peu de temps à décrire la façon avec laquelle nous avons analysé les morphologies nodulaires. Puis nous présenterons les résultats obtenus avec les mélanges préparés par mélangeur interne puis thermo-compression. Cette étape permettra de comparer les résultats avec ceux obtenus dans les chapitres précédents, et avec ceux obtenus dans la partie suivante. Cette dernière s'intéressera en effet aux mélanges préparés par extrusion bi-vis puis injection. Nous décrirons à cet effet les morphologies observées avant et après l'étape de mise en forme des éprouvettes et les résultats encourageants obtenus lors de la mesure de leur résilience.

Une partie des expériences de ce chapitre a été réalisée par un stagiaire de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, Mouhannad Berro, accueilli au laboratoire durant cinq mois. Trois élèves-ingénieurs de Mines ParisTech, Davide Colombo, Etienne Sahuguet et Paul-Aymé Toulemonde ont également pris part à cette étude, durant leur stage de deux semaines au Cemef.

## 1) PROPRIETES DES POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES RETENUES

Dans cette partie, nous présentons les différentes polyoléfines fonctionnalisées utilisées et leurs propriétés, notamment rhéologiques. La méthode présentée dans le Chapitre C (cf. C.3)) a été utilisée pour calculer des rapports de viscosité.

### 1.a) Les grades retenus

Nous avons retenu six grades : les trois compatibilisants utilisés au chapitre précédent et trois nouveaux produits malésés, produits par Arkema. Ces derniers se composent d'un polypropylène très fluide (Orevac CA100) et de deux copolymères d'éthylène et d'acrylates (Lotader 3210 et Lotader 4700). Leurs propriétés sont rappelées dans le Tableau E-1.

Tableau E-1: Rappel des principales propriétés des polyoléfines fonctionnalisées utilisées (Source : producteurs)

	PEhd-g-MA Orevac 18507	PEbdl-g-MA Compound 81575	PEubd-co-MA Fusabond MN493	PP-g-MA Orevac CA100	PE-Acr-MA Lotader 4700	PE-Acr-MA Lotader 3210
<b>Température de fusion</b>	132 °C	121 °C	50 °C	167 °C	65 °C	107 °C
<b>Densité</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	0,953	0,918	0,870	0,905	0,94	0,94
<b>MFI</b> (g.10min <sup>-1</sup> ) 190°C, 2,16 kg	2,1	0,5	1,6	10 *	7	5
<b>Module de flexion</b> (MPa)	/	/	4	880	< 30	120
<b>% anhydride maléique</b>	0,9	1,0	0,5	1,0	1,3	3,1

\* à 230 °C sous 0,225 kg

### 1.b) Rhéologie dynamique

Des mesures de rhéologie dynamique ont été réalisées pour permettre l'utilisation de la méthode de calcul des rapports de viscosité. Comme dans les chapitres précédents, nous avons donc commencé par déterminer le domaine de visco-élasticité linéaire des différents produits (taux de déformation critique supérieur à 5 %) et leur stabilité thermique à 180 °C (Figure E-1). La majorité des grades sélectionnés affiche une bonne stabilité thermique, avec une augmentation relativement faible de leur viscosité au cours des deux heures d'analyse. Cette stabilité peut s'expliquer par la présence de stabilisants et par l'utilisation, dans les deux Lotader, de comonomères acryliques. Deux autres grades se détachent particulièrement, le Fusabond MN 493 et l'Orevac 18507, qui voient respectivement leur viscosité augmenter et diminuer au cours du temps. Cela peut illustrer les deux comportements classiques de la dégradation des polymères : la scission de chaînes faisant diminuer la viscosité et la recombinaison faisant augmenter la viscosité (cf. D.2.a)).

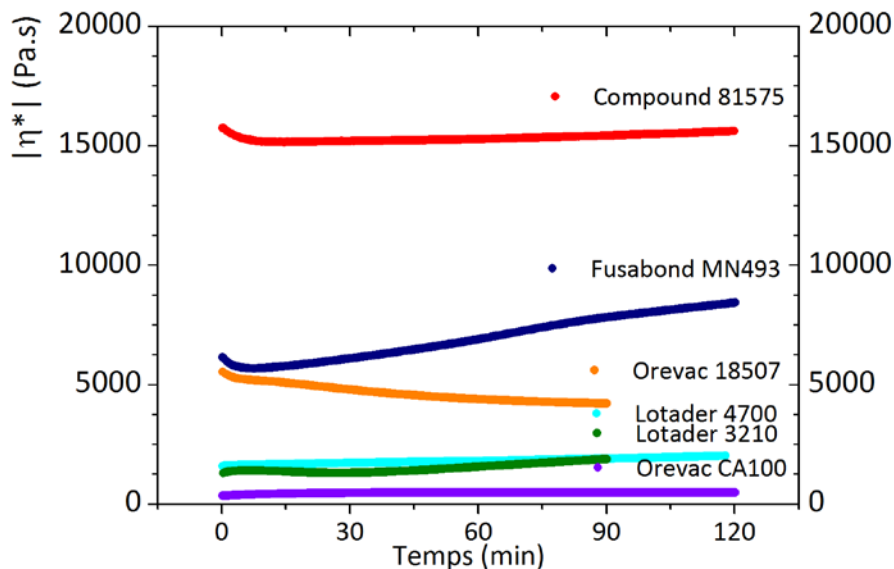


Figure E-1: Evolution temporelle de la viscosité des six grades de polyoléfines fonctionnalisées retenus, à 180 °C.

Les mesures rhéologiques ultérieures devront prendre en compte le caractère instable de certains produits. Ainsi, les balayages en fréquences devront être suffisamment courts pour que l'on puisse considérer les mesures valables. Dans cette optique, nous serons aidés par le fait que le temps d'acquisition des données de rhéologie dynamique est inversement proportionnel à la pulsation. Autrement dit, le balayage de 100 à 0,1 rad.s<sup>-1</sup> est beaucoup plus court (dix minutes environ) que le balayage de 0,1 à 0,01 rad.s<sup>-1</sup> (une heure environ), ce qui permet d'acquérir un grand nombre de données valables.

### 1.c) Calculs des rapports de viscosité et d'élasticité

Les balayages en fréquences à différentes températures (180 °C, 170 °C et 160 °C) ont donc été réalisés avec les six produits. Des superpositions temps – température ont été effectuées et l'énergie d'activation a été calculée. Le comportement rhéofluidifiant a ensuite été approximé par le modèle de Carreau-Yasuda. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure E-2).

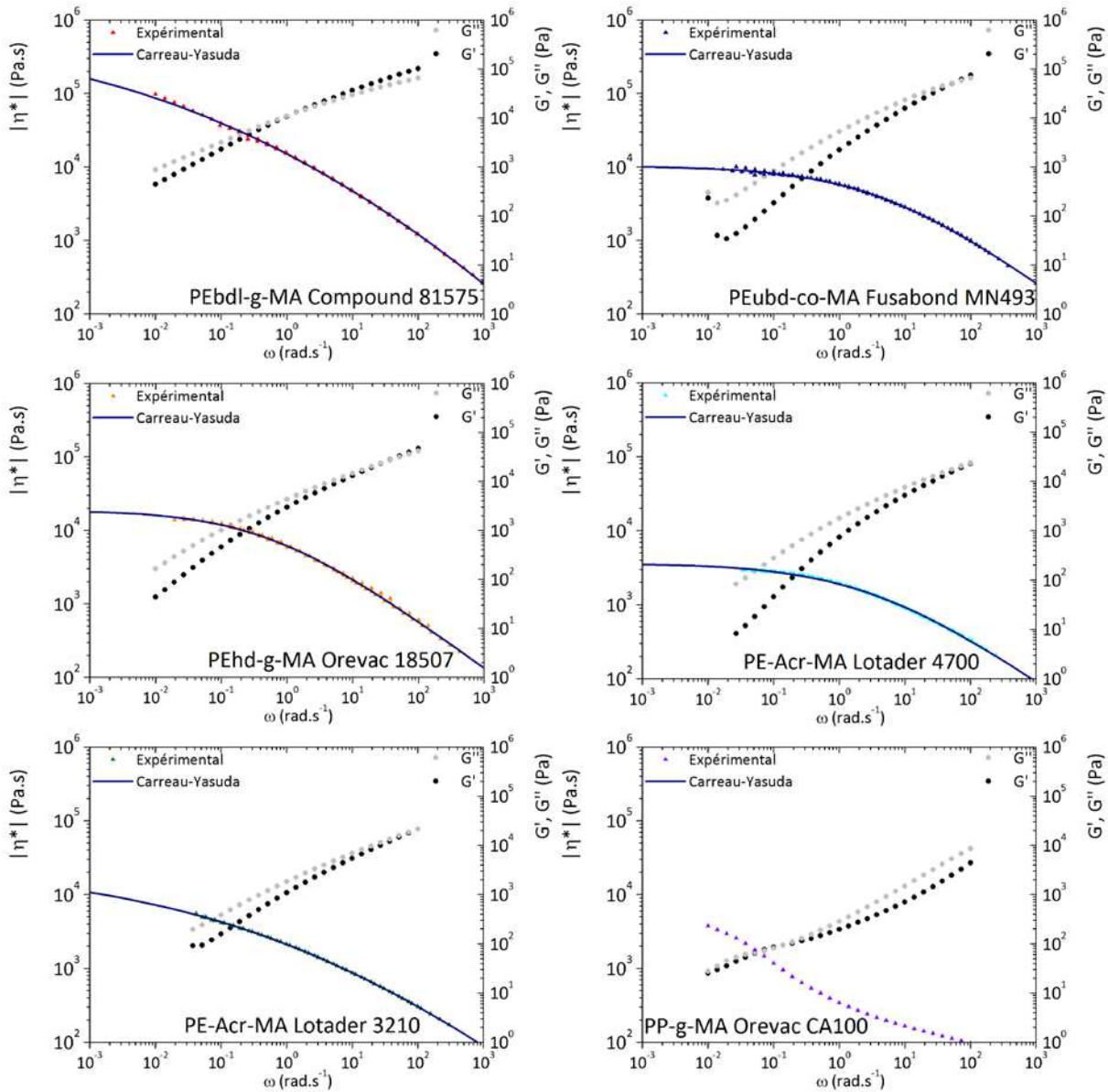


Figure E-2: Evolution des modules élastiques et visqueux ainsi que de la viscosité complexe après application du principe de superposition temps-température ( $T_{réf} = 180\text{ °C}$ ) et modélisation par le modèle de Carreau-Yasuda, pour six polyoléfines fonctionnalisées.

Dans la plupart des cas, nous observons une bonne superposition temps-température. Nous pouvons noter l'augmentation des modules, principalement le module élastique, à basse fréquence pour le Fusabond MN493. Comme nous réalisons notre balayage en fréquence des valeurs hautes aux valeurs basses, les points correspondants à l'augmentation ont été obtenus à la fin de l'expérience, après plusieurs dizaines de minutes d'exposition à 180 °C. Cette augmentation peut s'expliquer par la création, au cours du temps, d'un réseau tridimensionnel dû à la recombinaison des macro-radicaux formés durant l'essai (cf. l'augmentation de la viscosité dans la Figure E-1). Dans une moindre mesure, on observe également une augmentation de modules élastiques à basse fréquence pour les deux Lotader. Les valeurs de viscosité correspondantes ont été écartées avant de réaliser la superposition temps-température.

Nous pouvons également remarquer qu'avec l'Orevac CA100, la superposition temps-température n'a pas été possible. Outre l'augmentation relative de viscosité au cours du

temps, nous attribuons cette difficulté à la formation de bulles au sein de l'échantillon. Bien que les pastilles aient été étuvées au préalable, une quantité importante de bulles est formée durant l'essai. En fonction de la température, ces bulles se forment à des temps et en quantités différentes. La perturbation du signal rhéologie que cela implique (augmentation de la viscosité et de l'élasticité aux basses fréquences) rend très délicate l'application de la superposition temps-température. De même, l'approximation de ce comportement rhéologique par le modèle de Carreau-Yasuda a été impossible.

Dans les autres cas, nous observons un plateau newtonien pour la majorité des grades. Ces valeurs sont assez proches de celle obtenue avec le CAB ( $4,6 \cdot 10^4$  Pa.s), sauf avec le Compound 81575 qui est nettement plus visqueux. Le comportement rhéo-fluidifiant des produits est bien représenté par le modèle de Carreau-Yasuda avec les paramètres listés dans le Tableau E-2.

Tableau E-2 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour les six polyoléfines fonctionnalisées à 180 °C

	$ \eta_0^* $ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$m$	$a$
<b>Compound 81575</b>	$9,0 \cdot 10^5$	0,37	0,32	0,15
<b>Fusabond MN493</b>	$1,0 \cdot 10^4$	0,25	0,35	0,47
<b>Orevac 18507</b>	$1,9 \cdot 10^4$	1,94	0,35	0,51
<b>Lotader 4700</b>	$3,6 \cdot 10^3$	0,33	0,38	0,45
<b>Lotader 3210</b>	$2,4 \cdot 10^4$	0,51	0,27	0,19
<b>Orevac CA100</b>				

Les énergies d'activations calculées à partir des facteurs de glissement sont présentées dans le Tableau E-3. Nous notons que les valeurs obtenues sont beaucoup plus élevées que celles que l'on avait trouvé avec les polyoléfines non fonctionnelles (autour de  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les viscosités de ces grades sont donc beaucoup plus sensibles à la température. Les énergies d'activation sont surtout plus proches de celle de CAB ( $206 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ), ce qui laisse entrevoir que les rapports de viscosité seront moins variables en fonction de la température qu'avec les produits précédents.

Tableau E-3: Energies d'activation des six grades de polyoléfines fonctionnalisées.

	Energie d'activation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
<b>Compound 81575</b>	211
<b>Fusabond MN493</b>	106
<b>Orevac 18507</b>	118
<b>Lotader 4700</b>	73
<b>Lotader 3210</b>	90
<b>Orevac CA100</b>	

Les rapports de viscosité (en considérant la polyoléfine fonctionnalisée comme la phase dispersée :  $\rho = \eta_{PE}/\eta_{CAB}$ ) ont été calculés en fonction de la pulsation (Figure E-3) et de la température (Figure E-4).

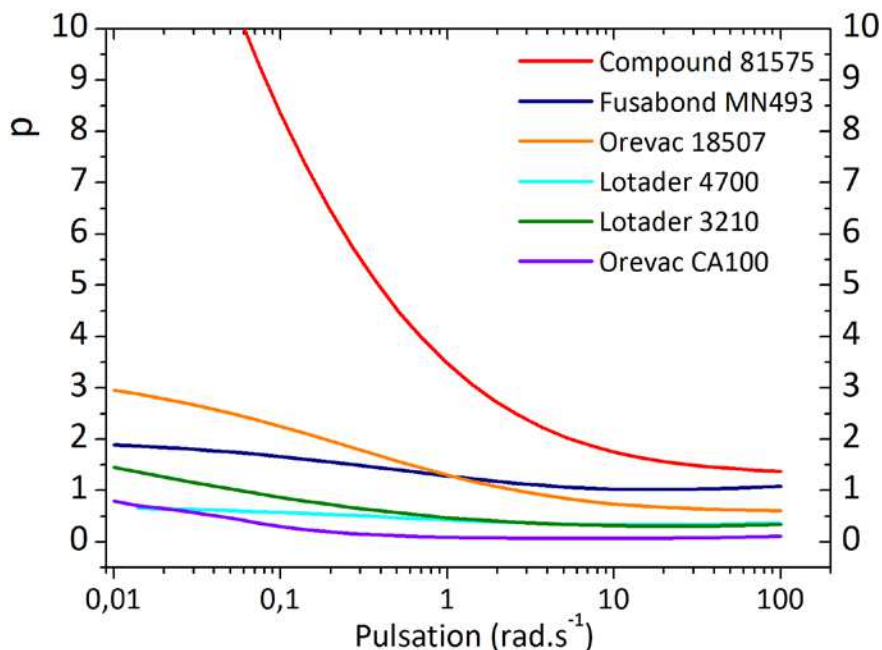


Figure E-3: Variation de rapports de viscosité entre les polyoléfines fonctionnalisées et le CAB en fonction de la pulsation à 180 °C.

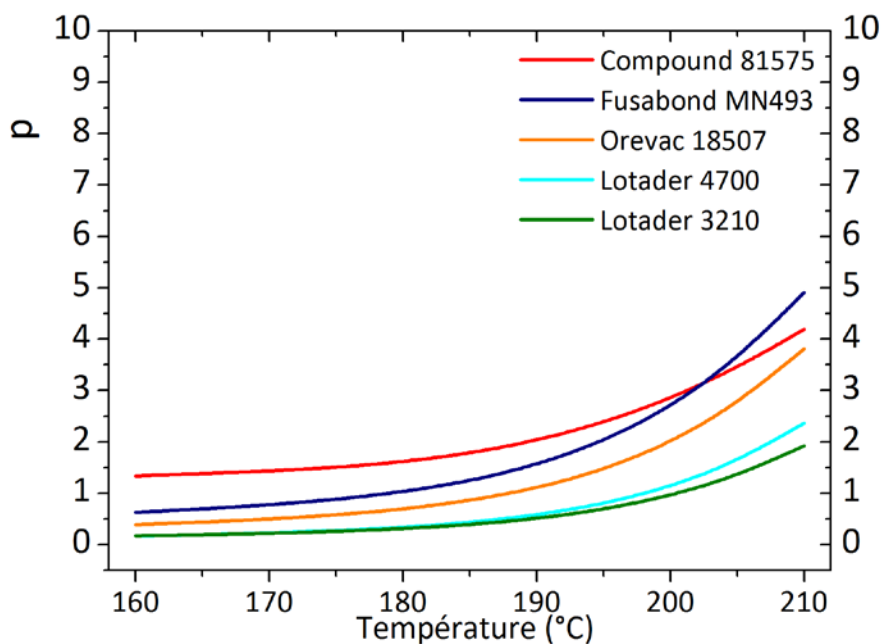


Figure E-4: Evolution du rapport de viscosité en fonction de la température, pour cinq des six polyoléfines fonctionnalisées, à 16,5 rad.s<sup>-1</sup>.

Les rapports de viscosité obtenus sont plutôt encourageants dans la gamme de taux de cisaillement accessibles avec le mélangeur interne (10-100 rad.s<sup>-1</sup>). Ils sont, en grande majorité, situés autour de un voire inférieurs. C'est dans ce cas que l'on a obtenu les tailles de nodules les plus petites précédemment (avec le PEhd Eraclene MR80). Le Compound 81575 est le grade qui a la viscosité la moins favorable à sa dispersion dans le CAB, même si un rapport de viscosité proche de un est obtenu aux fortes fréquences.

Lorsque l'on observe l'évolution de ces rapports de viscosité avec la température, on se rend compte que celle-ci est bien moins marquée qu'avec les grades précédents. Là où on avait une variation de 1 à 10 avec les polyoléfines non fonctionnelles entre 160 et 210 °C, cette variation n'est plus que de 1 à un maximum de 5 avec les polyoléfines fonctionnelles. Cela s'explique par la valeur de l'énergie d'activation des polyoléfines fonctionnelles, bien plus élevée que celle des polyoléfines non fonctionnelles. De plus, l'évolution des rapports de viscosité avec la température n'est pas linéaire. Nous observons en effet un semblant de plateau jusqu'aux environs de 190 °C puis une augmentation plus franche au-delà. Cela est plutôt encourageant pour la robustesse du procédé de mise en œuvre des mélanges puisqu'une modification de température en-dessous de 190 °C aura, *a priori*, une faible influence sur les morphologies. Pour autant, le contrôle de température devra être minutieux puisque, si à 180 °C la majorité des grades donne un rapport de viscosité inférieur à 1, c'est tout l'inverse à 200 °C.

Quant aux rapports des modules élastiques ( $q = G'_{PE}/G'_{CAB}$ ), ils se classent dans le même ordre que ceux des viscosités (Figure E-5). Aux fréquences élevées ( $> 10 \text{ rad.s}^{-1}$ ), les valeurs atteintes se situent autour de un (voire très inférieures à un pour l'Orevac CA100). Hormis le Compound 81575, nous pouvons considérer que les phases dispersées seront moins élastiques que la matrice. Cependant, le plateau que forment les rapports de modules élastiques aux fréquences élevées est beaucoup moins étendu que celui formé par les rapports de viscosité. Autrement dit, une diminution du taux de cisaillement engendrera une augmentation importante et brutale de l'élasticité de la phase dispersée, rendant plus difficile la rupture des gouttelettes.

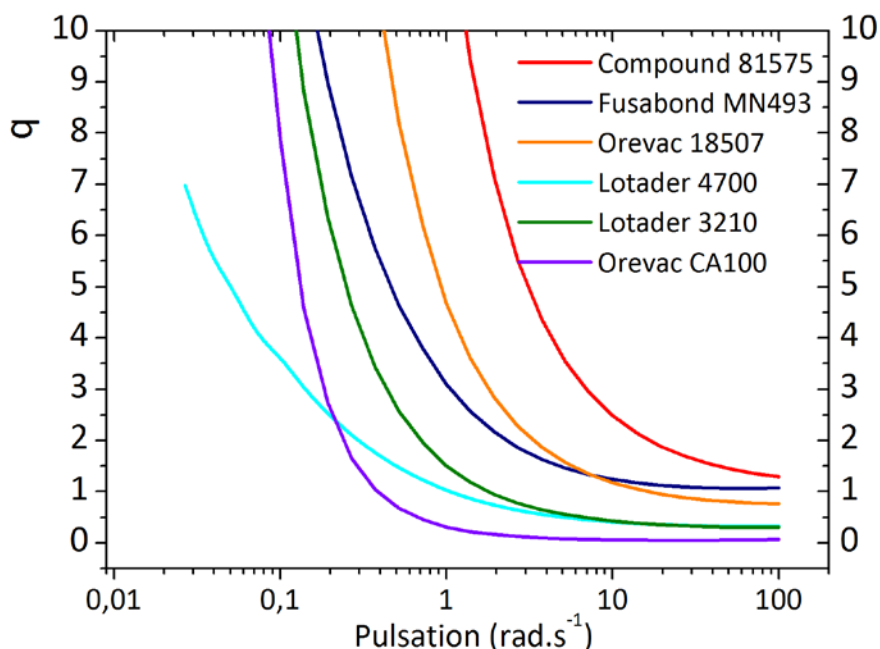


Figure E-5: Variation des rapports de modules élastiques entre les polyoléfines fonctionnalisées et le CAB en fonction de la pulsation à 180 °C.



## 2) DESCRIPTION DES MORPHOLOGIES NODULAIRES

Pour pouvoir comparer efficacement les mélanges entre eux, il est nécessaire d'appliquer une méthode objective et systématique. Le diamètre des nodules semble être un attribut de comparaison primordial puisqu'il dépend de la nature des produits et des conditions de mise en œuvre des mélanges et qu'il influe sur leurs propriétés de résistance au choc. Une valeur moyenne du diamètre des nodules n'est cependant pas suffisante. Elle ne tient pas compte de la dispersion des tailles. C'est donc bien une distribution des diamètres des nodules qu'il faut établir pour comparer les mélanges entre eux. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre B (cf. B.5)), il a été impossible de mettre en place une méthode automatisée de mesure de tailles de particules. Nous les avons donc mesurées manuellement. De plus, la littérature sur le renfort a montré qu'au-delà de la distribution de taille des nodules, c'est davantage la taille des ligaments de matrice séparant ces nodules qui est impliquée. Celle-ci sera calculée à partir des mesures de tailles des nodules.

### 2.a) Mesure manuelle des diamètres

Les mesures manuelles ont été faites à partir de clichés de microscopie électronique à balayage. Chaque nodule ou espace laissé vacant par un nodule a été mesuré jusqu'à l'obtention d'environ deux cents mesures par formulation. Certains mélanges sont plus faciles à mesurer que d'autres. Nous avons par exemple remarqué que les mélanges qui présentent une faible affinité interfaciale ont des nodules dont le contour est très marqué et donc bien visible. A l'inverse, les nodules qui adhèrent à la matrice ont des contours plus flous, difficiles à distinguer. Pour cette raison, le nombre de mesures par mélange est assez variable, d'une cinquantaine à plus de quatre cents. Le nombre de mesures moyen se situe autour de deux cents, ce qui reste relativement faible pour faire un traitement statistique des données.

