



HAL
open science

Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire - Etude de la relation procédé-structure

Guillaume Normand

► To cite this version:

Guillaume Normand. Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire - Etude de la relation procédé-structure. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM053 . tel-01692446

HAL Id: tel-01692446

<https://pastel.hal.science/tel-01692446>

Submitted on 25 Jan 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire
Etude de la relation procédé - structure

Ecole doctorale n°364

SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Spécialité MECANIQUE NUMERIQUE ET MATERIAUX

Soutenue par Guillaume NORMAND
le 19 avril 2016

Dirigée par **Bruno VERGNES**
et **Edith PEUVREL-DISDIER**

COMPOSITION DU JURY :

M. Philippe CASSAGNAU
Professeur
Université Lyon I, Président du jury

M. Pascal MEDERIC
Maître de Conférences
Université de Bretagne Occidentale, Rapporteur

M. Jérémie SOULESTIN
Professeur
Ecole des Mines de Douai, Rapporteur

Mme. Edith PEUVREL-DISDIER
Chargée de recherche
CEMEF, Examineur

M. Bruno VERGNES
Directeur de recherche
CEMEF, Examineur



Remerciements

Ces travaux de thèse ont été le fruit de nombreuses collaborations. J'ai côtoyé de multiples personnes qui m'ont permis de réaliser un travail scientifique de qualité, ainsi que de passer trois années riches de moments humains. En ce sens, j'ai de nombreux remerciements à effectuer.

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, monsieur Bruno Vergnes et Madame Edith Peuvrel-Disdier. Leur rigueur scientifique ainsi que leurs valeurs humaines m'ont permis de réaliser un doctorat de qualité, dans des conditions de travail idéales. Ils m'ont permis de me dépasser et de fournir un travail pertinent et rigoureux. Je leur exprime ainsi mes remerciements sincères.

Je souhaite adresser mes remerciements à Jérémie Soulestin de l'Ecole des Mines de Douai, et Pascal Médéric, de l'Université de Bretagne Occidentale, pour avoir accepté de rapporter et corriger mon travail de thèse. Leurs remarques et annotations m'ont été d'une aide précieuse. Merci également à Philippe Cassagnau, de l'Université Lyon I pour avoir présidé mon jury de thèse.

J'ai une pensée particulière pour Jolien Burggraeve, dont les travaux sur le comportement cristallin de mes matériaux ont contribué à la valeur scientifique de mon travail. Je la remercie fortement.

Je tiens à remercier Thierry Colin, qui m'a aidé à la mise en place des manipulations sur l'extrudeuse bivis. Je souhaite également remercier Gabriel Monge, dont l'aide sur la caractérisation par diffraction des rayons X de mes échantillons et sur l'analyse des résultats fut précieuse. Je tiens à remercier Suzanne Jacomet, dont les compétences en microscopie m'ont aidé et guidé à travers ce voyage microscopique, et permis d'analyser de manière pertinente l'état de dispersion de mes échantillons. Sa gentillesse et sa disponibilité sont des qualités que j'ai fortement appréciées au cours de mes travaux. Un grand merci à Romain Castellani également pour son aide sur les mesures rhéologiques.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Alice Mija, ainsi que Sophie Pagnotta de l'Université de Nice, dont les compétences en thermogravimétrie et en microscopie électronique en transmission, respectivement, m'ont permis d'obtenir des informations essentielles sur les échantillons. Merci également à Frédéric Léonardi, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour ses caractérisations sur la tactilité de mes matériaux.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet européen Evolution. En ce sens, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées dans le cadre de ce projet, notamment Jesper de Claville Christiansen, Catalina Gabriela Sanporean, Lone Varn Johannsen, Zina Vuluga, Alberto Lopez, Cristina Elizetxea et j'en passe. Ce projet a été l'occasion de collaborer avec des scientifiques de renom, de visiter des laboratoires et entreprises dans toute l'Europe, et fut en ce sens un voyage culturel et scientifique très appréciable.

Tous ceux que j'ai côtoyés pendant mes travaux et qui ont contribué à faire de cette thèse une formidable aventure humaine méritent d'être cités. Je pense notamment à Jérôme, avec qui j'ai partagé mon bureau et une amitié solide pendant trois ans (et demi) et qui a apporté une touche de folie à ce lieu de travail parfois si monotone. Je pense également à Nela, avec qui j'ai également partagé le bureau, et qui a apporté sa bonne humeur et un parfum d'exotisme tchèque au travail. Je tiens à citer Arnaud, dont la passion pour le padel fut parfois communicative. Je pense à Guillaume, Raphael, Antoine, Lucas, Stéphanie, Valentin, Grégoire, Vincent, Valentine, José, et j'en passe, avec qui j'ai partagé de bons moments au travail, mais également en dehors du cadre de la thèse.

J'ai une pensée toute particulière pour Margaux, qui a été une très belle rencontre au cours de cette thèse. Son soutien quotidien depuis plus de deux ans maintenant s'est avéré inestimable et indispensable, je la remercie fortement. Enfin, un grand merci à mes parents et mes sœurs, qui m'ont supporté et soutenu pendant ces trois années.

Table des matières

Introduction.....	5
1 Etat de l'art	8
1.1 Les argiles lamellaires	8
1.1.1 Structure cristallographique	8
1.1.2 Capacité d'échange cationique	9
1.1.3 Capacité de gonflement.....	10
1.1.4 Surface spécifique	10
1.1.5 Modification chimique des argiles.....	10
1.2 Nanocomposites à argile lamellaire.....	12
1.2.1 Méthodes de préparation des nanocomposites	12
1.2.2 Le rôle de l'agent compatibilisant	15
1.2.3 Morphologie de l'argile au sein de la matrice	15
1.3 Méthodes de caractérisation des nanocomposites	16
1.3.1 Microscopie électronique	17
1.3.2 Diffraction des rayons X	19
1.3.3 Rhéométrie	20
1.4 Influence des paramètres de procédé sur l'état de dispersion.....	23
1.4.1 Influence du profil de vis	23
1.4.2 La voie « masterbatch »	24
1.4.3 Influence de la vitesse de rotation	25
1.4.4 Influence du débit	25
1.4.5 Influence de la température	26
1.4.6 Influence de la viscosité de la matrice.....	27
1.4.7 Evolution de la dispersion le long du profil de vis.....	28
1.5 Propriétés des nanocomposites à base d'argile.....	29
1.5.1 Propriétés thermiques et de résistance au feu.....	29
1.5.2 Propriétés barrières	30
1.5.3 Propriétés mécaniques	31
1.6 Cristallisation des nanocomposites	32
1.6.1 Structures cristallines dans les polymères	32
1.6.2 Cinétiques de cristallisation	33
1.6.3 Influence de l'argile sur la cristallisation	34
1.7 Conclusion de l'état de l'art	36

2	Matériaux et méthodes	40
2.1	Méthodes de préparation.....	40
2.1.1	Mélangeur interne.....	40
2.1.2	Extrudeuse baxis	41
2.1.3	Interprétation des essais	42
2.2	Techniques de caractérisation.....	46
2.2.1	Mise en forme des échantillons	46
2.2.2	Microscope électronique.....	46
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Rhéométrie	50
2.2.5	Calorimétrie différentielle à balayage	51
2.2.6	Microscopie optique à lumière polarisée	51
2.3	Matériaux de l'étude	52
2.3.1	Matrice polypropylène.....	52
2.3.2	Agent compatibilisant.....	57
2.3.3	Argiles lamellaires.....	59
3	Etude de la formulation et des conditions de préparation au mélangeur interne.....	64
3.1	Influence des paramètres procédé sur la dispersion de trois argiles	64
3.1.1	Etude comparative.....	65
3.1.2	Synthèse des résultats	78
3.2	Relation entre paramètres procédé et structure	79
3.2.1	Conditions de préparation	79
3.2.2	Influence de la vitesse de rotation	79
3.2.3	Influence du temps de mélange	84
3.2.4	Conclusion	90
3.3	Influence du taux d'argile.....	91
3.3.1	Paramètres procédé	91
3.3.2	Morphologie	93
3.3.3	Rhéologie et lois d'échelle.....	94
3.4	Influence de la dispersion de l'argile sur la cristallinité du polypropylène	97
3.4.1	Cristallisation isotherme	98
3.4.2	Cristallisation anisotherme	103
3.4.3	Discussion	106
3.5	Conclusion	107

4	Nanocomposites préparés par extrusion bivis : influence des paramètres procédé sur l'état de dispersion	110
4.1	Présentation du procédé	110
4.2	Influence de la vitesse de rotation	111
4.2.1	Paramètres procédé	111
4.2.2	Observations microscopiques	113
4.2.3	Etat d'intercalation	116
4.2.4	Caractérisation rhéologique des nanocomposites	117
4.2.5	Conclusion	122
4.3	Evolution de la structure des nanocomposites le long du profil de vis.....	122
4.3.1	Procédé expérimental.....	123
4.3.2	Observations microscopiques	123
4.3.3	Etat d'intercalation	127
4.3.4	Caractérisations rhéologiques	129
4.3.5	Analyse du mécanisme de dispersion	131
4.4	Influence de la température de régulation	132
4.4.1	Présentation du procédé	132
4.4.2	Observations microscopiques	135
4.4.3	Etat d'intercalation	136
4.4.4	Caractérisations rhéologiques	138
4.4.5	Conclusion	140
4.5	Influence de la viscosité de la matrice.....	141
4.5.1	Paramètres procédé	141
4.5.2	Observations microscopiques	143
4.5.3	Etat d'intercalation	147
4.5.4	Caractérisations rhéologiques	149
4.5.5	Conclusion	153
4.6	Synthèse et conclusion.....	153
5	Simulation du procédé d'extrusion et interprétations	156
5.1	Validation des paramètres de simulation avec la matrice	156
5.2	Influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion.....	159
5.2.1	Paramètres procédé	159
5.2.2	Etat de dispersion final	164
5.2.3	Etat de dispersion le long des vis	166
5.3	Influence de la température de régulation.....	168
5.3.1	Paramètres procédé	169
5.3.2	Etat de dispersion	170

5.4	Influence de la viscosité de la matrice	172
5.4.1	Paramètres procédé	172
5.4.2	Etat de dispersion	174
5.5	Interprétation des résultats	178
5.5.1	Etat de dispersion final	178
5.5.2	Evolution de l'état de dispersion le long du profil de vis	180
5.6	Vers une optimisation du procédé	184
5.7	Conclusion et perspectives	188
Conclusion générale		191
Bibliographie.....		193
Annexes.....		201

Introduction

L'utilisation de matériaux composites dans l'industrie s'est généralisée depuis de nombreuses années. Un matériau composite est un hybride : il est composé par définition de deux matériaux de nature différente. De manière générale, le matériau de base, comme un polymère, est renforcé par une charge qui peut être de nature variée (minérale, végétale) et de formes et tailles différentes (fibre, sphérique, whiskers). La nature et la forme du renfort sont adaptées en fonction des propriétés que l'on souhaite obtenir. Par exemple, pour améliorer les propriétés mécaniques d'une matrice, un ajout de fibre de verre permet d'augmenter la rigidité et l'allongement à la rupture dans une direction. L'ajout de matière inorganique comme de la silice dans une matrice peut permettre d'améliorer les propriétés de résistance au feu et d'isolation thermique, tandis que l'ajout de carbone peut permettre d'améliorer les propriétés de conductivité électrique ou thermique du matériau de départ. Les composites classiques sont en général composés d'une part de renfort comprise entre 30% et 60% en masse, ce qui a pour inconvénient d'alourdir le matériau.

Depuis une vingtaine d'années, un nouveau type de matériau composite a fait l'objet de nombreuses recherches : les matériaux nanocomposites. Ce sont des matrices renforcées par des particules présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces matériaux séduisent car ils permettent d'obtenir les mêmes propriétés qu'un matériau composite classique, en ajoutant seulement une quantité de renfort comprise entre 1% et 10%. Cela est possible grâce à la grande surface spécifique présentée par les nanocharges, ce qui augmente considérablement la surface de contact entre la charge et la matrice et permet un renforcement conséquent pour de faibles ajouts. Les charges les plus utilisées à ce jour sont les nanotubes de carbone et les argiles lamellaires. Ces dernières présentent en effet un facteur de forme élevé, qui leur confère une surface spécifique très importante, de l'ordre de $750 \text{ m}^2/\text{g}$. Elles attirent tout particulièrement l'attention des chercheurs depuis que les laboratoires de recherche de Toyota ont dispersé des argiles lamellaires dans une matrice polyamide dans les années 1990 et se sont rendu compte du potentiel de ces matériaux.

Depuis ces premiers travaux, les chercheurs ont mis en évidence de nombreuses propriétés qui pouvaient être améliorées grâce aux argiles lamellaires. La résistance au feu, les propriétés barrières ainsi que les propriétés mécaniques en sont des exemples. La montmorillonite est une des argiles les plus utilisées, notamment grâce à son abondance et son prix abordable. Les premiers nanocomposites à argile lamellaire concernaient des matrices polaires, notamment le polyamide. Les argiles, présentant un caractère hydrophile, devaient au préalable subir un traitement de surface afin de les rendre organophiles et ainsi faciliter leur dispersion dans de telles matrices. Plus récemment, l'idée de disperser des argiles lamellaires dans une matrice polyoléfine s'est développée. Les polyoléfines sont des matériaux thermoplastiques peu chers et faciles à mettre en forme à l'état fondu. Les premières recherches se sont toutefois heurtées à un problème : l'incompatibilité entre la matrice polypropylène, qui présente un caractère apolaire, et l'argile. Il faut donc utiliser un compatibilisant, qui permet d'améliorer l'interface entre l'argile et la matrice, mais qui a pour inconvénient d'affaiblir la tenue mécanique de la matrice du fait de sa faible viscosité. C'est pourquoi il est nécessaire de trouver un compromis dans le dosage.

La préparation de tels nanocomposites peut se faire de différentes manières. Il est possible d'utiliser un solvant dans lequel le polymère est dissout, auquel on incorpore ensuite l'argile, avant de faire évaporer le solvant. Ce procédé permet d'obtenir une structure exfoliée de l'argile, mais n'est pas adapté à l'échelle industrielle du fait de la quantité importante de solvant nécessaire. La technique la plus utilisée aujourd'hui est la préparation des nanocomposites à l'état fondu. Le principe est d'incorporer l'argile lamellaire dans une matrice polymère fondue avant de procéder à la dispersion des charges à l'aide d'un apport mécanique. Pour cela, on peut utiliser un mélangeur interne, très utilisé en laboratoire, mais également une extrudeuse baxis, qui a l'avantage d'être un procédé continu. Cette technique de mise en œuvre est intéressante car elle est modulable. Il est ainsi

possible de modifier le profil de vis et de faire varier les conditions de préparation comme la vitesse, le débit et la température. Elle permet également de fournir des niveaux d'énergie mécanique importants, ce qui assure une bonne dispersion de l'argile au sein de la matrice. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier l'influence des conditions de préparation des nanocomposites à l'état fondu sur l'état de dispersion de l'argile au sein d'une matrice polypropylène et de les optimiser.

Cette étude s'inscrit dans le projet européen EVolution, qui regroupe des partenaires industriels et académiques impliqués dans le domaine des matériaux et de l'automobile. Un des objectifs est ainsi de réduire la consommation de carburant, en réduisant le poids de certains composants. Pour ce faire, différents matériaux sont étudiés dans le projet dont les matériaux nanocomposites. Le rôle du CEMEF est ici d'étudier et de comprendre le rôle du procédé de préparation de nanocomposites polypropylène/argile à l'état fondu et de faire le lien avec l'état de dispersion obtenu. Cette étude s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre permettra d'évaluer l'état de l'art actuel sur les nanocomposites à argile lamellaire. La structure des argiles lamellaires sera rappelée dans un premier temps, puis les différentes méthodes de préparation seront présentées. Enfin, le lien entre procédé, microstructure et propriétés sera mis en évidence.

Le chapitre II présentera les différentes méthodes de préparation et techniques d'analyse qui ont été utilisées au cours de l'étude. Les principales caractéristiques des matériaux tels que le polypropylène et l'argile lamellaire seront détaillées.

Le chapitre III permettra d'analyser les nanocomposites préparés au mélangeur interne. Une étude comparative entre trois argiles lamellaires différentes sera détaillée dans un premier temps. Nous nous intéresserons ensuite à l'influence des paramètres procédé tels que la vitesse de rotation et le temps de mélange sur l'état de dispersion de l'argile. Enfin, la cristallinité des nanocomposites sera étudiée, notamment la morphologie et la cinétique cristallines. Nous essaierons ainsi d'établir un lien entre l'état de dispersion de l'argile et la cristallinité du polypropylène.

Le chapitre IV présentera les nanocomposites préparés par extrusion bivis. L'effet de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion sera dans un premier temps étudié. Puis, nous analyserons l'évolution de l'état de dispersion le long du profil de vis. Ensuite, nous évaluerons l'impact de divers paramètres sur l'état de dispersion, notamment la température de régulation et la viscosité de la matrice.

Enfin, le chapitre V présentera les travaux de simulation numérique effectués à l'aide du logiciel Ludovic[®], afin de comparer les résultats numériques aux données expérimentales. Nous pourrons ensuite utiliser le logiciel afin de connaître l'évolution des différents paramètres procédé le long du profil de vis. L'objectif sera enfin de corrélérer les paramètres d'extrusion à l'état de dispersion afin de mieux comprendre les phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de la préparation à l'état fondu et ensuite de pouvoir optimiser le procédé.

Chapitre I : Etat de l'art

Table des matières

1	Etat de l'art	8
1.1	Les argiles lamellaires	8
1.1.1	Structure cristallographique	8
1.1.2	Capacité d'échange cationique	9
1.1.3	Capacité de gonflement.....	10
1.1.4	Surface spécifique	10
1.1.5	Modification chimique des argiles.....	10
1.2	Nanocomposites à argile lamellaire.....	12
1.2.1	Méthodes de préparation des nanocomposites	12
1.2.2	Le rôle de l'agent compatibilisant	15
1.2.3	Morphologie de l'argile au sein de la matrice	15
1.3	Méthodes de caractérisation des nanocomposites	16
1.3.1	Microscopie électronique	17
1.3.2	Diffraction des rayons X	19
1.3.3	Rhéométrie	20
1.4	Influence des paramètres de procédé sur l'état de dispersion.....	23
1.4.1	Influence du profil de vis	23
1.4.2	La voie « masterbatch »	24
1.4.3	Influence de la vitesse de rotation	25
1.4.4	Influence du débit	25
1.4.5	Influence de la température	26
1.4.6	Influence de la viscosité de la matrice.....	27
1.4.7	Evolution de la dispersion le long du profil de vis.....	28
1.5	Propriétés des nanocomposites à base d'argile.....	29
1.5.1	Propriétés thermiques et de résistance au feu	29
1.5.2	Propriétés barrières	30
1.5.3	Propriétés mécaniques	31
1.6	Cristallisation des nanocomposites	32
1.6.1	Structures cristallines dans les polymères	32
1.6.2	Cinétiques de cristallisation	33
1.6.3	Influence de l'argile sur la cristallisation	34
1.7	Conclusion de l'état de l'art	36

1 Etat de l'art

Les matériaux nanocomposites sont des matériaux très en vue dans la recherche scientifique depuis quelques années. Ils sont composés en général d'une matrice polymère renforcée par des nanocharges, i.e. des renforts présentant au moins une dimension nanométrique. La matrice peut être de nature élastomère, therm durcissable ou thermoplastique. Les renforts peuvent être de nature et de forme très variée, que ce soit des nanotubes de carbone, des whiskers de cellulose, des particules de silice ou des argiles lamellaires. Ces matériaux sont utilisés dans l'industrie de l'automobile notamment car ils sont à la fois très légers et très résistants, du fait de l'ajout du renfort en très faibles proportions (en général entre 1% et 10% en poids). Ils permettent ainsi des consommations d'énergie plus faibles et sont donc intéressants d'un point de vue économique et environnemental. Les premiers travaux concernant l'ajout d'argiles lamellaires dans une matrice thermoplastique ont d'ailleurs été effectués par l'entreprise Toyota dans les années 90, par une équipe qui a pu polymériser in situ des monomères vinyliques en présence d'argile lamellaire (Usuki et al., 1992). L'utilisation des argiles lamellaires s'est ensuite largement répandue. L'ajout de plaquettes d'argile dans un polymère s'est montré intéressant à différents points de vue. Elles permettent en effet de renforcer les propriétés de la matrice, qu'elles soient mécaniques, thermiques, barrières et de résistance au feu. Au cours de cette synthèse bibliographique, un rappel sera tout d'abord effectué sur l'origine, la préparation et la structure des argiles lamellaires. Puis nous présenterons les méthodes de préparation des nanocomposites polypropylène/argile, ainsi que les différentes structures qu'il est possible d'obtenir. Nous nous intéresserons en particulier à l'effet des paramètres procédé sur l'état de dispersion. Enfin, nous présenterons l'influence de l'état de dispersion de l'argile sur la structure cristalline du polypropylène.

1.1 Les argiles lamellaires

1.1.1 Structure cristallographique

Les argiles lamellaires sont des matériaux complexes et intéressants en raison de leur variété, leur structure et leurs diverses propriétés. Ce sont des matériaux multi-échelles. Ils se présentent à l'état microscopique sous forme d'agglomérats de la taille de plusieurs dizaines de micromètres. Ces agglomérats se divisent en plusieurs agrégats, puis tactoïdes, qui n'ont plus qu'une épaisseur de quelques nanomètres. Ces tactoïdes sont en fait composés de plusieurs dizaines de feuillets individuels qui ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre (Figure 1.1).

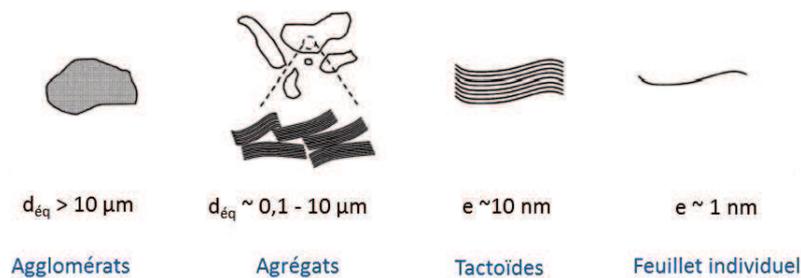


Figure 1.1 : Structure multi-échelle de l'argile lamellaire (Vaia et al., 1995)

Il convient tout d'abord d'analyser l'entité la plus petite des dites argiles, en détaillant la structure d'un feuillet et donc l'organisation cristallographique. Les feuillets d'argile sont constitués d'empilement de couches de silicate, dites couches tétraédriques (T), et de couches octaédriques (O), dont la nature peut varier. La structure tétraédrique est constituée de 4 atomes d'oxygène entourant un atome de silicium (Figure 1.2a). Elle a une épaisseur de 3 Å.

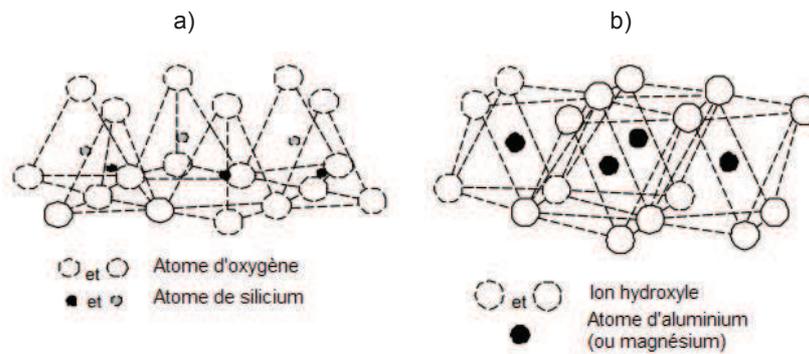


Figure 1.2 : Schéma cristallographique de la couche a) tétraédrique et b) octaédrique (Bultel, 2001)

La structure octaédrique est constituée de 6 ions hydroxyles entourant un atome de magnésium (brucite) ou d'aluminium (gibbsite), comme on peut le voir sur la Figure 1.2b. Cette couche a une épaisseur d'environ 4 Å.

Selon l'enchaînement de ces différentes couches, on distingue plusieurs groupes d'argile, mais les plus utilisées sont les argiles de type T-O-T, appelées phyllosilicates. On les dénomme également smectites. Les feuillets de smectite sont composés d'un empilement d'une couche tétraédrique, au-dessus de laquelle se trouve une couche octaédrique, puis d'une couche tétraédrique inversée, d'où l'appellation T-O-T, ou 2:1 (Figure 1.3). L'empilement de ces couches se fait par substitution d'un ion hydroxyle de la couche octaédrique par un atome d'oxygène de la couche tétraédrique. Il se crée alors des interactions de Van der Waals entre les feuillets, qui sont des liaisons relativement faibles. Pour cette famille, un feuillet aura une épaisseur d'environ 10 Å (9,6 Å exactement).

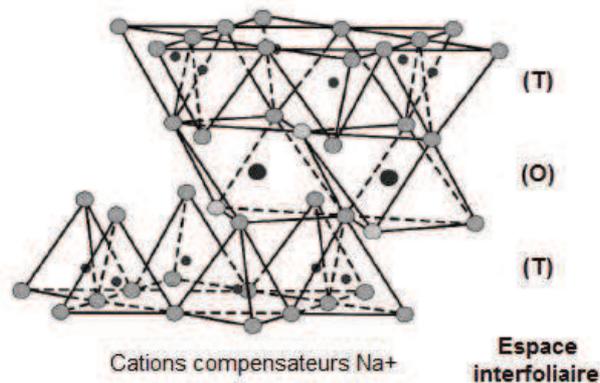


Figure 1.3 : Schéma d'un motif cristallographique d'argile type T-O-T (Grim, 1953)

L'argile la plus courante parmi les smectites est la montmorillonite. C'est une argile largement répandue dans le monde, et très utilisée pour la réalisation de nanocomposites. Cette argile a été découverte en 1847 dans la commune de Montmorillon par Damour et Salvétat (1847).

1.1.2 Capacité d'échange cationique

Dans les feuillets de smectite peut se produire un phénomène de substitution isomorphique, c'est-à-dire que les cations peuvent se faire remplacer par d'autres cations de moindre valence. Par exemple, dans la couche tétraédrique, les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions Al^{3+} et, dans les couches octaédriques, les ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions Mg^{2+} . Les feuillets présentent alors un déficit de charge en surface.

Pour compenser cette charge négative, des « cations compensateurs » sont adsorbés, permettant ainsi de rétablir l'électroneutralité. Les cations peuvent être de différentes natures, en fonction du type de montmorillonite que l'on souhaite obtenir.

Le nombre de cations qu'il est nécessaire d'adsorber afin d'atteindre la neutralité électronique peut être quantifié par la capacité d'échange cationique, ou CEC, qui s'exprime en nombre de moles ioniques pour 100 grammes d'argile séchée. La CEC va dépendre notamment de la valence des cations interfoliaires. En effet, la CEC de la Na-montmorillonite est la plus importante du fait de la valence plus faible des ions sodium par rapport à la Ca-montmorillonite. Pour avoir un ordre d'idée, la CEC des smectites se situe entre 80 et 150 meq/100g.

1.1.3 Capacité de gonflement

La liaison très faible entre les feuillets créée par les ions Na^+ va entraîner un fort caractère hydrophile pour cette argile et, de fait, une importante capacité de gonflement (Bultel, 2001). La capacité de gonflement des argiles dépend fortement de leur structure cristallographique et de la nature des cations compensateurs. Il faut toutefois distinguer le gonflement interfoliaire du gonflement interparticulaire. Le gonflement interparticulaire est indépendant du type d'argile, puisque l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles mais bien entre elles. C'est aussi pour cela qu'il caractérise un gonflement de l'argile relativement faible.

Au contraire, le gonflement interfoliaire est très dépendant du type d'argile. Les argiles T-O-T sont caractérisées par la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. En fonction de la nature et de la taille de ces cations compensateurs, il y aura une plus ou moins forte réactivité avec l'eau et donc une capacité de gonflement plus ou moins importante. Les argiles de type T-O-T sont dites « gonflantes ». C'est un paramètre important pour la dispersion d'argiles dans les polymères. En effet, la capacité de gonflement est en lien direct avec la capacité d'échange cationique. En effet, plus une argile aura une CEC importante, plus il y aura d'interactions entre deux feuillets successifs et il sera plus difficile pour les molécules d'eau d'y pénétrer. Les smectites possèdent une CEC relativement faible et donc une forte capacité de gonflement.

1.1.4 Surface spécifique

L'espacement entre les feuillets d'argile créé par les molécules d'eau permet aux argiles d'augmenter largement leur surface spécifique. En effet, les argiles de type T-O qui n'ont pas la capacité de gonfler avec l'eau, comme la chlorite ou la kaolinite, ne présentent qu'une surface spécifique « externe », portée seulement par les feuillets aux extrémités des empilements. Au contraire, le groupe des smectites qui ont de fortes interactions avec les molécules d'eau, présentent en plus une surface spécifique interne, portée par chaque feuillet individuel faisant partie de l'empilement. Les smectites possèdent donc une surface spécifique largement supérieure à celles des autres groupes d'argiles, ce qui en fait les candidates idéales pour la réalisation de nanocomposites. La montmorillonite présente une surface spécifique d'environ $800 \text{ m}^2/\text{g}$, avec $750 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les feuillets internes et $50 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les feuillets externes.

1.1.5 Modification chimique des argiles

Les argiles, comme expliqué précédemment, sont par nature hydrophile. Comme le but est de les disperser dans une matrice polymère hydrophobe, il est nécessaire de leur faire subir une modification chimique. Il est courant de remplacer les cations compensateurs par des agents tensioactifs afin d'augmenter leur compatibilité chimique avec une matrice hydrophobe. Les agents tensioactifs sont des agents chimiques, notamment très utilisés dans les produits d'entretien, avec une structure particulière : ils présentent une tête hydrophile et une partie hydrophobe. La partie hydrophile se liera donc facilement à l'argile, tandis que la partie hydrophobe présentera une certaine affinité avec la matrice, facilitant ainsi la dispersion.

Les agents tensioactifs les plus couramment utilisés pour la dispersion d'argile sont des sels ammonium, qui sont des dérivés des ions $(\text{NH}_4)^+$ (Figure 1.4). Un ou deux ions hydrogène sont

remplacés par de longues chaînes aliphatiques, constituées en général de plusieurs atomes de carbone (entre 8 et 18 en général). Les deux autres ions hydrogène sont en général remplacés par des groupements méthyle (CH_3) mais peuvent également être substitués par d'autres groupements comme le 2-hydroxyéthyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Un des surfactants les plus utilisés pour les argiles est l'ammonium quaternaire diméthyle dialkyle (Figure 1.4).

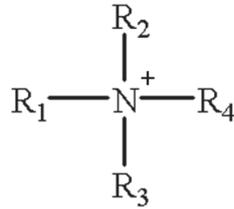


Figure 1.4 : Représentation classique d'un ammonium quaternaire avec en général deux groupements méthyles et deux chaînes aliphatiques composées de plusieurs atomes de carbone

Le procédé de traitement est relativement simple : il suffit de disperser l'argile dans une solution contenant les cations souhaités en excès. Comme expliqué précédemment, l'argile possède une grande capacité à interagir avec le milieu aqueux environnant. Ainsi, elle se délamina facilement dans la solution. Si l'on place l'argile dans une solution contenant des ammoniums quaternaires en excès, ils viendront alors se loger dans l'espace interfoliaire et ainsi remplacer les cations compensateurs déjà présents. Une fois le traitement terminé, il faut rincer l'argile, la sécher puis la broyer. Elle se présente alors sous forme de poudre et est prête à l'emploi pour un éventuel mélange dans une matrice polymère.

Les longues chaînes alkylamines présentes dans les sels ammonium peuvent prendre différentes configurations entre deux feuillets successifs (Lagaly, 1986) et déterminent ainsi la distance interlamellaire, ce qui va jouer un rôle important lors de la dispersion de l'argile dans une matrice polymère.

La distance interlamellaire est la distance séparant deux feuillets successifs, c'est-à-dire qu'elle comprend l'épaisseur d'un feuillet (0,96 nm dans notre cas) plus l'espace interfoliaire. Plus la distance interlamellaire est importante, plus les feuillets sont faciles à disperser individuellement dans une matrice polymère. Le principe d'adsorption des chaînes alkyles est le suivant : elles sont dans un premier temps adsorbées sur la face extérieure des feuillets, ce qui induit un réarrangement des ions OH^- à l'intérieur du feuillet. La réorientation des ions hydroxyles provoque alors une déformation élastique des feuillets. Les feuillets se courbent, l'espace interfoliaire augmente et les sels ammonium dotés de chaînes aliphatiques peuvent alors venir s'insérer entre les feuillets. Lagaly (1986) a proposé un modèle qui résume les différentes configurations que peuvent prendre les chaînes entre les feuillets (Figure 1.5):

- arrangement en monocouche, lorsque les chaînes sont courtes (moins de dix carbones). Il y a alors une épaisseur de chaîne entre deux feuillets, les chaînes étant parallèles aux lamelles. L'épaisseur d'une chaîne alkyle étant de 0,4 nm (épaisseur d'un $-\text{CH}_2-$), on peut estimer la distance interlamellaire égale à $0,96 + 0,4 = 1,36$ nm
- arrangement en bicouche, lorsque les chaînes alkyles s'organisent en deux couches superposées, toujours parallèles aux feuillets. Une même chaîne ne fait partie que d'une seule couche dans ce modèle et ne peut pas déborder sur deux épaisseurs. La distance interlamellaire est alors de $0,96 + 2 \cdot 0,4 = 1,76$ nm
- arrangement en pseudo-tricouche, lorsque les chaînes se superposent sur trois épaisseurs. On appelle cet arrangement « pseudo » car une même chaîne peut s'étendre sur deux épaisseurs. La distance interlamellaire est alors de $0,96 + 3 \cdot 0,4 = 2,16$ nm
- arrangement de type paraffine, où les chaînes s'orientent de façon oblique entre deux feuillets, lorsque les sels ammonium présentent au moins deux longues chaînes aliphatiques. La distance interlamellaire dépend ici de l'angle d'inclinaison des chaînes. L'angle d'inclinaison va dépendre de la longueur des chaînes et des interactions de Van der Waals.

Lorsque la longueur des chaînes augmente, les chaînes vont progressivement passer d'une position oblique à une position perpendiculaire aux feuillets, augmentant ainsi la distance interlamellaire

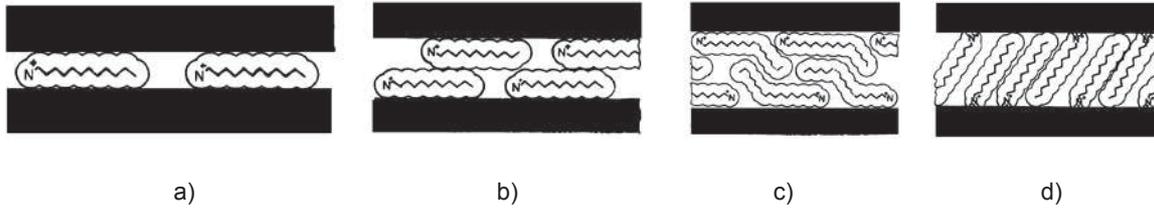


Figure 1.5 : Différentes configurations possibles pour les chaînes alkyles entre les feuillets d'argile : a) monocouche, b) bicouche c) pseudo-tricouche et d) paraffinique (Lagaly, 1986)

Il ne faut pas que les interactions de Van der Waals soient trop importantes, car elles empêcheraient alors la séparation des feuillets. Les configurations que vont prendre les chaînes alkyles vont donc dépendre d'une part de la longueur des chaînes aliphatiques, mais également de la charge présente en surface des feuillets (Figure 1.6).

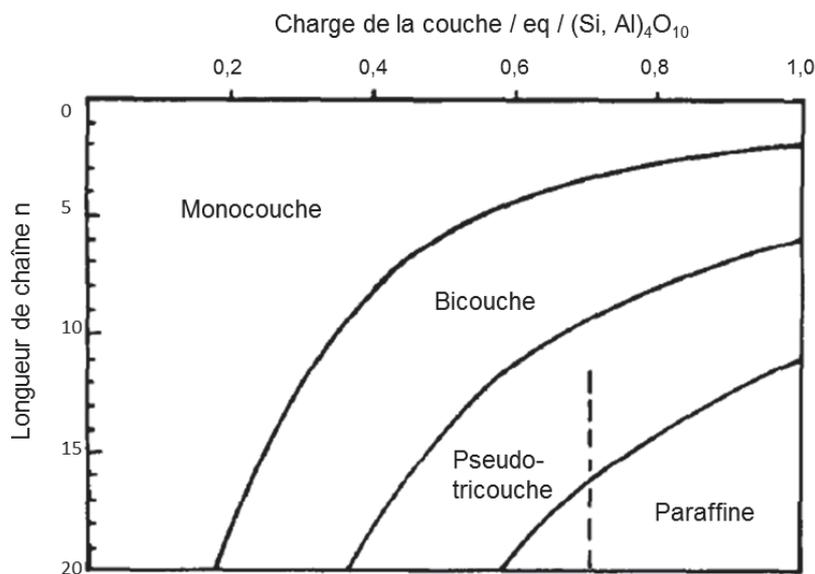


Figure 1.6 : Configurations des chaînes alkyles entre les feuillets d'argile de type smectite en fonction de la longueur de chaîne et de la charge des feuillets (Lagaly, 1986)

Dans le modèle de Lagaly, toutes les chaînes ont une configuration trans- pour les argiles de type smectite. Les travaux de plusieurs chercheurs, notamment Vaia et al. (1993) et plus récemment Hackett et al. (1998) sur la dynamique moléculaire des chaînes carbonées entre les feuillets d'argile ont validé ces différents modèles, en mesurant des valeurs expérimentales de distance interlamellaire proches des distances théoriques avancées par Lagaly.

1.2 Nanocomposites à argile lamellaire

1.2.1 Méthodes de préparation des nanocomposites

Il existe différentes méthodes pour élaborer des nanocomposites composés d'une matrice polymère renforcée par de l'argile lamellaire. Toutes ces méthodes présentent des avantages et inconvénients qui sont présentés ici.

▪ Voie solvant

Une première méthode permettant de disperser de l'argile dans du polymère est la méthode par voie solvant. Cette méthode est intéressante d'un point de vue chimique car elle utilise la forte capacité de gonflement de l'argile dans l'eau, détaillée précédemment. Elle présente aussi l'avantage de permettre la dispersion de l'argile dans une matrice à faible polarité. Cette méthode s'effectue en trois étapes (Figure 1.7). Premièrement, il s'agit de dissoudre le polymère dans le solvant, la plupart du temps, l'eau. Ensuite, il faut disperser l'argile dans le même solvant. Une délamination des feuillets s'effectue alors et la structure de l'argile au sein du solvant est une structure exfoliée. La difficulté consiste ensuite à conserver cette structure exfoliée dans le polymère. Cette méthode fonctionne donc très bien avec des polymères hydrosolubles tels que le poly(alcool vinylique) (Greenland, 1963), le poly(oxyde d'éthylène) (Ogata et al., 1997), la poly(vinylpyrrolidone) (Levy et Francis, 1975) et l'acide polyacrylique (Billingham et al., 1997).

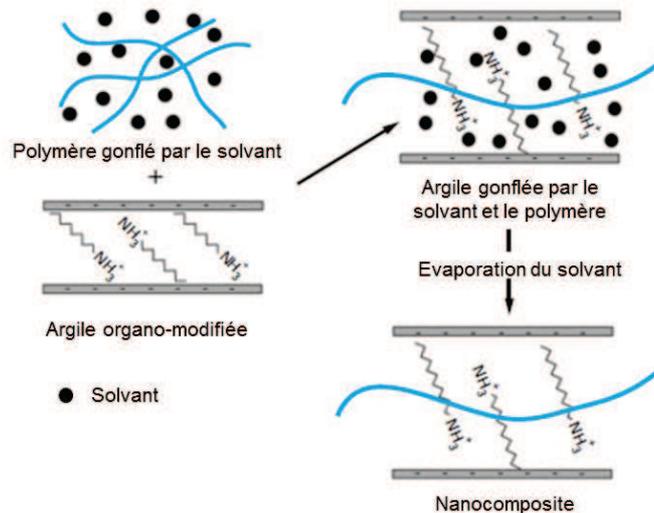


Figure 1.7 : Elaboration de nanocomposites par voie solvant (Gloaguen et Lefebvre, 2007)

Une fois le polymère et l'argile dissous dans l'eau, les chaînes polymères viennent s'adsorber sur les feuillets d'argile. Il s'agit alors d'évaporer le solvant pour obtenir le nanocomposite. A noter qu'une réaggrégation des feuillets d'argile peut se produire lors de l'évaporation du solvant, ce qui dégrade l'état final de dispersion observé, notamment avec le poly(oxyde d'éthylène). Toutefois, dans certains cas, la structure exfoliée de l'argile est conservée, notamment avec le poly(alcool vinylique) (Ogata et al., 1997).

Il est également possible d'utiliser des solvants organiques. Wu et Lerner (1993) ont notamment pu disperser de la montmorillonite dans une matrice poly(oxyde d'éthylène) en la dispersant dans de l'acétonitrile.

Il faut noter que cette méthode de préparation est difficilement applicable dans le contexte industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

▪ Polymérisation *in-situ*

Une autre méthode de préparation de nanocomposites à argile lamellaire est la polymérisation *in-situ*. Cette méthode consiste tout d'abord à disperser l'argile dans le monomère (Figure 1.8). Ensuite, il s'agit d'amorcer la polymérisation à l'intérieur des feuillets d'argile, que ce soit par chauffage, irradiation ou diffusion d'un amorceur auparavant greffé sur les feuillets d'argile.

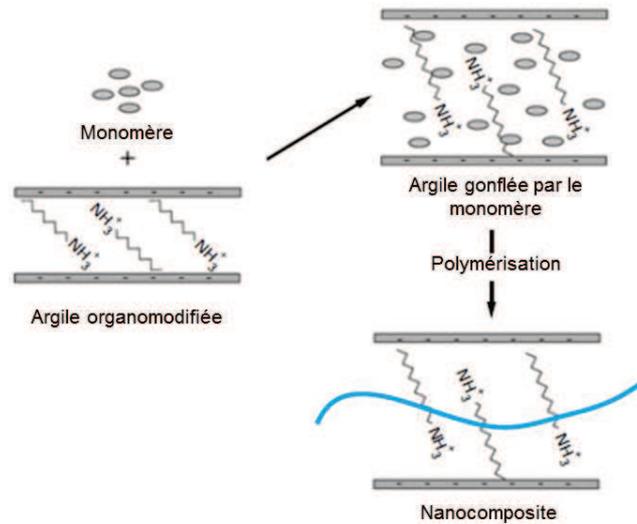


Figure 1.8 : Elaboration de nanocomposites par polymérisation *in-situ* (Gloaguen et Lefebvre, 2007)

Cette méthode a notamment été utilisée dans les premiers travaux sur la dispersion d'argile lamellaire effectuée au centre de recherche de Toyota par Usuki et al. (1992), qui ont polymérisé de l' ϵ -caprolactame directement mélangé avec de l'argile, pour obtenir de bons résultats de dispersion.

Cette méthode a également été appliquée au polypropylène. Le polypropylène a été polymérisé avec de la montmorillonite, préalablement activée par des catalyseurs de type Ziegler-Natta et, lors de cette réaction, c'est l'argile elle-même qui joue le rôle de catalyseur (Ma et al., 2001).

A noter que cette méthode fonctionne bien avec d'autres matrices thermoplastiques comme le polystyrène (Lebaron et al., 1999) ou avec une matrice therm durcissable, comme notamment l'époxy (Messersmith et Giannelis, 1994).

▪ *Etat fondu*

La méthode la plus utilisée à ce jour pour préparer des nanocomposites à base d'argile lamellaire est le mélange à l'état fondu. Le principe repose sur le fait qu'à l'état fondu les chaînes polymères ont suffisamment de mobilité pour diffuser à l'intérieur des feuillets d'argile, eux-mêmes déjà séparés par les ions alkylammoniums insérés dans l'espace interfoliaire. On peut alors obtenir une structure partiellement intercalée/exfoliée de l'argile au sein de la matrice. C'est en 1993 qu'une première équipe de chercheurs met au point une technique de préparation de nanocomposites à l'état fondu (Vaia et al., 1993). Le procédé d'extrusion, qui sera expliqué en détail dans le chapitre 2, est un procédé continu de mélange à l'état fondu, donc particulièrement adapté au milieu industriel, qui permet d'obtenir de bons états de dispersion de l'argile.

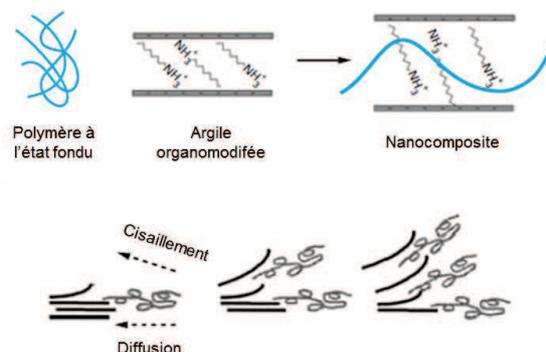


Figure 1.9 : Elaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu – Mécanismes de cisaillement et de diffusion des chaînes polymères (Gloaguen et Lefebvre, 2007)

Deux mécanismes entrent en jeu dans ce processus de préparation (Figure 1.9). Le cisaillement permet de délaminer les feuillets d'argile, tandis qu'un mécanisme de diffusion des chaînes polymères leur permet de pénétrer à l'intérieur des tactoïdes et ainsi d'intercaler les feuillets. Des modélisations à l'aide de la théorie du champ auto-cohérent ont permis d'identifier les facteurs permettant l'intercalation des tactoïdes. En effet, il faut que la longueur de la chaîne aliphatique du surfactant de l'argile soit suffisamment grande pour permettre l'intercalation par les chaînes polymères (Balazs et al., 1998). Cela crée un large espace interfoliaire et permet à la chaîne polymère d'avoir plus de liberté et de prendre plusieurs conformations. Au contraire, si la chaîne polymère est trop longue, elle ne peut plus s'insérer dans l'espace interfoliaire et l'intercalation n'est plus possible.

1.2.2 Le rôle de l'agent compatibilisant

Comme expliqué précédemment, les argiles lamellaires, avant d'être incorporées à une matrice polymère, subissent une modification chimique qui permet de leur conférer un caractère organophile. Cela permet d'une part d'augmenter la distance interlamellaire, mais également de faciliter la dispersion dans une matrice polymère. Dans les matrices polaires, ce traitement suffit, comme par exemple dans le nylon (Usuki et al., 1992), le polyuréthane (Wang et Pinnavaia, 1998) ou l'époxy (Massam et Pinnavaia, 1998). Toutefois, dans les matrices apolaires, comme par exemple le polypropylène, le simple traitement de surface des argiles ne suffit pas à permettre la dispersion. Des premières expériences ont consisté à introduire un polypropylène modifié par des groupements polaires, permettant de créer un intermédiaire entre la surface polaire de l'argile et le polypropylène (Kurokawa et al., 1996). Toutefois, cette méthode nécessite d'introduire un solvant organique lors de la préparation et ne permet d'obtenir qu'une structure partiellement intercalée. D'autres équipes de recherche eurent l'idée d'utiliser un polypropylène greffé par des groupes hydroxyles, le PP-OH (Kato et al., 1997), et purent obtenir de bons résultats de dispersion de l'argile.

Le compatibilisant le plus utilisé aujourd'hui, dans le cas du polypropylène, est le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). C'est en 1997 qu'au laboratoire de l'entreprise Toyota des chercheurs eurent l'idée d'utiliser le PP-g-MA en tant que compatibilisant (Kawasumi et al., 1997) et obtinrent de très bons résultats, avec une grande partie des argiles introduites qui ont pu être exfoliées au sein de la matrice. Depuis, l'utilisation du PP-g-MA s'est largement répandue lors de la préparation de nanocomposites polypropylène-argile.

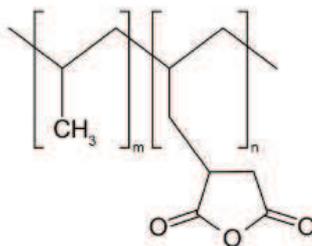


Figure 1.10 : Structure moléculaire du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)

On peut voir sur la Figure 1.10 la structure moléculaire du PP-g-MA, qui a donc une base polypropylène, à laquelle on a greffé une partie appelée anhydride maléique polaire, qui facilitera donc l'affinité chimique avec l'argile organophile.

1.2.3 Morphologie de l'argile au sein de la matrice

Une fois dispersée dans la matrice, l'argile lamellaire peut prendre plusieurs configurations. L'objectif étant l'obtention de la structure la plus exfoliée possible, il est nécessaire de créer des interactions polymère/charge plus fortes que les interactions charge/surfactant (Manias et al., 2001).

Ainsi, lorsque le procédé de mélange ne permet pas au polymère de pénétrer à l'intérieur des

tactoides d'argile, on obtient un matériau à phases séparées, avec une structure dite « microcomposite », avec des agrégats d'argile de la taille du micromètre et un renfort limité, du fait de la faible surface de contact argile/polymère créée (Figure 1.11a). Au contraire, lorsqu'une ou plusieurs chaînes polymères parviennent à pénétrer entre les feuillets d'argile et à augmenter la distance interlamellaire, on parle d'une structure « intercalée », que l'on peut considérer comme une structure nanocomposite (Figure 1.11b).