### 2.b) Longueurs de ligaments de matrice

Comme nous avons pu le voir dans la revue de littérature (cf. A.2.c)), outre le diamètre des nodules, c'est davantage la longueur des ligaments de matrice qui gouverne le renfort. Seulement, la longueur des ligaments de matrice est bien plus difficile à mesurer que le diamètre des nodules. Cette difficulté provient de l'ambiguïté de la notion de particules *voisines* et des problèmes rencontrés lorsque l'on travaille sur une coupe en deux dimensions (image de microscopie) alors que la dispersion est tridimensionnelle (ce même problème est d'ailleurs rencontré lors de la mesure des diamètres des nodules).

Dans sa définition de la longueur des ligaments de matrice, Wu [Wu, 1988] donne une expression permettant de calculer la plus petite distance séparant les surfaces de deux particules sphériques voisines de même taille, arrangées spatialement suivant un réseau périodique à l'image des structures cristallines :

$$L = D \left[ C \left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]$$

avec  $C$  une constante décrivant la façon avec laquelle les particules s'arrangent dans l'espace (1,00 pour la maille cubique centrée),  $D$  le diamètre moyen des particules et  $\phi$  la fraction volumique de phase dispersée.

Depuis, d'autres auteurs ont tenté d'enrichir cette expression, notamment pour introduire la notion de distribution des diamètres des particules [Bartczak *et al.*, 1999, Corté et Leibler, 2005]. En effet, l'approximation d'une taille de nodule unique est sans doute celle qui s'éloigne le plus de la réalité, où on observe plutôt une distribution des tailles suivant une loi de type log-normale [Wu, 1988]. La loi log-normale est caractérisée par deux paramètres géométriques : le diamètre médian et l'écart-type géométrique, lié à la polydispersité de la distribution. Une nouvelle expression de la longueur moyenne des ligaments de matrice prenant en compte la distribution des diamètres des nodules a alors été calculée [Bartczak *et al.*, 1999] :

$$L = d \left[ C \left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} e^{\sigma^2} - 1 \right]$$

avec  $d$  le diamètre médian des nodules et  $\sigma$  l'écart-type arithmétique de la distribution. On retrouve bien, en cas de distribution monodisperse ( $\sigma = 0$ ), l'expression proposée plus haut par Wu. Nous pouvons également remarquer que la longueur moyenne des ligaments de matrice semble très sensible à largeur de la distribution des diamètres des nodules, à travers le paramètre  $\sigma$ . Si la moyenne des longueurs de ligaments est très affectée par une dispersion étendue des diamètres de particules, cela ne donne cependant que peu d'informations sur la distribution de ces longueurs, en particulier sur la proportion de petits ligaments. En effet, la présence de quelques nodules beaucoup plus volumineux que la moyenne peut engendrer un écart-type important de la distribution, donc une valeur moyenne des longueurs de ligaments élevée, alors que la proportion de petits ligaments est très majoritaire. Or, il est probable que ce soit ces petits ligaments qui jouent un rôle déterminant dans les mécanismes du renfort.

Accéder à une distribution des longueurs de ligaments de matrice serait donc la méthode la plus efficace pour décrire les morphologies. Corté et Leibler [Corté et Leibler, 2005] ont développé une méthode pour accéder à cette distribution à partir de clichés de microscopie électronique à transmission. Pour limiter le nombre de post-traitements de données, nous n'avons pas appliqué cette méthode. Nous nous sommes arrêtés à l'expression de la longueur moyenne des ligaments de matrice qui prend en compte la distribution de tailles des nodules, puisque, nous le verrons plus loin, cette distribution est parfois très large avec nos mélanges. Nous prendrons soin d'ôter les valeurs aberrantes de nos distributions (les rares nodules très volumineux) pour éviter d'avoir des valeurs moyennes tellement grandes qu'elles ne reflètent plus la réalité de la morphologie.

## **2.c) Représentation des distributions sous forme de boîtes à moustaches**

Pour représenter les distributions de tailles de particules, l'utilisation d'histogrammes est la technique la plus couramment employée. Cependant, lorsque l'on souhaite comparer

graphiquement entre elles des distributions, la représentation par histogramme est parfois lourde et souvent peu claire. Pour aider à la compréhension et ainsi pouvoir plus facilement comparer des distributions sur un même graphe, nous avons tenté de les représenter sous forme de boîtes à moustaches. Une explication rapide du tracé de boîte à moustache est donnée ci-dessous.

Sur la Figure E-6, on observe une distribution quelconque représentant, sous forme d'histogramme, le nombre d'éléments par classe. D'après cette distribution, il est aisé d'extraire la valeur médiane (qui diffère d'ailleurs de la moyenne arithmétique), les valeurs minimales et maximales et les valeurs du premier et du troisième quartile. Un quart des éléments de la distribution est compris entre la valeur minimale et le premier quartile. Cette proportion monte à 50 % lorsque l'on considère la médiane (qui peut aussi être appelée deuxième quartile) et atteint 75 % avec le troisième quartile. Si l'on reporte ces différentes valeurs caractéristiques de la distribution, l'on obtient une boîte (entre le premier et le troisième quartile) à moustaches (les valeurs extrêmes). La médiane apparaît à l'intérieur de la boîte.

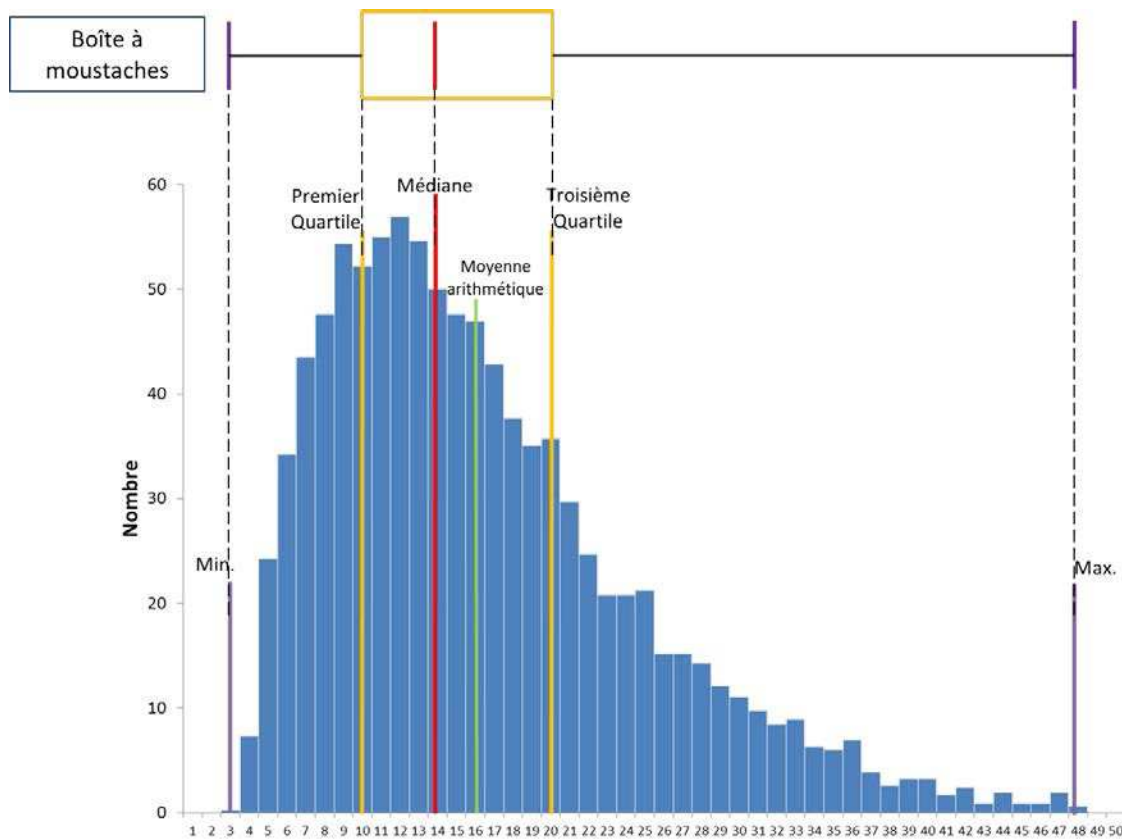


Figure E-6: Représentation d'une distribution statistique sous forme de boîte à moustaches

### 3) PREPARATION DES MELANGES PAR MELANGEUR INTERNE ET COMPRESSION

Les mélanges contenant les polyoléfines fonctionnalisées ont tout d'abord été préparés par mélangeur interne. Bien que ce procédé de mise en œuvre apporte moins de cisaillement que l'extrusion bivis et que, à ce titre, il soit moins intéressant dans l'optique du renfort du CAB, nous avons utilisé le mélangeur interne pour réaliser un screening rapide des morphologies obtenues afin de choisir les grades les plus prometteurs pour l'extrusion. Cela nous permettra également de comparer ces morphologies avec celles obtenus précédemment. Afin d'effectuer une comparaison représentative et pour apporter à l'étude un aspect systématique, nous avons donc préparé des mélanges dans des conditions similaires à celles utilisées précédemment. De la même façon, les éprouvettes de résistance au choc ont été préparées par le même procédé que précédemment, c'est-à-dire par thermo-compression.

#### 3.a) Liste des mélanges préparés et rapport molaire

Nous avons préparé des mélanges contenant 10 vol.% et 20 vol.% de polyoléfine fonctionnalisée dans une matrice de CAB 531-1. Les conditions de mélanges sont restées identiques, à savoir une température de consigne de 170 °C, une vitesse de rotation des *roller rotors* de 100 rpm durant un temps de mélange de 15 minutes. Le Tableau E-4 rassemble les proportions des mélanges préparés, leurs dénominations et le rapport molaire en réactifs, c'est-à-dire, dans notre cas, le rapport entre le nombre de moles d'hydroxy et le nombre de moles d'anhydride maléique par unité de masse de mélange. Ce ratio molaire représente donc l'excès de fonctions hydroxy portées par l'ester de cellulose et peut être associé à la tension interfaciale. Plus il se rapproche de un, plus les deux réactifs sont en quantités proches et plus la tension interfaciale est basse.

*Tableau E-4: Compositions et dénominations des mélanges préparés par mélangeur interne. Le rapport molaire représente le nombre de moles d'hydroxy pour une mole d'anhydride maléique.*

Dénomination du mélange	CAB 531-1 (vol. %)	Polyoléfine fonctionnelle	Rapport molaire
10.Compound81575	90	PEbdI-g-MA Compound 81575	210
20.Compound81575	80	PEbdI-g-MA Compound 81575	90
10.FusabondMN493	90	PEbdI-co-MA Fusabond MN493	440
20.FusabondMN493	80	PEbdI-co-MA Fusabond MN493	200
10.Orevac18507	90	PEhd-g-MA Orevac 18507	220
20.Orevac18507	80	PEhd-g-MA Orevac 18507	100
10.Lotader4700	90	PE-Acr-MA Lotader 4700	160
20.Lotader4700	80	PE-Acr-MA Lotader 4700	70
10.Lotader3210	90	PE-Acr-MA Lotader 3210	70
20.Lotader3210	80	PE-Acr-MA Lotader 3210	30
10.OrevacCA100	90	PP-g-MA Orevac CA-100	210

20.OrevacCA100

80

PP-g-MA Orevac CA-100

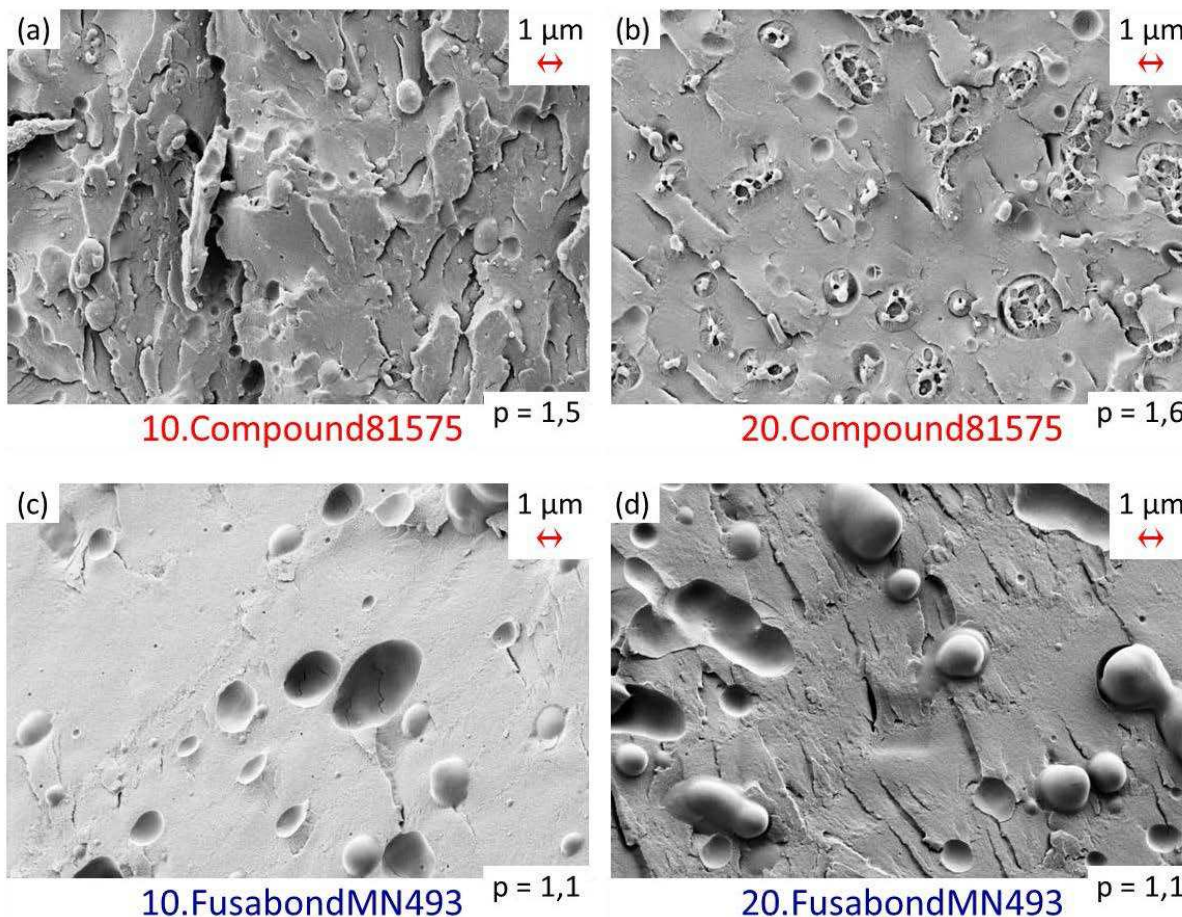
90

Le calcul des rapports molaires révèle que, bien que les fractions volumiques soient identiques, les écarts de concentrations en anhydride maléique des polyoléfines fonctionnalisées et leurs différences de densité provoquent des écarts importants de la concentration molaire en anhydride maléique. Il y a, par exemple, sept fois plus d'anhydride maléique dans le mélange contenant 20 vol.% de Lotader 3210 que dans le mélange contenant 20 vol.% de Fusabond MN493. Ces différences se feront sans doute ressentir sur les morphologies des mélanges.

Après le mélange, le calcul des énergies mécaniques spécifiques donne des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues au chapitre précédent (entre 350 et 400 kWh.t<sup>-1</sup>).

### 3.b) Morphologies

Les mélanges ont été préparés et une cryofracture est réalisée sur un morceau récupéré dans le mélangeur interne. La surface créée est observée par microscopie électronique à balayage (Figure E-7). Le rapport de viscosité ( $p = \eta_{PE}/\eta_{CAB}$ ) est calculé au taux de cisaillement estimé du mélangeur interne (33 s<sup>-1</sup>) à la température du fondu relevée pour chaque mélange.





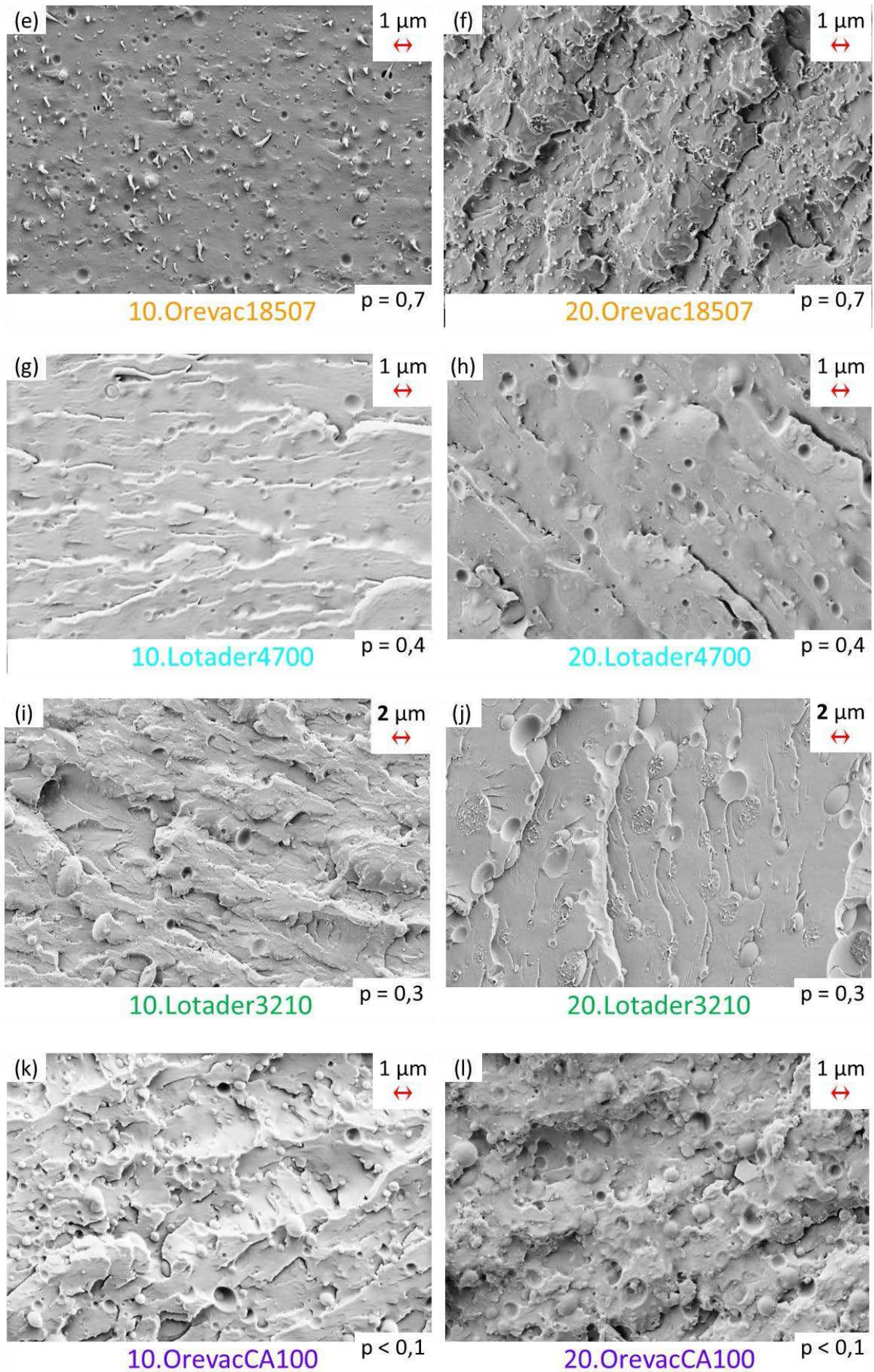


Figure E-7: Morphologies obtenues après mélangeur interne avec les polyoléfines fonctionnalisées

Nous observons de grandes disparités de morphologies suivant les grades dispersés. Intéressons-nous tout d’abord à l’adhésion interfaciale. A part le Fusabond MN493 qui donne des nodules volumineux semblant n’avoir aucune affinité avec la matrice (rapports molaires de 440 et 200 pour 10.FusabondMN493 et 20.FusabondMN493 respectivement), tous les autres grades semblent avoir une bien meilleure adhésion interfaciale que ce que nous observions au chapitre précédent. Sur certaines formulations comme celles contenant du Lotader 4700, les nodules sont assez difficiles à distinguer (rapports molaires de 160 et 70 pour 10.Lotader4700 et 20.Lotader4700 respectivement). L’intérêt principal de l’utilisation d’une unique polyoléfine fonctionnalisée était d’augmenter la fonctionnalité du mélange pour améliorer l’adhésion interfaciale. En observant ces images, il semblerait que nous y soyons parvenus.

De plus, les rapports de viscosité calculés à partir des données rhéologiques présentées au début du chapitre montrent que la majorité des grades ont une viscosité propice à leur bonne dispersion. En effet, les rapports de viscosité – dans les conditions du mélange – se situent aux alentours de un, excepté avec l’Orevac CA100 (PP-g-MA) qui est beaucoup plus fluide que la matrice. Nous avons retenu ce grade très peu visqueux car c’est dans ces conditions de petites viscosité et élasticité que nous avons obtenu les nodules les plus petits au chapitre précédent (avec le PEhd Eraclene MR80). Nous souhaitons donc voir si une très faible viscosité pouvait tout de même conduire à la formation de petits nodules. Cela semble être le cas ici.

Les tailles des nodules ont été mesurées manuellement et les résultats sont présentés dans la Figure E-8 sous forme de boîtes à moustaches.

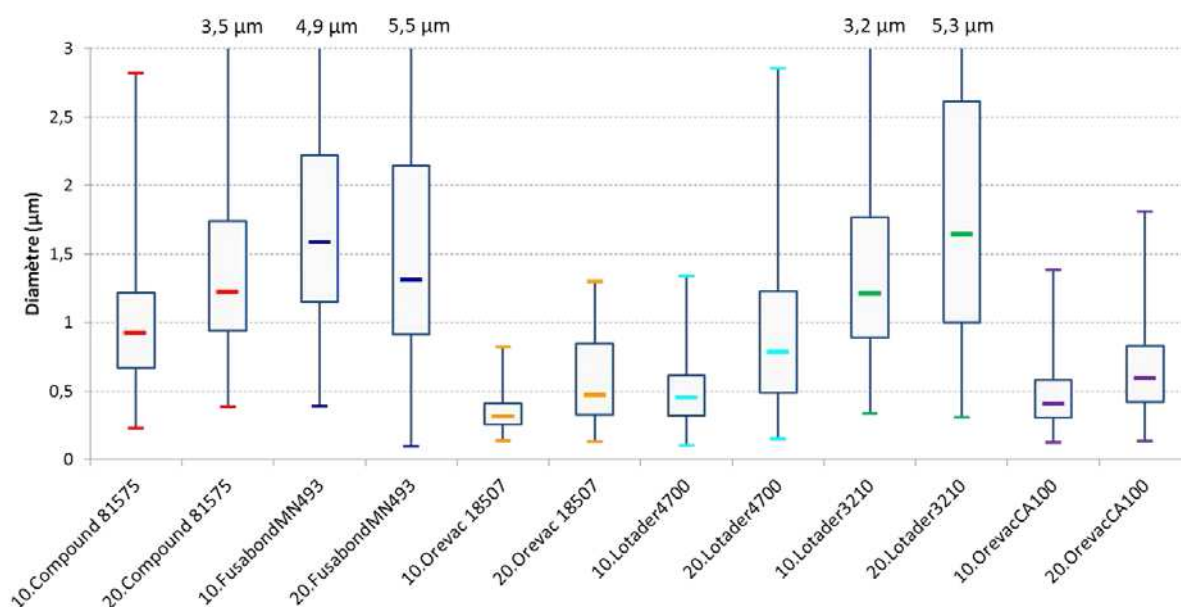


Figure E-8: Représentation sous forme de boîtes à moustaches des distributions des diamètres des nodules obtenus par mélangeur interne.

Pour chaque polyoléfine fonctionnalisée, nous observons assez logiquement que l’augmentation de la quantité de phase dispersée (de 10 % à 20 %) se traduit par une augmentation de la taille des nodules. La majorité des nodules (75 % de la distribution est comprise dans la boîte) est décalée plus ou moins fortement vers les tailles importantes,

tout comme la valeur maximale de la distribution, lorsque la quantité de phase dispersée est doublée. La forme des boîtes à moustaches laisse toutefois penser que, dans tous les cas, les distributions des tailles de nodules suivent une loi log-normale.

Comme nous l'observons sur les clichés, les nodules obtenus avec le Fusabond MN 493 sont les plus volumineux. La valeur médiane des diamètres est supérieure à un micron et certains nodules sont particulièrement volumineux. Bien que le Compound 81575 donne des rapports de viscosité et d'élasticité plus élevés que le Fusabond MN493, les nodules qu'ils forment sont moins volumineux que ceux du Fusabond. Cela pourrait s'expliquer par la valeur de la tension interfaciale. Le Compound 81575 a, en effet, une fonctionnalité en anhydride maléique deux fois plus élevée que celle du Fusabond (Tableau E-4). Or ce sont les ponts formés entre l'anhydride maléique et le CAB qui font diminuer la tension interfaciale, ce qui conduit à une taille de nodules plus petite. La taille des nodules obtenus avec le Compound 81575 reste cependant relativement élevée par rapport aux autres grades. En effet, la majorité des nodules obtenus avec le Lotader 4700, l'Orevac CA100 et l'Orevac 18507 ont des diamètres inférieurs au micron. L'utilisation de grades donnant des rapports de viscosité et d'élasticité inférieurs voire très inférieurs à un semble donc être le meilleur moyen d'obtenir des nodules de petites dimensions dans le CAB. L'augmentation de la quantité d'anhydride maléique, en modifiant la tension interfaciale, a sans aucun doute joué un rôle bénéfique dans la diminution des tailles.

Ces deux tendances peuvent être regroupées en représentant la valeur médiane des diamètres des nodules de phase dispersée en fonction du produit du rapport de viscosité  $p$  et du rapport molaire  $R$  ( $p \times R$ ). Plus le rapport de viscosité est élevé, plus les nodules seront volumineux. Plus le rapport molaire est élevée, moins la concentration en anhydride maléique est élevée et plus les nodules volumineux. Cette approche simplifiée est présentée dans les Figure E-9 a) et b), respectivement pour des fractions volumique de phase dispersée et 10 et 20 vol.%.

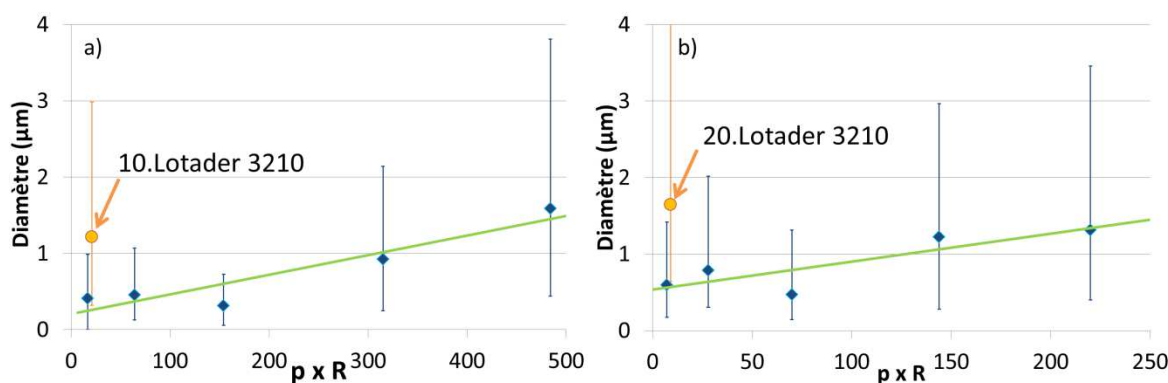


Figure E-9: Evolution du diamètre médian des nodules (mélanges préparés par mélangeur interne) en fonction du rapport entre le rapport de viscosité ( $p$ ) et le rapport molaire ( $R$ ) de chaque formulation. Les barres d'erreur représentent le quartile inférieur et supérieur de la distribution.

Les Figure E-9 a) et b) montrent que, dès que le rapport de viscosité et/ou le rapport molaire augmentent, la taille des nodules devient plus grande, tout comme l'étendue de leur distribution (les barres d'erreur représentent le quartile inférieur et supérieur de la distribution). La valeur du rapport entre  $p$  et  $R$  semble être un paramètre simple et efficace



pour décrire la qualité d'un mélange : plus il est petit, plus la distribution est propice au renfort (tailles plus petites et plus monodisperses).

Nous remarquons également sur les Figure E-9 a) et b) qu'un point sort de la tendance. Il s'agit, dans les deux cas, du mélange préparé avec le Lotader 3210. Cela pourrait s'expliquer par une surestimation de la fonctionnalité effective de ce produit au moment de la préparation du mélange. En effet, si l'on compare les tailles obtenues avec le Lotader 4700 et le Lotader 3210 (Figure E-8), on observe que les nodules de Lotader 4700 sont plus petits que ceux de Lotader 3210. Or, ce dernier donne des rapports de viscosité et d'élasticité plus faibles que le Lotader 4700 et, de plus, il a un taux de greffage deux fois et demi plus important que le Lotader 4700. Il devrait donc conduire à des tailles plus petites. L'une des explications à cette observation contradictoire pourrait alors être le vieillissement des produits utilisés. En effet, le Lotader 4700 utilisé a été spécialement commandé à Arkema pour ces essais et avait donc une date de production rapprochée de la date d'utilisation dans le mélange. Au contraire, le Lotader 3210 utilisé a été récupéré dans le stock de produits du Cemef. Il était au laboratoire depuis plusieurs mois voire années, ce qui a pu diminuer sa réactivité. Nous n'avons cependant pas effectué de mesure du taux de greffage avant de réaliser nos mélanges.

Une fois récupérés et refroidis, ces mélanges ont été thermo-compressés pour en réaliser des éprouvettes d'essais de résistance au choc. Le protocole détaillé au Chapitre B (cf. B.2.d)) a été suivi. Par la même occasion, nous avons souhaité voir l'influence de cette thermo-compression sur la taille des nodules de quelques formulations. Tel qu'on l'observe sur la Figure E-10, la thermo-compression élargit légèrement les distributions des tailles de nodules et les décale vers les tailles plus importantes. Ainsi, on note une augmentation moyenne des diamètres de l'ordre de 15 % avec l'Orevac 18507, de 55 % avec le Lotader 4700 et de 30 % avec le Lotader 3210. Ces augmentations sont dues, en partie, à la coalescence des nodules durant la thermo-compression. Ce n'est cependant pas la seule explication à cette augmentation. En effet, nous notons que, lors de la compression, les nodules s'orientent plus ou moins dans le sens de l'écoulement de la matière. En effet, pour amoindrir le phénomène de coalescence, nous limitons le temps durant lequel le mélange est à l'état fondu. Les nodules n'ont alors pas le temps de relaxer après l'application de la pression et sont figés lors du refroidissement rapide des échantillons. Ils ne sont donc plus sphériques mais admettent un grand et un petit axe. Lors des mesures manuelles des diamètres, nous avons systématiquement relevé la valeur du grand axe des ellipses. Ainsi, une partie de l'augmentation de taille est due à l'orientation des nodules durant la compression.

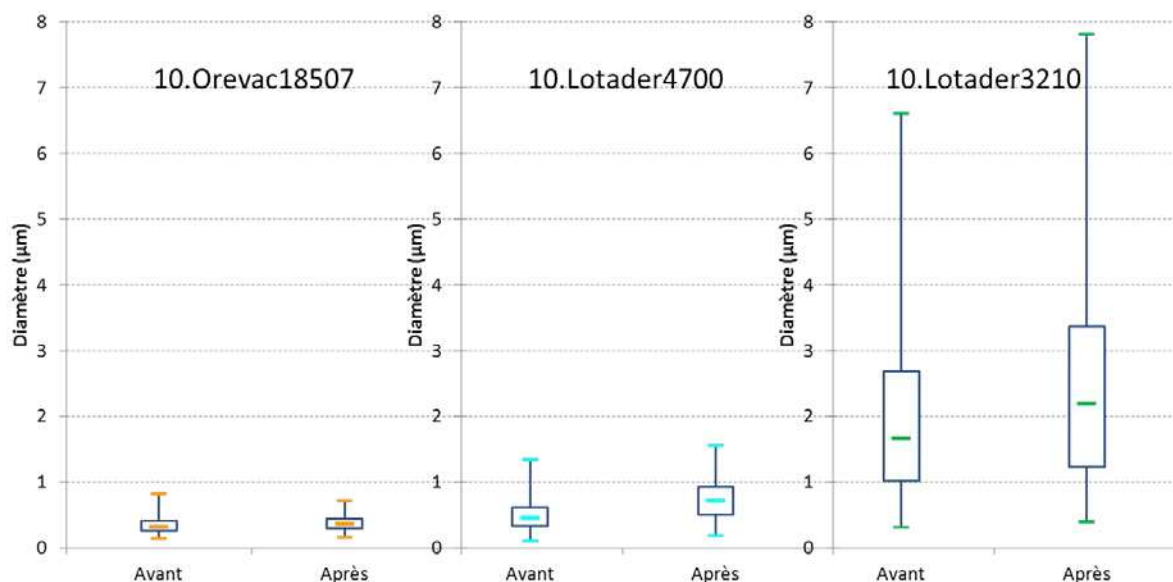


Figure E-10: Evolution de la distribution des diamètres des nodules lors de l'étape de thermo-compression des éprouvettes de résistance au choc.

Ces échantillons thermo-compressés ont ensuite été entaillés puis leur résistance au choc a été mesurée.

### 3.c) Résilience, longueurs moyennes de ligaments, fractographies

Le protocole de mesure de la résilience décrit au Chapitre B (cf. B.4.d)) a été suivi. Les résultats sont rassemblés dans la Figure E-11. On y observe des résultats assez disparates. Dans la majorité des cas, on observe que l'augmentation de la fraction volumique de phase dispersée permet d'augmenter l'effet de renfort. Les énergies de rupture maximales observées sont cependant du même ordre de grandeur que celles obtenues au chapitre précédent (CAB mélangé avec une polyoléfine et un compatibilisant). Nous n'avons pas obtenu de formulation permettant d'atteindre la ductilité du matériau dans ces conditions d'essai. Certains mélanges ont donné un renfort très modeste. C'est le cas des mélanges à base d'Orevac 18507 (PEhd-g-MA), d'Orevac CA100 (PP-g-MA) et de Lotader 3210 (PE-Acr-MA) dont les énergies de rupture sont à peine plus élevées que celle du CAB. Les autres mélanges ont donné un renfort légèrement plus important, sans toutefois atteindre la plasticité macroscopique du matériau. La corrélation entre taille de nodules et résilience est loin d'être facile. En effet, nous observons par exemple une résilience plus importante avec le Fusabond MN 493 donnant des nodules volumineux ayant peu d'affinité avec la matrice (Figure E-7 c), qu'avec l'Orevac 18507 (Figure E-7 e), donnant de petits nodules bien adhérents à la matrice.

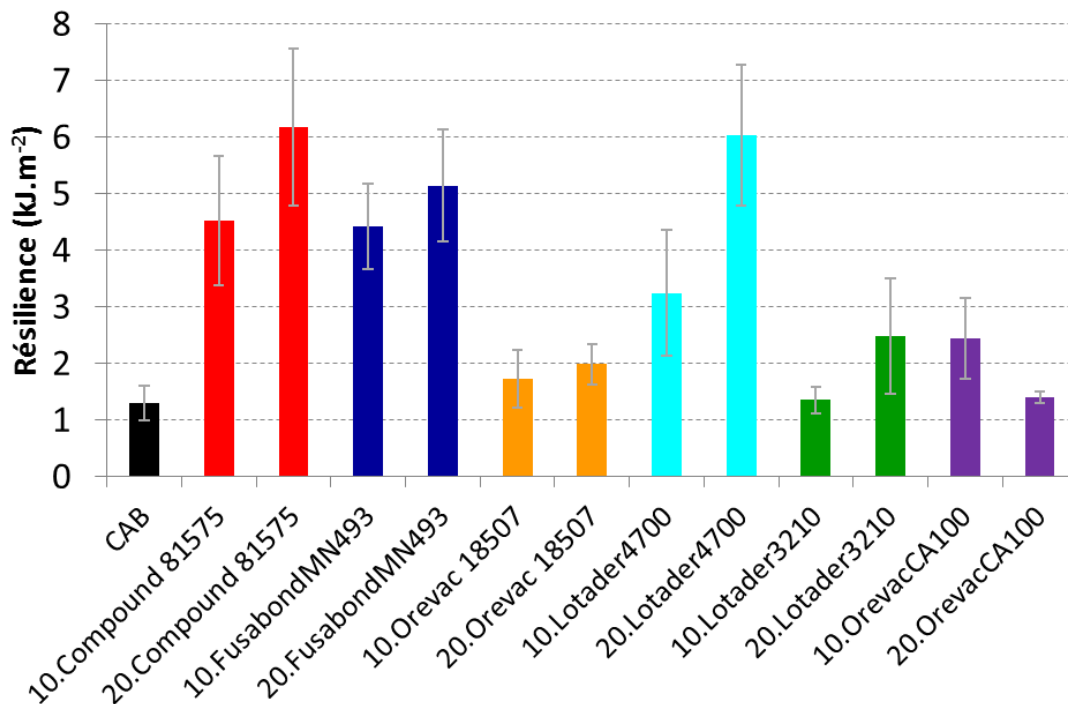


Figure E-11: Résilience des mélanges entre le CAB et différentes polyoléfines fonctionnalisées (à 10 et 20 vol.%) préparés par mélangeur interne puis thermo-compression.

Le critère principal régissant le renfort étant mieux représenté par la longueur des ligaments de matrice que par le diamètres des nodules, nous avons réalisé le calcul (cf. E.2.b)) de cette valeur pour chaque mélange. Il prend en compte la dispersion des diamètres des nodules, mesurés après l'étape de malaxage (Figure E-12).

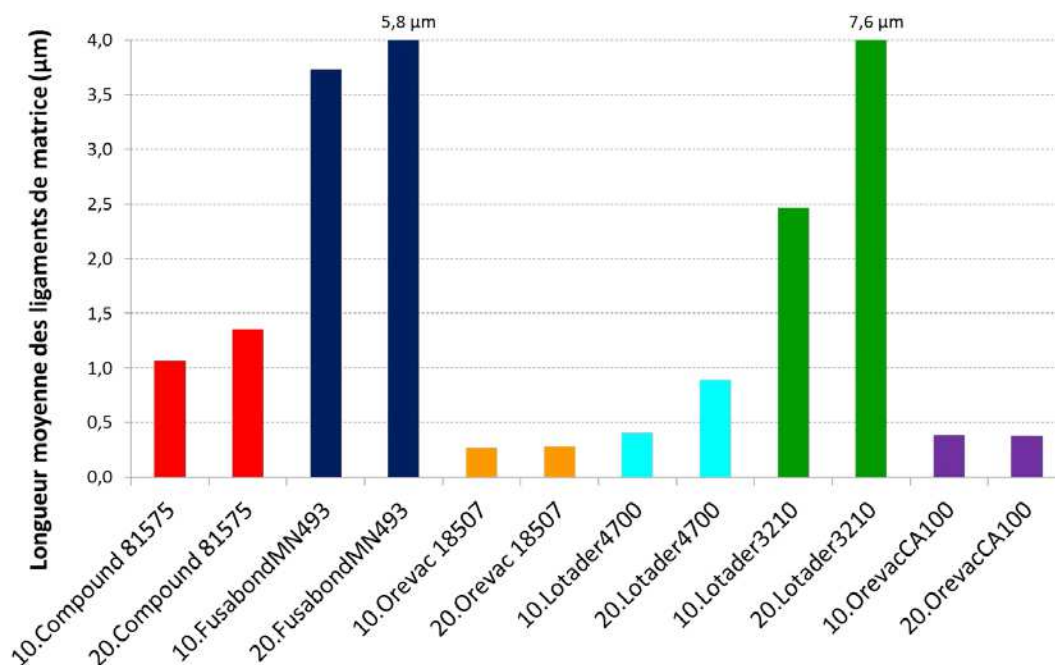


Figure E-12: Longueurs moyennes des ligaments de matrice, issues des mesures des diamètres après l'étape de mélangeur interne.

Le classement des longueurs moyennes de ligaments de matrice suit globalement le même ordre que celui des diamètres des nodules. A ce titre, nous observons de grandes disparités entre les différents mélanges. Le doublement de la fraction volumique de phase

dispersée n'a cependant pas un effet aussi significatif sur la longueur des ligaments que sur le diamètre des nodules. La longueur de ligaments reste ainsi quasiment inchangée lorsqu'on augmente la quantité d'Orevac 18507 ou d'Orevac CA100. L'augmentation de la longueur des ligaments avec les autres grades est davantage liée à un élargissement de la distribution des diamètres des nodules qu'à l'augmentation de leurs tailles. On peut d'ailleurs se poser la question de la validité de l'hypothèse d'un arrangement cubique des nodules pour le calcul de la longueur des ligaments de matrice, dans le cas où le mélange a des diamètres de nodules très dispersés (cas des mélanges avec le Compound 81575, le Fusabond MN493 et le Lotader 3210).

Nous remarquons que les mélanges pour lesquels nous avons obtenu les plus petites longueurs moyennes de ligaments de matrice (autour de 300 nm) sont ceux dont la résilience est la plus faible. Ce sont également ceux dont les phases dispersées sont les plus rigides (modules élastiques de l'ordre du GPa). A l'inverse, les mélanges ayant obtenus les plus hautes résiliences sont ceux pour lesquels les longueurs de ligaments de matrice sont les plus élevées. Ce sont aussi ceux dont les phases dispersées sont les plus souples (modules élastiques inférieurs à la centaine de MPa). Dès lors, nous pouvons supposer que :

- la longueur de ligaments critique du CAB n'a pas été atteinte.

Avec une valeur minimale d'environ 250 nm obtenue avec nos mélanges, nous sommes encore loin de la valeur obtenue avec un polymère similaire au CAB, le polystyrène, dont la longueur critique de ligaments a été mesurée autour de 50 nm [Van der Sanden & Meijer, 1993].

- le « renfort » observé est dû à la déformation de la phase dispersée.

Nous pensons que lors du choc, l'absorption d'énergie est principalement due à la déformation de la phase dispersée. En effet, comme nous l'observions à la fin du chapitre précédent, il pourrait exister une zone proche de l'entaille où la phase dispersée et la matrice sont déformées plastiquement. Les (faibles) différences de résilience observées entre les différents mélanges seraient alors dues aux différences de comportement des phases dispersées. Les nodules les plus rigides (Orevac 18507, Orevac CA10), se déformant peu, absorberaient alors peu d'énergie, tandis que les nodules les moins rigides (Compound 81575, Fusabond MN493, Lotader 4700) se déformeraient davantage en absorbant plus d'énergie.

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons observés les fractographies des différents échantillons au niveau de la zone de déformation proche de l'entaille (Figure E-13). La résilience des mélanges ( $Re$ ) est donnée en  $\text{kJ.m}^{-2}$ .



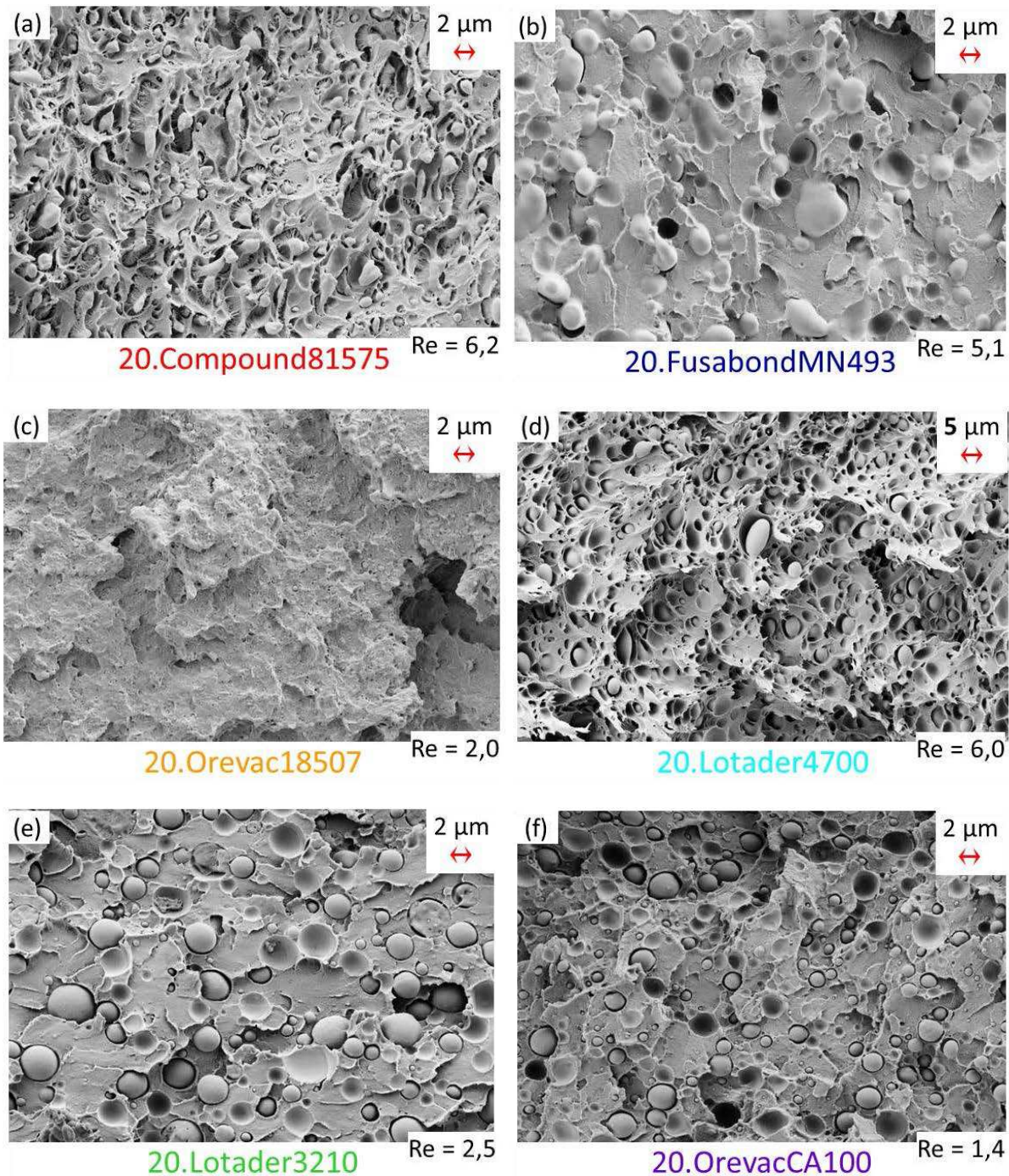


Figure E-13: Morphologies observées, après ruine, proche de l'entaille de l'éprouvette de résistance au choc. Les mélanges observés contiennent 20 vol.% de phase dispersée. Leur résilience ( $Re$ ) est donnée en  $\text{kJ.m}^{-2}$ .

Sur ces images, nous n'observons effectivement pas de plasticité de la matrice ou des nodules pour les mélanges contenant 20 vol.% d'Orevac 18507, d'Orevac CA100 ou de Lotader 3210. Pour ces deux derniers, nous observons même une forte décohésion des nodules avec la matrice, dénotant une faible adhésion interfaciale. Les mélanges présentant les résiliences les plus élevées (Compound 81575, Fusabond MN 493 et Lotader 4700) sont également ceux qui montrent une certaine plasticité de la matrice et/ou de la phase dispersée. Celle-ci ne s'est cependant pas propagée à l'ensemble du matériau, d'où la faible valeur d'énergie absorbée.

En regardant les tailles des nodules après rupture, nous pouvons observer qu'elles semblent avoir considérablement évolué depuis l'étape de malaxage. En prenant comme exemples les mélanges contenant 20 vol.% de Lotader 3210 (e) et d'Orevac CA100 (f), nous observons en effet des tailles proches après rupture, alors que ces deux mélanges donnaient des tailles éloignées juste après l'étape de mélangeur interne (respectivement 1,6  $\mu\text{m}$  et 0,6  $\mu\text{m}$ ). Cette différence peut s'expliquer par de la coalescence durant l'étape de thermo-compression. Ainsi, les longueurs moyennes de ligaments données dans la Figure E-12 sont probablement peu représentatives des échantillons utilisés pour les mesures de résilience. La corrélation entre résilience et longueurs de ligaments peut donc être rendue plus difficile par ces phénomènes de coalescence.