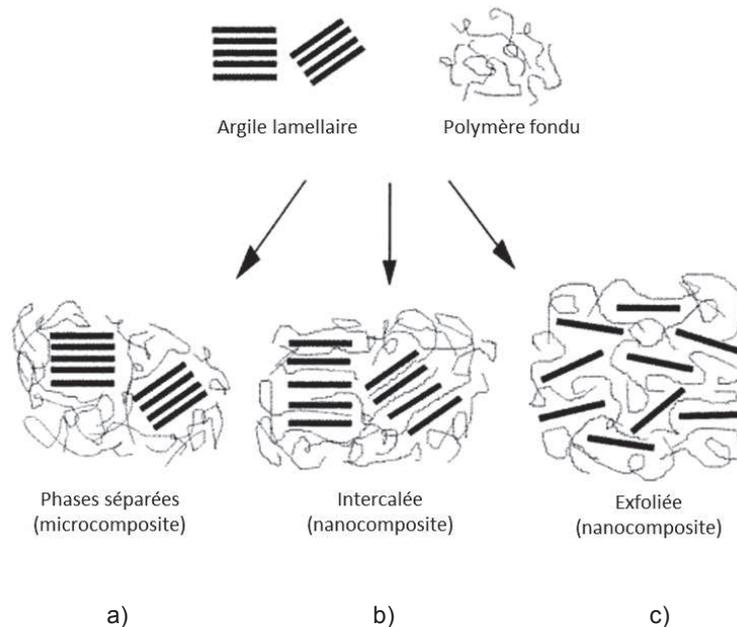


Figure 1.11 : Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire au sein de la matrice polymère. a) structure microcomposite, b) structure intercalée et c) structure exfoliée (Alexandre et Dubois, 2000)

Enfin, lorsque le procédé permet de séparer de manière individuelle chaque feuillet d'argile, ils peuvent alors former un réseau au sein d'une matrice continue et l'on parle d'une structure « exfoliée ». C'est avec cette structure que l'on obtient le renfort maximal, du fait de la forte surface d'interactions créée entre le polymère et l'argile (Figure 1.11c).

Bien sûr, ces configurations sont théoriques et, en réalité, on obtiendra surtout un mélange de ces trois états, avec néanmoins pour objectif d'obtenir la structure d'argile la plus exfoliée possible. Ces différents états de l'argile au sein de la matrice vont nécessiter une caractérisation multi-échelle de l'état de dispersion, en combinant différentes techniques d'analyse qui seront présentées dans le chapitre II.

1.3 Méthodes de caractérisation des nanocomposites

Comme les Figure 1.1 et Figure 1.11 l'indiquent, la structure de l'argile au sein de la matrice est multi-échelle, la taille des agglomérats étant de l'ordre du micromètre tandis qu'un feuillet individuel a une épaisseur proche du nanomètre. C'est pourquoi différentes techniques d'analyse complémentaires vont être nécessaires afin de caractériser le mieux possible l'état de dispersion de l'argile. Tout d'abord, des observations en microscopie électronique sont nécessaires, puisqu'elles permettent d'une part d'avoir une idée de la distribution des agrégats dans la matrice et, d'autre part, d'observer de manière très locale des feuillets individuels. La diffraction des rayons X permet de caractériser l'état d'intercalation des feuillets d'argile par les chaînes polymères. Enfin, des mesures rhéologiques permettent de caractériser l'état d'exfoliation en analysant les interactions charge/charge et ainsi d'avoir une idée du réseau formé par les argiles.

1.3.1 Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique essentielle pour l'observation des nanocomposites à argile lamellaire. La microscopie électronique à balayage est bien adaptée pour la caractérisation des agrégats d'argile dont la taille est de l'ordre du micromètre. Elle permet des observations qualitatives, notamment en caractérisant la distribution spatiale des agrégats dans la matrice et également la dispersion en appréciant l'homogénéité de taille des différents agglomérats (Lin et al., 2009). Elle permet également des observations quantitatives via des mesures de distribution de tailles. Différents indicateurs peuvent être utilisés pour décrire l'état de dispersion comme le rapport d'aires des agrégats par rapport à la matrice (Equation (1)). Comme le microscope ne détecte pas les agrégats en dessous d'une certaine taille, le calcul du rapport d'aires donne une idée des « gros » agrégats, qui n'ont pas été « suffisamment » cisailés pour que leur taille diminue.

$$A(\%) = \frac{A_{argile}}{A_{totale}} \times 100 \quad (1)$$

avec A_{argile} l'aire couverte par les particules d'argile et A_{totale} l'aire totale des images MEB analysées.

Pour ce genre d'observations, la préparation des échantillons est importante. Des pastilles dont la surface a été polie permettent de faire des observations sur une surface plane et d'observer clairement la répartition des agrégats. Il est également possible de préparer les échantillons par cryofracture, ce qui permet d'observer sur un faciès de rupture les particules d'argile qui n'ont pas été dispersés. Domenech (2012) a calculé ce rapport d'aires pour des nanocomposites polypropylène/argile préparés par extrusion bivis en faisant varier la vitesse de rotation. La Figure 1.12 montre que plus la vitesse de rotation augmente, plus le cisaillement est « sévère » et plus le rapport d'aires diminue.

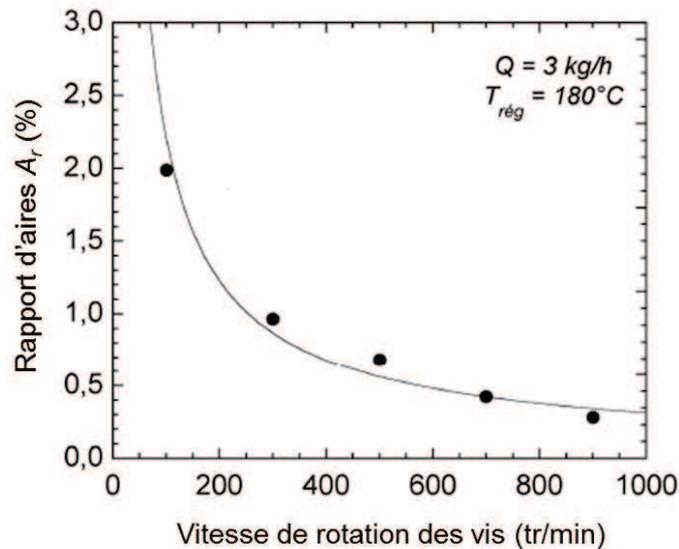


Figure 1.12 : Variation du rapport d'aires pour des nanocomposites polypropylène/argile en fonction de la vitesse de rotation utilisée lors de l'extrusion (Domenech, 2012)

La microscopie électronique en transmission permet quant à elle d'effectuer des observations à l'échelle du nanomètre. En effet, le mode d'observation est différent de celui de la microscopie électronique à balayage, dans le sens où le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Les électrons, d'abord accélérés par une forte tension d'accélération (entre 50 kV et 3MV) viennent interagir avec la matière en la traversant et sont alors repris par différentes lentilles qui peuvent former une image agrandie de l'échantillon traversé. L'échantillon doit donc être très mince et la préparation se fait par microtomie. On peut alors obtenir des échantillons dont l'épaisseur varie entre 10 et 100 nanomètres. Ces observations permettent ainsi d'apprécier de manière qualitative l'exfoliation ou non des agrégats d'argile dans une matrice polymère. En effet, les forts grossissements permettent d'observer les

feuillet d'argile de manière individuelle, qu'ils soient regroupés en agrégats ou complètement exfoliés dans la matrice, et donne ainsi une idée de l'état d'exfoliation de l'argile. La Figure 1.13 montre deux échantillons, un contenant seulement du polypropylène avec de l'argile et l'autre du PP-g-MA avec de l'argile, les deux contenant le même pourcentage massique d'argile (5%) (Domenech, 2012). On voit que l'échantillon polypropylène/argile présente une structure non exfoliée, avec seulement de gros agrégats sans feuillet individualisé, tandis que l'échantillon PP-g-MA/argile présente une structure exfoliée, avec les feuillets d'argile bien séparés et distribués dans l'échantillon.

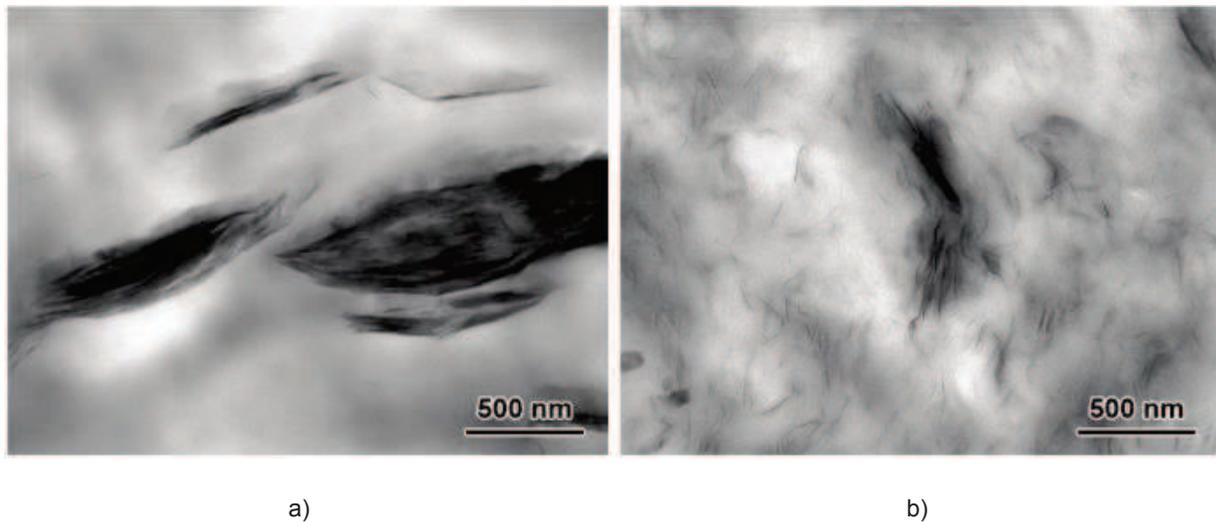


Figure 1.13 : Observations au MET de deux échantillons a) PP/argile et b) PP-g-MA/argile (Domenech, 2012)

Ces observations sont qualitatives. Certains auteurs ont effectué des analyses d'images quantitatives (Fornes et al., 2001). L'objectif était de caractériser les échantillons par leur densité spécifique, c'est-à-dire la quantité de particules par unité de surface, ainsi que la longueur effective moyenne des particules. Devant la faible taille des particules, ces mesures sont délicates et impliquent de faire des approximations, comme le montre la Figure 1.14, et il faut donc prendre une certaine distance avec les résultats. Cette figure montre que si deux ou trois feuillets sont très rapprochés, ou collés, ils seront considérés comme une seule particule, au même titre qu'un feuillet individuel, il est donc difficile de quantifier le nombre exact de feuillets individuels exfoliés. De plus, la longueur effective d'une particule n'est pas forcément celle d'un feuillet individuel mais peut être celle de deux ou trois feuillets se chevauchant.

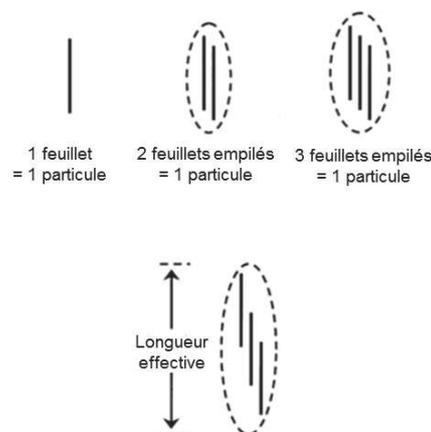


Figure 1.14 : Méthode de mesure sur les images MET (Fornes et al., 2001)

Kim et al. (2007) ont également quantifié les images obtenues par MET sur les échantillons polypropylène/argile en mesurant la longueur et la largeur effective moyenne. Ils obtiennent ainsi des résultats significatifs et exploitables tout comme Dennis et al. (2001) et Médéric et al. (2009).

La microscopie électronique à transmission montre toutefois ses limites car elle ne permet que des observations très locales, du fait des forts grossissements utilisés. Elle doit donc être employée en complément d'autres analyses.

1.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de quantifier l'état d'intercalation de nanocomposites à argile lamellaire. En effet, un faisceau de rayons X va atteindre la surface supérieure de l'échantillon avec un certain angle, et s'il existe une structure cristalline au sein de l'échantillon, cette onde va être diffractée par les familles de plans réticulaires selon certaines directions. En fonction de l'angle des pics de diffraction mesurés par le détecteur, il est possible de remonter, grâce à la loi de Bragg, à la distance interlamellaire moyenne entre les plans (hkl) (Equation (2)).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2)$$

avec n ordre de réflexion, λ longueur d'onde du faisceau utilisé, d_{hkl} distance caractéristique de la famille de plans hkl et θ angle du faisceau incident.

Giannelis et al. (1999) ont préparé différents nanocomposites, tous avec la même argile mais dans une matrice différente. La Figure 1.15 montre les spectres de diffraction des rayons X de trois mélanges, qui correspondent aux trois morphologies typiques que l'on peut trouver dans des nanocomposites à base d'argile lamellaire. Tout d'abord, la courbe a) montre le diffractogramme d'un mélange polyéthylène/argile, un échantillon dans lequel l'argile n'est pas intercalée par les chaînes polymère (même pic de diffraction que l'argile pure). La courbe b) correspond au diffractogramme d'un mélange polystyrène/argile où l'on voit que les pics sont décalés vers la gauche, ce qui d'après la loi de Bragg correspond à une augmentation de la distance interlamellaire, et donc à une intercalation de l'argile par les chaînes polymères. Sur cette courbe, on voit également l'apparition de pics correspondant aux réflexions du second (1,5 nm) et du troisième (1,0 nm) ordre, qui sont très communs pour des structures intercalées. Enfin, la courbe c) montre le diffractogramme d'un mélange siloxane/argile, qui présente une structure exfoliée, dans le sens où les feuillettes d'argile ne présentent plus d'ordre à longue distance. Tous les feuillettes sont séparés de manière individuelle dans la matrice et il n'y a pas de diffraction du faisceau incident, c'est pourquoi la courbe correspondante ne présente pas de pics.

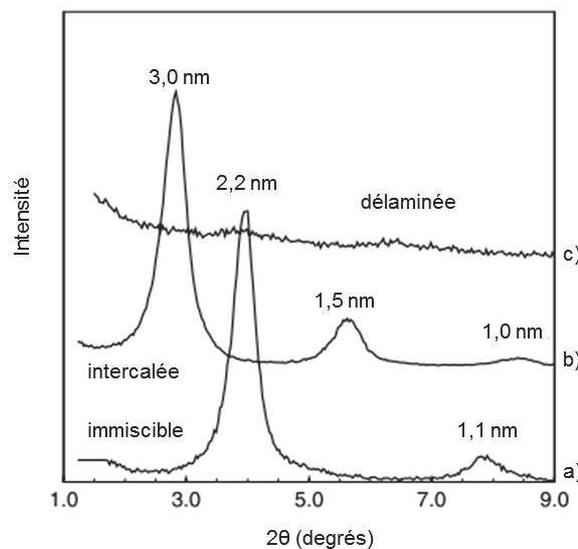


Figure 1.15 : Spectres de diffraction de rayons X de différentes structures possible dans un nanocomposite a) structure immiscible b) structure intercalée, et c) structure délaminée ou exfoliée (Giannelis et al., 1999)

Toutefois, cette méthode d'analyse ne suffit pas à elle seule à caractériser la structure de l'argile au sein du matériau. En effet, une absence de pic de diffraction ne signifie pas nécessairement une exfoliation totale de l'argile. Il peut ne pas y avoir de pic du fait d'une faible concentration en tactoïdes, ou trop peu de feuillets par tactoïdes ou une distance interlamellaire trop importante avec un pic dans le faisceau central. De plus, cette mesure ne permet pas de quantifier un état d'exfoliation et il est important d'utiliser des méthodes de caractérisation complémentaires afin de mieux appréhender la structure du matériau.

C'est d'ailleurs ce qu'ont confirmé Morgan et Gilman (2003), en proposant une étude dans laquelle différents nanocomposites sont préparés et analysés parallèlement en microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X. Ils affirment que les deux techniques sont indissociables, notamment pour caractériser pleinement des structures intercalées et exfoliées. En effet, deux nanocomposites à matrice polystyrène et PP-g-MA sont comparés. Si les analyses par DRX montrent pour les deux mélanges une augmentation de la distance interlamellaire synonyme d'une structure intercalée, les observations au MET montrent également l'existence de feuillets individuels, confirmant une morphologie partiellement intercalée/exfoliée. Ils comparent de même deux nanocomposites à matrice polystyrène et polyamide 6 et montrent que les analyses MET permettent de différencier une structure exfoliée « ordonnée », c'est-à-dire que la structure en tactoïdes des argiles a été conservée, avec simplement une distance interlamellaire fortement augmentée, et « désordonnée », pour laquelle les feuillets sont répartis de manière aléatoire dans la matrice. Une analyse DRX seule ne pourrait pas différencier ces deux structures.

1.3.3 Rhéométrie

La rhéologie se définit comme la science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte. Pour les polymères thermoplastiques, il s'agit d'étudier leur comportement à l'état fondu. La rhéologie se présente comme un bon outil pour différencier le comportement d'un matériau nanocomposite par rapport à une matrice seule car elle est sensible aux interactions entre le polymère et l'argile, ou entre les particules d'argiles entre elles. Krishnamoorti et Giannelis (1997) sont parmi les premiers à utiliser la rhéologie pour caractériser la différence de comportement entre un nanocomposite et la matrice seule. Des balayages en fréquence ont été effectués sur des nanocomposites à matrice poly(caprolactone) et polyamide 6 avec différents pourcentages massiques d'argile. Les nanocomposites faiblement chargés présentent un comportement similaire à celui de la matrice, tandis que, quand le chargement massique dépasse 3%, un plateau est observé à basse fréquence sur les mesures de modules élastique et visqueux, représentatif d'un comportement pseudo-solide. Pour comprendre ce phénomène, les auteurs expliquent que les chaînes polymères sont attachées aux feuillets d'argile et que cela crée un retard de relaxation moléculaire. Witten et al. (1990) expliquent que cela crée des barrières énergétiques aux mouvements de reptation des chaînes, ce qui entraîne une forte augmentation du temps de relaxation et donc un déplacement de la relaxation aux très basses fréquences. Toutefois, les auteurs émettent des doutes par rapport à ce modèle en expliquant que, quel que soit le pourcentage massique d'argile dans le nanocomposite, une grande majorité des chaînes doivent être attachées par un bout aux feuillets d'argile et l'effet « pseudo-solide » aux basses fréquences devrait être visible à tous les pourcentages d'argile. Or il n'apparaît qu'à partir de 5% d'argile.

Solomon et al. (2001) ont observé le même type de comportement sur des nanocomposites polypropylène/argile. Tout d'abord, le domaine de viscoélasticité linéaire a été caractérisé, c'est-à-dire la gamme de déformations pour laquelle les modules de conservation et de perte sont indépendants de la déformation (Figure 1.16a). On s'aperçoit que la présence d'argile a un effet marqué, en décalant le domaine linéaire de deux décades par rapport à celui de la matrice.

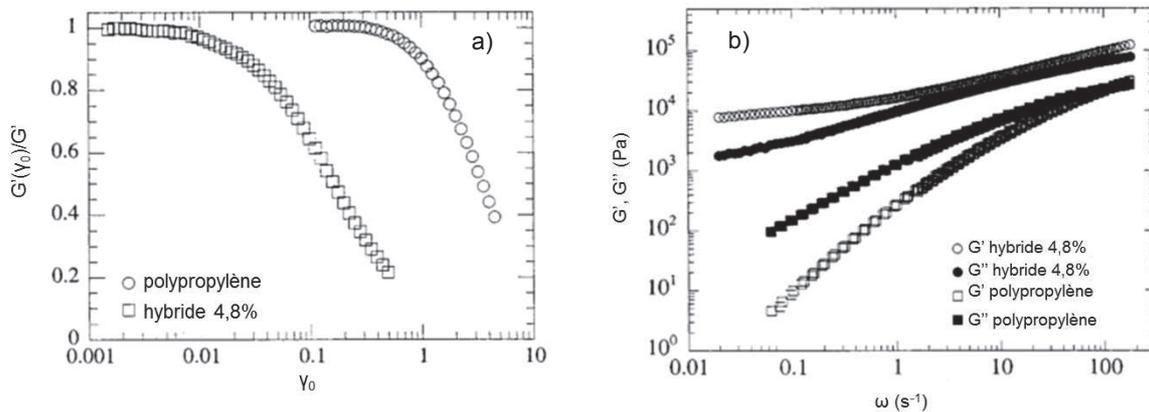


Figure 1.16 : Comportement rhéologique d'un nanocomposite polypropylène/argile et de la matrice polypropylène en a) balayage en déformation et b) balayage en fréquence (Solomon et al., 2001)

Ensuite, le balayage en fréquence a montré, comme pour le nanocomposite à base de polycaprolactone, l'apparition d'un plateau pour G' et G'' aux basses fréquences (Figure 1.16b). Ce plateau est, selon les auteurs, typique d'un solide viscoélastique, ou d'un fluide viscoélastique avec un temps de relaxation très long, et est donc représentatif d'un réseau de percolation d'argile au sein du nanocomposite. Cette mesure est donc particulièrement adaptée pour détecter l'exfoliation de l'argile et ce de manière homogène sur l'échantillon, ce qui est un gros avantage par rapport aux observations MET par exemple.

L'hypothèse d'un réseau de percolation a été confirmée par différents chercheurs (Krishnamoorti et Yurekli, 2001, Scatteia et al., 2006, Médéric et al., 2006), et tout d'abord par Hoffmann et al. (2000) pour des échantillons de polystyrène renforcé par 5% massique d'argile. Deux échantillons polystyrène-argile ont été préparés, en variant l'agent de gonflement utilisé lors de l'échange cationique. On note l'apparition d'un plateau pour le module de conservation à basse fréquence pour un des échantillons, tandis que l'autre échantillon présente un comportement similaire à celui de la matrice avec un écoulement aux basses fréquences. Ces mesures ont été corrélées avec des observations au MET et il apparaît que c'est bien l'exfoliation de l'argile qui est caractérisée par le plateau à basse fréquence et que l'échantillon qui ne présente pas de plateau est caractérisé par une absence d'exfoliation des tactoïdes d'argile, ou une structure dite « microcomposite ». Ce modèle de réseau de percolation présente l'avantage d'expliquer le fait que le plateau n'apparaisse qu'à partir un certain taux d'argile. Du fait de la forte anisotropie des feuillets d'argile, ce réseau de percolation peut cependant apparaître pour de très faibles pourcentages massiques (Ren et al., 2000).

Zhao et al. (2005) ont également préparé des mélanges polystyrène/argile avec deux types d'argile et remarquent le même comportement rhéologique, avec l'apparition d'un plateau à basse fréquence pour les modules de conservation et de perte, mais qui se traduit également par une forte augmentation de la viscosité à basse fréquence. Cette augmentation de la viscosité à basse fréquence est caractéristique d'un matériau avec une contrainte seuil. Plusieurs équipes ont proposé des modèles rhéologiques afin de quantifier la pente de la viscosité à basse fréquence. Wagener et Reisinger (2003) ont proposé un modèle en loi puissance :

$$|\eta^*(\omega)| = A \cdot \omega^n \quad (3)$$

avec η^* la viscosité complexe, ω la fréquence angulaire, A une constante et n l'exposant de la loi puissance.

Ce modèle est intéressant par sa simplicité, la pente est quantifiée par un simple paramètre, n , compris entre 0 et -1 (0 correspondant à une absence de pente et donc un comportement newtonien). Plus la pente est forte, plus l'indice se rapproche de -1 et donc plus l'exfoliation serait importante. Des nanocomposites composés d'une matrice polybutylène téréphtalate avec trois argiles différentes ont

été préparés (Wagener et Reisinger, 2003). La Figure 1.17 montre l'évolution de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire, ainsi que les droites du modèle en loi puissance correspondant.

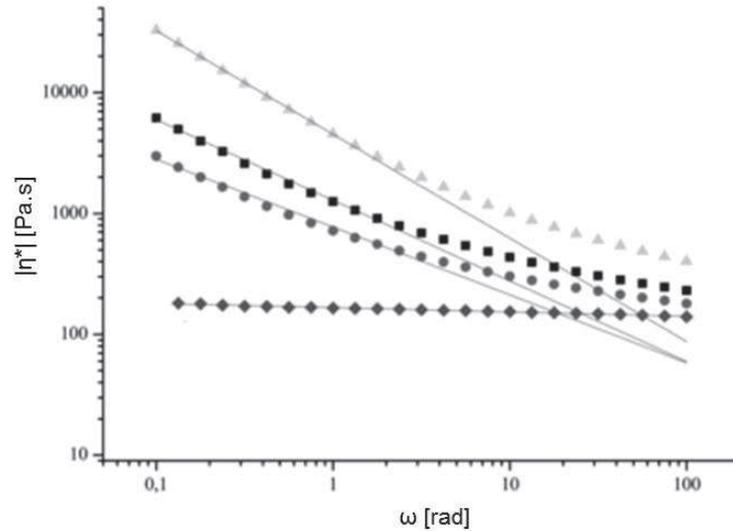


Figure 1.17 : Evolution de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire du polybutylène téréphtalate et de trois nanocomposites avec différentes argiles et avec les droites du modèle en loi puissance correspondant (Wagener et Reisinger, 2003)

On voit en effet que les droites du modèle en loi puissance correspondent bien aux courbes rhéologiques à basse fréquence. Même si ce modèle a depuis été repris pour quantifier l'exfoliation (Müller et al., 2012, Al-Malaika et al., 2013), les auteurs expliquent toutefois qu'il présente des limites, dans le sens où la valeur du paramètre n n'est pas directement reliée à un état d'exfoliation, ce n'est qu'un paramètre semi-quantitatif. Il prend aussi en compte la quantité d'argile introduite dans le matériau. De plus, ce modèle présente l'inconvénient que l'indice de la loi peut dépendre de la gamme de fréquence considérée.