### **3.d) Conclusion**

Les mélanges préparés avec les polyoléfines fonctionnalisées par mélangeur interne ont apporté des résultats positifs. L'objectif était de les comparer à ceux obtenus précédemment, dans les mêmes conditions de mélange mais avec d'autres phases dispersées. L'utilisation de phases dispersées de plus grande fonctionnalité a conduit à une adhésion interfaciale visiblement améliorée. La sélection de grades de viscosités proches de celle du CAB, associée à une diminution de la tension interfaciale ont donné – pour certains d'entre eux - des nodules de petits diamètres. Pour certaines formulations, la résilience a été augmentée d'un facteur quatre par rapport au CAB. Cependant, les mesures de résilience n'ont pas fait apparaître que nous avons atteint la transition fragile-ductile avec l'une de nos formulations. Pour propager la plasticité de la matrice à l'ensemble du matériau et atteindre le renfort, il est probablement nécessaire de diminuer encore la taille des ligaments de matrice en diminuant encore la taille des nodules. Pour ce faire, il est indispensable d'utiliser un autre outil de mise en œuvre des mélanges, à savoir l'extrusion bi-vis.

#### 4) PREPARATION DES MELANGES PAR EXTRUSION BI-VIS ET INJECTION

Tel qu'on a pu le voir dans les paragraphes ci-dessus et dans les chapitres précédents, la préparation de mélanges par mélangeur interne suivi de la formation d'éprouvettes de choc par thermo-compression n'ont pas permis d'aboutir à des matériaux présentant une ductilité étendue lors d'un essai de choc Charpy entaillé. Néanmoins, ces nombreuses étapes préliminaires ont permis de réaliser un screening important et d'identifier des phases dispersées prometteuses du point de vue de leurs viscosités proches de celle du CAB, de leurs propriétés mécaniques propices à leur déformation et de leur fonctionnalité chimique permettant une bonne adhésion à la matrice. Cependant, des taux de cisaillement relativement faibles associés à une composante élongationnelle peu importante dans l'écoulement fourni par le mélangeur interne n'ont pas permis d'obtenir les petites tailles de nodules souhaitées. De plus, la préparation d'éprouvettes de choc par thermo-compression favorise l'orientation et la coalescence des nodules. Enfin, la difficulté rencontrée pour extraire les éprouvettes de leur moule conduit à leur endommagement prématuré et très peu contrôlé. Pour ces raisons, la préparation de mélanges par extrusion bi-vis suivie de la mise en forme d'éprouvettes de choc par injection pourrait lever une partie des limitations rencontrées précédemment.

Ces essais d'extrusion ont malheureusement été faits à la toute fin de la thèse. Nous n'avons pu en faire qu'un nombre restreint. Effectués sur seulement deux journées, nous n'avons pas pu tester l'influence des (nombreux) paramètres opératoires ni de toutes les phases dispersées potentiellement intéressantes. Nous avons donc dû faire des choix pour limiter le nombre d'essais. De plus, le fait que nous n'ayons fait qu'une seule série d'extrusions a été limitant. En effet, l'amélioration des conditions opératoires entre la première et la deuxième série est généralement conséquente grâce à toutes les informations apportées par le traitement des données de la première série. Le traitement des données étant long dans notre cas (injections d'éprouvettes de choc, réalisation des essais de choc, observations des nombreuses morphologies, mesures manuelles des tailles des nodules), nous n'avons pas pu mettre en place une seconde série d'extrusions et tout le traitement qu'elle aurait nécessité avant la fin de la thèse.

Néanmoins, dans le temps imparti, nous avons tenté de produire une étude systématique permettant de comparer les morphologies obtenues par extrusion et mélangeur interne, de voir l'influence de la nature de la phase dispersée sur les morphologies et de voir l'influence de la vitesse de rotation de vis sur ces morphologies. Le comportement mécanique de ces mélanges lors du choc a été corrélé avec leur morphologie, la nature de la phase dispersé et les paramètres opératoires des procédés.

##### 4.a) Mélanges extrudés et observations expérimentales

Pour définir les phases dispersées retenues pour l'extrusion, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus précédemment avec le mélangeur interne et sur le potentiel que représentent certains grades. Ainsi, le **Fusabond MN 493** (PEubd-co-MA), très reconnu



dans le renfort de certains thermoplastiques comme le polyamide, a été conservé car il pourrait apporter un bon renfort si l'on parvient à le disperser convenablement. De même, les **Lotader 3210** et **Lotader 4700** ont été retenus car ils possèdent un bon compromis entre leurs propriétés mécaniques, leur taux de greffage et les résultats déjà obtenus avec le CAB. Sur les six polyoléfines fonctionnalisées sélectionnées au début de ce chapitre, nous n'en avons donc conservé que trois pour l'extrusion, les moins rigides. Bien que ce ne soient pas les grades avec lesquels nous avons obtenus les diamètres de nodules les plus petits, nous espérons que leurs propriétés mécaniques plus cohérentes avec leur rôle de renfort, associées à de petites tailles de nodules obtenus par extrusion permettront d'atteindre le renfort du CAB.

D'un point de vue du procédé d'extrusion, nous avons choisi de tester l'influence de la vitesse de rotation des vis sur les morphologies. Nous avons donc travaillé à débit constant de  $2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , sans faire varier les températures de consigne de différentes zones de l'extrudeuse, et avons extrudé les mélanges à deux vitesses : **150 rpm** et **500 rpm**. Nous n'avons pas fait varier le profil de vis, en utilisant un profil plutôt standard (Figure E-14) :

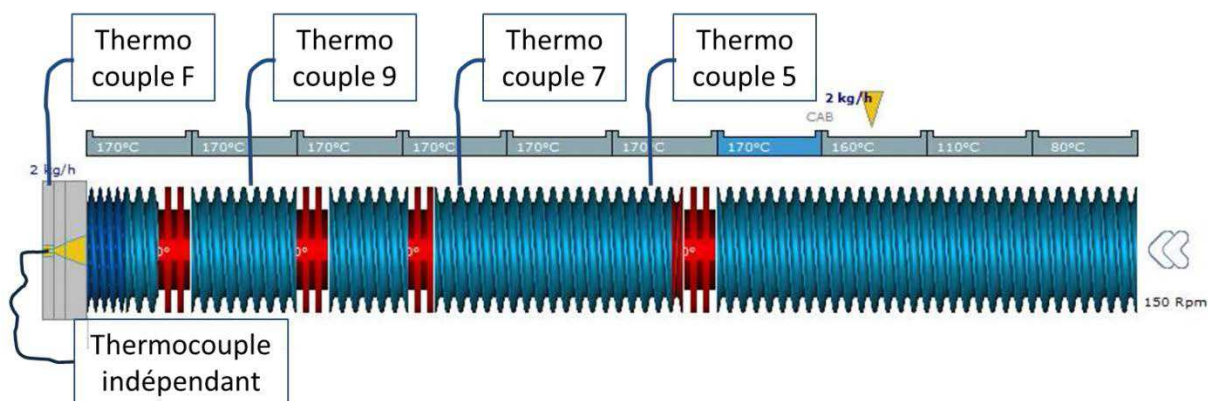


Figure E-14: Profil de vis utilisé pour l'extrusion. Pour davantage de détails, voir B.2.e).

Les mélanges préparés sont rassemblés dans le Tableau E-5.

Tableau E-5: Pourcentages volumiques de phases dispersées pour les mélanges préparés par extrusion bi-vis.

Vitesse de rotation des vis	PEubd-co-MA Fusabond MN493	PE-Acr-MA Lotader 4700	PE-Acr-MA Lotader 3210
150 rpm	20 %	20 %	30 %
		30 %	
500 rpm	20 %	20%	30 %
		30%	

Nous préparerons donc au total huit mélanges, auxquels s'ajoutent deux extrusions de CAB seul, à 150 rpm et 500 rpm, servant de référence. Durant l'extrusion de ces mélanges, nous avons noté diverses observations expérimentales, rassemblées ci-dessous.

Tout d'abord, nous notons que même en absence de plastifiants et de stabilisants thermiques, le CAB et les mélanges s'extrudent très facilement, en générant un couple raisonnable (entre 37 et 58 N.m selon les mélanges) et surtout particulièrement stable. C'est là un des points forts du CAB vis-à-vis d'autres plastiques biosourcés comme l'amidon ou les



PHA [Gérard & Budtova, 2012]. Grâce à son excellente stabilité thermique et à sa fenêtre de processabilité plus large que d'autres esters de cellulose à chaînes plus courtes (acétate de cellulose notamment), **le CAB est très aisé à transformer**. Sa mise en œuvre est, de plus, facilitée par son état initial (poudre) qui facilite le transfert thermique et provoque une fusion rapide dans l'extrudeuse.

Cependant, malgré un étuvage poussé du CAB (près de vingt heures sous vide à 80 °C), les joncs extrudés contiennent des bulles. D'une quantité acceptable à 150 rpm, on passe à une quantité importante de bulles à 500 rpm. De plus, leur taille est plus importante à 500 rpm, ce qui déstabilise les joncs. De temps en temps, ceux-ci cassent. Il faut alors recréer tout le cheminement du jonc, depuis la filière jusqu'au granulateur. Cette présence de bulles pourrait s'expliquer par la quantité trop importante de CAB introduite dans l'étuve sous vide, rendant difficile le séchage d'une partie du CAB.

Une autre raison pour laquelle les joncs cassent de temps à temps à 500 rpm, outre la présence de bulles, est leur plus grande fluidité qu'à 150 rpm. Cela traduit une température plus élevée des formules extrudées à 500 rpm, qui s'explique par la dissipation visqueuse plus importante à 500 rpm qu'à 150 rpm. Etant un paramètre essentiel pour le calcul des rapports de viscosité, nous avons tenté d'évaluer la température du fondu le long de l'extrudeuse de différentes façons.

#### **4.b) Evaluation de la température et du taux de cisaillement (Ludovic®)**

La méthode la plus simple pour évaluer la température le long du profil de vis est de se fier aux mesures réalisées par les thermocouples de l'extrudeuse placés dans le fourreau et affleurant dans le fondu. Les températures qu'ils mesurent sont affichées sur l'écran de contrôle de l'extrudeuse, ce qui permet de les relever aisément. L'extrudeuse utilisée (Figure E-14) dispose de trois thermocouples, situés dans la zone 5 (juste après la zone de fusion), la zone 7 (avant la première zone de mélange) et la zone 9 (après la deuxième zone de mélange), auxquels vient s'ajouter un thermocouple au niveau de la filière. Pour simplifier la représentation, nous ne donnons ici que les températures relevées pour l'extrusion du CAB seul, à 150 et 500 rpm et pour un débit de 2 kg/h. Les polyoléfines fonctionnalisées ayant une viscosité proche de celle du CAB, nous pouvons nous attendre à ce que la viscosité de leur mélange avec le CAB soit proche de celle du CAB. L'évolution de la température mesurée par les thermocouples à 150 et 500 rpm dans les différentes zones de l'extrudeuse est représentée dans la Figure E-15.

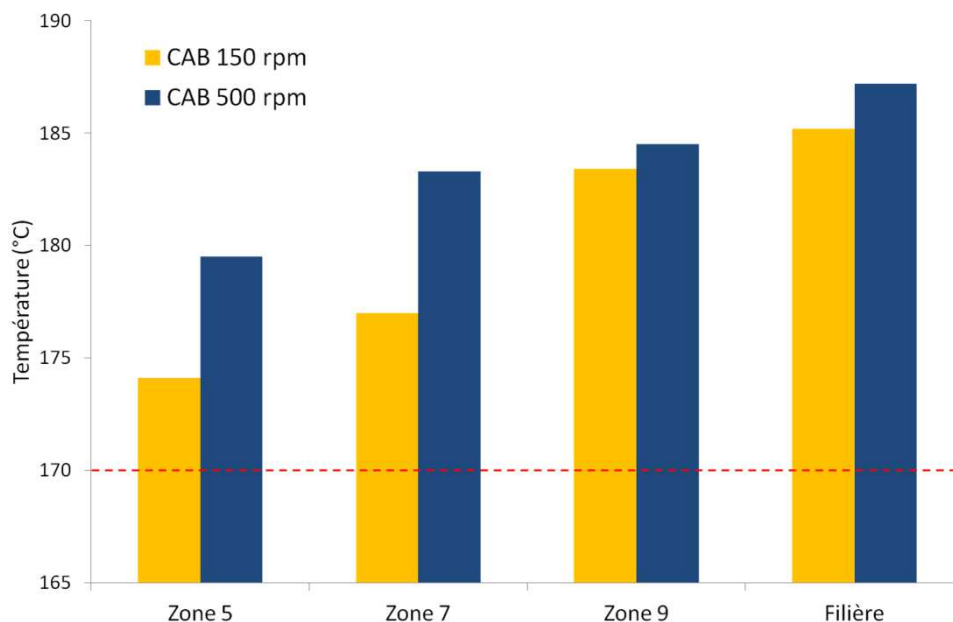


Figure E-15: Evolution de la température relevée par les thermocouples placés le long du fourreau lors de l'extrusion du CAB seul à 150 et 500 rpm.

Nous pouvons y observer que la température relevée augmente le long du fourreau au fur et à mesure que l'énergie mécanique est transférée au fluide. L'auto-échauffement est ainsi plus important à 500 rpm qu'à 150 rpm puisque davantage d'énergie mécanique est transférée lorsque la vitesse de rotation des vis augmente. Au niveau de la filière, le thermocouple indique une température de 185 °C à 150 rpm et 187 °C à 500 rpm, ce qui représente un auto-échauffement de l'ordre de 15 °C (avec une température de consigne de 170 °C), c'est-à-dire de l'ordre de celui obtenu avec le mélangeur interne. Cependant, le faible écart entre la température relevée à 150 et 500 rpm nous a semblé suspect et nous a conduits à plonger un thermocouple indépendant à l'intérieur de la filière.

Lorsque nous avons relevé la valeur du thermocouple indépendant, nous avons remarqué des écarts importants. Bien que la valeur mesurée à 150 rpm (187 °C) soit cohérente avec la valeur donnée par l'extrudeuse (185 °C), celle mesurée à 500 rpm (221 °C) est beaucoup plus importante que ce qu'affiche l'extrudeuse (187 °C). Cet échauffement important pourrait avoir des conséquences néfastes sur les morphologies puisqu'il impacterait davantage la viscosité du CAB que celle des phases dispersées, conduisant à des rapports de viscosité défavorables. Bien que nous fassions davantage confiance au thermocouple indépendant, qui a l'avantage de ne pas se trouver à proximité des éléments de thermorégulation du fourreau, nous avons souhaité conforter ces mesures par une simulation du procédé d'extrusion bisis.

Cette simulation a été réalisée avec un logiciel dédié, Ludovic®. Il permet une modélisation globale du procédé d'extrusion bisis corotative, par une approche simplifiée des écoulements au sein du système vis-fourreau. Les principaux paramètres de l'écoulement peuvent ainsi être estimés facilement. Le logiciel a été développé au Cemef, en collaboration avec l'INRA et il est commercialisé par la société Sciences Computers Consultants. Une description plus complète du modèle figure dans [Vergnes *et al.*, 1998].

Une des principales hypothèses simplificatrices consiste en la fusion (ou transition vitreuse) locale et instantanée, en amont de l'élément où commence la montée en pression, dans notre cas à la fin de la zone 4.

Pour réaliser une bonne simulation, l'utilisateur doit représenter son profil de vis, connaître les dimensions de l'extrudeuse (longueur du fourreau, diamètre des vis, entraxe, jeu entre le sommet des filets et le fourreau), connaître les températures de consignes des différentes zones de l'extrudeuse, les débits massiques, estimer les coefficients d'échanges thermiques entre les éléments thermo-régulés (fourreau et filière) et le fluide et avoir réalisé des mesures rhéologiques pour établir des lois de comportement des produits extrudés. Nous ne disposons pas de telles lois pour chaque mélange car cela aurait nécessité un nombre d'essais rhéologiques trop important. Nous ne pouvons donc pas simuler l'extrusion des mélanges. Cependant, nous disposons des lois de type Carreau-Yasuda pour chaque matériau pur. Ainsi, nous avons réalisé cette simulation avec le CAB seul en supposant que les principales variables seraient peu impactées par l'introduction d'un second composé de viscosité proche. Concernant le transfert thermique, nous avons appliqué un coefficient plus petit au niveau de la filière ( $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) qu'au niveau du fourreau ( $500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) car le temps de passage du fluide dans la filière est court. Enfin, nous avons opté pour une représentation théorique de la filière, c'est-à-dire qui ne prend pas en compte sa géométrie. Nous imposons donc, pour la simulation, la valeur de pression relevée à la filière par le capteur de pression durant nos essais d'extrusion (autour de 15 bar). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure E-16.

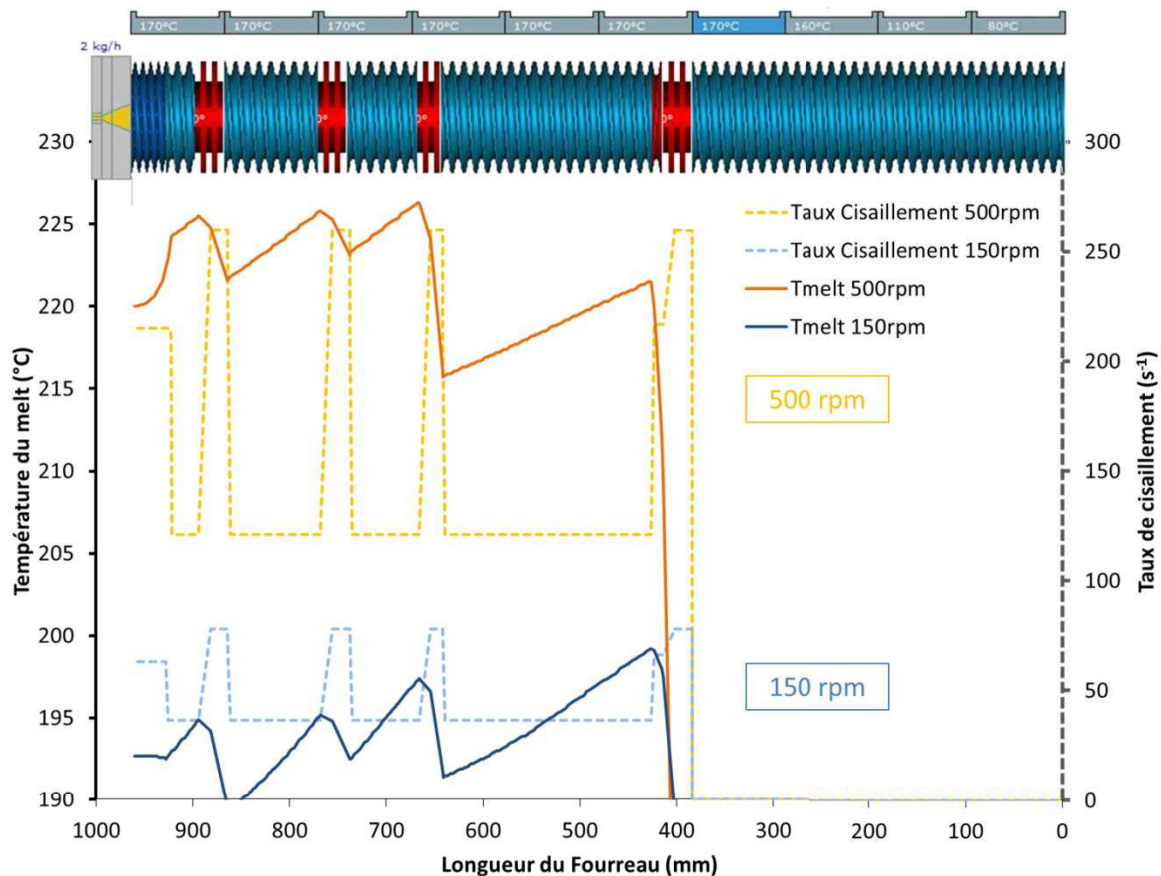


Figure E-16: Evolution de la température du fluide et du taux de cisaillement le long du profil de vis, lors de l'extrusion du CAB à 150 rpm et 500 rpm.

Nous observons logiquement que les taux de cisaillement (courbes pointillées) sont bien plus élevés à 500 rpm qu'à 150 rpm d'une part, et qu'ils sont plus importants dans les éléments de malaxage que dans les éléments de convoyage. Nous atteignons ici des taux de cisaillement que nous n'avions encore jamais obtenus avec le mélangeur interne. Ce cisaillement implique un échauffement important puisqu'on remarque que la température du fluide (courbes continues) augmente fortement dans ces zones de cisaillement. Nous pouvons dès lors observer les températures à la filière obtenues par simulation. A 150 rpm, nous obtenons une température de 193 °C, relativement proche de la valeur mesurée par le thermocouple indépendant (187 °C). A 500 rpm, la valeur simulée (221 °C) est très proche de la valeur mesurée (221 °C). Ces résultats semblent bien conforter notre hypothèse selon laquelle la température mesurée à la filière par le thermocouple de l'extrudeuse est très éloignée de la réalité. La comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées par un thermocouple indépendant nous laissent penser que le modèle est efficace pour simuler l'extrusion de CAB dans nos conditions.

Pour comprendre davantage pourquoi nous générons un auto-échauffement aussi important dans l'extrudeuse, nous avons calculé les énergies mécaniques spécifiques (EMS) lors de l'extrusion du CAB à 150 et 500 rpm. Ces EMS sont calculées à partir de la mesure du couple durant l'extrusion par la formule :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{N_{max} \cdot \Gamma_{max}} \cdot \frac{\Gamma \cdot N}{Q}$$

avec  $P_{moteur}$  la puissance fournie par le moteur,  $N_{max}$  la vitesse maximale de rotation des vis,  $\Gamma_{max}$  le couple maximal mesurable par l'extrudeuse,  $\Gamma$  le couple mesuré,  $N$  la vitesse de rotation des vis et  $Q$  le débit massique.

Nous pouvons ainsi comparer les EMS des différents procédés utilisés (Figure E-17).

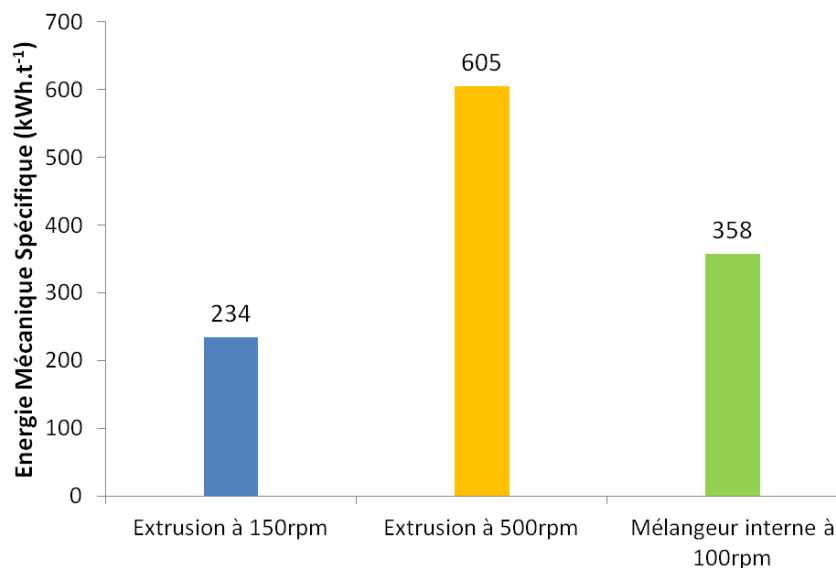


Figure E-17: Energies Mécaniques Spécifiques calculées lors de la mise en oeuvre du CAB

Nous pouvons observer une nette différence d'énergie mécanique spécifique entre les produits extrudés à 150 rpm et 500 rpm puisqu'un facteur proche de trois les sépare. Ainsi, pour un débit identique, l'énergie reçue par le CAB à 500 rpm est bien plus importante

que celle reçue à 150 rpm, ce qui explique les différences importantes d'échauffement. A titre de comparaison, nous pouvons constater que l'EMS des produits mis en œuvre par mélangeur interne est proche de celle des produits extrudés. Nous notons également que ces calculs d'EMS ont été réalisés avec les mélanges extrudés et que les valeurs obtenues avec ceux-ci s'éloignent peu des valeurs obtenues avec le CAB seul (264 kWh.t-1 au maximum à 150 rpm et 625 kWh.t-1 au maximum à 500 rpm).