De la même façon, Lertwimolnun et Vergnes (2005) ont de leur côté proposé un modèle représentant la courbe de viscosité complexe d'un nanocomposite, un modèle de Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (4)$$

avec σ_0 la contrainte seuil, η_0 la viscosité newtonienne, λ un temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda, et m l'indice de pseudoplasticité.

Le modèle de Carreau-Yasuda correspond très bien aux polymères avec un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire avec un comportement newtonien (viscosité indépendante du taux de cisaillement) à basse fréquence, puis présentant une diminution de la viscosité lorsque la fréquence augmente. Les auteurs ont proposé de rajouter un terme de contrainte seuil pour caractériser cette remontée de viscosité à basse fréquence caractéristique de certains nanocomposites, un modèle qui avait déjà été utilisé avec succès sur un copolymère polyéthylène-polypropylène qui présentait un seuil à basse fréquence, dû à la présence de longues chaînes ramifiées de polyéthylène dans la matrice polypropylène (Berzin et al., 2001). Le terme σ_0 est appelé « contrainte seuil » par abus de langage et analogie avec un comportement en cisaillement continu. Il s'agit de manière formelle d'un module élastique. Ce module caractérise l'élasticité du réseau de charge à la sollicitation oscillatoire dans le régime de viscoélasticité linéaire.

La Figure 1.18 montre l'évolution de la viscosité complexe des deux nanocomposites et celui de la matrice (symboles sur la figure) avec les courbes correspondant au modèle de Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil (trait sur la figure).

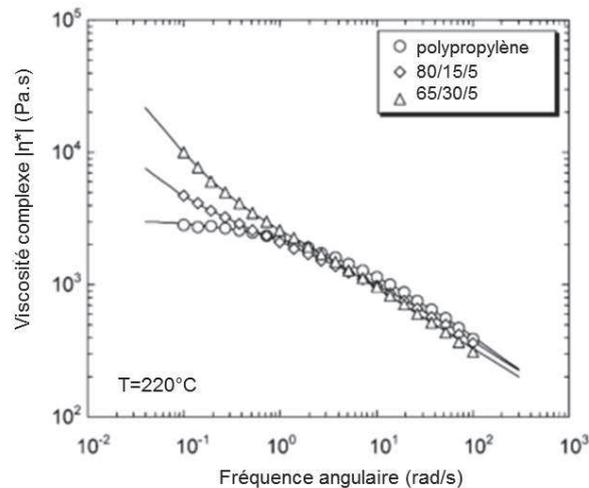


Figure 1.18 : Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour la matrice polypropylène et deux nanocomposites avec différents taux de PP-g-MA et un même taux d'argile (Lertwimolnun et Vergnes, 2005)

On voit donc que la corrélation est ici très satisfaisante et ce sur toute la gamme de fréquence étudiée. Les auteurs expliquent que le paramètre le plus représentatif est la contrainte seuil σ_0 , qui augmente ici lorsque le taux de PP-g-MA augmente. Une fois corrélé avec les analyses en DRX et les observations au MET, les auteurs concluent que la contrainte seuil peut être considérée comme un bon indicateur du niveau d'exfoliation dans le nanocomposite. Cette méthode a depuis été reprise par d'autres chercheurs (Domenech et al., 2012, Barbas et al., 2013).

1.4 Influence des paramètres de procédé sur l'état de dispersion

La préparation des nanocomposites à argile lamellaire se fait la plupart du temps par extrusion bivis corotative, comme expliqué précédemment, car c'est un moyen efficace et bien adapté au milieu industriel. Il existe de nombreux types d'extrudeuses bivis, qui peuvent varier selon la longueur du profil, le diamètre et la nature des éléments (convoyage, malaxeurs, pas inverse).

1.4.1 Influence du profil de vis

C'est en 2001 que des chercheurs s'intéressent pour la première fois à l'influence du procédé et notamment du profil de vis sur l'état de dispersion de l'argile, ici dans le polyamide 6 (Dennis et al., 2001). Dans cette étude, différents types d'extrudeuses bivis ont été testées : des vis corotatives et contrarotatives, des vis interpénétrées ou non, et même la sévérité du profil de vis a été étudiée. La sévérité du profil de vis correspond au nombre d'éléments de malaxage et d'éléments inverses. En effet, une vis d'extrudeuse est composée d'une succession d'éléments qui vont faire avancer la matière, dits éléments de convoyage, et d'éléments qui vont la mélanger, qui peuvent être des éléments inverses ou des éléments malaxeurs. Plus il y aura d'éléments de malaxage, plus le profil sera jugé sévère, en terme de temps de séjour et d'intensité de cisaillement. L'étude menée par Dennis et al. (2001) montre qu'il est nécessaire d'augmenter le temps de séjour afin d'assurer la délamination des feuillets d'argile mais qu'un temps de séjour trop important n'est pas forcément bénéfique. Il en est de même pour l'intensité de cisaillement : son augmentation améliore l'intercalation de l'argile par les chaînes polymères, mais un cisaillement excessif détériore la matrice ou le surfactant de l'argile, et n'améliore par l'état de dispersion. Il est même affirmé qu'un profil de vis optimal comprend une zone à fort cisaillement au début afin de séparer les agglomérats d'argile en particules plus fines, puis une zone à faible cisaillement avec un temps de séjour plutôt long, afin de permettre aux chaînes polymères d'avoir le temps de s'intercaler entre les feuillets d'argile. Borse et Kamal (2006) ont confirmé qu'un profil de vis plus sévère améliorerait l'exfoliation d'argile dans du

polyamide 6 et un résultat similaire a été trouvé pour du polyéthylène (Mehrabzadeh et Kamal, 2004). Cho et Paul (2001) affirment que plusieurs passages du même mélange dans l'extrudeuse, ce qui équivaut à un niveau d'énergie mécanique fournie plus important, mènent à de meilleures propriétés mécaniques. Toutefois, Lertwimolnun (2006) a montré qu'un profil contenant plus d'éléments restrictifs, donc plus sévère, ne menait pas forcément à un meilleur niveau d'intercalation ou d'exfoliation, une tendance confirmée par Zhu et Xanthos (2004).

Le profil de vis influe donc sur le niveau d'énergie mécanique spécifique fournie au mélange. Plusieurs études ont montré le lien entre énergie mécanique spécifique et nanostructure du matériau (Domenech et al., 2013; Villmow et al., 2010). L'énergie mécanique spécifique dépend de plusieurs paramètres procédés comme le mode de préparation des matériaux (voie direct/mélange maître), la vitesse de rotation, le débit, la température de régulation, la sévérité du profil de vis, et également de la viscosité du matériau. C'est l'influence de chacun de ces paramètres sur l'état de dispersion de l'argile que nous allons étudier ici.

1.4.2 La voie « masterbatch »

En 2004, Zhu and Xanthos ont comparé la méthode de mélange « direct » à une méthode de mélange en deux temps, dite voie « mélange maître ». Au contraire de la voie directe où chaque composant (polypropylène, compatibilisant PP-g-MA et argile) est introduit séparément dans l'extrudeuse, la voie mélange maître, ou masterbatch, s'effectue d'abord en mélangeant l'argile et le compatibilisant avec un taux élevé d'argile, puis en diluant ce mélange dans la matrice polypropylène pour obtenir un produit final avec les proportions souhaitées. Les mélanges obtenus ont été essentiellement caractérisés par mesure du MFI (indice de fluidité), diffraction des rayons X et mesures rhéologiques. Les résultats montrent que la voie « masterbatch » permet une meilleure exfoliation des argiles, notamment grâce à un temps de séjour plus important. Toutefois, les auteurs précisent qu'un long temps de séjour combiné à des taux de cisaillement trop importants n'est pas bénéfique, car cela détruit les structures exfoliées.

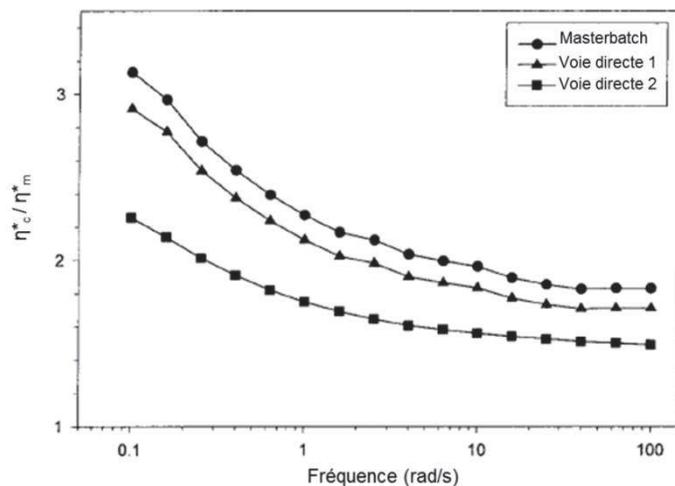


Figure 1.19 : Comparaison des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile réalisés par extrudeuse par voie mélange maître et voie directe au niveau de la viscosité complexe relative (rapport de la viscosité du nanocomposite sur celle de la matrice) (Wang et al., 2004)

Ces résultats sont confirmés par Wang et al. (2004) qui ont réalisé des mélanges de polypropylène/argile avec des PP-g-MA greffés à différents taux, en comparant la voie directe à la voie mélange maître. Les caractérisations par MET, diffraction des rayons X et mesures de viscosité complexe montrent bien que la voie mélange maître donne de meilleurs résultats d'exfoliation. Ils expliquent que l'argile a une meilleure affinité chimique avec le PP-g-MA et que le fait de la mélanger d'abord avec le compatibilisant, puis dans le polypropylène, permet d'obtenir une meilleure dispersion.

Les auteurs ont toutefois utilisé ici deux voies directes différentes : une première où un mélange sec de PP-g-MA et d'argile est d'abord introduit dans l'extrudeuse, alors que le polypropylène est introduit plus loin à l'aide d'une deuxième trémie (voie directe 1), et une deuxième voie directe où les deux produits sont inversés, c'est-à-dire que le polypropylène est d'abord introduit dans l'extrudeuse, tandis que le mélange sec de PP-g-MA et d'argile est introduit dans une deuxième trémie (voie directe 2).

La Figure 1.19 illustre par des mesures de viscosité complexe l'efficacité supérieure de la voie « masterbatch » par rapport à celle des deux voies directes, même si la voie directe 1, où le PP-g-MA et l'argile sont mélangés avant l'introduction du polypropylène, montre un résultat très proche de la voie mélange maître. Domenech et al. (2012) confirment également l'obtention d'une meilleure exfoliation avec la voie mélange maître.

1.4.3 Influence de la vitesse de rotation

La vitesse de rotation des vis est également un facteur influençant fortement l'état de dispersion finale du nanocomposite. Cet aspect a été étudié par exemple en dispersant de l'argile dans du polyamide 66 d'une part à faible vitesse (400 tr/min) et d'autre part à forte vitesse (1000 tr/min) dans une extrudeuse baxis (Lin et al., 2009). Une analyse par DRX a montré qu'une forte vitesse de rotation, induisant donc des taux de cisaillement plus importants, entraînait une disparition du pic de diffraction caractéristique de l'argile et donc une bonne exfoliation, par rapport à la plus faible vitesse.

Cette tendance a été confirmée par la dispersion d'une argile dans du polypropylène en faisant varier la vitesse de rotation des vis. Des analyses MEB, MET et des mesures de viscosité complexe indiquent en effet qu'une forte vitesse est bénéfique pour la dispersion de l'argile (Domenech et al., 2012). La même tendance a été trouvée par Modesti et al. (2005, 2006). Des mesures du module de conservation par analyse mécanique dynamique sur des échantillons polyamide/Cloisite 30B extrudés à différentes vitesses de rotation confirment également qu'une vitesse de rotation supérieure mène à une meilleure dispersion de l'argile (Incarnato et al., 2003).

Toutefois, il arrive de trouver dans la littérature une tendance contraire. Peltola et al. (2006) mesurent une bonne exfoliation dans leurs échantillons polypropylène/argile indépendamment de la vitesse de rotation (de 200 à 1000 tr/min), démontrant un effet limité de ce paramètre. A travers une étude portant sur l'extrusion du polyéthylène téréphtalate renforcée par de l'argile à deux vitesses de rotation (150 et 250 tr/min) (échantillons caractérisés par des tests de traction et observés au MET), Giraldi et al. (2008) montrent que c'est la plus faible vitesse qui donne le meilleur module d'Young et cette tendance est confirmée qualitativement par les observations MET qui montrent plus de feuillets exfoliés à faible vitesse. A noter toutefois que les écarts entre les modules d'Young des deux échantillons restent faibles. Les auteurs n'expliquent pas ce résultat. Les relations structure/propriété ne sont pas claires dans le cas des nanocomposites. La caractérisation de la structure ne peut se limiter à l'exfoliation pour interpréter les résultats. Ainsi, une bonne exfoliation ne mène pas forcément à de bonnes propriétés mécaniques (Peltola et al., 2006).

1.4.4 Influence du débit

Le débit de matière délivré pendant l'extrusion de nanocomposites joue un rôle important sur les propriétés finales du matériau. En effet, le débit est directement relié au temps de séjour des matériaux dans l'extrudeuse, ainsi qu'au taux de remplissage, et va donc impacter l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice. C'est ce qu'ont montré Lertwimolnun et Vergnes (2006) en dispersant de la Cloisite 20A dans du polypropylène par extrusion baxis, en faisant varier le débit de 4,5 à 29 kg/h. Les produits ont été analysés par diffraction des rayons X et par mesures rhéologiques. Il est montré qu'un fort débit, et donc un faible temps de séjour, n'empêche pas forcément l'intercalation puisque la distance interlamellaire la plus forte est mesurée pour le plus fort débit (3,34 nm à 29 kg/h contre 3,22 nm à 4,5 kg/h), ce qui signifie qu'un temps de séjour, et donc de diffusion, plus court n'empêche pas l'intercalation. Au contraire, les mesures rhéologiques montrent que la contrainte seuil,

directement reliée au niveau d'exfoliation, est largement supérieure pour le plus faible débit (1200 Pa à 5 kg/h contre 71 Pa à 29 kg/h) (Figure 1.20).

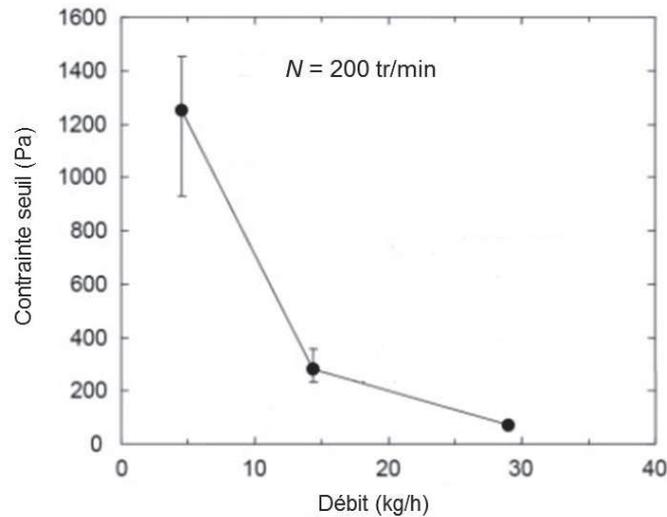


Figure 1.20 : Influence du débit d'alimentation sur la contrainte seuil de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile, à une vitesse de rotation donnée ($N = 200$ tr/min) (Lertwimolnun et Vergnes, 2006)

Il apparaît donc qu'un faible débit favorise l'exfoliation de l'argile et la formation d'un réseau, mais impacte peu l'intercalation de l'argile par les chaînes polymères (Lertwimolnun et Vergnes, 2005, Domenech et al., 2012).

Cette tendance a été confirmée pour l'extrusion de nanocomposites poly(butylène/téréphtalate)/argile (Scatteia et al., 2006). Fasulo et al. (2004) expliquent qu'un fort débit augmente la pression dans l'extrudeuse, ce qui favoriserait la formation d'agglomérats et gênerait ainsi l'exfoliation.

1.4.5 Influence de la température

Une autre façon de jouer sur l'énergie mécanique spécifique fournie au mélange est d'intervenir sur la température d'élaboration. Un polymère soumis à de forts taux de cisaillement subit un auto-échauffement. En fonction de la température de régulation de l'extrudeuse baxis et de l'intensité de cet auto-échauffement, les matrices polymères ou les surfactants des argiles peuvent être endommagés. Une étude a été menée sur l'extrusion de nanocomposites à matrice polyéthylène basse densité renforcée par de l'argile, en faisant varier la température de régulation de 150°C à 240°C (Shah et Paul, 2006). Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, mesures de traction et mesures thermogravimétriques. Les mesures par rayons X montrent qu'en général, lorsque la température augmente, le pic de diffraction de l'argile dans le nanocomposite a tendance à se déplacer aux angles plus grands par rapport au pic de diffraction de l'argile seule, traduisant une diminution de la distance interlamellaire liée à une dégradation des surfactants.

Les mesures de traction montrent que, pour une des argiles étudiées, l'élévation de la température d'extrusion se traduit par une diminution importante du module d'Young, interprétée par les auteurs comme un renforcement par l'argile moins efficace dû à la température de mise en forme trop élevée. Les mesures d'ATG décrivent également une forte perte de masse pour les argiles avec des surfactants ne possédant qu'une chaîne alkyle. En comparaison, les surfactants possédant plusieurs chaînes alkyles présentent une plus grande stabilité thermique, ce qui peut être un facteur de résistance aux hautes températures (Shah et Paul, 2006).

Une dégradation de l'exfoliation a également été remarquée pour la dispersion d'argile dans le polypropylène lorsque la température de régulation passait de 180°C à 240°C (Domenech et al., 2012).

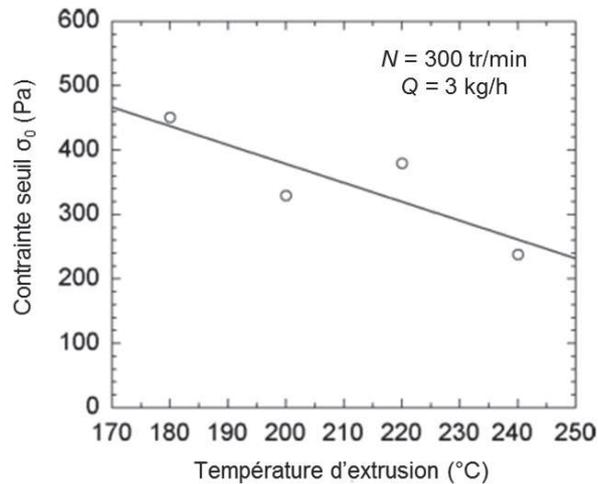


Figure 1.21 : Evolution de la contrainte seuil calculée pour des mélanges PP/PP-g-MA/argile extrudés à différentes températures (Domenech et al., 2012)

On voit sur la Figure 1.21 que la contrainte seuil, paramètre directement relié à l'exfoliation, diminue de manière significative lorsque la température d'extrusion augmente. Elle vaut 450 Pa lorsque le mélange est extrudé à 180°C et tombe à 250 Pa lorsque la température passe à 240°C. Il est toutefois admis en général que la température de régulation affecte moins l'efficacité de la dispersion de l'argile que la vitesse de rotation ou le débit d'alimentation. La même tendance avait été trouvée en passant d'une température d'extrusion de 220°C à 180°C et en analysant les propriétés mécaniques et l'intercalation par DRX sur les mêmes types de mélange (Modesti et al., 2005). De manière générale, les auteurs semblent s'accorder pour dire qu'une faible température d'extrusion est meilleure pour l'exfoliation de l'argile car cela évite d'une part la dégradation de la matrice (Barbas et al., 2013) et d'autre part la dégradation du surfactant présent entre les feuillets d'argile (Médéric et al., 2006).

1.4.6 Influence de la viscosité de la matrice

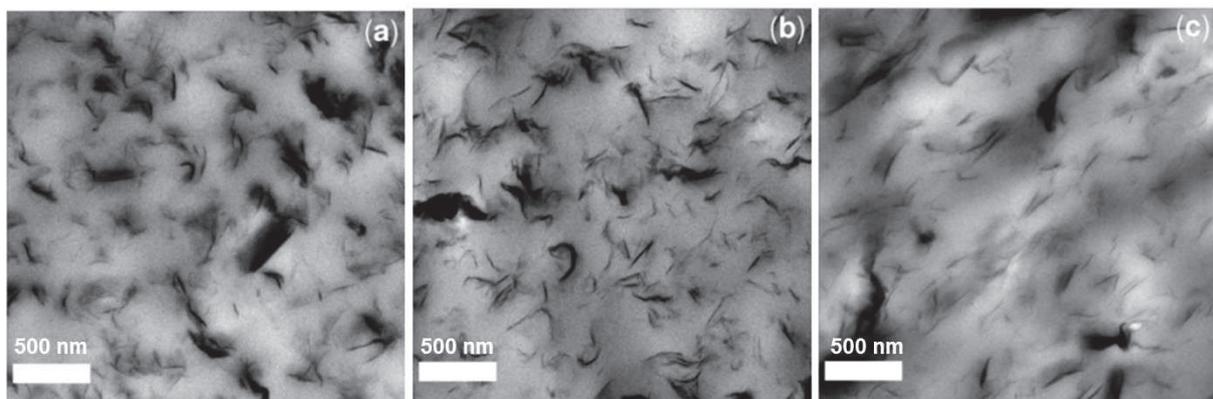


Figure 1.22 : Images MET des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile avec matrice à a) faible viscosité, b) moyenne viscosité et c) forte viscosité (Xu et al., 2009)

L'énergie mécanique spécifique fournie au nanocomposite pendant le mélange dépend de plusieurs paramètres procédés mais également de la viscosité du matériau dans l'extrudeuse. En effet, plus un matériau sera visqueux, plus le couple sera important, et plus les contraintes dans l'extrudeuse seront élevées. Il est toutefois difficile de savoir si une matrice visqueuse, c'est-à-dire constituée de longues chaînes, est bénéfique pour l'intercalation/exfoliation de l'argile ou non. Xu et al. (2009) ont préparé des nanocomposites en diluant un mélange maître PP-g-MA/argile dans trois matrices polypropylènes de différentes viscosités. La Figure 1.22 présente les images MET correspondantes. On peut voir sur ces images que plus la viscosité du polypropylène augmente, plus il y a de feuillets individualisés, et

moins il y a de gros agrégats, traduisant une meilleure exfoliation. Fornes et al. (2001) ont constaté la même tendance sur des mélanges PA6/argile. Ils attribuent cela au fait qu'une viscosité plus importante induit des contraintes de cisaillement plus élevées lors de la préparation à l'état fondu, et donc permet une meilleure exfoliation. Cette explication a été appuyée par Kim et al., (2001).

Toutefois, Gianelli et al. (2005) ont constaté une tendance opposée sur des mélanges PP/PP-g-MA/argile. En effet, à l'aide de caractérisations par diffraction des rayons X et observations au MET, ils constatent que les nanocomposites avec la matrice de plus faible viscosité présentent un meilleur état d'intercalation/exfoliation que ceux avec les matrices à forte viscosité. Les auteurs expliquent que le processus d'intercalation/exfoliation est majoritairement contrôlé par diffusion thermique et que la contribution mécanique est ici négligeable. La matrice à faible viscosité, composée de chaînes plus courtes, favoriserait donc la diffusion thermique au contraire d'une matrice composée de chaînes plus longues qui présentent un temps de diffusion plus important.

1.4.7 Evolution de la dispersion le long du profil de vis

Pour avoir des analyses plus poussées concernant l'influence du profil de vis sur la dispersion de l'argile dans une matrice polymère, il est possible d'arrêter le procédé d'extrusion lorsque les conditions sont stabilisées, d'ouvrir le fourreau et de collecter des échantillons dans des zones stratégiques le long du profil. Il est ainsi possible d'analyser l'évolution de l'état d'intercalation et d'exfoliation de l'argile le long de la vis et d'avoir une meilleure idée du rôle de chaque élément sur la dispersion de l'argile dans le nanocomposite. Wang et al. (2001) ont été parmi les premiers à effectuer ce genre de mesures sur des mélanges polypropylène/polyamide 6 renforcés par de l'argile, sans toutefois obtenir de résultats significatifs.