La distribution des temps de séjour est une autre composante à laquelle on a accès avec Ludovic® (Figure E-18), qui est également capable d'estimer les temps de séjour cumulés le long de la vis. Lors de nos essais, par manque de temps nous n'avons pas fait le traditionnel ajout d'un granulé coloré pour estimer la distribution des temps de séjour. Nous ne pouvons donc pas attester de la cohérence de ces données.

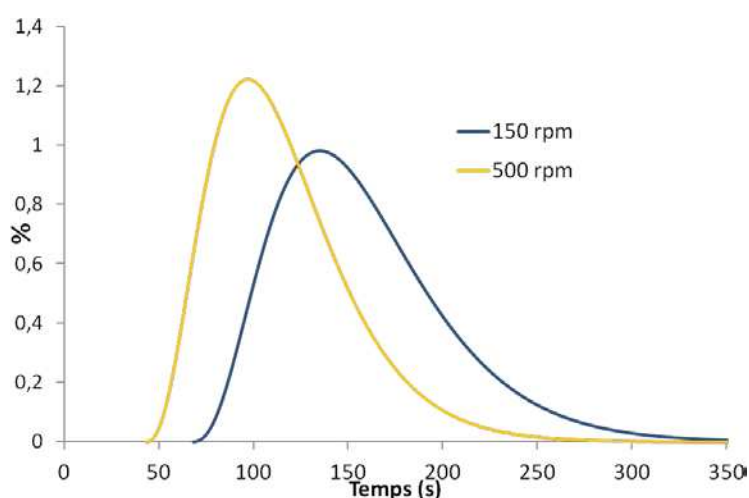


Figure E-18: Distribution des temps de séjour lors de l'extrusion du CAB à 150 rpm et 500 rpm

Cependant, cela peut nous permettre d'estimer le temps moyen passé par les mélanges dans les éléments de malaxage, c'est-à-dire dans les principales zones où se développent les morphologies. En moyenne donc, les mélanges passent environ deux tiers de leur temps de séjour dans les éléments de malaxage, que ce soit à 150 rpm ou à 500 rpm, alors que ces éléments ne représentent que 13 % de la longueur des vis. Nous voyons donc bien ici que les éléments de convoyage assurent une fonction de transport importante et un cisaillement plus faible que les éléments de malaxage, dont la fonction de transport est petite.

La principale conséquence de l'importante dissipation visqueuse lors de l'extrusion des mélanges concerne la viscosité de la matrice et de la phase dispersée. Nous avons pu voir précédemment qu'une température élevée impacte bien davantage la viscosité de la matrice que celle de la phase dispersée (Figure E-4). Il devient dès lors intéressant de calculer des rapports de viscosité au sein de l'extrudeuse. Nous avons réalisé ce calcul au niveau des éléments où se développent les morphologies, c'est-à-dire dans les éléments de malaxage. Pour calculer des rapports de viscosité, il faut donc prendre les grandeurs associées (température, taux de cisaillement) dans une de ces zones. Nous avons retenu les valeurs de la dernière zone de malaxage, située au début de la zone 10 de l'extrudeuse.

Nous prenons les valeurs de taux de cisaillement données par la simulation de l'extrusion du CAB seul à 150 rpm ( $78 \text{ s}^{-1}$ ) et 500 rpm ( $260 \text{ s}^{-1}$ ). La température à laquelle la viscosité est calculée (par les modèles de Carreau-Yasuda établis pour chaque produit) est celle donnée par Ludovic®, pour l'extrusion du CAB seul à 150 rpm (194 °C) et 500 rpm (224 °C). Les rapports de viscosité obtenus sont donnés dans le Tableau E-6.

Tableau E-6: Rapports de viscosité dans l'élément malaxeur de la zone 10 de l'extrudeuse en fonction de la vitesse de rotation des vis

Phase dispersée	150 rpm	500 rpm
Fusabond MN493	1,6	5,3
Lotader 4700	0,6	2,7
Lotader 3210	0,5	2,0

Par l'influence qu'elle a sur le taux de cisaillement et sur la dissipation visqueuse, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne une modification profonde des rapports de viscosité des mélanges extrudés. De rapports plutôt favorables à 150 rpm, on passe à des rapports défavorables à 500 rpm. Il reste désormais à s'assurer que l'influence néfaste de ces hauts rapports de viscosité sur le diamètre des nodules peut être compensée par l'augmentation du taux de cisaillement dans l'extrudeuse. De plus, nous ne prenons en compte ici que l'écoulement de cisaillement et non l'écoulement élongationnel qui, tel que nous l'avons signalé dans le Chapitre A (*cf.* A.3.a)) est très efficace dans le processus de diminution de la taille des nodules. Présent notamment au niveau de la filière, il permet d'élargir la gamme de rapports de viscosité donnant un nombre capillaire critique bas, conduisant ainsi à de petits nodules. Enfin, nous avons déjà évoqué (*cf.* A.3.b.3)) que l'augmentation de la vitesse de rotation des vis avait également pour conséquence d'augmenter la fréquence de collision des nodules, augmentant aussi la probabilité de leur coalescence. En cas de réaction de compatibilisation insuffisante, la taille des nodules pourrait être sensiblement augmentée à cause de cette coalescence.

L'ensemble de ces facteurs aux influences contraires rend la prévision de la taille des nodules très délicate. Ainsi, il est difficile de prédire si les nodules seront, tel que nous le souhaitons au début de cette partie, effectivement plus petits à 500 rpm qu'à 150 rpm. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des cryofractures dans les granulés extrudés pour en observer les morphologies.

#### **4.c) Observation des morphologies obtenues après extrusion**

Les granulés extrudés ont été cassés de façon à ce que nous observions le plan orthogonal à la direction de l'extrusion. Les images obtenues sont montrées dans la Figure E-19.



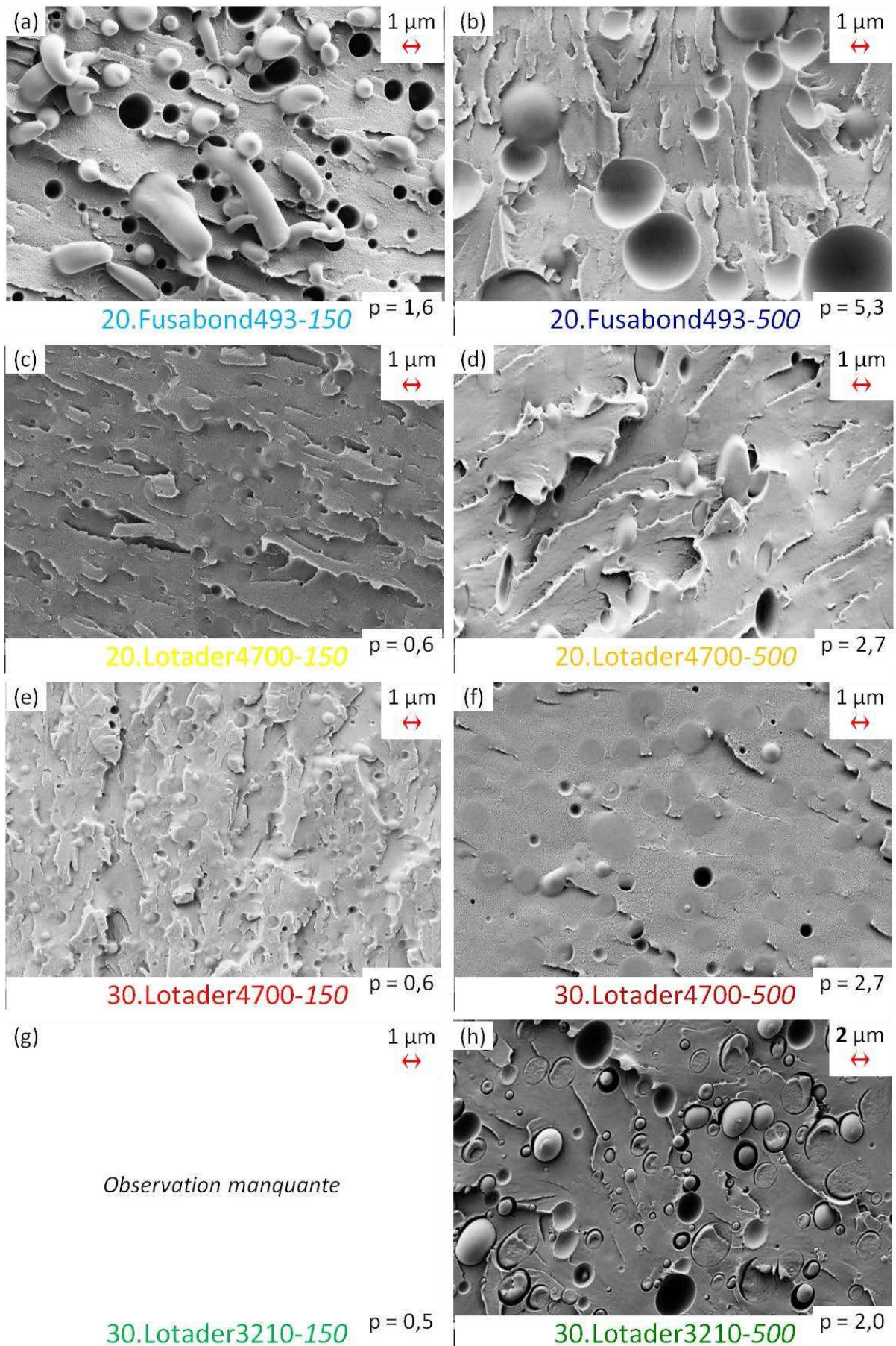


Figure E-19: Morphologies obtenues après extrusion des mélanges composés d'une matrice CAB et de polyoléfines fonctionnalisées à deux vitesses de rotation des vis.

Sur les clichés de la Figure E-19, nous pouvons observer que les morphologies obtenues sont qualitativement proches de celles obtenues avec le mélangeur interne. En effet, nous observons que le Fusabond MN493 donne des nodules volumineux avec peu d'adhésion à la matrice. Les nodules du mélange extrudé à 150 rpm se sont considérablement déformés lors de la cryofracture du granulé, probablement pas assez froid au moment de la fracture. Qu'ils contiennent 20 vol.% ou 30 vol.% de Lotader 4700, les mélanges obtenus avec cette phase dispersée donnent des nodules relativement petits et qui semblent très bien adhérer à la matrice. Enfin, les nodules obtenus avec le Lotader 3210 sont volumineux et leur adhésion à la matrice semble mauvaise puisqu'on note de nombreuses décohésions. Nous avons omis d'observer le mélange réalisé avec le Lotader 3210 à 150 rpm. Cela nous empêchera de mesurer l'impact de la vitesse de rotation des vis sur la taille des nodules de cette phase dispersée.

Pour comparer quantitativement l'effet de la vitesse de rotation des vis sur la taille des nodules, nous avons représenté les distributions des diamètres de chaque mélange sous forme de boîte à moustaches (Figure E-20).

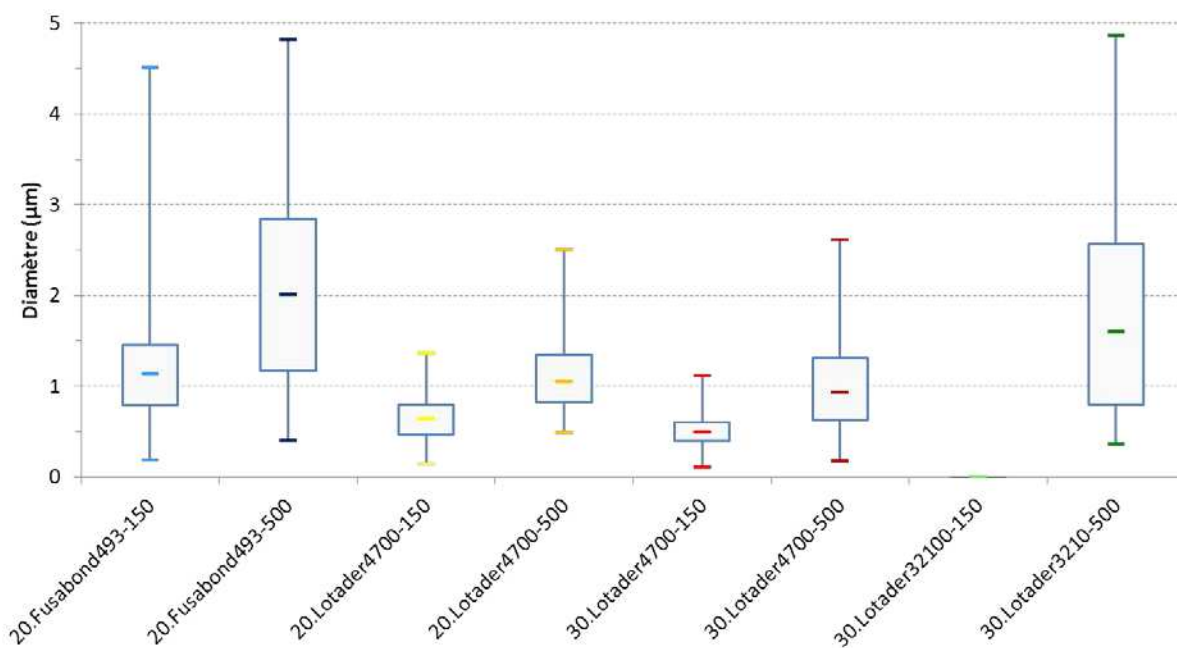


Figure E-20: Représentation sous forme de boîte à moustaches des distributions des diamètres dans les mélanges extrudés à deux vitesses de vis.

Comme le laissent présager les clichés de microscopie électronique (Figure E-19), les nodules obtenus avec le Fusabond MN 493 ont les plus grands diamètres. De plus, ce sont ceux dont la distribution est la plus large, notamment pour le mélange extrudé à 500 rpm. Il en va de même pour le mélange contenant du Lotader 3210 extrudé à 500 rpm. Les mélanges obtenus avec le Lotader 4700 sont ceux qui ont donné les tailles les plus petites. Avec ce grade, les tailles des nodules semblent beaucoup plus affectées par la modification de la vitesse de rotation des vis que par la fraction volumique. Nous observons en effet que l'augmentation de 20 vol.% à 30 vol.% ne modifie quasiment pas les paramètres de la distribution (médiane, largeur, extrêmes). En revanche, le passage de 150 rpm à 500 rpm translate les paramètres de la distribution vers les plus grandes tailles. De plus, il élargit la



distribution : alors que la distribution des mélanges à 150 rpm est très centrée autour de la valeur médiane, elle semble bien plus large à 500 rpm. Enfin, les tailles obtenues avec le mélangeur interne pour des mélanges équivalents se situent entre celles obtenues à 150 rpm et 500 rpm en extrusion bi-vis.

Hormis pour le Lotader 3210 pour lequel il nous manque des données, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis de 150 rpm à 500 rpm semble plutôt défavorable pour obtenir des nodules de petites dimensions. Le cisaillement supplémentaire apporté à 500 rpm n'est pas suffisant pour contrebalancer d'une part, l'augmentation de la fréquence des collisions de nodules (pouvant mener à leur coalescence) et d'autre part, l'augmentation du rapport de viscosité engendrée par l'importante dissipation visqueuse. Cependant, l'écoulement élongationnel intense produit durant l'injection des éprouvettes de choc pourrait conduire à une modification des morphologies. Nous réaliserons donc de nouvelles observations et de nouvelles mesures de diamètres sur les éprouvettes injectées.

#### **4.d) Injection des éprouvettes de choc et observation des morphologies**

Préalablement à leur injection, les mélanges extrudés ont été étuvés sous vide à 50 °C durant une dizaine d'heures. Puis le protocole décrit dans le Chapitre B (cf. B.2.f)) a été utilisé pour injecter des éprouvettes de résistance au choc. Un des intérêts de la presse à injecter Battenfeld EcoPower55 utilisée est la faible quantité de matière qu'elle nécessite pour réaliser des injections. Ainsi, en comptant la quantité nécessaire à la purge de la vis et celle employée pour former une cinquantaine d'éprouvettes, nous arrivons à cinq cents grammes de matière, ce qui est peu.

Cette étape de mise en forme s'est, dans l'ensemble, très bien déroulée confirmant ainsi la facilité de transformation du CAB. Malgré une température relativement élevée (180 °C) durant des temps de séjour de plusieurs minutes et des taux de cisaillement importants, aucune coloration du CAB – signe courant d'une dégradation thermo-mécanique – n'a été observée. Le principal problème rencontré avec ce dérivé cellulosique est son absence de retrait. Ainsi, les éprouvettes injectées sont particulièrement difficiles à extraire. Avec des formulations fragiles (CAB seul par exemple), l'éprouvette rompt sous l'action des éjecteurs avant d'avoir été extraite du moule. Nous avons donc ajouté avec succès un agent lubrifiant dans le moule pour faciliter le glissement de l'éprouvette sur ses parois. De plus, la position des éjecteurs n'a pas pu être finement réglée. Ainsi, de légères surépaisseurs cylindriques sont formées sur les barreaux au niveau de ces éjecteurs, sans qu'elles puissent à nos yeux modifier significativement la résilience des éprouvettes.

Pour observer les morphologies des mélanges après cette étape d'injection, les barreaux injectés sont cryofracturés environ au milieu de leur hauteur. La surface observée est orthogonale à la direction de l'injection. Les images obtenues avec les différents mélanges injectés sont présentées dans la Figure E-21.

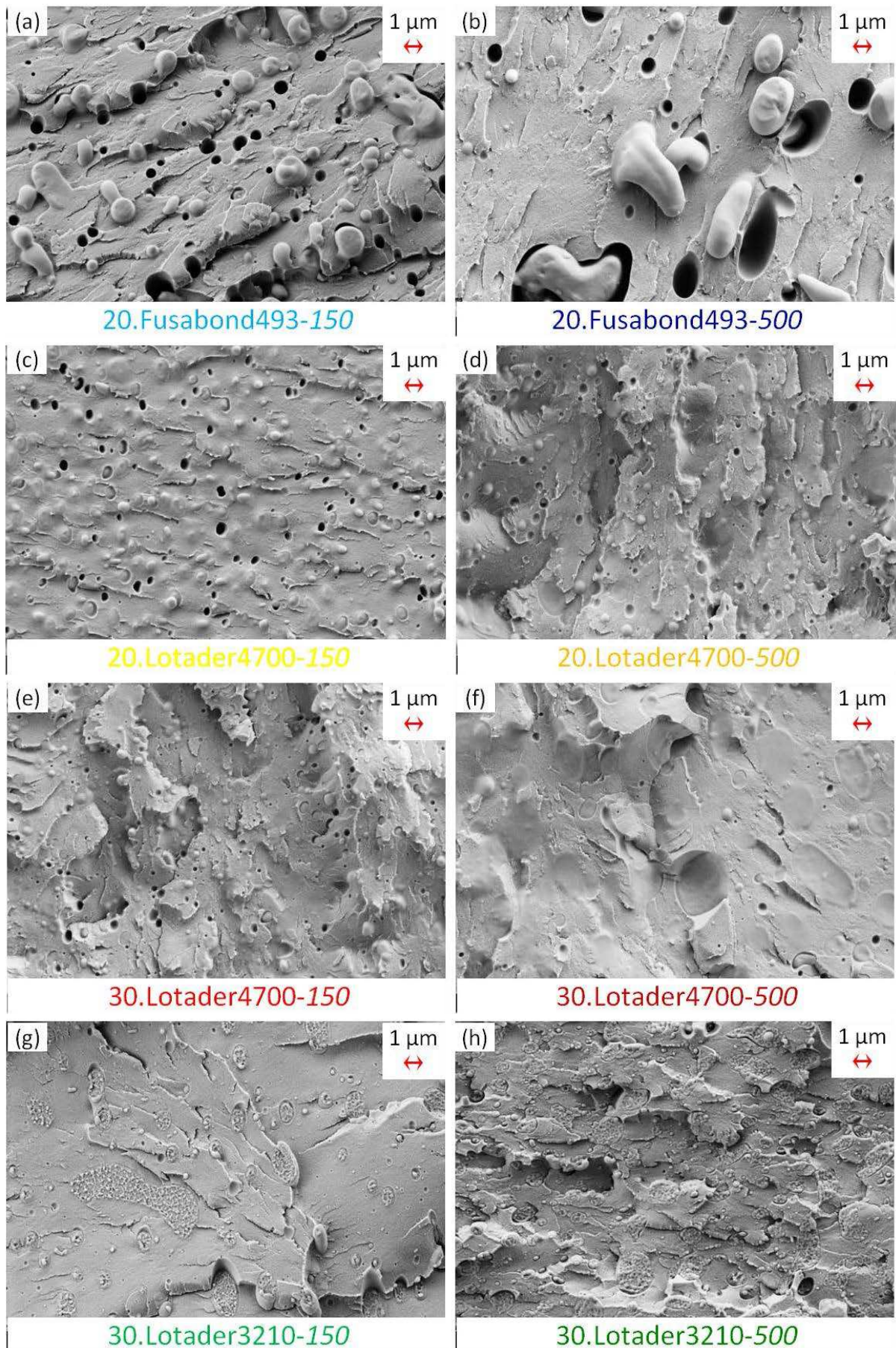


Figure E-21: Morphologies obtenues après injection des mélanges composés d'une matrice CAB et de polyoléfines fonctionnalisées (mélanges extrudés à deux vitesses de vis différentes).

A première vue, les morphologies obtenues après injection ne semblent pas fondamentalement différentes de celles obtenues après extrusion. L'adhésion à l'interface nodule/matrice semble identiquement bonne ou mauvaise, sauf pour le Lotader 3210 dont les nodules semblent bien adhérer, contrairement à ce que nous observions après extrusion. La décohésion pouvant se produire lors de la cryofracture, nous attendrons d'avoir réalisé des essais de résistance au choc avant de conclure sur le Lotader 3210. Quelques mélanges, affichant les nodules les plus volumineux (30.Lotader4700-500 ou 20.Fusabond493-500), montrent des nodules davantage elliptiques que sphériques.

Il est difficile de calculer un rapport de viscosité au cours de ce procédé d'injection. En effet, même si l'on connaît la température de consigne de la matière fondue avant injection (180 °C), il est délicat d'évaluer l'échauffement local important qui se produit par dissipation visqueuse au moment de l'injection. De plus, l'évaluation des taux de cisaillement dans les différentes parties de la vis ou du moule durant l'injection est délicate. Il serait possible d'émettre des hypothèses pour simplifier l'approche mais l'échelle de temps de l'injection (quelques secondes) ne permet pas de penser qu'un équilibre dynamique entre rupture et coalescence a eu le temps de se mettre en place. Ainsi, nos prédictions seraient probablement très écartées de la réalité.

Afin de visualiser l'effet global du procédé d'injection sur la taille des nodules, nous avons représenté – au premier plan – la distribution de leur diamètre sous forme de boîtes à moustaches. Nous affichons ces résultats dans la Figure E-22, sur laquelle on peut également voir la distribution obtenue après extrusion (au second plan).