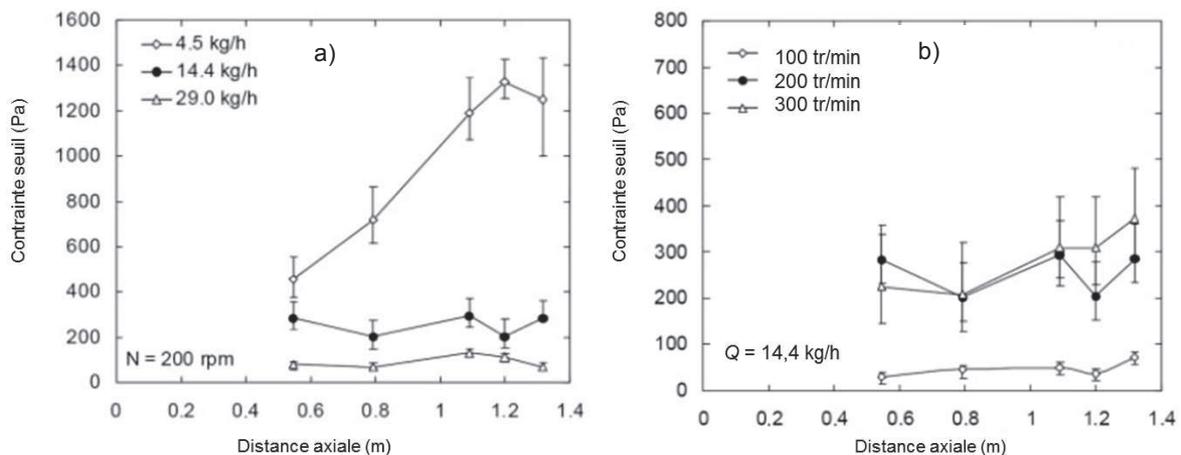


Figure 1.23 : Evolution de la contrainte seuil le long du profil de vis pour des nanocomposites polypropylène/argile a) à vitesse constante pour différents débits, et b) à débit constant pour différentes vitesses (Lertwimolnun et Vergnes, 2006)

Lertwimolnun et Vergnes (2006) ont préparé des nanocomposites polypropylène/argile. Afin d'estimer le niveau d'exfoliation, les auteurs ont calculé la contrainte seuil à partir des données rhéologiques et ont observé l'évolution de ce paramètre le long de la vis pour différentes conditions opératoires (Figure 1.23).

Tout d'abord, à vitesse de rotation fixe (200 tr/min), et en faisant varier le débit d'alimentation (Figure 1.23a), les auteurs observent que l'état d'exfoliation est atteint dès les premières zones et n'évolue plus jusqu'à la sortie de vis, sauf pour le débit le plus faible (4,5 kg/h), pour lequel la contrainte seuil évolue fortement de la première zone (500 Pa) à la sortie de vis (1300 Pa). Dans la configuration inverse, c'est-à-dire à débit fixe et en faisant varier la vitesse de rotation, la contrainte seuil calculée varie en fonction de la vitesse mais pas de manière significative le long de la vis, démontrant que l'état d'exfoliation est atteint très rapidement dans l'extrudeuse. Les analyses DRX montrent les mêmes tendances concernant le niveau d'intercalation, affirmant que dès la première zone d'éléments

restrictifs, la distance interlamellaire finale est atteinte. Domenech et al. (2013), sur une autre formulation, constatent au contraire une évolution de l'exfoliation le long du profil de vis pour différentes conditions opératoires, d'autant plus marquée lorsque la vitesse de rotation des vis augmente. Les auteurs proposent une interprétation de l'évolution de la structure en deux temps : les premières zones restrictives sur la vis permettent de casser les gros agglomérats, tandis que les zones restrictives suivantes permettent de délaminer les tactoïdes restant, améliorant ainsi l'exfoliation des feuillets jusqu'à la sortie de la vis. Enfin, Barbas et al. (2013), en utilisant des méthodes d'analyses *in situ*, indiquent que, pour le même type de mélange, un bon niveau de dispersion semble être atteint dès les premières zones sur la vis, puis semble se stabiliser et/ou se dégrader. Les auteurs attribuent cette baisse du niveau d'intercalation à la dégradation du surfactant de l'argile, même à de faibles températures et de faibles vitesses. Comme expliqué précédemment, ces évolutions s'expliquent par le niveau d'énergie mécanique spécifique fournie au nanocomposite.

1.5 Propriétés des nanocomposites à base d'argile

L'introduction de nanocharges d'argile dans une matrice polymère présente un effet bénéfique à plusieurs points de vue, notamment au niveau de l'amélioration de certaines propriétés par rapport aux matrices polymères pures. En effet, une dispersion bien maîtrisée de l'argile au sein de la matrice améliore les propriétés thermiques et de résistance au feu, les propriétés barrières, ainsi que les propriétés mécaniques, ce qui confère à cette famille de nanocomposites de multiples applications potentielles dans le milieu industriel. Nous allons énumérer dans cette partie les différentes propriétés particulières des nanocomposites à argile lamellaire.

1.5.1 Propriétés thermiques et de résistance au feu

L'amélioration des propriétés thermiques des polymères par ajout de nanocharges d'argile a pour la première fois été remarquée sur une matrice polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en 1965 (Blumstein, 1965). Le comportement thermique d'un échantillon, polymérisé *in situ* en présence de montmorillonite, a été comparé à celui d'un échantillon de PMMA pur par analyse thermogravimétrique (ATG). Pour le PMMA, cette analyse a montré que l'échantillon renforcé par 10% de montmorillonite présentait une température de décomposition de 50°C supérieure à la matrice pure. Cette amélioration serait due à la mobilité thermique réduite des chaînes polymères lorsqu'elles se trouvent dans l'espace interfoliaire de l'argile. Cette explication reflète l'importance de l'intercalation/exfoliation de l'argile afin d'obtenir les propriétés thermiques désirées. Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution car les différences de dégradation peuvent provenir de multiples facteurs, notamment de la vitesse de chauffe, de l'atmosphère sous laquelle est effectuée la mesure, mais également de la morphologie de l'échantillon. C'est pourquoi il est en général nécessaire de compléter ces mesures par des analyses à température constante.

Cette tendance a été confirmée dans le cas d'une matrice poly(diméthylsiloxane) renforcée par de l'argile, pour laquelle la température de décomposition était retardée par rapport à la matrice pure (Burnside et Giannelis, 1995), ou dans le cas d'une matrice polystyrène renforcée par seulement 1% d'argile (Doh et Cho, 1998), comme on peut le voir sur la Figure 1.24. Sur ce graphe, on voit l'analyse thermogravimétrique de la matrice polystyrène pure comparée à celle de deux nanocomposites, chacun avec une argile présentant un intercalant différent. On remarque bien que la température de décomposition est retardée pour les deux nanocomposites, très légèrement pour la Na-Montmorillonite, plus clairement pour la Bz-Montmorillonite (argile modifiée par un ion benzyl ammonium), ce qui traduit une meilleure stabilité thermique et un usage facilité à haute température.

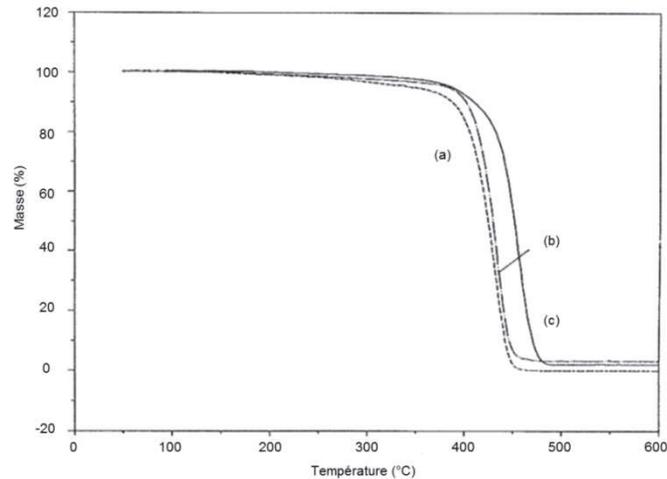


Figure 1.24 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons de a) PS pur, b) PS/Na-OMMT et c) PS/Bz-OMMT (Doh et Cho, 1998)

Bien que l'argile améliore les propriétés d'une matrice polymère pure à haute température, l'intercalant présent dans l'espace interfoliaire de l'argile peut également se dégrader à partir d'une certaine température (Xie et al., 2001) et l'intercalation de l'argile peut ne plus être aussi marquée. C'est également un phénomène à prendre en compte.

L'argile confère également aux polymères une amélioration de retard au feu. En effet, il a été montré sur plusieurs études que les nanocomposites à base de feuillets d'argile résistaient mieux aux flammes que les matrices polymères pures. Une méthode en laboratoire qui permet de caractériser cette propriété est la méthode du calorimètre à cône. Au cours de cette mesure, un flux de chaleur est imposé à l'échantillon et différents paramètres sont mesurés, notamment le taux de chaleur libérée (Heat Release Rate, HRR). Le maximum du taux de chaleur libérée est un paramètre significatif de la résistance aux flammes. Différentes matrices thermoplastiques, notamment le PA6, le PA12, le polypropylène ainsi que le polystyrène ont montré des propriétés de retard au feu grandement améliorées par l'ajout de feuillets d'argile, avec une réduction du maximum du taux de chaleur libérée comprise entre 50% et 75% (Gilman, 1999; Gilman et al., 2000). Comme pour les propriétés de stabilité thermique, il est essentiel que les feuillets d'argile soient dispersés à l'échelle nanométrique, intercalés ou exfoliés, afin d'obtenir les propriétés maximales. L'explication de cette amélioration de résistance au feu, au-delà de la nature inorganique de l'argile qui est naturellement moins sensible au feu que le polymère, serait qu'au cours de la pyrolyse une couche carbonisée de polymère/argile se forme à la surface de l'échantillon. Cette couche, présentant une très faible perméabilité, empêche le passage de gaz et de liquide, freinant ainsi la propagation de la combustion (Porter et al., 2000). Pour le polymère pur, cette couche carbonisée se fracture rapidement au cours de la combustion.

1.5.2 Propriétés barrières

Les nanocomposites à base d'argile lamellaire sont très intéressants pour l'industrie de l'emballage car ils présentent une faible absorption d'humidité, ainsi qu'une bonne perméabilité à l'eau et au gaz. Des films épais (0,2 mm) de nanocomposites à matrice poly(ϵ -caprolactone) renforcée par 4,8% en volume d'argile type mica ont notamment montré d'excellentes propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau, dont l'ordre de grandeur a été diminué d'environ une décade par rapport à la matrice seule (Messersmith et Giannelis, 1995). Cette propriété est proportionnelle au taux de renfort pour de faibles quantités d'argile.

Cette tendance a été confirmée sur des films à base de polyimide renforcé par différents types d'argile (hectorite, saponite, montmorillonite et mica) chacune variant selon la longueur des feuillets (Yano et al., 1997). La perméabilité à la vapeur d'eau a été mesurée et la Figure 1.25 montre le coefficient de perméabilité en fonction du type d'argile, pour des nanocomposites contenant 2% en

masse d'argile. On voit que plus la longueur des feuillets augmente (croissant de gauche à droite sur le graphique), plus le coefficient de perméabilité est amélioré, avec de très bons résultats pour la montmorillonite et le mica.

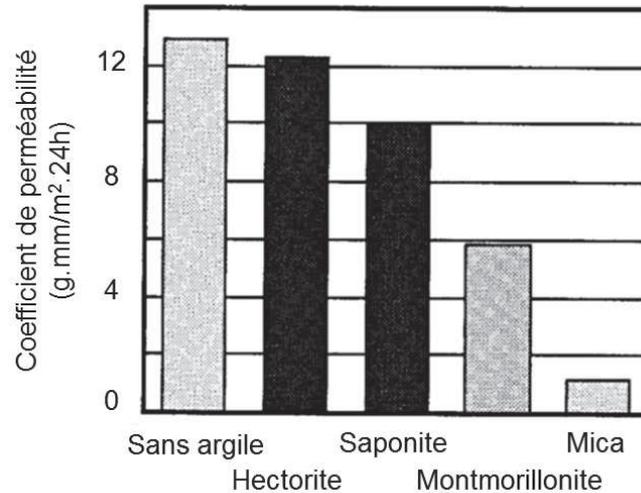


Figure 1.25 : Coefficient de perméabilité de films polyimide/argile en fonction du type d'argile (Yano et al., 1997)

On voit donc que l'argile joue le rôle d' « obstacle » au passage de la vapeur d'eau et que plus la longueur des feuillets d'argile augmente, plus l'obstacle est efficace avec un chemin plus tortueux. Il est également nécessaire d'obtenir une structure exfoliée et distribuée de manière homogène dans la matrice pour obtenir la meilleure perméabilité possible.

1.5.3 Propriétés mécaniques

L'un des avantages les plus remarquables que possèdent les nanocomposites à argile lamellaire par rapport aux matrices pures est l'amélioration des propriétés mécaniques. C'est également une de leurs principales applications industrielles, puisqu'ils possèdent la légèreté des matériaux polymères combinée à de bonnes propriétés mécaniques, notamment de rigidité, de ténacité et de résistance au choc.

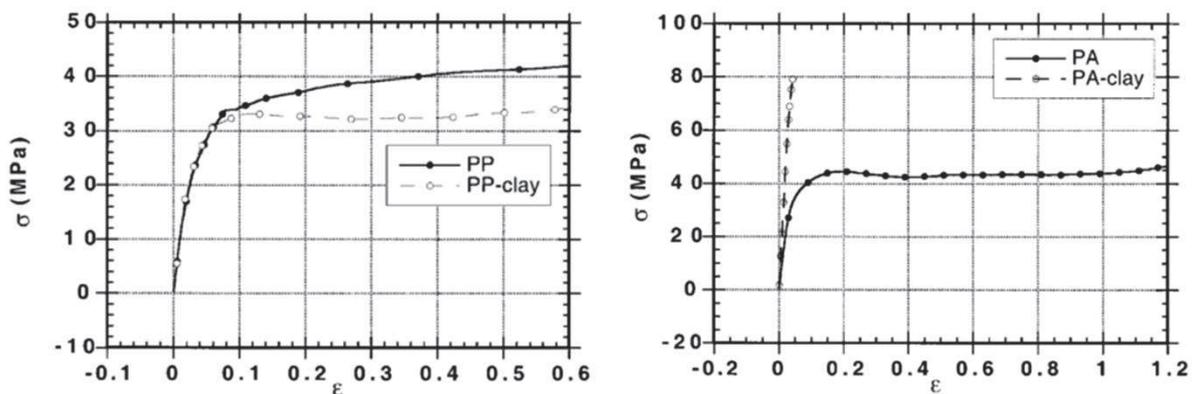


Figure 1.26 : Comportement en traction uniaxiale de nanocomposites PP/argile et PA/argile par rapport à leur matrice respective (Gloaguen et Lefebvre, 2001)

L'interaction entre la matrice et l'argile est toutefois essentielle afin d'assurer une bonne tenue mécanique. Des nanocomposites à matrice polyamide et polypropylène ont été préparés et leur comportement en traction a été analysé (Gloaguen et Lefebvre, 2001). Il est montré que, pour une matrice polaire comme le polyamide, les interactions avec l'argile sont bonnes et la contrainte à la rupture est fortement améliorée par rapport à la matrice pure (80 MPa contre 40 MPa), tandis que l'allongement à la rupture est lui largement diminué (entre 5 et 7% contre 120% pour la matrice pure).

Pour le polypropylène, comme évoqué précédemment, les interactions avec l'argile sans compatibilisant sont relativement faibles et le comportement mécanique s'en ressent. Il n'y a pas en effet de transmission de contrainte entre la matrice et la charge, et le renforcement par l'argile est très limité. La contrainte à la rupture est légèrement diminuée et l'allongement à la rupture est inchangé (Figure 1.26). Les mesures de variation de volume en cours d'essai de traction indiquent un mécanisme cavitationnel de déformation.

Il a été évoqué précédemment que l'ajout d'un compatibilisant comme le PP-g-MA améliorerait les interactions entre le polypropylène et l'argile et pouvait de ce fait améliorer la tenue mécanique de tels nanocomposites. De tels mélanges ont été préparés par voie masterbatch à l'aide d'une extrudeuse baxis, avec des premiers mélanges PP-g-MA/argile contenant 30 à 40% en masse d'argile, puis dilués dans un deuxième temps dans la matrice polypropylène (Hong et al., 2005). Les auteurs montrent que la rigidité et la contrainte à la rupture augmentent fortement avec l'exfoliation de l'argile (celle-ci analysée par des observations au MET), mais que la résistance à l'impact est amoindrie. Celle-ci serait due à l'ajout du PP-g-MA qui présente une masse molaire plus faible que le polypropylène et limiterait ainsi la tenue mécanique du nanocomposite. Un compromis doit donc être trouvé dans le dosage du PP-g-MA, qui améliore d'une part l'interface polypropylène/argile, mais qui dégrade d'autre part les propriétés mécaniques du nanocomposite en raison de sa faible masse molaire.

Toutefois, des nanocomposites composés de polypropylène, de cire maléique et d'argile préparés par injection à l'état fondu ont montré de bons résultats mécaniques (Hegde et al., 2013). Le taux d'argile a été varié de 1% à 15% en masse. Des mesures en mécanique dynamique (DMA) montrent une augmentation du module de conservation combinée à une baisse de la température de transition vitreuse. A fort taux d'argile (10% et 15% en masse), une augmentation significative du module d'Young a été observée, entre 50% et 67%. Toutefois, c'est à plus faible taux d'argile (moins de 2% en masse) que la résistance à l'impact est améliorée. Au-delà de ces taux d'argile, le mode de rupture passe de ductile à fragile.

1.6 Cristallisation des nanocomposites

Un aspect particulier de certains polymères est leur capacité à cristalliser en passant de l'état fondu à l'état solide. L'état cristallin des polymères est l'arrangement des chaînes sous la forme d'un réseau tri-dimensionnel périodique. Les polymères présentant cette capacité sont dits semi-cristallins, car une partie du polymère subsiste toujours à l'état amorphe. Cet aspect des polymères est bien connu et a été largement étudié et caractérisé dans la littérature (Haudin et Monasse, 2000). Toutefois, avec l'introduction d'argile lamellaire dans de tels polymères, le phénomène de cristallisation se complexifie. Les interprétations sont cependant encore confuses. Cette partie rappellera dans un premier temps les bases de la cristallisation des polymères, puis fera une synthèse de la recherche sur l'influence de l'argile sur ce phénomène.

1.6.1 Structures cristallines dans les polymères

Les polymères semi-cristallins présentent la capacité de cristalliser lors du refroidissement de l'état fondu à l'état solide. Ils sont dits « semi-cristallins » car une partie va s'arranger sous la forme d'un réseau tandis que l'autre partie restera amorphe. La phase de cristallisation est toutefois un phénomène complexe. En effet, le polymère ne pourra cristalliser que sous certaines conditions. Il faut d'une part que la structure moléculaire du polymère soit suffisamment régulière et d'autre part que le refroidissement soit suffisamment lent pour permettre aux chaînes polymères de former un réseau. Le réseau est constitué de mailles, de paramètres a , b et c . Les paramètres de maille sont de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres à quelques nanomètres. Comme on sait que les chaînes polymères sont plutôt de l'ordre de quelques micromètres, cela peut paraître surprenant, mais cela est dû à la périodicité de la structure cristalline. En effet, les mailles contiennent en fait des morceaux de chaînes (Haudin, 2015).

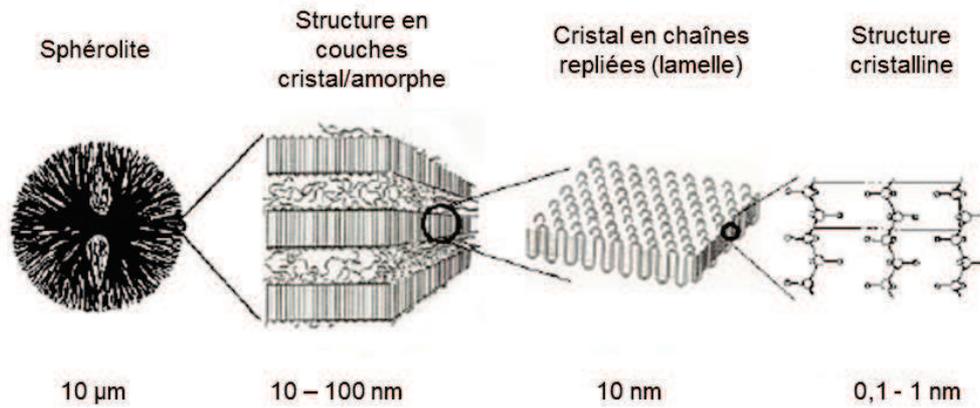


Figure 1.27 : Structure semi-cristalline d'un polymère à différentes échelles

Pour le polypropylène, la structure cristalline la plus courante est la phase α (monoclinique) mais on peut également trouver de la phase β (trigonale) et, dans de rares conditions, la phase γ (orthorhombique). Les cristaux de polymères prennent le plus souvent la forme de lamelles, d'épaisseur d'environ 10 nm. Cette relativement faible valeur pousse les chaînes à se replier dans l'épaisseur (Figure 1.27). Durant la phase de cristallisation isotherme, des agrégats de lamelles s'organisent en regroupements sphériques, constitués alternativement de cristallites radiales et de chaînes non cristallisées (phase amorphe). Ces arrangements sphériques sont appelés sphérolites et ont un diamètre qui peut varier de quelques micromètres au millimètre, et qui va dépendre du nombre d'entités cristallines et de la vitesse de croissance.

1.6.2 Cinétiques de cristallisation

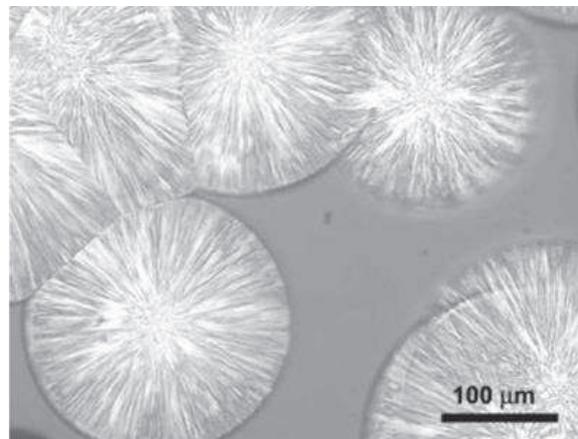


Figure 1.28 : Exemples de formation de sphérolites dans un polypropylène isotactique (observations par microscope optique entre polariseurs croisés (Haudin, 2015)

La cinétique de cristallisation d'un matériau polymère est un phénomène complexe et difficile à caractériser. Il est toutefois primordial de le maîtriser car il va déterminer la structure cristalline finale, c'est-à-dire le nombre et la taille des entités cristallines et donc les propriétés mécaniques finales du matériau. La cristallisation se produit en deux étapes, indépendantes l'une de l'autre. Il y a tout d'abord la phase de germination, c'est-à-dire l'apparition de germes actifs dans la phase fondue qui seront à l'origine des entités cristallines. Cette germination peut être homogène ou hétérogène. Une germination est homogène quand les germes actifs apparaissent spontanément au milieu de la phase fondue et hétérogène quand les germes apparaissent à l'interface entre la phase fondue et des impuretés ou des agents nucléants. Cela explique pourquoi la cristallisation est fortement influencée par la présence d'impuretés ou de renforts tels que l'argile. La germination homogène demande plus d'énergie, c'est donc la nucléation hétérogène qui est la plus répandue. La deuxième phase de cristallisation est la phase de croissance des entités, des sphérolites par exemple (Figure 1.28).

Il est également possible d'évaluer de manière globale l'évolution de la phase cristalline dans le matériau. On utilise alors le paramètre $\alpha(t)$ qui décrit la croissance de la phase cristalline en fonction du temps, et qui prend en compte les deux processus, la germination et la croissance. Ce paramètre dépend de la vitesse de croissance radiale des sphérolites, décrite par le paramètre G :

$$G = \frac{dR(t)}{dt} \quad (5)$$

avec $R(t)$ le rayon d'un sphérolite au temps t . On remarque que G est constante à une température donnée.

La variation de la fraction transformée en entités semi-cristallines (sphérolites) $\alpha(t)$ est décrite par la théorie d'Avrami-Evans (Avrami, 1940, Evans, 1945) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\tilde{\alpha}(t)) \quad (6)$$

avec $\tilde{\alpha}$ un paramètre qui dépend des modes de germination et de croissance.

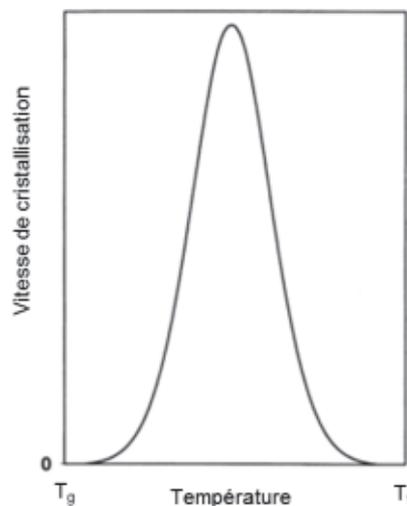


Figure 1.29 : Représentation de l'évolution de vitesse de cristallisation avec la température (Di Lorenzo et Silvestre, 1999)

La vitesse de cristallisation est donc dépendante du temps mais également de la température. En effet, la force motrice qui dirige les phases de germination et croissance est simplement la différence entre la température de fusion à l'équilibre et la température de cristallisation, appelée surfusion. La cristallisation est théoriquement possible entre la température de fusion à l'équilibre et la température de transition vitreuse T_g (en réalité, quelques dizaines de degrés en dessous de T_g) (Figure 1.29).