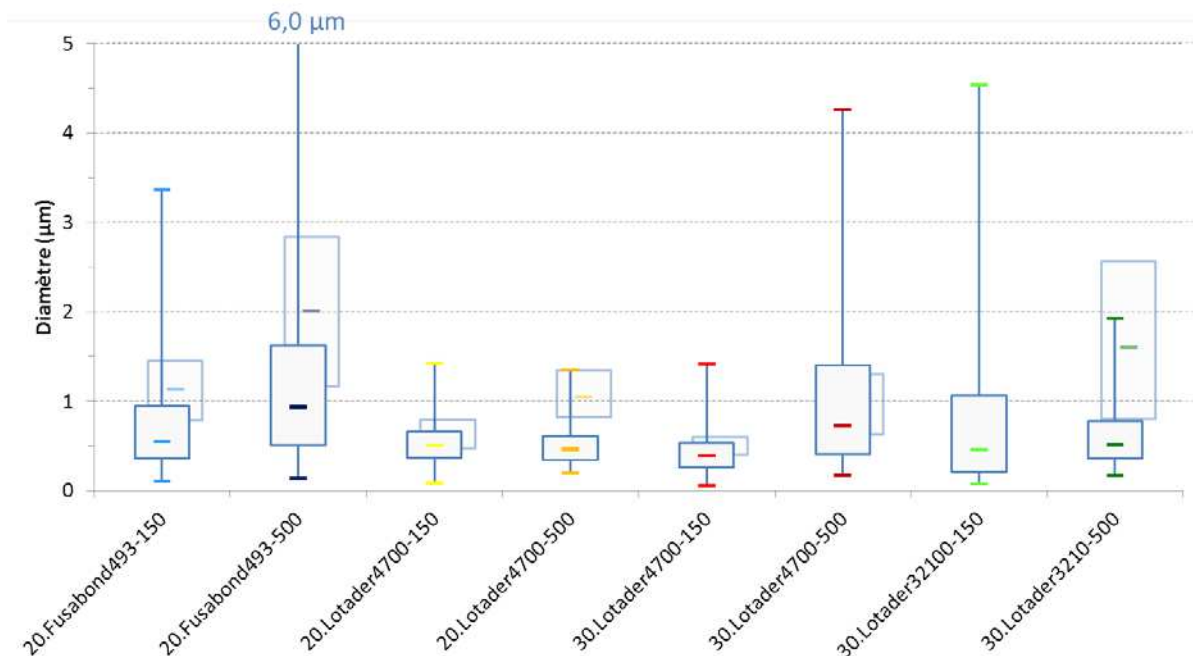


Figure E-22: Au premier plan, représentation sous forme de boîte à moustaches de la distribution des diamètres des nodules pour les mélanges injectés (et comparaison avec les distributions après extrusion au second plan).

Nous pouvons observer sur la Figure E-22 que le procédé d'injection a réduit la taille des nodules dans la grande majorité des cas, tout en réduisant également la largeur des distributions. Le cisaillement additionnel produit durant l'étape d'injection a donc été plutôt



bénéfique. Certains mélanges ayant une distribution de diamètres étroite et centrée autour d'une petite valeur (vers 500 nm) semblent particulièrement intéressants en vue du renfort du CAB. L'emploi de l'extrudeuse et de la presse à injecter a donc permis de remplir les objectifs morphologiques que nous nous étions fixés. Nous avons ainsi pu produire des mélanges de morphologie nodulaire, avec une distribution peu étendue, centrée sur des diamètres relativement petits et ce, en dépit d'une fraction volumique de phase dispersée importante (jusqu'à 30 vol.%). Il nous reste désormais à évaluer la résilience de ces mélanges.

#### 4.e) Résilience des éprouvettes injectées et observations

Les éprouvettes injectées ont été conservées une semaine à 23 °C et 50 % d'humidité relative. Elles ont ensuite été entaillées puis impactées à l'aide d'un mouton-pendule Charpy. Les résiliences obtenues sont présentées dans la Figure E-23.

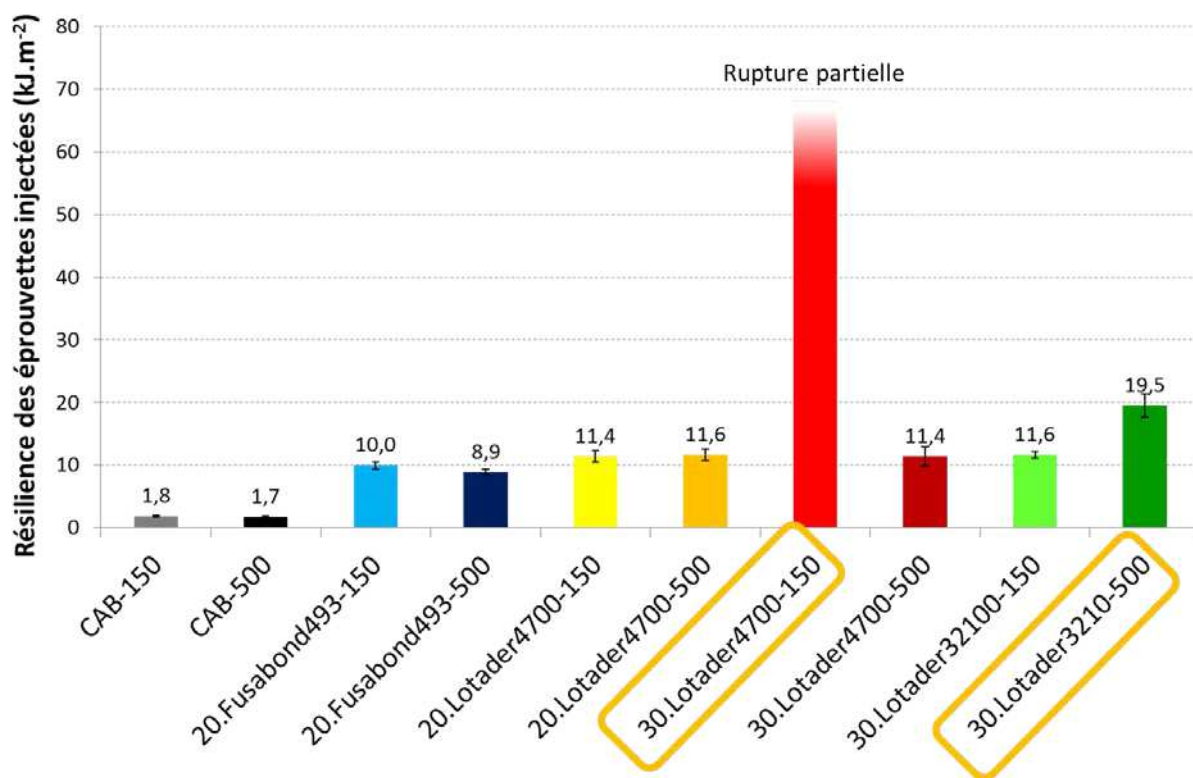


Figure E-23: Résilience des mélanges entre le CAB et différentes polyoléfines fonctionnalisées, préparés par extrusion puis injection.

Sur la Figure E-23, nous observons tout d'abord que la résilience du CAB est très faible et qu'elle est comparable à ce que nous avons obtenu après malaxage et thermo-compression (1,2 kJ.m<sup>-2</sup>). Aucune incidence de la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur la résilience de la matrice n'apparaît.

De manière assez étonnante, la grande majorité des mélanges donne une valeur de résilience quasiment identique, proche de 10 kJ.m<sup>-2</sup>. Nous notons qu'un mélange donne une valeur plus élevée, proche de 20 kJ.m<sup>-2</sup> (30.Lotader3210-500). Il est d'ailleurs intéressant de noter qu'une partie des barreaux de ce mélange (environ un tiers) n'ont pas rompu complètement. Sur la Figure E-23, nous avons représenté la valeur moyenne obtenue avec

les barreaux qui ont rompu. De plus, un mélange se détache particulièrement avec une résilience très importante (30.Lotader4700-150). Alors que la majorité des mélanges subit une rupture fragile complète avec le marteau délivrant un joule, ce mélange résilient ne rompt que très partiellement avec ce même marteau. Nous avons alors utilisé un marteau délivrant une énergie plus importante (cinq joules) pour mesurer sa résilience. Là encore, la rupture des éprouvettes a été partielle. Nous pouvons donc dire que la résilience du mélange 30.Lotader4700-150 est supérieure à  $65 \text{ kJ.m}^{-2}$  dans nos conditions expérimentales, sans être capable de donner une valeur plus précise.

Pour tenter de comprendre les différences fondamentales qui séparent ce mélange des autres, nous avons calculé les longueurs moyennes de ligaments de matrice de chaque formulation, à partir des caractéristiques des distribution des diamètres (moyenne et écart-type). Les résultats sont présentés dans la Figure E-24.

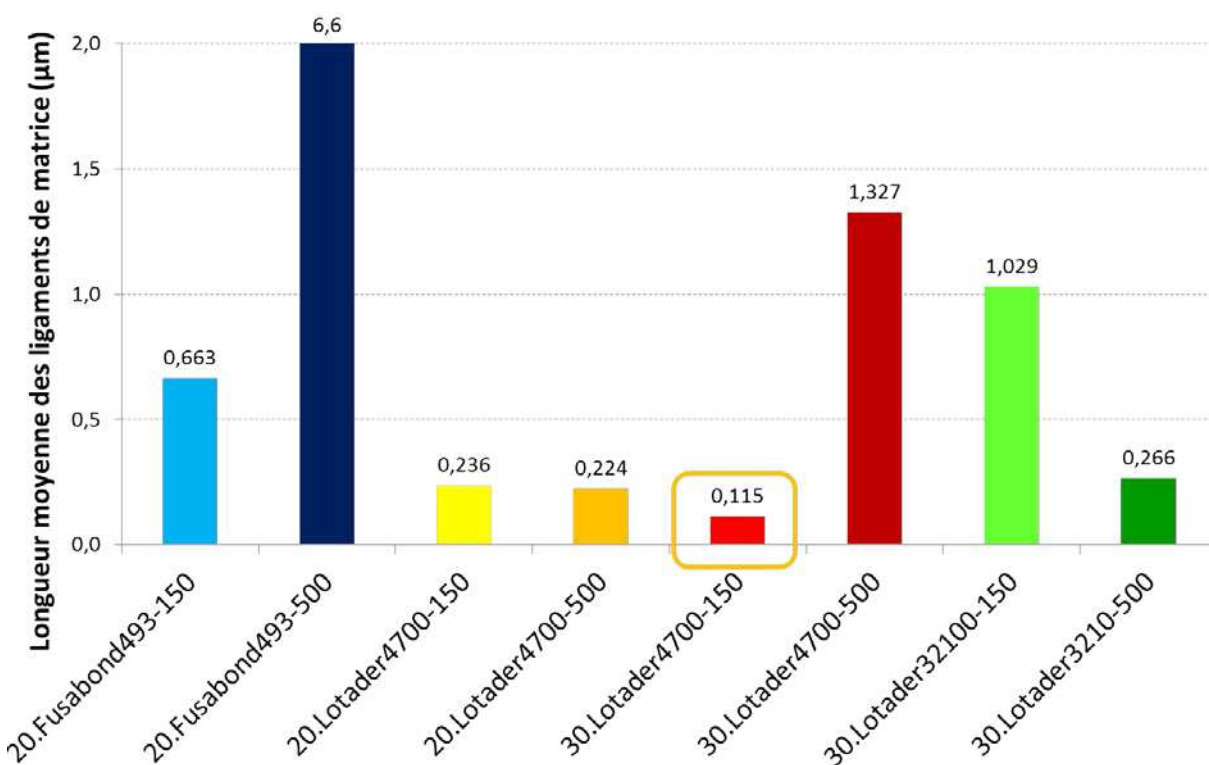


Figure E-24: Longueurs moyennes des ligaments de matrice, issues des mesures des diamètres des nodules après l'étape d'injection.

Nous observons sur la Figure E-24, que les longueurs de ligaments de matrice sont très variables suivant les formulations. De valeurs très importantes pour les nodules les plus volumineux et (surtout) les dispersions les plus larges, on passe à des valeurs relativement petites avec les dispersions étroites centrées sur de petits diamètres. Le mélange présentant la résilience la plus élevée est également celui qui donne la longueur moyenne de ligaments de matrice la plus faible (autour de la centaine de nanomètres). Un écart important sépare la longueur de ligaments de ce mélange de celle des autres mélanges. En effet, les longueurs de ligaments des autres mélanges sont au moins deux fois plus grandes (224 nm contre 115 nm). Dès lors, nous pouvons penser que nous avons atteint la transition fragile-ductile du CAB grâce à cette formulation.

Tel que l'observe Wu [Wu, 1985] lorsqu'il introduit le concept de longueur critique de ligament de matrice, la résilience des mélanges est très semblable lorsque la longueur de ligaments de matrice est supérieure à la longueur critique (mélanges avec une épaisseur de ligament supérieure à  $0,3 \mu\text{m}$  dans la Figure E-25 a). Cela pourrait expliquer pourquoi nous observons des résiliences proches pour les mélanges ayant une longueur moyenne de ligaments de matrice supérieure à la longueur critique de CAB (qui se trouve probablement entre 115 nm et 224 nm) (Figure E-25 b). Les petits écarts observés entre les mélanges pourraient par exemple être imputés à la différence de nature des phases dispersées (plus ou moins rigides) ou à leur différence d'adhésion avec la matrice. De plus, l'existence d'une rupture parfois fragile et parfois ductile avec le mélange 30.Lotader3210-500 pourrait s'expliquer par le fait que l'on se situe proche de la longueur de ligaments critique. Ainsi, en fonction de la variabilité des tailles des nodules d'une éprouvette à l'autre, on pourrait se situer au-dessus ou en-dessous de la taille critique, expliquant l'existence des deux comportements.

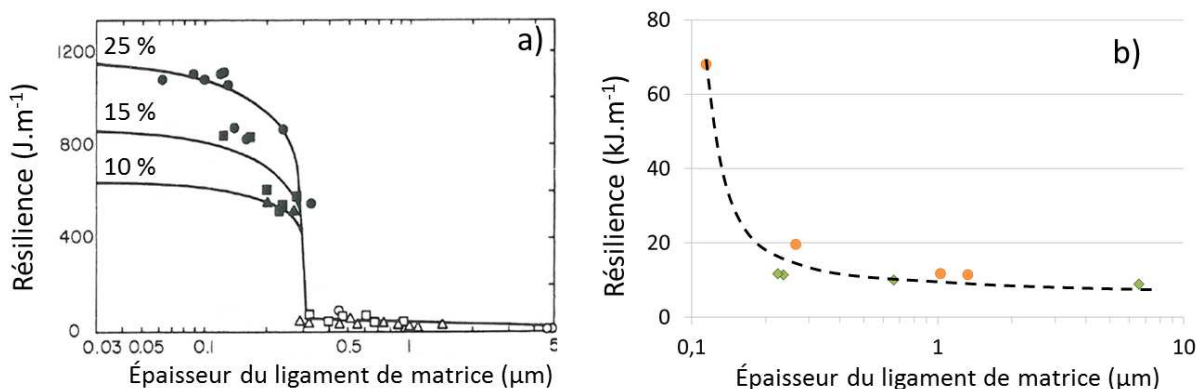
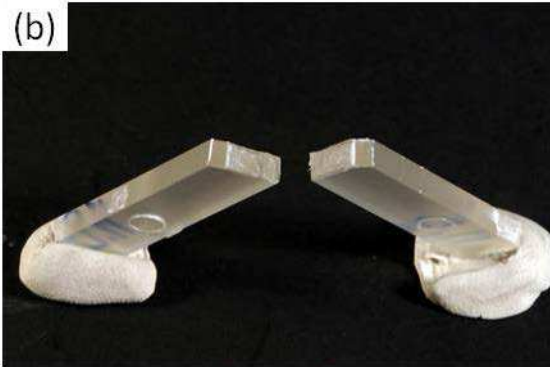


Figure E-25: (a) Evolution de la résistance à l'impact de mélanges PA 6.6 / Elastomère en fonction de la distance inter-particulaire pour trois concentrations massiques d'élastomère (d'après [Wu, 1985]) et (b) même représentation avec les résiliences et les épaisseurs de ligaments de matrice obtenues avec nos mélanges.

Un autre signe qui laisse penser que nous avons atteint la transition fragile-ductile avec le mélange contenant 30 vol.% de Lotader 4700 est l'apparition - après l'impact - d'un fort blanchiment au niveau de la zone de rupture. Ce blanchiment est dû à la diffusion de la lumière suite à l'apparition de micro-cavités dans l'éprouvette déformée. L'étendue de la zone blanche donne alors une idée du volume impliqué dans la déformation plastique de l'éprouvette et donc dans l'absorption d'énergie. Tel qu'on peut le voir sur la Figure E-26, un blanchiment intense et étendu est visible pour la formulation tenace. Une meilleure vue de cette zone de blanchiment est donnée dans la Figure E-27.



CAB-150



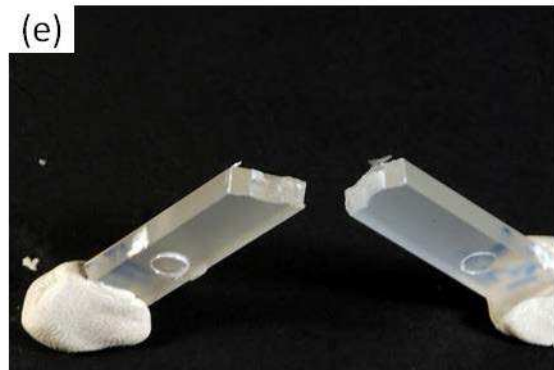
20.Fusabond493-150



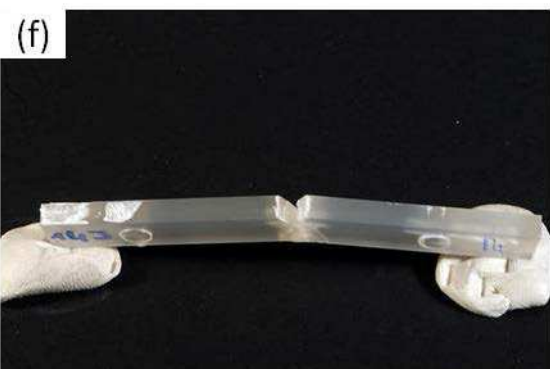
20.Fusabond493-500



20.Lotader4700-150



20.Lotader4700-500



30.Lotader4700-150



30.Lotader4700-500



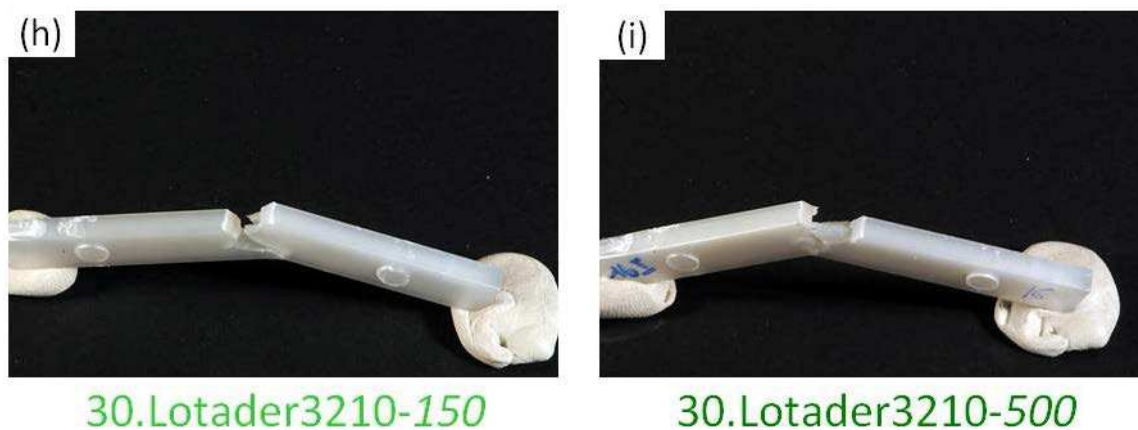


Figure E-26: Photographies des éprouvettes après impact avec un marteau de 1 J.

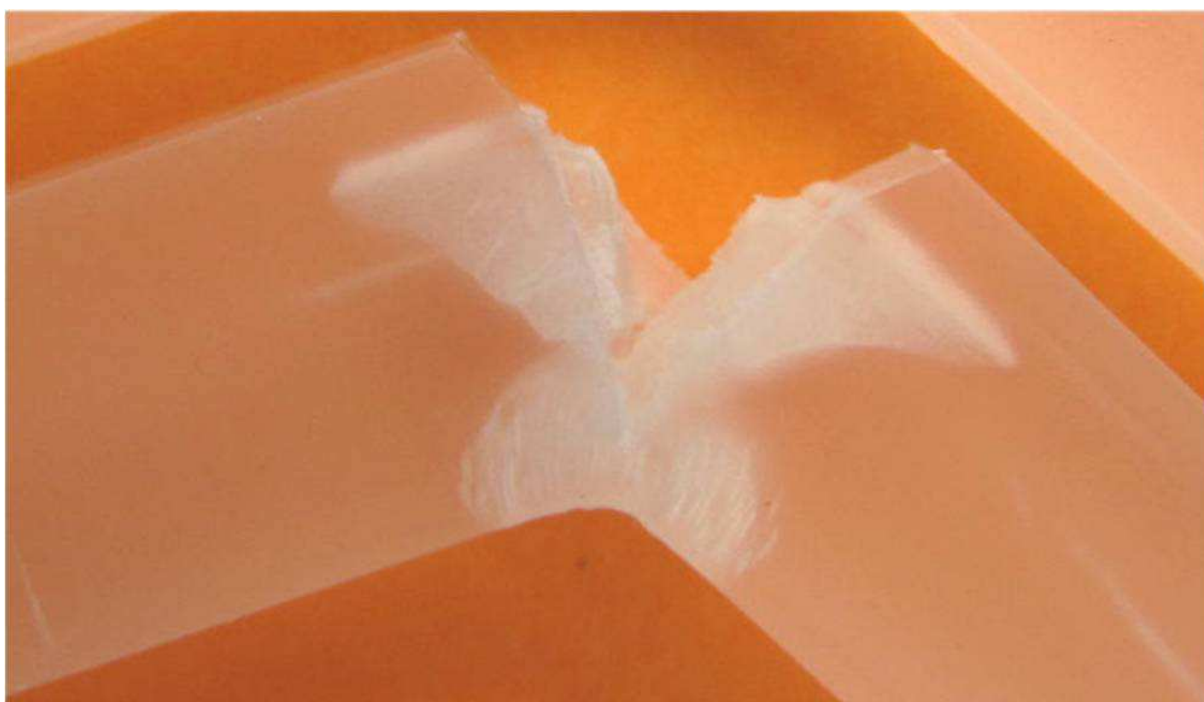


Figure E-27: Zoom au niveau de la zone de propagation de la fracture d'une éprouvette de 30.Lotader4700-150 impactée avec un marteau de 5 J.

Sur la Figure E-26, nous observons que le CAB seul (a) se présente sous la forme d'un plastique transparent avec une teinte jaune légère. L'essai de résistance au choc produit deux surfaces lisses et droites caractérisant un manque de plasticité. Alors qu'avec la plupart des mélanges préparés au cours de cette thèse nous avons obtenu des formulations blanches opaques, les mélanges préparés par extrusion et injection sont translucides. Cette différence peut s'expliquer, par exemple, par la petite taille des nodules (qui ne diffusent pas la lumière visible) ou par leur sous-cristallisation lors du refroidissement brutal durant l'injection.

Les surfaces créées lors de la rupture complète des mélanges fragiles sont plus rugueuses que celles obtenues avec le CAB seul. De plus, nous notons l'apparition d'une fine bande fortement blanchie proche de l'entaille sur la plupart des mélanges. Cette fine bande blanche dénote une certaine plasticité qui n'est pas parvenue à s'étendre au reste de



l'éprouvette. La déformation du matériau est facilement observable par microscopie électronique (Figure E-28).

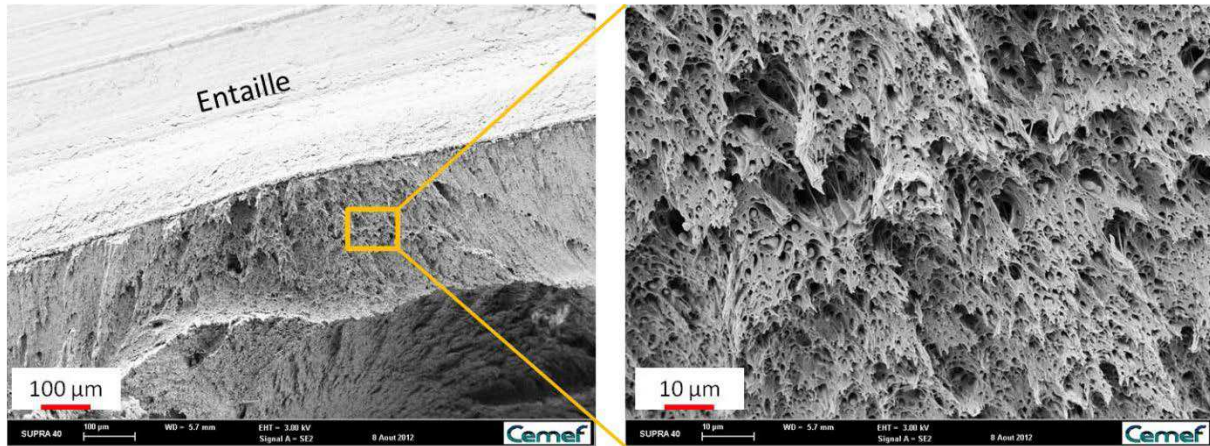


Figure E-28: Observation de la zone blanchie après impact proche de l'entaille (20.Lotader4700-150).

Cette zone plastique, également observée sur les mélanges thermo-compressés, est ici bien plus étendue. Cela explique pourquoi la résilience des mélanges injectés est supérieure à celle des mélanges thermo-compressés.

Sur la Figure E-27, la formulation ductile impactée avec un marteau de cinq joules présente une zone blanchie beaucoup plus étendue que celle des autres mélanges, mettant en évidence qu'un volume beaucoup plus important a participé à l'absorption d'énergie durant le choc.

## 5) CONCLUSION DU CHAPITRE E

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons souhaité ajuster notre approche et la rationaliser. Nous n'avons plus utilisé de systèmes « ternaires » avec une polyoléfine et un compatibilisant, mais nous avons formulé des systèmes binaires plus simples mais plus efficaces, composés d'une phase dispersée unique et davantage fonctionnalisée qu'auparavant. Nous souhaitons ainsi augmenter significativement le nombre de ponts covalents créés entre les nodules et la matrice afin d'améliorer l'adhésion interfaciale.

Après une caractérisation rhéologique de ces polyoléfines fonctionnalisées, nous avons préparés des mélanges par mélangeur interne. Cette étape visait à comparer les mélanges obtenus avec ces produits à ceux préparés dans les chapitres précédents. Nous avons ainsi pu vérifier que les grades sélectionnés étaient, pour certains, plus efficaces pour obtenir des nodules de petites tailles et bien adhérents à la matrice. De plus, leurs propriétés mécaniques étaient plus adaptées au renfort du CAB. Cependant, les nodules étaient toujours assez volumineux et l'étape de thermo-compression visant à préparer des éprouvettes de résistance au choc a encore augmenté leur taille. Ainsi, les résiliences de ces mélanges thermo-compressés étaient améliorées par rapport à celle de la matrice, sans pour autant atteindre sa transition ductile-fragile.

Nous avons alors entrepris de préparer des mélanges par extrusion puis injection. Ces procédés industriels permettent en effet de préparer de plus grandes quantités de mélanges tout en appliquant un cisaillement supérieur à celui du mélangeur interne. Ainsi des tailles de nodules plus petites peuvent être envisagées. Nous ne nous sommes intéressés qu'à l'influence de la vitesse de rotation des vis, en testant deux conditions (150 et 500 rpm) pour trois polyoléfines fonctionnalisées différentes.

Alors que l'augmentation de la vitesse de rotation des vis avait pour but d'augmenter le taux de cisaillement et ainsi diminuer la taille des nodules, l'effet a été tout autre. L'augmentation de la dissipation visqueuse et donc l'augmentation de la température du mélange qu'elle a engendrée a conduit à l'obtention de rapports de viscosité néfastes, prévus par la rhéologie. De plus, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis a également augmenté la fréquence de collision des nodules et donc la probabilité de leur coalescence. Ainsi, les mélanges extrudés à 500 rpm ont eu des nodules de diamètres plus élevés et des distributions plus larges que ceux obtenus à 150 rpm.

L'injection des mélanges a eu pour tendance de diminuer la taille des nodules grâce à la forte élongation qu'ils y subissent. Grâce à ce procédé, nous avons pu préparer facilement de nombreuses éprouvettes de dimensions répétables. L'utilisation d'un lubrifiant a permis d'extraire facilement les éprouvettes du moule sans les endommager, ce qui n'était pas le cas avec le procédé de thermo-compression. Nous avons ainsi considérablement réduit la dispersion des résultats de résilience. Celle-ci a été mesurée sur les barreaux entaillés. Nous avons obtenu, pour la quasi-totalité des mélanges une résilience proche de  $10 \text{ kJ.m}^{-2}$ , ce qui constitue une amélioration d'un facteur 6 à 7 par rapport au CAB. Un mélange, néanmoins,

s'est détaché du lot en affichant une résilience élevée, supérieure à  $65 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Le calcul des longueurs moyennes de ligaments de matrice a permis de mettre en évidence que ce mélange disposait de la longueur de ligaments la plus petite, autour de la centaine de nanomètres. De plus, il s'agit du mélange pour lequel le blanchiment apparu durant le choc est le plus intense et le plus étendu. Ainsi, nous avons interprété ce résultat comme la mise en évidence de la transition fragile-ductile du CAB, rendue possible par la dispersion de nodules mous de petites tailles et bien adhérents à la matrice, permettant le développement de plasticité au sein de la matrice, qui se présente sous forme de fins ligaments entourant les nodules. Grâce à ce mélange, nous sommes parvenus à atteindre l'objectif que nous nous étions fixés à la fin du chapitre C.

Cependant, de nombreuses questions restent en suspens. Nous aurions par exemple aimé caractériser davantage ce mélange ductile. Notamment, il est courant d'observer une perte plus ou moins importante de module élastique lors de l'introduction d'une phase dispersée moins rigide que la matrice. Dans ce mélange ductile, nous introduisons une quantité de phase dispersée importante (30 vol.%), ce qui devrait avoir des conséquences non négligeables sur son module. La rigidité du CAB étant l'un de ses points forts, il aurait été intéressant d'évaluer la perte de module engendrée par l'introduction du renfort.

De plus, nous n'avons pas pu mettre en place d'expérience qui aurait pu nous renseigner sur le mécanisme de renfort mis en jeu lors du renfort du CAB (craquelures multiples ou bandes de cisaillement). Même si l'existence d'un seuil de plasticité lors d'un essai de traction nous laisse penser que c'est davantage les bandes de cisaillement qui sont impliquées dans la plasticité du CAB, une vérification aurait été intéressante.

Enfin, il aurait été intéressant de tester davantage de conditions opératoires d'extrusion sur les morphologies et de s'intéresser à l'influence des effets de mise en forme des éprouvettes sur leur résilience. Nous aurions ainsi pu modifier les conditions d'injection (vitesse, pression, température et forme du moule) ou réaliser un recuit pour voir les influences sur la résilience des mélanges. En effet, trois mélanges extrudés présentent des longueurs de ligaments faibles (autour de 250 nm) mais pas suffisamment faibles pour conduire à la ductilité du matériau (ou à une ductilité mal maîtrisée). Il serait intéressant de voir si une modification des conditions opératoires permet d'influer sur la longueur des ligaments et sur la résilience des mélanges.

# **Conclusion Générale**



## CONCLUSION GENERALE

Cette thèse exploratoire s'est intéressée aux mélanges immiscibles entre un ester de cellulose, l'acétylbutyrate de cellulose (CAB), et diverses polyoléfines, dont une majorité de polyéthylènes de densités variables. Son objectif principal était d'établir s'il est possible d'apporter de nouvelles propriétés à un plastique d'origine renouvelable en y ajoutant – en utilisant les procédés classiques de la plasturgie – une polyoléfine.

Travailler avec les esters de cellulose a occasionné quelques difficultés pratiques. En particulier, la recherche d'articles scientifiques a quelques fois été difficile tant certaines références étaient anciennes. De plus, il n'existe pas de références traitant du renfort de ces matériaux par la dispersion de particules d'élastomères. Nous n'avons donc pas pu nous appuyer sur l'état de l'art pour orienter notre sujet. Une des conséquences a été que nous avons dû tester un nombre important de phases dispersées avant de trouver les meilleurs candidats.

Ainsi, nous avons débuté la thèse en prenant un premier contact avec les matériaux de l'étude et en évaluant leurs propriétés. Ainsi, nous avons caractérisé le CAB (CAB 531-1 de Eastman) et les mélanges obtenus lorsqu'on y ajoute un Polyéthylène de haute densité particulièrement visqueux (PEhd 53050E de Dow). De plus, nous avons mis en place les différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de la thèse. Notamment, nous avons mis au point une méthode permettant, par des essais de rhéométrie dynamique simples, d'estimer le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice en fonction du taux de cisaillement et de la température. Nous avons ainsi pu nous rendre compte de l'influence très importante de la température sur la viscosité du CAB (énergie d'activation de l'ordre de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et donc sur le rapport de viscosité. Ce rapport de viscosité, du fait de la forte viscosité du PEhd est plutôt défavorable à l'obtention d'une morphologie nodulaire fine (rapports de viscosité proches de cinq dans le cas où le PEhd constitue la phase dispersée). Nous avons néanmoins pu prédire qualitativement la dispersibilité de la phase dispersée dans la matrice grâce à des relevés de températures et des mesures rhéologiques. Les résultats obtenus au cours de ce chapitre ont été publiés [Besson et Budtova, 2012].

Suite aux résultats acquis durant cette première partie, il est apparu qu'il était plus judicieux d'améliorer les propriétés du CAB par l'ajout d'une polyoléfine plutôt que d'améliorer une polyoléfine par l'ajout de CAB. Dans la suite de la thèse, nous n'avons donc plus travaillé qu'avec une matrice de CAB, dont les principaux avantages sont sa grande transparence, son module d'Young élevé et sa facilité de mise en œuvre. Néanmoins, un de ses inconvénients est sa faible résistance au choc. L'objectif de la thèse a, dès lors, été de renforcer la matrice de CAB en y dispersant une polyoléfine. Ce renfort peut être atteint avec une morphologie nodulaire composée de nodules de petits diamètres, de faible module de cisaillement et adhérant suffisamment à la matrice. C'est donc ce que nous avons cherché à obtenir durant la deuxième partie de la thèse.

Dans un premier temps, nous avons préparé - par mélangeur interne - des systèmes « ternaires » composés d'une matrice de CAB, d'une polyoléfine (plusieurs densités testées) et d'un compatibilisant maléisé (de densité proche de celle de la polyoléfine). Nous avons au préalable sélectionné des grades offrant une viscosité proche de celle du CAB, ce qui s'est ressenti sur les morphologies nodulaires, beaucoup plus fines (diamètres compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  suivant les formulations) que ce que nous obtenions avec le PEhd précédent (diamètres de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ ). Cependant, l'absence de bonne adhésion interfaciale entre la matrice et les nodules s'est fait ressentir lorsque nous avons mesuré la résilience d'éprouvettes thermo-compressées entaillées. L'amélioration de la quantité d'énergie absorbée durant le choc a été limitée (de 1  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le CAB à 5  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le meilleur mélange) et les mélanges ont tous rompu de manière fragile.

Dans un second temps, pour augmenter l'adhésion interfaciale et diminuer davantage la taille des nodules, nous avons modifié notre approche. Nous sommes passés de systèmes « ternaires » à des systèmes binaires, composés d'une matrice de CAB et d'une polyoléfine maléisée, dont la quantité d'anhydride maléique est bien plus importante (concentration molaire en anhydride maléique entre deux et dix fois plus grande par rapport aux systèmes « ternaires »). Diverses polyoléfines maléisées de densités différentes ont été testées (Lotader 3210, Lotader 4700, Fusabond MN493, Orevac 18507, Orevac CA-100), tout d'abord par mélangeur interne puis thermo-compression. Nous avons comparé ces mélanges à des mélanges obtenus par extrusion bivio puis injection. Les mélanges préparés par mélangeur interne ont apporté la confirmation qu'augmenter le nombre de fonctions maléisées conduisait à une meilleure adhésion interfaciale. Cependant, la taille des nodules n'a pas suffisamment décru (diamètres souvent supérieurs à 1  $\mu\text{m}$ ) et la résilience obtenue avec ces mélanges a été du même ordre de grandeur que celle obtenue avec les systèmes « ternaires » (6  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  au mieux). L'utilisation d'une extrudeuse bivio, par le cisaillement important qu'elle procure, a permis de réduire davantage le diamètre des nodules (diamètres souvent inférieurs voire très inférieurs au micron), de manière cohérente avec la mesure des rapports de viscosité (souvent légèrement inférieurs à 1). Elle a également mis à jour la très bonne tenue du CAB durant l'extrusion, contrairement à d'autres polymères biosourcés plus sensibles. Cependant, une vitesse de rotation des vis plus élevée n'a pas permis de diminuer davantage la taille des nodules. En augmentant leur fréquence de collision et en engendrant une forte dissipation visqueuse, elle a conduit à l'obtention de nodules plus volumineux. Les mélanges extrudés ont ensuite été injectés sous forme de barreaux ultérieurement entaillés. La résilience des différentes formulations s'est avérée très proche (autour de 10  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Un mélange est cependant très nettement sorti du lot. Il a été obtenu avec 30 % de Lotader 4700 à 150 rpm. Offrant la distance moyenne de ligaments de matrice la plus petite, autour de 0,1  $\mu\text{m}$ , il a donné une résilience au moins quarante fois plus élevée que celle du CAB (supérieure à 60  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Lors du choc, l'éprouvette ne s'est pas rompue complètement et un fort blanchiment est apparu proche de l'entaille, suggérant qu'une transition entre fragilité et ductilité avait été atteinte, en même temps que l'objectif que nous nous étions fixés. De plus, des mélanges obtenus avec du Lotader 3210 ont eu

deux types de comportement : une rupture fragile avec une énergie absorbée autour de  $20 \text{ kJ.m}^{-2}$  ou une rupture partielle avec une énergie supérieure à  $60 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Cela laisse supposer que leur faible distance moyenne de ligaments de matrice – autour de  $0,2 \mu\text{m}$  – est proche de la distance critique du CAB, qui sépare son comportement fragile de son comportement ductile (dans les conditions d'essai). Cela laisse également entrevoir qu'une simple modification des paramètres opératoires de la mise en œuvre de ces mélanges pourrait suffire à obtenir un comportement uniquement ductile. Les deux derniers chapitres vont très probablement donner lieu prochainement à des publications.

Ces résultats encourageants nous offrent quelques perspectives pour la suite de l'étude. A court terme, il serait par exemple intéressant d'optimiser les conditions opératoires de l'extrusion des mélanges à base de CAB et de Lotader 4700 pour atteindre des tailles de nodules plus petites avec une fraction volumique de phase dispersée moindre. Ainsi, le renfort serait toujours conservé et la perte de module élastique serait probablement moins importante. Nous pourrions également préparer de nouveaux mélanges avec un Lotader 3210 conservé dans de meilleures conditions (donc contenant une quantité d'anhydride maléique plus importante), qui par ses propriétés intrinsèques (viscosité plus proche du CAB que le Lotader 4700, fonctionnalité plus importante) pourrait donner de meilleurs résultats. Le Lotader 3410, de viscosité et de fonctionnalité proches du Lotader 3210 mais bénéficiant d'un taux de comonomères (acrylate de butyle) plus important pourrait encore améliorer les performances puisqu'il possède une  $T_g$  plus basse et un module plus bas.

Une autre option serait d'utiliser des plastifiants de la matrice pour abaisser sa température de transition ductile-fragile. De rapides essais avec deux plastifiants biosourcés (esters de sucres) ont montré que la résilience du CAB pouvait être augmentée d'un facteur cinq en présence d'environ 20 vol.% de plastifiant (ces résultats n'ont pas été présentés dans ce manuscrit). Cependant, la principale contrepartie de cette voie est la perte de module élastique du matériau.

Il serait également intéressant de réaliser quelques analyses chimiques (par exemple de la spectroscopie infrarouge) pour quantifier la réaction de compatibilisation dans les différents mélanges. Durant la thèse, nous n'avons eu, en effet, que des preuves indirectes de cette réaction (diminution de la taille des nodules, amélioration visible de l'adhésion interfaciale). La quantifier en fonction, par exemple, des conditions opératoires du procédé constituerait une étude importante vers l'amélioration du renfort.

A plus long terme, nous pouvons également envisager d'utiliser un renfort biosourcé plutôt que pétrochimique. En effet, une des raisons pour lesquelles la famille des polyoléfines avait été initialement retenue est son prix abordable. Or, pour atteindre le renfort du CAB, nous avons utilisé un copolymère greffé qui s'éloigne des polyoléfines, tant par sa composition que par son prix. Ainsi, l'utilisation d'un renfort biosourcé pourrait se justifier par l'accentuation de l'aspect *bioplastique* qu'elle donnerait à la thèse. Parmi les polymères biosourcés dont pourrait se servir figurent par exemple les polyéther-bloc-amide



issus de l'huile de ricin, d'autres élastomères thermoplastiques issus du 1,3-propanediol biosourcé ou des polyuréthanes thermoplastiques basés sur des polyols biosourcés.

Une étape supplémentaire pourrait être franchie si l'on remplaçait le CAB par l'acétate de cellulose (CA). Ce dernier a une température de mise en œuvre beaucoup plus proche de sa température de dégradation thermique que le CAB et nécessiterait donc l'emploi d'un plastifiant. Cependant, il est, d'une part, plus rigide que le CAB et, d'autre part, beaucoup plus répandu, ce qui limite son prix. De plus, lors de sa synthèse, aucun acide butyrique n'est produit contrairement au CAB. Le CA ne possède donc pas l'odeur désagréable du CAB due à l'acide butyrique.

La perte partielle de rigidité et de transparence reste un problème inhérent à la dispersion d'élastomères *in situ* au cours de la mise en œuvre du mélange. Il pourrait compromettre l'utilisation industrielle de nos mélanges puisque la rigidité et la transparence sont les principaux points forts des esters de cellulose. Ainsi, une autre perspective serait d'utiliser un autre type de renfort comme des particules préconçues à structure cœur-écorce ou multicouche par exemple. En diminuant la quantité globale d'élastomère dans le matériau, elles permettraient de limiter la perte de module. Si l'indice de réfraction de ces particules peut correspondre à celui de l'ester de cellulose, alors les mélanges seront transparents. Une autre façon d'obtenir la transparence pourrait être de synthétiser des copolymères à blocs de type *Ester de cellulose – Elastomère – Ester de cellulose* à mélanger à la matrice d'ester de cellulose. En atteignant une structuration à l'échelle nanométrique, à l'instar de ce qui est observé avec le polystyrène et les copolymères à blocs Styrene-Butadiène-Styrène [Knoll et Niessner, 1998], on pourrait obtenir à la fois le renfort et la transparence.

Bien que l'évaluation des performances écologiques du matériau produit ne figurait pas dans les objectifs de la thèse, il convient d'aborder l'aspect environnemental de nos mélanges. Il n'existe malheureusement pas d'étude sur l'analyse du cycle de vie des esters de cellulose qui aurait pu nous renseigner sur les impacts environnementaux de ces produits. Cependant, savoir qu'ils sont synthétisés à partir de pulpe de bois hautement purifiée peut nous donner quelques indications. En effet, cette pulpe est produite par voie « chimique » - à opposer à la voie « thermo-mécanique » - qui a un faible rendement de l'ordre de 50 % contre plus de 85 % pour la voie thermo-mécanique. Cette voie chimique vise à isoler la cellulose des autres constituants principaux du bois (lignine et hémicelluloses). Pour cela, elle nécessite l'utilisation de quantités importantes de réactifs (suivant le procédé : le sulfate de sodium, la soude, l'hydrogénosulfite de sodium), pendant de longues heures à température élevée (entre 120 °C et 180 °C suivant le procédé) et sous pression. Le blanchiment de la pâte obtenue se fait, par la suite, grâce à un procédé complexe faisant, lui aussi, intervenir de nombreux réactifs (produits chlorés, soude, peroxyde d'hydrogène) pendant un temps conséquent à température élevée (30 à 110 °C suivant les procédés) [Petit-Conil, 1999]. De plus, les différentes étapes consomment une quantité importante d'eau et rejettent de nombreux effluents polluants. Tous ces éléments

ont conduit à donner une mauvaise image environnementale à l'industrie papetière, dont l'approvisionnement responsable en bois auprès de forêts dédiées (labels PEFC® ou SFC®) peut néanmoins engendrer une perte de biodiversité. Si l'on ajoute à cela les grandes quantités de solvant (acide acétique, acide sulfurique) et de réactifs (anhydrides d'acides) utilisés lors de l'acétylation de la cellulose en ester de cellulose, nous pouvons faire le constat que la filière actuelle des esters de cellulose est loin d'être « verte ».

De plus, les matériaux renforcés que nous avons développé au cours de cette thèse souffrent d'une densité élevée pour des matériaux polymères, puisque la masse volumique de leur matrice en ester de cellulose est élevée (1,15 à 1,30 g.cm<sup>-3</sup>). Or le contexte actuel est davantage tourné vers l'allègement des matériaux. Le poids élevé de nos mélanges pourrait être un frein à leur impact environnemental positif, également mis à mal par le recyclage difficile des mélanges de polymères multiphasiques [Utracki, 1999b ; Barthes, 2010].

Néanmoins, la mise en œuvre de ces mélanges a un impact environnemental limité puisqu'elle est réalisée en masse, c'est-à-dire sans passer par une étape de solubilisation dans un solvant organique, opération énergivore souvent source de toxicité. De plus, de nombreux efforts ont été entrepris durant ces dernières années pour limiter l'impact environnemental de la filière de la pâte à papier. Ainsi, la consommation d'eau a été réduite de près de 70 % en moyenne en France au cours de vingt-cinq dernières années, les quantités d'effluents organiques ont été divisées par trois, les matières en suspension par six sur la même période. Grâce à l'utilisation croissante du principe de cogénération (production combinée de chaleur et d'électricité) et à la valorisation en interne de la biomasse produite (écorces, liqueurs de cuisson), l'efficacité énergétique de la filière a progressé en même temps que la consommation de combustible fossile a reculé [Franiatte, 2006]. Ces efforts continus pourraient réduire l'impact environnemental des esters de cellulose dans les prochaines années.

Au cours de cette thèse, nous sommes parvenus à obtenir un matériau avec une résistance au choc importante, à partir d'une matrice biosourcée particulièrement fragile. Ces résultats sont inédits : personne n'avait jamais réussi auparavant à obtenir un tel renfort avec un ester de cellulose. Ils permettent d'envisager de nouvelles applications pour les esters de cellulose et accentuent leur phénomène actuel de « renaissance ». Ils sont un nouvel exemple du potentiel de remplacement des polymères pétrochimiques à moyen terme.

A titre personnel, je trouve que les mélanges de polymères constituent un sujet d'étude particulièrement intéressant dans le cadre d'une thèse. Si l'on prend le sujet depuis le début comme ce fut mon cas, ils offrent un panel de techniques particulièrement large. Ils permettent d'entrer en contact avec de nombreux domaines liés aux polymères : leur comportement rhéologique à l'état fondu, leur comportement mécanique linéaire et non-linéaire, leurs procédés de mise en œuvre et de mise en forme, leurs propriétés thermiques et cristallographiques, leurs propriétés interfaciales, la chimie de compatibilisation, leurs morphologies et toutes les analyses microscopiques que leur description demande.