A haute température, la vitesse de cristallisation diminue, en raison de la diminution de la surfusion, qui ralentit les phénomènes de germination et de croissance. A basse température, la cristallisation est ralentie par le manque de mobilité moléculaire. Dans le domaine intermédiaire, on passe par un maximum de la vitesse de cristallisation car les deux phénomènes ont un poids équivalent. A noter que, pour le polypropylène, la fusion se trouve à 165°C et la transition vitreuse autour de -10°C, c'est donc dans cette plage de température que se produira le phénomène de cristallisation.

1.6.3 Influence de l'argile sur la cristallisation

Si le phénomène de cristallisation dans les polymères est bien compris et maîtrisé, il n'en est pas de même pour les nanocomposites. En effet, l'influence de renforts comme l'argile sur le comportement cristallin d'une matrice polymère n'est pas encore très bien compris de nos jours. Cette partie s'intéresse donc à l'influence de ces renforts que l'on peut appeler « impuretés » sur d'une part la

structure cristalline de la matrice polymère et d'autre part sur la cinétique de cristallisation du matériau.

Concernant la structure cristalline des nanocomposites, l'introduction de charges comme l'argile ou la silice va avoir un impact controversé. La dispersion de silices mésoporeuses dans une matrice polypropylène a montré que le polymère conservait sa structure sphérolitique, même si la taille des entités cristallines diminuait (Wang et al., 2011).

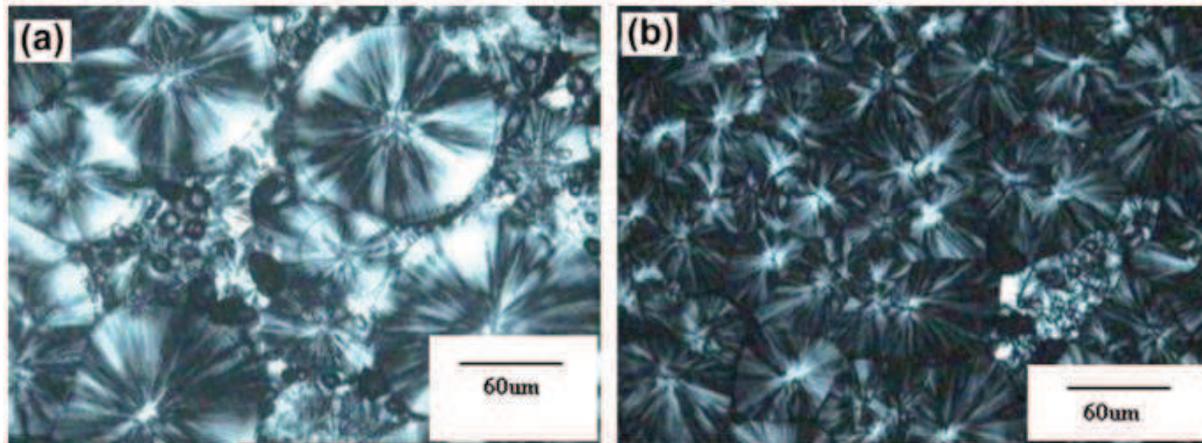


Figure 1.30 : Observations au microscope optique des entités cristallines du a) PP pur et b) d'un nanocomposite PP/PP-g-MA/MCM (silice mésoporeuse) (Wang et al., 2011)

On voit sur la Figure 1.30 qu'il y a plus d'entités cristallines en présence de silice mésoporeuse et que celles-ci présentent une taille inférieure par rapport à la matrice pure. En effet, le polypropylène pur présente des sphérolites d'un diamètre moyen de 120 μm tandis qu'avec l'introduction des charges et du PP-g-MA, le diamètre moyen des sphérolites tombe à 40 μm . Toutefois, la structure sphérolitique globale du matériau n'est pas impactée. Cette tendance a été confirmée dans le cas de nanocomposites polypropylène/argile par Nowacki et al. (2004). Pluta et al. (2002) ont remarqué une diminution du taux de cristallinité lors de l'introduction d'argile dans de l'acide polylactique, malgré l'augmentation du nombre d'entités cristallines, ce qui montre que les deux paramètres ne sont pas liés.

Au contraire, Hambir et al. (2002) ont préparé des nanocomposites PP/argile avec différents compatibilisants et ont à chaque fois noté un changement de morphologie des entités cristallines avec l'introduction d'argile. En effet, alors que la matrice polypropylène présentait une structure sphérolitique, le nanocomposite semblait croître en une structure fibreuse.

Au niveau de la cinétique de cristallisation, les entités « étrangères au matériau » comme la silice ou l'argile vont jouer le rôle d'agents nucléants et auront donc tendance à accélérer le phénomène de cristallisation. Cette tendance a été confirmée par Perez et Alvarez (2009) qui en dispersant divers pourcentages massiques d'argile dans du polypropylène ont constaté une augmentation de la cinétique globale de cristallisation. Nowacki et al. (2004) ont également noté une accélération de la cristallisation dans les nanocomposites par rapport à la matrice pure mais seulement à partir d'un certain taux d'argile. En effet, le mélange ne contenant que 3% d'argile présente une cinétique de cristallisation plus lente que la matrice pure et une température de cristallisation plus basse. Les mélanges contenant 6% et 10% d'argile présentent au contraire une cristallisation plus rapide et une température de cristallisation plus haute. Cela traduit un faible effet nucléant de l'argile, les auteurs estimant qu'il faut plusieurs centaines de particules d'argile pour amorcer la formation d'un sphérolite. Morawiec et al. (2005) n'ont remarqué aucune différence de comportement cristallin en ajoutant de l'argile dans une matrice polyéthylène, la température de cristallisation n'étant pas affectée, ne montrant ainsi aucun effet nucléant de l'argile.

Perez et Alvarez (2009) ont remarqué que cet effet nucléant produit par l'argile dépendait fortement de l'état d'exfoliation/intercalation de l'argile, et donc de l'affinité entre l'argile et la matrice. En effet,

plus l'argile était exfoliée au sein de la matrice, moins l'effet nucléant était marqué. Cette tendance a été confirmée par Svoboda et al. (2002), en expliquant que lorsque l'argile est très bien exfoliée, les particules sont trop petites pour jouer le rôle d'agent nucléant et l'effet sur la phase de germination et sur le nombre de sphérolites est quasi nul. Au contraire, lorsque les particules sont mal dispersées, elles ont une taille suffisante pour amorcer l'apparition des sphérolites et il y a alors un effet sur le nombre de sphérolites.

Medellin-Rodriguez et al. (2007) ont préparé des nanocomposites à base de polypropylène avec 2, 4 et 6% en masse d'argile. La cinétique de cristallisation a été mesurée via la mesure de l'intensité globale de l'image observée par microscopie optique entre analyseur et polariseur croisés. La variation de l'intensité du niveau de gris donne une bonne idée du degré de cristallinité du matériau. C'est ce qui a été fait au cours de cette étude (Figure 1.31) et il a été remarqué que la vitesse de cristallisation augmentait avec le pourcentage massique de l'argile.

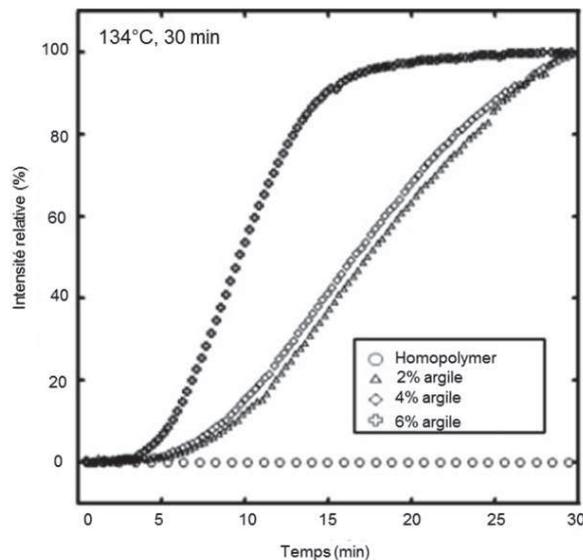


Figure 1.31 : Vitesse de cristallisation de nanocomposites contenant 2, 4 et 6% en masse d'argile par rapport à la matrice pure, à une température de 134°C (Medellin-Rodriguez et al., 2007)

Ning et al. (2007) ont préparé des nanocomposites PP/halloysite (argile fibreuse) avec deux dosages d'halloysite (1% et 10% en masse) et ont constaté, comme les autres auteurs, une amélioration de la cinétique globale de cristallisation. Toutefois, en se plaçant à une température donnée, ils ont remarqué que la vitesse de croissance des sphérolites ne variait pas, qu'il y ait peu ou pas de renforts, ce qui confirme que la germination et la croissance d'entités cristallines sont deux phénomènes bien distincts.

Pour conclure, on a vu que l'argile avait un effet contradictoire sur la cristallisation des nanocomposites : d'une part, elle aide à augmenter fortement le nombre d'entités cristallines par son rôle d'agent nucléant, mais d'autre part peut gêner la croissance des sphérolites, du fait de sa forte interaction avec la matrice. Cela résulte en une vitesse de cristallisation plus rapide au départ, puis plus faible une fois que les entités sont formées, et donc une morphologie contenant de plus petites entités cristallines.

1.7 Conclusion de l'état de l'art

Cet état de l'art concernait la mise en forme de nanocomposites polymère thermoplastique/argile lamellaire et leurs différentes propriétés. Il a tout d'abord été mis en évidence la complexité de la structure de l'argile lamellaire. Il est en effet très difficile de séparer les feuillets d'argile à cause des fortes interactions entre chaque lamelle. Mais, lorsque ce procédé est maîtrisé, de très bonnes propriétés en résultent du fait de la forte surface spécifique de ce matériau. De nombreux paramètres

entrent en compte concernant la dispersion de l'argile, notamment la nature du tensioactif inséré dans l'espace interfoliaire, mais également le dosage et le taux de greffage du compatibilisant.

Au niveau du procédé, il a été montré que de nombreux paramètres entraînent en compte et impactaient les propriétés finales du matériau. La mise en forme à l'état fondu semble être le moyen le plus efficace et le plus adapté au milieu industriel, notamment par extrusion baxis corotative. Toutefois, il est nécessaire d'en maîtriser les différents paramètres : vitesse de rotation, débit d'alimentation, température du fourreau et profil de vis. En effet, une vitesse importante est nécessaire pour fournir un bon niveau de cisaillement aux agglomérats d'argile, mais une vitesse trop importante pourra endommager les composants, que ce soit un impact mécanique ou thermique (auto-échauffement). Il en est donc de même pour la température de mélange qui peut jouer un rôle essentiel sur la dispersion de l'argile. Les produits utilisés sont en effet très sensibles aux hautes températures, que ce soit la matrice polymère ou le surfactant de l'argile. Le profil de vis est à étudier avec soin car le positionnement des zones de mélange le long du profil et leur « sévérité » seront essentielles pour obtenir une dispersion optimale. Nous avons également vu que chacun de ces paramètres influait sur l'énergie mécanique spécifique, qui peut être un bon indicateur pour « résumer » les effets de l'extrudeuse sur l'intercalation/exfoliation de l'argile. C'est donc en optimisant le procédé que l'on obtiendra un bon état de dispersion, ce qui permettra d'obtenir des propriétés finales intéressantes, notamment au niveau mécanique en termes de rigidité et de résistance à l'impact.

Nous avons également vu que la cristallisation, qui est un phénomène maîtrisé pour les polymères purs, se complexifie fortement avec l'ajout de nanocharges d'argile. Il sera également important de maîtriser ce phénomène afin d'obtenir une morphologie cristalline optimale et de comprendre le rôle de chaque composant du nanocomposite sur cette morphologie, qui va également impacter les propriétés finales du matériau.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Table des matières

2	Matériaux et méthodes	40
2.1	Méthodes de préparation.....	40
2.1.1	Mélangeur interne.....	40
2.1.2	Extrudeuse baxis	41
2.1.3	Interprétation des essais	42
2.2	Techniques de caractérisation.....	46
2.2.1	Mise en forme des échantillons	46
2.2.2	Microscope électronique.....	46
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Rhéométrie	50
2.2.5	Calorimétrie différentielle à balayage	51
2.2.6	Microscopie optique à lumière polarisée	51
2.3	Matériaux de l'étude	52
2.3.1	Matrice polypropylène.....	52
2.3.2	Agent compatibilisant.....	57
2.3.3	Argiles lamellaires.....	59

2 Matériaux et méthodes

Au cours de ce chapitre les techniques de mélange à l'état fondu nécessaires à la préparation des nanocomposites seront présentées dans un premier temps. Puis, nous passerons en revue les méthodes de caractérisation qui nous permettent d'analyser l'état de dispersion de l'argile au sein des échantillons. Dans un deuxième temps, les différents matériaux utilisés au cours de l'étude seront présentés. Nous allons tout d'abord introduire les différentes matrices polypropylènes ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques, puis le compatibilisant. Enfin, les différentes argiles lamellaires et leurs particularités seront présentées en détail.

2.1 Méthodes de préparation

Les matériaux ont été mis en forme à l'état fondu à l'aide de deux systèmes différents : le mélangeur interne et l'extrudeuse bivis. Ces deux outils sont présentés ci-après.

2.1.1 Mélangeur interne

Le mélangeur interne est un système qui permet de mélanger différents matériaux à l'état fondu. Contrairement au procédé d'extrusion qui est continu, seule une quantité de matière finie peut être introduite dans le mélangeur, pour être récupérée à la fin du mélange. Le mélangeur utilisé au cours de cette étude est un malaxeur Haake Rheomix 600 piloté par un moteur Rheocord 300p. Il est constitué d'une chambre en trois parties et de deux rotors contrarotatifs non interpénétrés, de type « roller rotors ». Chacune des trois parties de la chambre est chauffée à l'aide d'un système électrique et refroidie à l'aide d'un système de circulation d'air. Une sonde permet également de mesurer la température de la matière au cours du mélange. Le Tableau 2-1 récapitule les caractéristiques techniques du mélangeur interne.

Tableau 2-1 : Caractéristiques techniques du malaxeur Haake Rheomix 600

Volume de la chambre	120 cm ³
Volume des rotors	51 cm ³
Volume effectif de mélange	69 cm ³
Couple maximum	160 N.m
Plage de température	30 – 400°C
Vitesse de rotation des rotors	0-200 tr/min
Rapport de vitesse des rotors (droite/gauche)	2/3

Une fois les composants introduits dans la chambre, un piston est abaissé pour fermer la chambre et mettre les composants sous pression, comme on peut le voir sur la Figure 2.1.

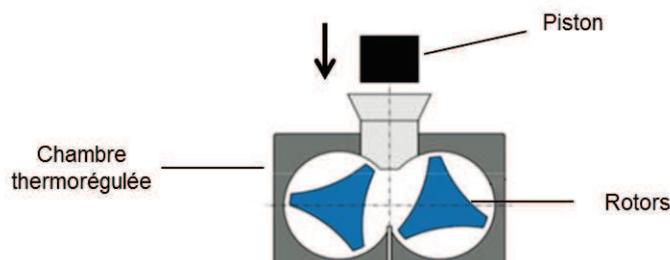


Figure 2.1 : Schéma du mélangeur interne

Une fois le mélange effectué, la chambre est ouverte après avoir remonté le piston. La matière est alors collectée à l'état fondu pour être refroidie à l'air libre. La matière solidifiée est ensuite broyée dans un broyeur Hellweg.

2.1.2 Extrudeuse bivis

Les mélanges ont également été préparés à l'état fondu par extrusion. Le système utilisé est une extrudeuse bivis corotative de la marque ThermoFisher, modèle Rheomex PTW24. Le Tableau 2-2 récapitule les caractéristiques de l'extrudeuse.

Tableau 2-2 : Caractéristiques de l'extrudeuse ThermoFisher Rheomex PTW24

Diamètre interne fourreau	24 mm
Longueur vis	960 mm
Rapport L/D	40
Entraxe	18,75 mm
Température de régulation	25 à 400°C
Vitesse de rotation vis	2 à 1100 tr/min
Puissance moteur	11 kW
Couple maximal	180 N.m
Nombre de zones de régulation	10

Le profil de vis est modulable. La Figure 2.2 présente le profil de vis utilisé lors de l'étude. On y voit une alternance d'éléments de convoyage à pas direct (en bleu) et à pas inverse (en rouge), d'éléments de malaxage avec des angles de décalage de 90° (en vert) et de -60° (en rouge). Il y a deux trémies d'alimentation, la première située au début de l'extrudeuse permet d'introduire les granulés polymère, c'est-à-dire un mélange sec de polypropylène et de PP-g-MA. Cette première trémie est équipée d'un doseur pondéral Brabender DDW-MD3-DDSR20-10. Ce doseur peut fournir des débits allant de 2 à 22 kg/h. Une deuxième trémie d'alimentation est située après la première zone de malaxage correspondant à la fusion du polymère. Elle permet l'introduction de l'argile. Elle est équipée d'un doseur pondéral Brabender DDW-MD1-MT-1 adapté au dosage de poudre. Il peut fournir des débits allant de 0,01 à 0,13 kg/h pour le produit utilisé. Les deux doseurs fonctionnent avec une précision de $\pm 1\%$ du débit massique. L'extrudeuse est composée de 10 zones thermorégulées par chauffage électrique, ainsi que par un système de circulation d'eau. A la fin de l'extrudeuse, une filière est mise en place afin de mettre la matière sous pression et d'obtenir la forme de jonc désirée en sortie, simplement cylindrique ici. Les joncs récupérés sont alors refroidis, soit à l'aide d'un bain d'eau, soit à température ambiante. Puis ils sont granulés dans un granulateur ThermoFisher Prism Varicut. Il est également possible d'ouvrir le fourreau afin d'accéder à la matière le long des vis.

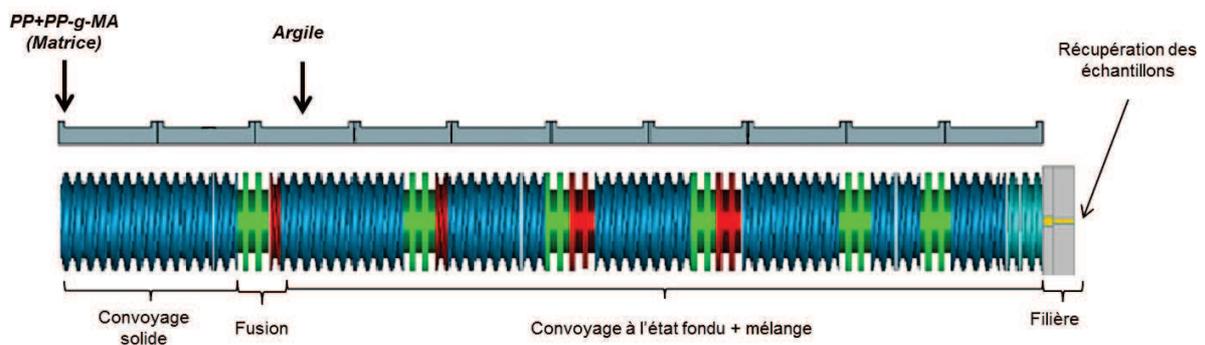


Figure 2.2 : Profil de vis de l'extrudeuse

2.1.3 Interprétation des essais

▪ Données malaxeur

A l'aide du logiciel Polylab, les données du mélangeur interne telles que la température, le couple et l'énergie mécanique spécifique peuvent être récupérées. Il est ainsi possible d'avoir une idée précise des phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors du mélange. A titre d'exemple, la Figure 2.3 présente l'évolution du couple et de la température lors du mélange d'un nanocomposite (PP/PP-g-MA/C20), préparé à 100 tr/min pendant 10 minutes à une température de 180°C. Le temps de mélange de 10 minutes est composé de 2 minutes de fusion des granulés polymères, suivi de 8 minutes de mélange avec l'argile à l'état fondu.

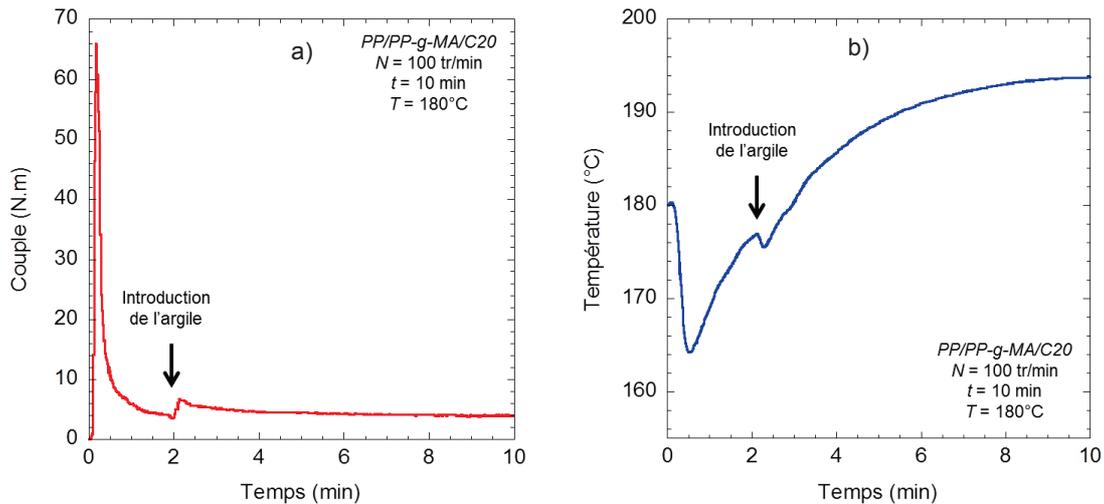


Figure 2.3 : Evolution a) du couple et b) de la température en fonction du temps pour un mélange préparé au malaxeur interne

On voit que la valeur du couple atteint rapidement un maximum lors de l'introduction des granulés polymères, suivi d'une chute tout aussi rapide. Au bout de 2 minutes, l'argile est introduite, provoquant une légère hausse du couple. Puis le couple se stabilise jusqu'en fin de mélange. L'évolution de la température montre une chute d'environ 15°C lors de l'introduction des granulés polymère, du fait de l'ouverture de la chambre. Ensuite, la chambre est refermée et la température remonte, jusqu'à l'introduction de l'argile. En effet, la chambre est à nouveau ouverte et provoque un léger refroidissement. Ensuite, le phénomène de dissipation visqueuse provoque une élévation de température. Ainsi, on atteint rapidement une température supérieure à la température de consigne. Sur la fin du mélange, on voit que la température se stabilise, l'équilibre thermique est atteint.

Lorsque l'on parle de mélange à l'état fondu, il est important d'introduire un paramètre fondamental, l'énergie mécanique spécifique (EMS). Elle caractérise l'énergie mécanique fournie au mélange, ramenée à la masse du produit. Pour le mélangeur interne, elle s'exprime de la manière suivante :

$$EMS = \frac{N}{m} \int_0^{t_m} C(t) dt \quad (1)$$

avec N la vitesse de rotation, m la masse du mélange, t_m le temps de mélange et $C(t)$ le couple de cisaillement au cours du temps.

Ce paramètre dépend donc du procédé, notamment de la température, du couple et de la vitesse de rotation, mais également de la nature du produit, et notamment sa viscosité. La Figure 2.4 présente l'évolution de ce paramètre au cours du mélange. On voit que l'énergie évolue fortement lors de l'introduction des granulés polymères, suivi d'une augmentation moins marquée. Lors de l'introduction de l'argile, on observe un changement de pente, traduisant une augmentation plus importante. L'évolution est alors linéaire jusqu'à la fin du mélange.

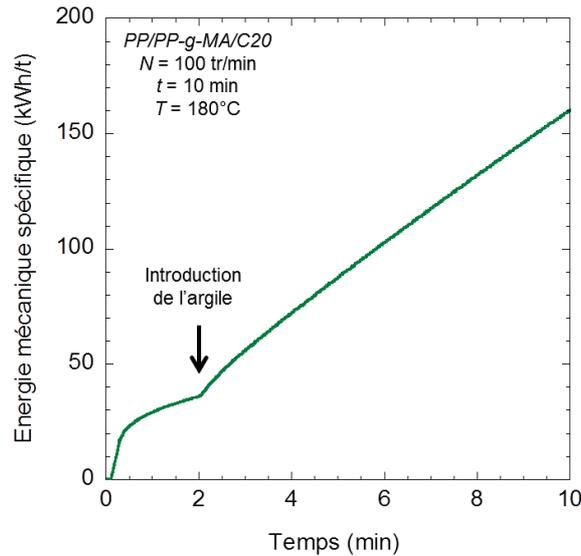


Figure 2.4 : Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction du temps pour un mélange préparé au mélangeur interne

▪ **Etalonnage du malaxeur**

Afin de mieux comprendre le comportement du nanocomposite pendant le mélange, un étalonnage du mélangeur interne a été effectué. Cela permet de calculer le taux de cisaillement à partir de la vitesse de rotation, ainsi que la contrainte de cisaillement à partir du couple mesuré. Pour cela, Bousmina et al. (1999) ont proposé une approche consistant à considérer chaque rotor du mélangeur interne comme un cylindre de rayon effectif R_i dans une chambre cylindrique de rayon R_e . L'objectif est de déterminer le paramètre R_i afin d'effectuer la calibration du mélangeur. Pour cela, le mélange PP+PP-g-MA a été préparé à six vitesses de rotation différentes, pendant 10 minutes à une température de 180°C. Les conditions de mélange sont présentées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Conditions de préparation des différents mélanges préparés au mélangeur interne à une température de 180°C ($t_{mélange} = 10$ min)

N° de mélange	Vitesse de rotation (tr/min)
1	25
2	50
3	75
4	100
5	150
6	200

La première étape consiste à déterminer le rayon effectif du cylindre R_i , à l'aide de la relation suivante :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \cdot \left(2\pi M L R_e^2 \frac{1 + g^{n+1}}{C} \right)^{1/n} \right]^{n/2}} \quad (2)$$

avec R_e le rayon de la chambre cylindrique, N la vitesse de rotation, M et n les paramètres de la loi puissance, L la longueur du rotor, g le rapport des vitesses des rotors (égal à 2/3 ici) et C le couple.

Les données pour le mélangeur sont une longueur de rotor L de 47 mm et un rayon externe R_e de 19,5 mm. Le modèle de Bousmina considère un comportement en loi puissance de la forme $|\eta^*(\omega)| = M \cdot \omega^n$. Les paramètres M et n de cette loi ont été déterminés à partir d'un balayage en fréquence en rhéologie sur le mélange PP+PP-g-MA, et on obtient des valeurs de $M = 1428$ et $n = 0,67$. On considère que la loi de Cox-Merz est applicable pour le mélange PP+PP-g-MA, ce qui nous permet d'utiliser les données rhéologiques en régime dynamique.

On voit donc d'après la formule (2) que la valeur du rayon interne dépend de la vitesse et du couple, et n'est donc pas constante. Les valeurs du rayon interne sont présentées dans le Tableau 2-4 :

Tableau 2-4 : Valeur du rayon interne équivalent R_i en fonction de la vitesse de rotation

N (tr/min)	R_i (mm)
25	17,24
50	17,95
75	17,87
100	17,93
150	17,98
200	17,98

Toutefois, les valeurs du rayon interne sont très proches d'une vitesse à l'autre, et l'on calcule une valeur moyenne de $R_i = 17,83$ mm.

Les relations reliant d'une part le taux de cisaillement à la vitesse de rotation, et d'autre part la contrainte de cisaillement au couple mesuré sont les suivantes :

$$\dot{\gamma} = 16\pi \frac{N}{60} \cdot \frac{\beta^2}{(1 + \beta)^2(\beta^2 - 1)} \quad (3)$$

avec β le rapport rayon externe sur rayon interne R_e/R_i

$$\tau = \frac{2C}{\pi L(R_e + R_i)^2(1 + g^{n+1})} \quad (4)$$

Après application numérique, on obtient les relations suivantes :

$$\dot{\gamma} = 1,2 N \quad (5)$$

$$\tau = 6480 C \quad (6)$$

Lertwimolnun (2006), obtenait des valeurs relativement proches sur un polypropylène seul, avec des relations de $\dot{\gamma} = 0,72 N$ et $\tau = 6289 C$. La Figure 2.5 présente la comparaison des données du rhéomètre et du mélangeur interne. Les données du rhéomètre ont été obtenues en régime dynamique à partir d'un balayage en fréquence. La contrainte de cisaillement τ est ici le produit de la viscosité complexe η par la fréquence angulaire ω , et le taux de cisaillement est considéré égal à la fréquence angulaire.

On voit que la corrélation est bonne entre les deux équipements, et que les valeurs issues des données du mélangeur et celles du rhéomètre se superposent aux forts taux de cisaillement. Nous pouvons donc utiliser ces relations afin de connaître à tout moment la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement au cours du mélange à l'état fondu.

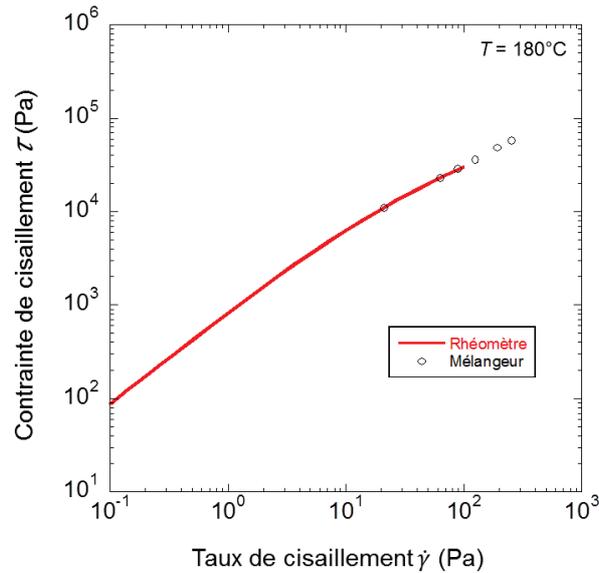


Figure 2.5 : Comparaison des données rhéologiques du mélangeur interne et du rhéomètre plan-plan

▪ Données extrudeuse

Comme pour le mélangeur interne, un logiciel permet de récupérer les données procédé, notamment le couple, la pression et la température des zones de régulation. Ces données sont mesurées à chaque instant par différents capteurs et il faut attendre que le procédé d'extrusion soit stabilisé pour obtenir des valeurs représentatives.

Pour l'extrudeuse, l'énergie mécanique spécifique est définie de la manière suivante :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{N_{max} \cdot C_{max}} \cdot \frac{N \cdot C}{Q} \quad (7)$$

avec P_{moteur} la puissance délivrée par le moteur (égale à 11 kWatt), N_{max} la vitesse maximale des vis (1000 tr/min), C_{max} la valeur maximal du couple (180 N.m), et N , C et Q respectivement la vitesse, le couple et le débit.

▪ Logiciel Ludovic[®]

Les essais d'extrusion sont modélisés à l'aide du logiciel Ludovic[®] (Logiciel pour l'Utilisation des DOubles Vis Corotatives). Les calculs se basent sur une approche simplifiée en 1D des écoulements de polymère fluide au sein du système vis/fourreau. Ce logiciel a été développé à MINES ParisTech CEMEF, en collaboration avec l'Institut National de la Recherche Agronomique, et est actuellement commercialisé par la société Science Computer Consultants. Les calculs impliqués dans la simulation du procédé ont été détaillés par Della Valle et al. (1993) et Vergnes et al. (1998). Il est possible dans ce logiciel de créer le profil des vis à partir des différents éléments de vis (convoyage, pas inverse, malaxage...), ainsi que la géométrie du fourreau et de la filière. Les différentes données thermiques et rhéologiques du matériau sont à renseigner. Il faut également déterminer les conditions d'échange thermique, en imposant un nombre de Nusselt pour la vis, le fourreau et la filière. C'est un nombre adimensionnel qui se définit comme le rapport entre le transfert thermique convectif et le transfert thermique conductif. La valeur de 40 a été choisie pour le fourreau, les échanges avec la filière et la vis étant considérés comme adiabatiques.

Il est ainsi possible de calculer différentes données procédé comme la température, la pression, le taux de remplissage, l'énergie mécanique, le temps de séjour afin de mieux comprendre les

phénomènes mis en jeu lors du procédé d'extrusion et de pouvoir faire le lien avec les informations structurales obtenues sur les échantillons extrudés.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Mise en forme des échantillons

A partir des granulés récupérés après que les échantillons aient été préparés au mélangeur interne ou en extrudeuse baxis et refroidis, des pastilles sont mises en forme afin de caractériser les mélanges plus facilement. Les pastilles sont préparées par thermocompression à l'aide d'une presse thermorégulée Carver M 3853-0. Pour les réaliser, trois plaques sont utilisées : deux plaques pleines en acier et une plaque trouée en aluminium sur laquelle on peut réaliser jusqu'à 25 pastilles de 25 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. La plaque trouée est placée entre les deux plaques pleines et des feuillets de téflon sont placés entre chaque plaque afin de faciliter le démoulage. Une fois les granulés répartis sur la plaque trouée, le système est inséré entre deux platines chauffantes, réglées à 200°C. Les granulés sont alors fondus pendant une durée de 5 minutes, puis une pression de 20 MPa est appliquée pendant 8 minutes. Le système est alors refroidi avec un système de circulation d'eau jusqu'à température ambiante et les pastilles peuvent être démoulées.

2.2.2 Microscopie électronique

Les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB Philips XL30 ESEM. Les pastilles ont préalablement été polies afin de s'affranchir d'une éventuelle répartition d'amats d'argile en surface différente du matériau à cœur et également afin d'obtenir une surface d'observation la plus lisse possible. Pour ce faire, des disques de polissage au grain de diamètre de 27, 14 et 5 µm ont été utilisés successivement. Une fois polis, les échantillons ont pu être observés au microscope en pression contrôlée, c'est-à-dire avec un vide partiel (pression pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de Pa au lieu de 10^{-3} ou 10^{-4} Pa habituellement). Le mode dit « à pression contrôlée » fonctionne grâce aux collisions entre les électrons du faisceau incident et les molécules de gaz (de la vapeur d'eau ici) qui vont ioniser les molécules de gaz et créer des ions positifs. Ainsi, les électrons qui s'accumulent en surface des échantillons sont neutralisés par les ions créés, ce qui rend les observations possibles (Brisset, 2008). Ce mode d'observation permet de s'affranchir de la métallisation des échantillons en surface, qui est nécessaire lors de l'observation de la plupart des échantillons non-conducteurs comme les polymères dans un MEB conventionnel. Les images ont été obtenues avec un détecteur d'images rétrodiffusées, qui permet d'obtenir un contraste à partir de la chimie des composants, avec une tension d'accélération de 15 kV, sous une pression de 0,2 mbar, à une distance d'environ 10 mm des échantillons.

Les images obtenues ont été analysées à l'aide du logiciel Visilog 6. Chaque image subit un seuillage qui permet une binarisation des couleurs, ce qui permet de différencier clairement les agglomérats d'argile de la matrice. Le logiciel individualise ensuite chaque particule, calcule le nombre de particules par image et donne le diamètre équivalent pour chacune (Figure 2.6).

Cette méthode d'observation permet de caractériser la taille et la répartition des agglomérats dans la matrice. Pour chaque échantillon, une surface d'environ 25 mm² a été analysée, mais les agglomérats avec un diamètre équivalent inférieur à 5 µm n'ont pas été pris en compte, du fait de la résolution du microscope.

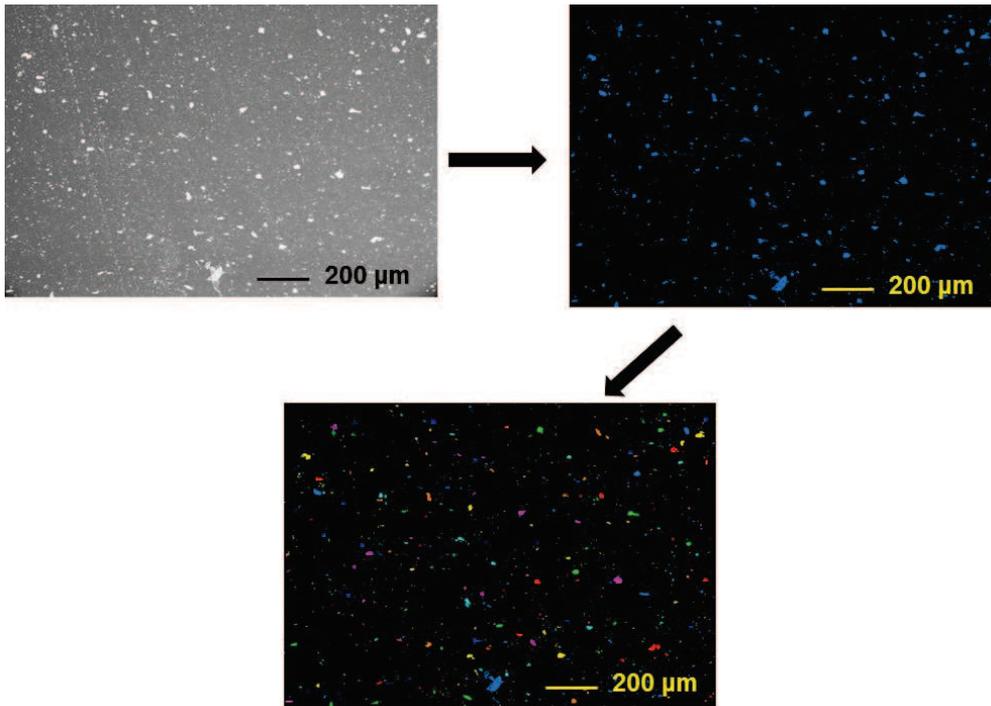


Figure 2.6 : Processus de traitement des images MEB à l'aide du logiciel Visilog

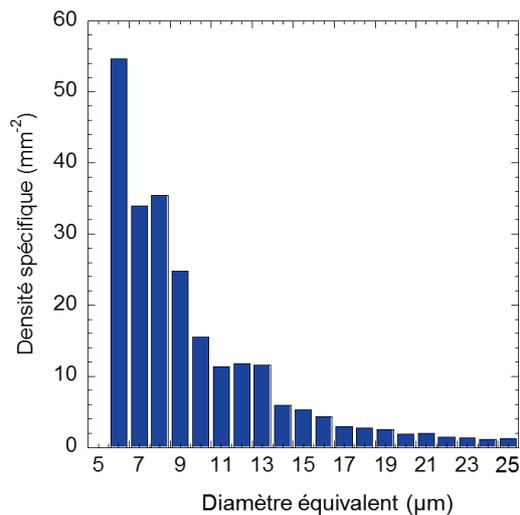


Figure 2.7 : Evolution de la densité spécifique en fonction du diamètre équivalent

La Figure 2.7 présente l'évolution de la densité spécifique en fonction du diamètre équivalent des particules pour un échantillon donné. La densité spécifique correspond au nombre de particules par unité de surface. On voit sur cette figure que la densité spécifique est importante pour les petites particules, dont le diamètre équivalent est compris entre 5 et 8 µm. Ensuite, elle diminue lorsque la taille des particules augmente (diamètre équivalent supérieur à 20 µm), ce qui démontre la raréfaction des grosses particules.

On obtient de ces analyses le diamètre équivalent maximum et le diamètre équivalent médian, qui peuvent être des paramètres pertinents pour l'analyse micrométrique. On peut également calculer le rapport d'aires, dont on rappelle la formule ici :

$$A(\%) = \frac{A_{argile}}{A_{totale}} \times 100 \quad (8)$$

avec A_{argile} l'aire couverte par les particules d'argile et A_{totale} l'aire totale des images MEB.

La Figure 2.8 montre l'évolution du rapport d'aires en fonction de la surface analysée pour un échantillon donné. On observe une forte chute du rapport d'aires lorsque la surface analysée passe de 8 mm^2 (5 images) à 16 mm^2 (10 images). Ensuite, la valeur du rapport d'aires semble être stabilisée lorsque la surface augmente. Cela est dû au fait que, lorsque le nombre d'images augmente, le nombre de « petites » particules, dont le diamètre équivalent est compris entre 5 et $10 \mu\text{m}$, augmente considérablement, plus que le nombre de grosses particules. Ainsi, le rapport d'aires a tendance à diminuer lorsque la surface analysée augmente. Une surface d'analyse de 25 mm^2 (15 images) permet donc d'obtenir une valeur représentative du rapport d'aires. On note également une différence d'environ 10% de la valeur du rapport d'aires suivant que le nombre d'images analysées soit de 5 ou 20, c'est donc cette valeur que nous utiliserons en tant que barre d'erreur pour la suite de l'étude, afin de prendre en compte un éventuel manque d'images représentatives.

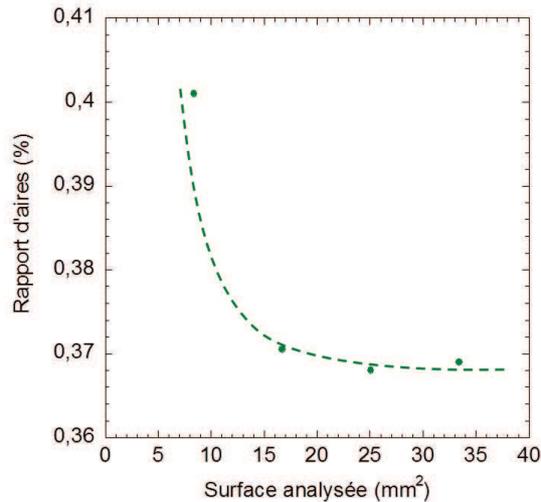


Figure 2.8 : Evolution du ratio d'aires en fonction de la surface analysée

Certains produits ont également été observés à l'aide d'un microscope à canon à émission de champ (MEB-FEG), de la marque Zeiss, modèle Supra40, équipé d'une colonne Gemini. Ce microscope permet de plus forts grossissements et sera seulement utilisé pour effectuer des observations qualitatives.

Des observations à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) ont été effectuées au Centre Commun de Microscopie Appliquée de l'Université de Nice-Sophia Antipolis. Le MET utilisé est un Jeol JEM 1400 équipé d'une caméra Olympus MORADA SIS. Pour ce faire, les échantillons ont été préparés de la manière suivante : des pastilles préparés à la presse Carver ont été fracturées par cryofracture, c'est-à-dire trempées dans l'azote liquide pendant 2 minutes avant d'être sorties de l'azote puis fracturées. L'objectif était d'observer l'état de dispersion et la distribution des plaquettes d'argile en se plaçant dans la tranche de la pastille en évitant les bords (qui pourraient présenter un arrangement différent, selon une structure cœur/peau). Les échantillons récupérés ont ensuite été préparés à l'aide d'un cryo-ultramicrotome Leica FC6, à une température de -100°C , afin d'obtenir des tranches d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. Les échantillons doivent être très fins pour que le faisceau d'électrons puisse les traverser. Les échantillons sont alors positionnés sur une grille avant d'être introduits dans le microscope. Ils sont soumis à une tension d'accélération de 100 kV. A noter qu'il est nécessaire de ne pas observer la même zone trop longtemps du fait de la forte tension d'accélération, l'échantillon pouvant être endommagé.

2.2.3 Diffraction des rayons X

Les différents produits de l'étude ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est un appareil PANalytical X'pert Pro MRD. Il est équipé d'une anticathode en cuivre et utilise

la raie $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,540456 \text{ \AA}$. Pour cette méthode, les pastilles utilisées sont celles préparées à la presse. Les pastilles ont été polies de la même manière que pour les observations microscopiques, afin de s'affranchir d'un éventuel état de dispersion différent en surface et au cœur de la pastille.

Le faisceau incident de rayons X est diffracté à la surface de l'échantillon, pour être ensuite collecté à l'aide d'un diffractomètre (montage en réflexion). Les pics de diffraction correspondent à des familles de plans réticulaires (hkl) associés aux structures présentes : distances interréticulaires des argiles et du polypropylène. La loi de Bragg permet à partir de la position angulaire des pics θ_n de remonter à la distance interréticulaire d_{hkl} associée à la famille de plans hkl . On rappelle ici la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (9)$$

avec n ordre de réflexion, λ longueur d'onde de l'anticathode utilisée, d_{hkl} distance caractéristique de la famille de plans hkl et θ angle du faisceau incident.

Pour les argiles seules et les nanocomposites, un balayage d'angles de $1,5^\circ$ à 10° a été effectué, avec un pas de $0,02^\circ$ et une durée de 2 secondes par pas. Cette plage d'angles contient les angles caractéristiques des différentes argiles utilisées et ne contient pas de pics de diffraction correspondant aux cristaux du polypropylène, ce qui permet une analyse uniquement centrée sur le réseau d'argile.

La diffraction des rayons X a également été utilisée afin de caractériser la structure cristalline des échantillons, notamment en calculant le pourcentage de phase cristalline dans l'échantillon. Au préalable, nous avons analysé les échantillons purs comme le polypropylène ou le PP-g-MA à l'aide d'un balayage de 5° à 60° afin d'évaluer la structure cristalline complète. La méthode de calcul du taux de cristallinité a été développée par Hermans et Weidinger (1960) et Challa et al. (1962). A partir du diffractogramme d'un matériau semicristallin comme le polypropylène, la fraction de phase cristalline, ou taux de cristallinité, peut être calculée de la manière suivante:

$$X_c = \frac{1}{1 + 1,297 \cdot \frac{S_a}{S_c}} \quad (10)$$

avec S_c la surface des pics de diffraction qui représentent la phase cristalline et S_a la surface en dessous du halo amorphe sur le diffractogramme. Pour cette étude, X_c a été calculée entre les angles 2θ compris entre $9,8$ et 28° .

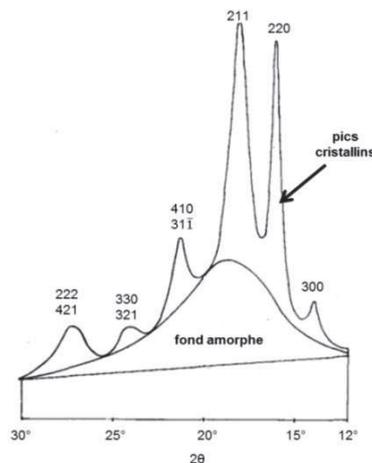


Figure 2.9 : Diffractogramme d'un polystyrène isotactique avec délimitation des « aires amorphes » et des « aires cristallines », d'après Challa et al. (1962)

Sur la Figure 2.9, on peut voir une délimitation schématique de l'aire du fond amorphe et des pics cristallins, mais on voit qu'il faut considérer le calcul du taux de cristallinité avec précaution car la

délimitation des zones amorphes et cristallines n'est pas évidente et pas toujours clairement établie. Il faudra donc compléter cette analyse avec les mesures effectuées en calorimétrie différentielle.

2.2.4 Rhéométrie

La rhéométrie permet de caractériser les propriétés en écoulement d'un matériau, par exemple les propriétés viscoélastiques d'un matériau à l'état fondu. Les analyses rhéologiques ont été effectuées en cisaillement oscillatoire sur un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR-302. Le rhéomètre applique une contrainte via une géométrie (partie supérieure) et récupère le déplacement angulaire de l'échantillon sous l'effet de la contrainte à l'aide d'un capteur de déplacement. La géométrie utilisée ici est de type plan-plan de diamètre 25 mm avec un entrefer imposé de 1,25 mm. L'outil inférieur est fixe et relié à un thermocouple. Le rhéomètre peut imposer des fréquences angulaires allant de 10^{-4} à 628 rad/s et sa gamme de mesure de couple s'étend de 0,01 $\mu\text{N.m}$ à 0,02 N.m. Les mesures sont faites à une température fixée, sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation des échantillons. La pastille est placée entre les deux outils, puis dans un four qui chauffe à la température désirée.

Différentes mesures ont été effectuées, puis traitées par le logiciel du fournisseur. Les données comme le module de stockage G' , le module de perte G'' et la viscosité complexe ont été récupérées. Les modules G' et G'' correspondent aux parties réelles et imaginaires du module de cisaillement complexe. Ils donnent une indication sur le comportement du matériau : si $G' > G''$, le matériau a un comportement pseudo-solide ; si au contraire $G' < G''$, le matériau a un comportement pseudo-liquide. La viscosité complexe est reliée aux modules de stockage et de perte par la relation suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (11)$$

Des balayages en temps, déformation et fréquence ont permis de caractériser les matériaux sous différents aspects. Les balayages en temps ont été effectués sur une durée de 2h, à une déformation de 1% et une fréquence angulaire de 1 rad/s. Ces mesures renseignent sur la stabilité thermique des matériaux dans le temps à une certaine température. Les balayages en déformation permettent de caractériser le domaine de viscoélasticité linéaire, c'est-à-dire le domaine sur lequel les modules G' et G'' sont indépendants de la déformation. Quand la déformation devient trop importante, on observe une chute des modules, signe du passage au domaine de viscoélasticité non-linéaire et éventuellement à l'altération de la structure de l'échantillon ou du matériau à ces hautes déformations. On peut ainsi définir la déformation critique, qui correspond à la déformation limite du domaine linéaire. Enfin, des balayages en fréquence dans le domaine linéaire permettent de caractériser le comportement du matériau (newtonien, rhéofluidifiant...) et permettent de sonder sa structure. Ils renseignent également sur la valeur de la contrainte seuil à basse fréquence pour les nanocomposites (voir chapitre I, paragraphe 1.3.3), c'est-à-dire l'élasticité du réseau formé par les charges, ce qui renseigne sur les interactions charge/charge et donc sur l'efficacité du renforcement opéré par l'argile au sein du matériau.

L'avantage de cette méthode est qu'elle caractérise la totalité de la pastille de mesure, contrairement aux autres techniques de caractérisation qui fournissent des informations très localisées en intervenant sur des zones très petites. Toutefois, la rhéométrie ne donne des informations sur l'échantillon que dans des conditions particulières, c'est pourquoi elle nécessite d'être complétée par d'autres méthodes de caractérisation.