S'intéresser et se former à toutes ces techniques est un des intérêts personnels que je retire de cette thèse.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGASSANT J.F., AVENAS P., SERGENT J.P., VERGNES B., VINCENT M., *La mise en forme des matières plastiques – Chapitre 2 : Comportement rhéologique des polymères fondus*, Lavoisier, 3ème édition, 27-125, **1996**.
- ANASTASIADIS S.H., Interfacial Tension in binary polymer blends and the effects of copolymers as emulsifying agents, *Advances in Polymer Science*, 238, 179, **2011**.
- BAGHERI R., PEARSON R.A., Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: 1. Microvoid Toughening, *Polymer*, 37, 4529-4538, **1996**.
- BALSER K., HOPPE L., EICHER T., WANDEL M., ASTHEIMER H.-J., STEINMEIER H., ALLEN J. M., Cellulose Esters, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6, 648-688, **2004**.
- BALWEG A.H., BRÜSCKE H.E.A., SCHNEIDER W.H., TUSEL G.F., Pervaporation membranes – An economical method to replace conventional dehydration and rectification columns in ethanol distilleries, *Proceedings of 5<sup>th</sup> international alcohol fuel technology symposium, Auckland, New-Zealand*, 97-106, **1982**.
- BARTCZAK Z, ARGON AS, COHEN RE, WEINBERG M., *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers*, *Polymer*, 40, 2331–2346, **1999**.
- BESSON F., BUDTOVA T., Cellulose ester-polyolefine binary blend: Morphological, rheological and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 48, 981-989, **2012**.
- BIRON M., Propriétés des thermoplastiques – Tableaux comparatifs, *Techniques de l'ingénieur AM3306*, **1998**.
- BOGAN R.T., BREWER R.J., Cellulose Esters, Organic. Plastics, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience*, Vol. 3, 181-200, **1985**.
- BORGGREVE R.J.M., GAYMANS R.J., SCHUIJER J., INGEN HOUSZ J.F., Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size, *Polymer*, 28, 1489-1496, **1987**.
- BOUQUEY M., LOUX C. MULLER R., BOUCHET G., Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 482-490, **2011**.
- BOUSMINA M., AIT-KADI A., FAISANT J.B., Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*, 43, 415-433, **1999**.
- BOY. R.E. JR., SCHULKEN R.M. JR., TAMBLYN J.W., Crystallinity in secondary cellulose esters, *Journal of applied polymer science*, 11, 2456-2465, **1967**.
- BREWER R.J., GRANT P.M., TAYLOR R.B., Thermosetting cellulose ester powder coating composition, *US Patent 4,133,783*, **1979**.
- BUCHANAN C.M., GARDNER R.M., KOMAREK R.J., Aerobic biodegradation of cellulose acetate, *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 1709-1719, **1993**.
- BÜRGER W., GLEINSER W., WITZKO R., Co-continuous blend of a fluoropolymer and a thermoplastic and method, *EU Patent 0861294A1*, **1998**.

- CARREAU P.J., Rheological equations from molecular network theories, *Transactions of the Society of Rheology*, 16, 99-128, **1972**.
- CORTÉ L., BEAUME F., LEIBLER L., Crystalline Organization and Toughening : Example of PA-12, *Polymer*, 46, 2748-2757, **2005**.
- CORTÉ L., LEIBLER L., Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs, *Polymer*, 46, 6360–6368, **2005**.
- COX W.P., MERZ E.H., Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *Journal of Polymer Science*, 28, 61-622, **1958**.
- DAS S.K., KILIC S., McMILLAN R.E., Stable aqueous dispersions of cellulose esters and their use in coatings, *US Patent 6,046,259*, **2000**.
- DOMENECH T., Structure et propriétés de nanocomposites Polypropylène / Argile lamellaire préparés par mélanges à l'état fondu, *Thèse de doctorat*, Cemef, MINES ParisTech, **2012**.
- DOMPAS D., GROENINCKX G., ISOGAWA M., HASEGAWA T., KADOKURA M., Cavitation vs Debonding during deformation of rubber-modified PVC, *Polymer*, 36, 437-441, **1995**.
- EASTMAN, *Eastman Cellulose-based speciality polymers*, accès en ligne le 01/08/13 à [http://www.eastman.com/Literature\\_Center/E/E325.pdf](http://www.eastman.com/Literature_Center/E/E325.pdf), **2009**.
- EDGAR K., BUCHANAN C., Advances in cellulose ester performance and application, *Progress in Polymer Science*, 26, 1605-1688, **2001**.
- EDGAR K.J., Direct Synthesis of Partially Substituted Cellulose Esters, *Polysaccharide Materials: Performance by Design*, 12, 213-229, **2009**.
- ELMENDORP J.J., VAN DER VEGT A.K., A study on polymer blending micro-rheology - Part IV: The influence of coalescence on blend morphology origination, *Polymer Engineering and Science*, 26, 1332-1338, **1986**.
- ERNST B., NAVARD P., Band textures in mesomorphic hydroxypropylcellulose solutions, *Macromolecules*, 22, 1419-1422, **1989**.
- FAVIS B.D., The effects of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend, *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 285-300, **1990**.
- FAVIS B.D., THERRIEN D., Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of PC/PP prepared by twin-screw extrusion, *Polymer*, 32, 1474-1481, **1991**.
- FERRY J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, New York, 3rd edition, 1980.
- FISCHER S., THÜMLER K., VOLKERT B., HETRICH K., SCHMIDT I., FISCHER K., Properties and Applications of Cellulose Acetate, *Macromolecular Symposia*, 262, 89-96, **2008**.
- FOND C., SCHIRRER R., Renforcement des polymères – Mécanismes et modélisations de la cavitation, GFP : Initiation à la science des polymères, Vol. 17 : Physique des Polymères à l'état solide, Chap. VI, 167-246, **2006**.
- Flumerfelt R.W., *Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids*, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 312-318, **1972**.

- FORDYCE C.R., MEYER L.W.A., Plasticizers for cellulose acetate and cellulose acetate butyrate, *Industrial and engineering chemistry*, 32, 1053-1060, **1940**.
- GEARHART W.M., KENNEDY W.D., Cellulose acetate butyrate plastics – High temperature evaluation of plasticizers by the parallel plate plastometer, *Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 695-71-01, **1949**.
- GEDON S., FENGL R., Cellulose Esters : Organic, *Polymeric Materials Encyclopedia*, 2, 1069 – 1079, **1996**.
- GEHANT S., SCHIRRER R., Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers, *Journal of Polymer Science Part B*, 37, 113-126, **1999**.
- GERARD T., BUDTOVA T., Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends, *European Polymer Journal*, 48, 1110-1117, **2012**.
- GLASSER W.G., MCCARTNEY B.K., SAMARANAYAKE G., Cellulose derivatives with a low degree of substitution: The biodegradability of cellulose esters using a simple enzyme assay, *Biotechnology Progress*, 10, 214-219, **1994**.
- GLASSER W. G., SAMARANAYAKE G., DUMAY M., DAVÉ V., Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid, *Journal of Polymer Science Part. B: Polymer Physics*, 33, 2045-2054, **1995**.
- GLASSER W.G., Prospects for future applications of cellulose acetate, *Macromolecular Symposia*, 208, 371-394, **2004**.
- GRACE H.P., Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chemical Engineering Communications*, 14, 225-277, **1982**.
- GRAEBLING D., MULLER R., PALIERNE J.F., Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids, *Macromolecules*, 26, 320-329, **1993**.
- GRANT R.J., Radiation-curable cellulose coating, *US Patent 4,565,857*, **1986**.
- HARMS H., Carbohydrates in the context of “wood biorefinery”, *EPNOE Workshop for Industry, Sophia-Antipolis, France*, **2006**.
- GUIDO S., SIMEONE M. AND GRECO F., *Effects of matrix viscoelasticity on drop deformation in dilute polymer blends under slow shear flow*, *Polymer*, 44, 467-471, **2003**.
- JANDURA P., KOKTA B. V., RIEDL B., Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR, and X-ray diffraction, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1354-1365, **2000**.
- JANA S.C., SAU M., Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers, *Polymer*, 45, 1665-1678, **2004**.
- JANDURA P., RIEDL B., KOKTA B.V., Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids, *Polymer Degradation and Stability*, 70, 387-394, **2000b**.
- KAMIDE K, SAITO M., Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46 and 2.92, *Polymer Journal*, 17, 919-928, **1985**.

- KAYANO Y., KESKKULA H., PAUL D.R., Evaluation of the fracture behaviour of nylon6-SEBS-g-MA blends, *Polymer*, 38, 1885-1902, **1997**.
- KONING C., VAN DUIN M., PAGNOULLE C., JEROME R., Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 23, 707-757, 1998.
- KOSAKA P.M., KAWANO Y., FANTINI M., PETRI D., Structure and properties of maleated linear low-density Polyethylene and Cellulose Acetate Butyrate blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 531-539, **2006**.
- KOSAKA P.M., KAWANO Y., PETRI H., FANTINI M., PETRI D., Structure and properties of composites of Polyethylene of maleated Polyethylene and Cellulose or Cellulose Esters, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 402-411, **2007**.
- LAW P.W., LONGDON A., WILLINS G.G., Solvent cast cellulose diacetate film, *Macromolecular Symposia*, 208, 293-322, **2004**.
- LEE J.K., HAN C.D., Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer*, 40, 6277-6296, **1999**.
- LEE J.K., HAN C.D., Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder, *Polymer*, 41, 1799-1815, **2000**.
- LERDWIJITJARUD W., SIRIVAT A., LARSON R.G., Influence of elasticity on dispersed-phase droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow, *Polymer Engineering and Science*, 42, 798-809, 2002.
- LERTWIMOLNUN W., Réalisation de nanocomposites Polypropylène / Argile par extrusion bivis, *Thèse de doctorat*, Cemef, MINES ParisTech, **2006**.
- LEVITT L., MACOSKO C.W., PEARSON S.D., Influence of Normal Stress Difference on Polymer Drop Deformation, *Polymer Engineering and Science*, 36, 1647-1655, **1996**.
- LIGHT R.R., DOMBROSKI J.R., JAMES H.M., Cellulose Ester/Copolyacrylate composition, *United States Patent* 4,263,183 , **1981**.
- LOEB S., SOURIRAJAN S., Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Saline Water Conversion—II*, Chap. 9, 117–132, **1963**.
- LUCIANI A., CHAMPAGNE M.F., UTRACKI L.A., Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, 1393-1403, **1997**.
- MACOSKO C.W., GUÉGAN P., KHANPUR A.K., Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers, *Macromolecules*, 29, 5590-5598, **1996**.
- MALM C.J., TANGHE L.J., LAIRD B.C., Preparation of Cellulose Acetate – Action of sulfuric acid, *Industrial and Engineering Chemistry*, 38, 77-82, **1946**.
- MALM C.J., MENCH J.W., KENDALL D.L., HIATT G.D., Aliphatic Acid Esters of Cellulose – Properties, *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 688-691, **1951**.
- MALM C.J., HIATT G.D., Cellulose & Cellulose Derivatives – Part II: IX.C. Organic Esters, *High Polymers: Volume V, Interscience*, 763-824, **1954**.
- MARGOLINA A., WU S., Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends, *Polymer*, 29, 2170-2173, **1988**.

- MARKWOOD W.H. JR., SPURLIN H.M., Residual stresses and strains in molded plastics, *Journal of Colloid Science*, 7, 244-252, **1952**.
- MIGHRI F., CARREAU P.J., AJJI A., *Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow*, *Journal of Rheology*, 42, 1477-1490, **1998**.
- MIGHRI F., HUNEAULT M.A., *Dispersion visualization of model fluids in a transparent Couette flow cell*, *Journal of Rheology*, 45, 783-797, **2001**.
- MIGLER K.B., *Droplet vorticity alignment in model polymer blends*, *Journal of Rheology*, 44, 277-290, **2000**.
- MILLIKEN W., LEAL L.G., *Deformation and breakup of viscoelastic drops in planar extension flows*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40, 335-379, **1991**.
- MILNER, S.T., XI H.W., How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers, *Journal of Rheology*, 40, 663-687, **1996**.
- MINHAS B.S., Cellulose acetate butyrate gas separation membranes, *US Patent 5,096,468*, **1992**.
- MOHANTY A.K., WIBOWO A., MISRA M., DRZAL L.T., Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastics: effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics, *Polymer Engineering and Science*, 43, 1151-1161, **2003**.
- MOROOKA T., NORIMOTO M., YAMADA T., SHIRAIISHI N., Viscoelastic properties of cellulose acylates, *Wood Research*, 69, 61-70, **1983**.
- MURATOGLU O.K., ARGON A.S., COHEN R.E., WEINBERG M., Toughening mechanism of rubber-modified polyamides, *Polymer*, 36, 951-930, **1995**.
- NIR M.B., RAM A., MILTZ J., Performance of reprocessed multilayer LDPE/Nylon-6, *Polymer Engineering and Science*, 35, 1878-1883, **1995**.
- NISHIO Y., MATSUDA K., MIYASHITA Y., KIMURA N., SUZUKI H., Blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with cellulose alkyl esters: effect of the alkyl side-chain length and degree of substitution on miscibility, *Cellulose*, 4, 131-145, **1997**.
- OOSTENBRINK A.J., DIJKSTRA K., VAN DER WAL A., GAYMANS R.J., Polyamide-Rubber blends: influence of very small rubber particle sizes on impact strength, *6th Annual Conference of Polymer Processing Society, Nice*, **1990**.
- OTT E., SPURLIN H.M., GRAFFLIN M.W., Cellulose & Cellulose Derivatives – Part III: XI.A. Mechanical properties of cellulose and its derivatives, *High Polymers: Volume V, Interscience*, 1247-1354, **1955**.
- PALIERNE J.F., Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension, *Rheologica Acta*, 29, 204-214, **1990**.
- PEARSON R.A., YEE A.F., Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies, *Journal of Materials Science*, 26, 3828-3844, **1991**.
- PEARSON R.A., Introduction to the toughening of polymers, *Toughening of plastics: Advances in modelling and experiments – Chap. 1, American Chemical Society*, 1-12, **2000**.



PLOCHOCKI A.P., DAGLI S.S., ANDREWS R.S., The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and coalescence, *Polymer Engineering and Science*, 30, 741-752, **1990**.

POTENTE H., BASTIAN M., GEHRING A., STEPHAN M., PÖTSCHKE P., Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 708-721, **2000**.

PÖTSCHKE P., PAUL D.R., Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends, *Journal of Macromolecular Science – C. Polymer Reviews*, 43, 87-141, **2003**.

PULS J., WILSON S.A., HÖLTER D., Degradation of cellulose acetate-based materials: a review, *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 152-165, **2011**.

QUENTIN J.P., Polyéthylènetéréphthalate (PET) : aspects économiques, *Techniques de l'ingénieur*, J6489, **2004**.

RICH R.P., Cellulose Ester Plastics (Organic), *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, 310-312, **2005**.

RUMSCHEIDT F. D., MASON S. G., Particle motions in sheared suspensions: XII Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 16, 238-261, **1961**.

RUSTEMEYER P., CA Filter Tow for cigarette filters, *Macromolecular Symposia*, 208, 267-291, **2004**.

SAMARANAYAKE G., GLASSER W.G., Cellulose derivatives with low DS, II: Analysis of alcanoates, *Carbohydrate Polymers*, 22, 79-86, **1993**.

SATA H., MURAYAMA M., SHIMAMOTO S., Properties and applications of cellulose triacetate film, *Macromolecular Symposia*, 208, 323-333, **2004**.

SCHÜTZENBERGER P., Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales, *Comptes rendus des séances de l'académie des sciences*, 61, 485-487, **1865**.

SCOTT C.E., MACOSKO C.W., Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blends, *Polymer*, 36, 461-470, **1995**.

SERPE G., JARRIN J., DAWANS F., Morphology-Processing relationships in Polyethylene-Polyamide blends, *Polymer Engineering and Science*, 30, 553-565, **1990**.

SHELTON M. C., Cellulose Esters: Inorganic Esters, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 5, 394-412, **2003**.

SHEN L., HAUFE J., PATEL M.K., Product Overview and Market Projection of emerging bio-based plastics, *PRO-BIP*, **2009**.

SHIH C.K., Mixing and morphological transformations in the compounding process for polymer blends: The phase inversion mechanism, *Polymer Engineering and Science*, 35, 1688-1694, **1995**.

SIMON J., MÜLLER H.P., KOCH R., MÜLLER V., Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 107-115, **1998**.

- SUNDARARAJ U., MACOSKO C.W., ROLANDO R.J., CHAN H.T., Morphology development in polymer blends, *Polymer Engineering and Science*, 32, 1814-1823, **1992**.
- SUNDARARAJ U., MACOSKO C.W., Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization, *Macromolecules*, 28, 2647-2657, **1995**.
- STEINMEIER H., Acetate Manufacturing Process and Technology, *Macromolecular Symposia*, 208, 49-60, **2004**.
- SWIER S., RAMANI V., FENTON J.M., KUNZ H.R., SHAW M.T., WEISS R.A., Polymer blends based on sulfonated poly(ether ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 26, 122-133, **2005**.
- UEMARA T., KURIHARA M., Cellulose derivatives reverse osmosis membrane, *US Patent 4,305,824*, **1981**.
- UENISHI T., YAMAMOTO I., OKAMOTO K., SATO H., SHIOTA Y., SAKURAI H., WATANUKI S., SUZUKI M., Cellulose acetate hemodialysis membrane, *US Patent 5,783,124*, **1998**.
- TAYLOR G.I., The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society A*, 146, 501-523, **1934**.
- TOMOTIKA S., On the miscibility of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid, *Proceedings of the Royal Society A*, 150, 322-337, **1935**.
- TRETHERWAY D.C., LEAL L.G., Deformation and relaxation of Newtonian drops in planar extensional flows of a Boger fluid, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 99, 81-108, **2001**.
- UTRACKI L.A., The rheology of multiphase systems, *Rheological fundamentals of polymer processing. Dordrecht*, 113-137, **1995**.
- UTRACKI L.A., Introduction to polymer blends, *Polymer blends Handbook Vol.1*, Chap. 1, 1-96, **1999**.
- VAN DER SANDEN M., MEIJER H., Ultimate toughness of amorphous polymers, *Macromolecular Symposia*, 75, 115-125, 1993.
- VERHOOGT H., LANGELAAN H.C., J. VAN DAM, POSTHUMA DE BOER A., Blends of a thermotropic LCP and a thermoplastic elastomer: 1. Mechanical properties and morphology, *Polymer Engineering and Science*, 33, 754-763, **1993**.
- VINCENT P., Strength of plastics, conclusion — yield stress and brittle strength, *Plastics*, 29, 79, **1964**.
- VERGNES B., DELLA VALLE G., DELAMARE L., A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders, *Polymer Engineering & Science*, 38, 1781-1792, **1998**.
- WANG T., CHENG G., MA S., CAI Z., ZHANG L., Crystallization behaviour, mechanical properties and environmental biodegradability of Poly-b-hydroxybutyrate)/Cellulose Acetate Butyrate blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2116-2122, **2003**.
- WANG D., SUN G., Formation and morphology of cellulose acetate butyrate (CAB)/polyolefin and CAB/polyester in situ microfibrillar and lamellar hybrid blends, *European Polymer Journal*, 43, 3587-3596, **2007**.

WESTOVER R.F., *Processing of thermoplastic Materials*, ed. Bernhardt, Van Nostrand, New York, 547-569, **1959**.

WHITE A.W., BUCHANAN C.M., PEARCY B.G., WOOD M.D., Mechanical properties of Cellulose Acetate Propionate / Aliphatic polyester blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 525-550, **1994**.

WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., FERRY J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of American Chemical Society*, 77, 3701-3707, **1955**.

WU S., Phase structure and adhesion in blends: a criterion for rubber toughening, *Polymer*, 26, 1856-1863, **1985**.

WU S., Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, *Polymer Engineering and Science*, 27, 335-343, **1987**.

WU S., A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 549-561, **1988**.

XING P., BOUSMINA M., RODRIGUE D., Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6, *Macromolecules*, 33, 8020-8034, **2000**.

YAMAGUCHI M., MASUZAWA K., Transparent polymer blends composed of cellulose acetate propionate and poly(epichlorohydrin), *Cellulose*, 15, 17-22, **2008**.

YAMAGUCHI M., LEE S.Y., EDEEROZEY ABD MANAF M., TSUJI M., YOKOHARA T., Modification of orientation birefringence of cellulose ester by addition of poly(lactic acid), *European Polymer Journal*, 46, 2262-2274, **2010**.

YASUDA K., ARMSTRONG R.C., COHEN R.E., Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star-branched polystyrene, *Rheologica Acta*, 20, 163-178, **1981**.

YEE A.F., PEARSON R.A., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies, Part 1 Mechanical studies, *Journal of materials science*, 21, 2462-2474, **1986**.

ZHOU Q., ZHANG L., ZHANG M., WANG B., WANG S., Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane, *Polymer*, 44, 1733-1739, **2003**.

ZIEGLER V., WOLF B.A., Bimodal distributions during the early stages of shear induced coalescence, *Polymer*, 46, 9268-9273, **2005**.

## Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique

**RESUME :** Cette thèse s'inscrit dans le contexte de la Chaire Industrielle Bioplastiques, financé par MINES ParisTech et cinq entreprises partenaires : Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot-Citroën et Schneider Electric, qui vise à développer de nouveaux matériaux biosourcés durables. L'objectif global de la thèse est de trouver de nouvelles propriétés à une ancienne famille de plastiques biosourcés – les esters de cellulose – en les mélangeant avec une polyoléfine. Nous avons débuté l'étude par une étape de screening qui nous a permis de caractériser l'ester de cellulose retenu (acétobutyrate de cellulose ou CAB) et de définir l'objectif de la thèse : améliorer la résistance au choc du CAB en y ajoutant une phase polyoléfinique finement dispersée. Le CAB est, en effet, particulièrement fragile : sa résilience est inférieure à  $2 \text{ kJ.m}^{-2}$  lors d'un choc Charpy entaillé. Pour diminuer la taille de nodules de la phase dispersée et la distance qui les sépare, deux approches ont été utilisées. Premièrement, plusieurs mélanges de CAB et de polyéthylènes (PE) de densités différentes ont été préparés par mélangeur interne. Des compatibilisants malésés ont été utilisés pour diminuer la tension interfaciale entre les phases. Les tailles des nodules, mesurées par microscopie électronique à balayage se sont classées suivant les rapports de viscosité et d'élasticité (PE/CAB), mesurés par rhéométrie dynamique. La résilience de ces mélanges a été augmentée par rapport au CAB mais n'a pas dépassé  $6 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Dans la seconde approche, des polyoléfines fonctionnalisées (malésées) ont été utilisées comme unique phase dispersée. La fonctionnalité accrue a permis d'améliorer l'adhésion interfaciale. La taille des nodules et leur espacement ont été considérablement réduits. Les mélanges sélectionnés ont été préparés par extrusion bi-vis et les éprouvettes de résistance au choc ont été préparées par injection. Pour quelques formulations, une longueur moyenne de ligaments de matrice (séparant deux nodules voisins) particulièrement petite ( $0,1 \mu\text{m}$ ) a permis d'atteindre la transition fragile-ductile du matériau et une résilience supérieure à  $60 \text{ kJ.m}^{-2}$ .

**Mots clés :** Bioplastique, Mélange, Renfort, Choc, Rhéologie, Morphologie, Ester de Cellulose

### Biomass-based thermoplastic polymer blends: impact reinforcement of a cellulose derivative

**ABSTRACT:** This work has been funded by the Industrial Chair in Bioplastics, financed by MINES ParisTech and five industrial partners: Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot-Citroën and Schneider Electric, whose objective is to develop new durable biobased materials. The aim of this thesis is to find new properties for an old-fashioned biobased plastic – cellulose esters – by blending with polyolefins. We started the project with a screening of the cellulose ester (cellulose acetate butyrate or CAB) properties. Thus, we were able to define the goal of the project: improving impact resistance of CAB by adding a finely dispersed polyolefin phase. Indeed, CAB is very brittle: its notched Charpy resilience is below  $2 \text{ kJ.m}^{-2}$ . To decrease the size and the spacing of dispersed phase nodules, we developed two different approaches. First, several blends between CAB and polyethylenes (PE) with various densities have been prepared by internal mixer. Maleinated compatibilizers have been used to decrease interfacial tension between phases. Nodules sizes, measured from scanning electron microscope images ranked according to the viscosity and elasticity ratios (PE/CAB). Those ratios have been measured by dynamic rheometry. Blends resilience increased compared to CAB but did not exceed  $6 \text{ kJ.m}^{-2}$ . In the second approach, functionalized (maleinated) polyolefins have been used as a single dispersed phase. Increased functionality led to improved interfacial adhesion. Nodules size and their spacing have been significantly decreased. Selected blends were prepared by twin-screw extrusion and impact bars were injected. For some formulations, a small (near  $0.1 \mu\text{m}$ ) mean matrix ligaments thickness (distance between two neighboring nodules) was obtained and led to the brittle-ductile transition of the material, with a resilience higher than  $60 \text{ kJ.m}^{-2}$ .

**Keywords :** Bioplastic, Blends, Reinforcement, Impact, Rheology, Morphology, Cellulose Ester