2.2.5 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'avoir accès aux transitions thermiques se produisant dans un matériau soumis à un chauffage ou un refroidissement. Le principe est le suivant : une rampe de température est imposée à l'échantillon et à une référence (capsule vide). Un thermocouple est relié à chaque matériau. Les deux capsules sont chauffées dans leur four respectif, et à chaque instant la puissance est ajustée afin que la différence de température entre le matériau et la référence soit nulle. La puissance fournie au matériau permet d'avoir accès aux températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse, ainsi qu'aux enthalpies de fusion et de cristallisation.

Dans cette étude, la DSC utilisée est une Perkin Elmer 8500 à compensation de puissance. Elle est équipée de deux fours, un pour chaque échantillon, placés dans un même bloc froid isotherme. Les données sont transmises par les thermocouples. On obtient alors les courbes de DSC classiques, flux de chaleur en fonction du temps ou de la température. La convention que nous avons adoptée veut qu'une réaction exothermique se traduise par un pic négatif.

Pour les analyses DSC concernant le comportement cristallin, les échantillons ont tous subi une première chauffe, allant de la température ambiante jusqu'à 220°C à une vitesse de 20°C/min, puis sont maintenus pendant 3 minutes à cette température, permettant de s'affranchir du passé thermomécanique. Ils sont alors refroidis jusqu'à la température ambiante (20°C). Six vitesses de refroidissement ont été utilisées, afin d'étudier leur influence sur la cristallisation du matériau : -1, -5, -10, -20, -50 et -100°C/min. Enfin, l'échantillon est de nouveau chauffé jusqu'à 220°C à la même vitesse que pour la première chauffe, 20°C/min.

Le taux de cristallinité est calculé de la manière suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (12)$$

avec ΔH l'enthalpie de cristallisation du matériau et $\Delta H_{100\%}$ l'enthalpie de cristallisation d'un polypropylène 100% cristallin.

D'après la littérature, l'enthalpie de cristallisation d'un polypropylène 100% cristallin vaut 207 J/g (Na et al., 2005), c'est donc la valeur qui a été prise pour les calculs de cette étude.

2.2.6 Microscopie optique à lumière polarisée

Une platine chauffante Mettler a été utilisée afin de caractériser la cristallisation isotherme des matériaux. Elle est couplée à un microscope optique et permet d'étudier la cristallisation grâce à un contrôle précis des températures.

Le mode opératoire est le suivant : l'échantillon sous forme de granulés est fondu entre deux plaques de verre afin d'obtenir un film d'environ 100 μm d'épaisseur. L'échantillon est porté à une température de 220°C, puis maintenu 3 minutes à cette température, encore une fois afin d'effacer le passé thermomécanique des échantillons. Il est ensuite refroidi, à une vitesse de 10°C/min, jusqu'à une certaine température à laquelle la cristallisation va être observée. Quatre températures ont été choisies ici : 135, 130, 125 et 123°C. Ces températures sont situées légèrement au-dessus de la température de cristallisation à 10°C/min afin de pouvoir observer la morphologie. L'échantillon est alors maintenu pendant 15 ou 30 minutes (en fonction de la température choisie, le phénomène de cristallisation est plus ou moins rapide). Les phases de refroidissement et à température constante ont été effectuées sous un flux constant d'azote. Les températures et les vitesses de chauffe et de refroidissement sont les mêmes que celles utilisées en calorimétrie différentielle, dans la mesure du possible, afin d'obtenir des résultats comparables.

La morphologie des échantillons a été observée à l'aide d'un microscope entre analyseur et polariseur croisés du modèle Leica DMRX. On dit que le polariseur et l'analyseur sont croisés, ce qui veut dire que la lumière ne passe pas pour un système isotrope. Lorsque des sphérolites se forment, ils peuvent alors diffuser la lumière et c'est pour cela qu'ils apparaissent à l'image en blanc. Pendant le processus de cristallisation, des images sont enregistrées toutes les 15 ou 30 secondes (en fonction de la température) à l'aide d'une lentille Leica et un grandissement de 20. Le logiciel Leica Application Suite a été utilisé pour collecter les images.

La cinétique globale $\alpha(t)$ de cristallisation a été assimilée à la variation du taux de cristallinité relatif en fonction du temps et calculé en fonction de l'intensité relative de lumière transmise, par la formule suivante :

$$\alpha(t) = I_{rel} = \frac{I_t - I_0}{I_0 - I_\infty} \quad (13)$$

avec I_t l'intensité de lumière transmise au temps t , et I_0 et I_∞ les intensités de lumière transmises au temps initial et au temps infini, respectivement.

Il a en effet été montré par Monasse et al. (2004) que pour un polypropylène isotactique, la corrélation entre la fraction cristalline transformée $\alpha(t)$ était équivalente à celle calculée à l'aide de la fraction de surface occupée par des morphologies cristallines, ce qui permet d'utiliser cette méthode. L'intensité relative est calculée grâce à une moyenne des niveaux de gris sur l'image : plus le niveau de gris est faible (proche du blanc), plus la fraction transformée est élevée, et vice versa.

2.3 Matériaux de l'étude

Les différents matériaux utilisés pour cette étude sont présentés ici. Les caractéristiques des différentes matrices polypropylène, du compatibilisant PP-g-MA ainsi que des différentes argiles sont détaillées dans cette partie.

2.3.1 Matrice polypropylène

Tableau 2-5 : Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène Moplen HP400R, (*) données fournisseur, (**) Duval (2004), (***) Domenech (2012)

Masse volumique* (25°C)	0,905 g.cm ⁻³
Indice de fluidité* (230°C/2,16 kg)	25 g/10 min
Température de fusion** T_f	165°C
Température de cristallisation** T_c	110°C
Température de transition vitreuse** T_g	-10°C
Conductivité thermique* k	0,22 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité calorifique C_p ** (25°C)	1700 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Enthalpie de fusion (10°C/min)	89,2 J/g
Masse molaire moyenne en poids***	204 kg/mol

Deux matrices polypropylène ont été utilisées au cours de cette étude. La première est la matrice commercialisée sous le nom de Moplen HP400R par la société LyondellBasell. C'est un homopolymère isotactique de grade injection. Un polymère isotactique présente une structure cristallographique très régulière, donc propice à la cristallisation. Le grade injection indique un polymère relativement fluide car adapté au procédé d'injection, au cours duquel le polymère ne doit pas être trop visqueux afin de pouvoir remplir le moule rapidement. Les principales caractéristiques du polypropylène Moplen HP400R sont présentées dans le Tableau 2-5.

Le Moplen HP400R a été caractérisé par analyse rhéologique. L'objectif était dans un premier temps d'évaluer sa stabilité thermique, c'est-à-dire la tenue à une certaine température pendant un temps donné. L'échantillon a donc été placé à 180°C à une déformation de 1% et une fréquence angulaire de 1 rad/s, pendant une durée de 2 h (Figure 2.10a). On voit sur cette figure que les modules dynamiques G' et G'' sont stables à cette température et gardent une valeur quasiment constante tout le long de la mesure. Un balayage en déformation a été appliqué au produit, entre 0,1% et 250% de déformation, toujours à une fréquence de 1 rad/s et une température de 180°C. L'objectif ici est de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Sur la Figure 2.10b, on voit que les modules G' et G'' sont constants jusqu'à une déformation critique d'environ 40%. Il est donc important de se placer à une déformation inférieure pour toutes les autres mesures, c'est pourquoi elles ont été effectuées à une déformation de 1%.

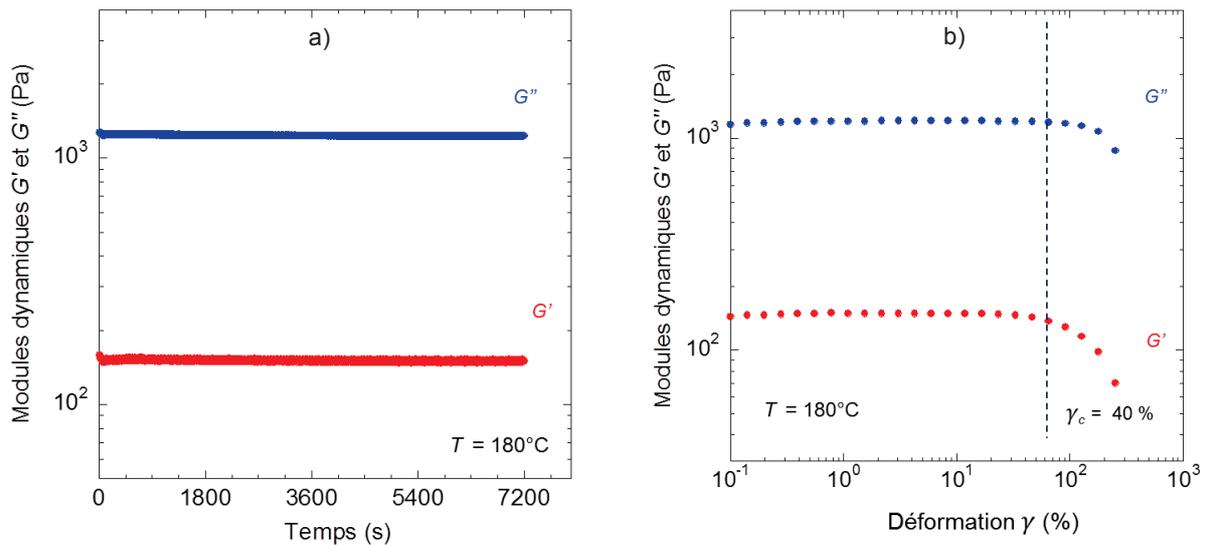


Figure 2.10 : Mesures des modules dynamiques G' et G'' du PP Moplen HP400R en fonction a) du temps (avec $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et $\gamma = 1\%$) et b) de la déformation ($\omega = 1 \text{ rad/s}$), à $T = 180^\circ\text{C}$

Des balayages en fréquence ont été effectués, entre 0,1 et 100 rad/s, à trois températures différentes (180, 200, 220°C). Le matériau présente le même comportement et donc la même forme de courbe aux trois températures. Il est possible de superposer ces courbes en appliquant un facteur de glissement a_T . Ce facteur se définit de la manière suivante, à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

$$a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right) \quad (14)$$

avec E_a l'énergie d'activation du matériau, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température de la mesure et $T_{réf}$ la température de référence.

En général, la superposition temps-température est utilisée pour obtenir des données sur un domaine de fréquence plus large. On peut aussi l'utiliser pour avoir accès à l'énergie d'activation, qui permet de connaître la thermodépendance des propriétés du matériau. Une fois les facteurs de glissement appliqués, on obtient une courbe maîtresse qui représente la variation des modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire ω multipliée par le facteur de glissement a_T (Figure 2.11).

En récupérant les facteurs de glissement appliqués à chaque température, on peut déterminer l'énergie d'activation. On trouve $E_a = 44 \text{ kJ/mol}$.

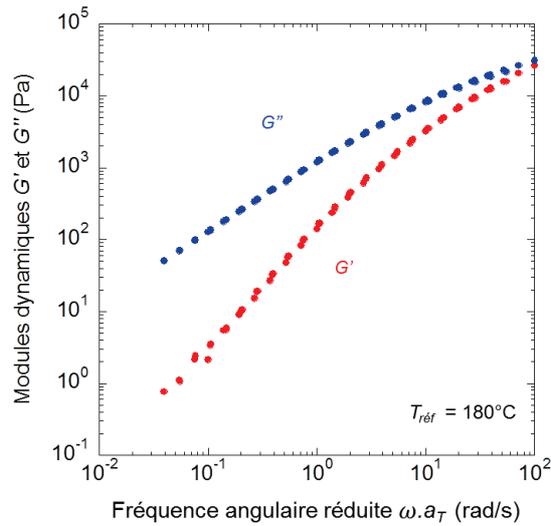


Figure 2.11 : Courbe maîtresse des modules G' et G'' du polypropylène Moplen HP400R à la température de référence de 180°C

Il est également possible d'obtenir la courbe maîtresse de la viscosité en fonction de la fréquence en traçant $\eta^*(\omega)/a_T$, appelée viscosité réduite, en fonction de $\omega.a_T$, ou fréquence angulaire réduite (Figure 2.12).

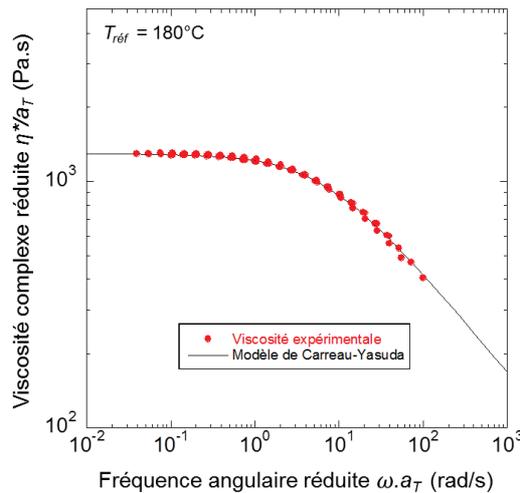


Figure 2.12 : Courbe maîtresse de la viscosité complexe du polypropylène Moplen HP400R à la température de référence de 180°C et comparaison avec le modèle de Carreau-Yasuda

La variation de la viscosité complexe avec la fréquence est bien représentée par le modèle de Carreau-Yasuda, présenté dans le Chapitre I :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (15)$$

En appliquant la méthode des moindres carrés, on peut calculer les différents paramètres du modèle pour ce produit. On obtient les valeurs suivantes présentées sur le Tableau 2-6. La Figure 2.12 montre l'excellente corrélation entre ce modèle et les valeurs expérimentales.

Tableau 2-6 : Valeurs des paramètres de Carreau-Yasuda pour le polypropylène Moplen HP400R ($T = 180^\circ\text{C}$)

η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m	E_a/R
1290	0,15	0,96	0,59	5270

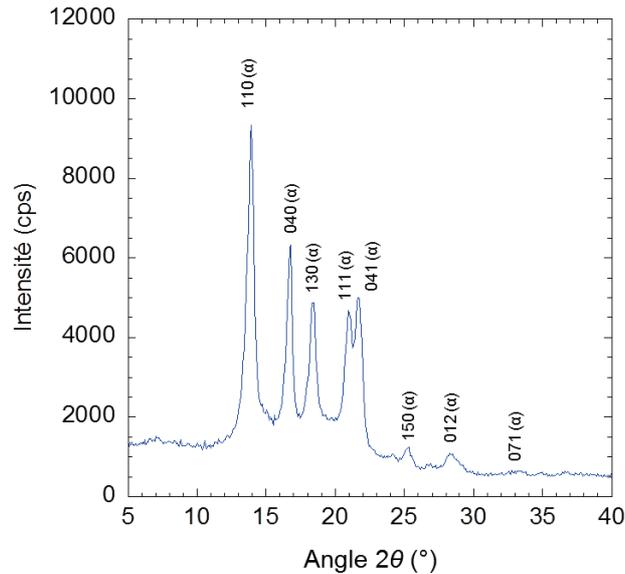


Figure 2.13 : Diffractogramme des rayons X du polypropylène Moplen HP400R

Le Moplen HP400R a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme présenté en Figure 2.13 montre que tous les pics détectés sur la gamme d'angles analysés sont caractéristiques de la phase α monoclinique du polypropylène.

Un deuxième polypropylène a également été utilisé au cours de cette étude, désigné Moplen HP400H et commercialisé par la même société, LyondellBasell. C'est aussi un homopolymère isotactique, de grade extrusion cette fois. Le grade extrusion est synonyme d'une masse molaire élevée.

Tableau 2-7 : Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène Moplen HP400H (*) Données fournisseur et (**) données mesurées

Masse volumique* (25°C)	0,9 g.cm ⁻³
Indice de fluidité* (230°C/2,16 kg)	2 g/10 min
Température de fusion** T_f	164°C
Température de cristallisation** T_c	110°C
Température de transition vitreuse** T_g	-10°C
Conductivité thermique* k	0,22 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité calorifique** C_p (25°C)	1700 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Enthalpie de fusion (10°C/min)	98,7 J/g

Le Tableau 2-7 présente les caractéristiques du polypropylène Moplen HP400H. On voit que les données sont globalement les mêmes que pour le polypropylène HP400R de grade injection, excepté pour l'indice de fluidité, qui vaut 2 ici, contre 25 pour l'autre polypropylène. Cette faible valeur indique une viscosité plus élevée. C'est pourquoi dorénavant ce polypropylène HP400H sera qualifié de « polypropylène visqueux » pour le différencier du Moplen HP400R, qui lui sera désigné comme « polypropylène fluide ».

Des analyses rhéologiques ont été effectuées sur le polypropylène visqueux. Une stabilité thermique à une température de 180°C et une déformation de 1% pendant une durée de 2h a été imposée au matériau (Figure 2.14a). Tout comme pour le polypropylène fluide, on constate que le polypropylène visqueux montre une grande stabilité dans ces conditions d'analyse, avec des modules G' et G'' qui sont quasiment constants pendant les deux heures de mesure. Le balayage en déformation (Figure 2.14b) permet de définir une déformation critique de 30%, semblable à celle du polypropylène fluide. On pourra donc effectuer les autres analyses rhéologiques à une déformation de 1% afin de se placer dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

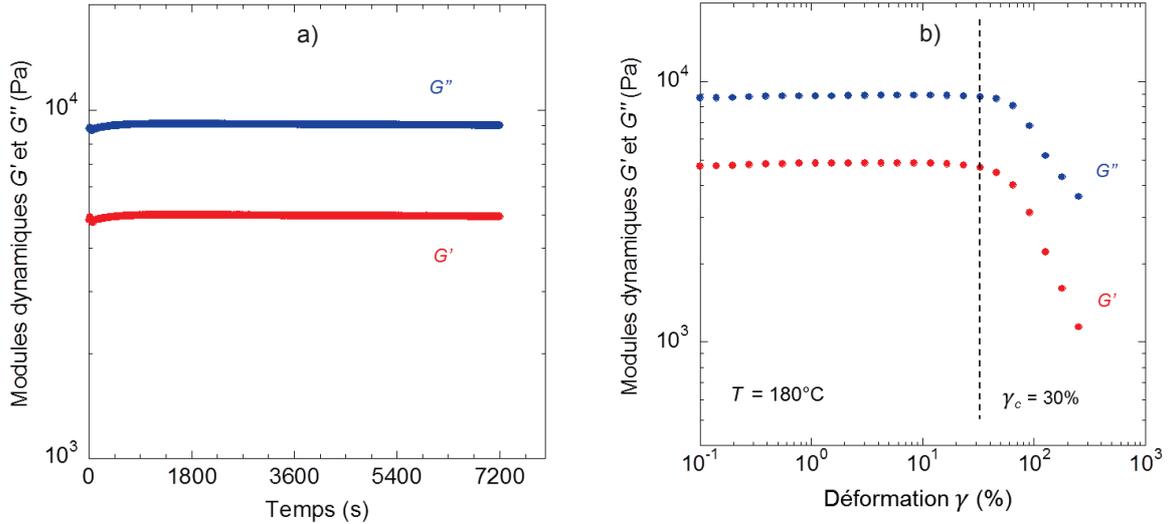


Figure 2.14 : Mesures des modules dynamiques G' et G'' du PP Moplen HP400H en fonction a) du temps (avec $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et $\gamma = 1 \%$) et b) de la déformation ($\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$), à $T = 180^\circ\text{C}$

Des balayages en fréquences ont été imposés au matériau et la Figure 2.15 présente les courbes obtenues en appliquant le principe de superposition temps/température.

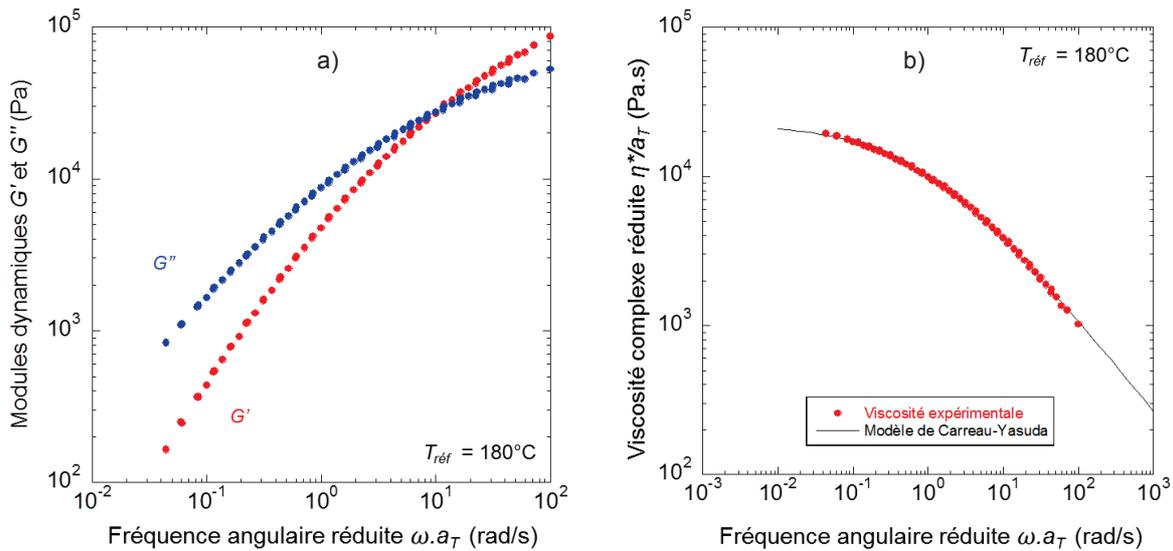


Figure 2.15 : Courbe maîtresse a) des modules G' et G'' et b) de la viscosité du polypropylène Moplen HP400H à la température de référence de 180°C

On voit sur la Figure 2.15b que le modèle de Carreau-Yasuda est encore une fois en bonne corrélation avec les données expérimentales. Les paramètres du modèle ont été calculés et sont donnés dans le Tableau 2-8 :

Tableau 2-8 : Valeurs des paramètres de Carreau-Yasuda pour le polypropylène Moplen HP400H ($T = 180^\circ\text{C}$)

η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m	E_a/R
22680	1,23	0,58	0,38	4596

A noter que la viscosité newtonienne de ce polypropylène est environ 20 fois plus élevée que celle du polypropylène fluide.

Le diffractogramme des rayons X du polypropylène visqueux est présenté en Figure 2.16. Il est presque superposable au diffractogramme du polypropylène fluide et présente exactement les mêmes pics de diffraction, caractéristiques de la phase α monoclinique.

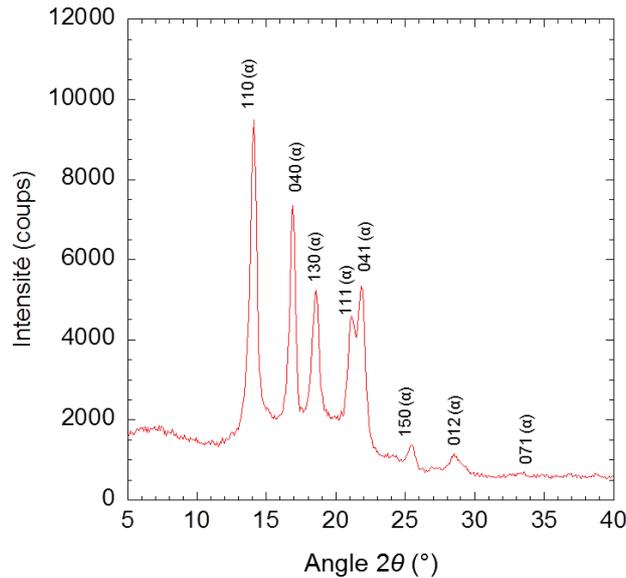


Figure 2.16 : Diffractogramme des rayons X du polypropylène Moplen HP400H

2.3.2 Agent compatibilisant

Le compatibilisant utilisé au cours de cette étude est le polypropylène greffé anhydride maléique, ou PP-g-MA, commercialisé par la société Eastman sous la référence G-3015.

Tableau 2-9 : Caractéristiques physico-chimiques du PP-g-MA G-3015 (*) Données fournisseur et (**) données mesurées

Masse volumique* (25°C)	0,913 g.cm ⁻³
Taux de greffage en anhydride maléique*	3,1% en masse
Indice de fluidité* (230°C/2,16 kg)	40 g/10 min
Température de fusion** T_f	162°C
Température de cristallisation** T_c	115°C
Température de transition vitreuse** T_g	-10°C
Masse molaire moyenne en poids*	47 kg.mol ⁻¹
Indice de polydispersité*	1,9

Le PP-g-MA est constitué d'une partie polypropylène à laquelle a été greffée la partie anhydride maléique. Le PP-g-MA présente des chaînes courtes et donc une viscosité moins élevée. Le Tableau 2-9 présente les caractéristiques du PP-g-MA G-3015.

On voit sur ce tableau que les valeurs de densité, de températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse sont très proches de celles du polypropylène fluide. Toutefois, on note un indice de fluidité plus élevé (40 contre 25 pour le polypropylène fluide), ce qui confirme la plus faible viscosité de ce matériau.

Comme pour les deux matrices polypropylènes, des analyses rhéologiques ont été effectuées. La stabilité thermique (Figure 2.17a) montre que le PP-g-MA est plutôt sensible à cette température (180°C), étant donné que les deux modules G' et G'' montrent une baisse au cours de la mesure.

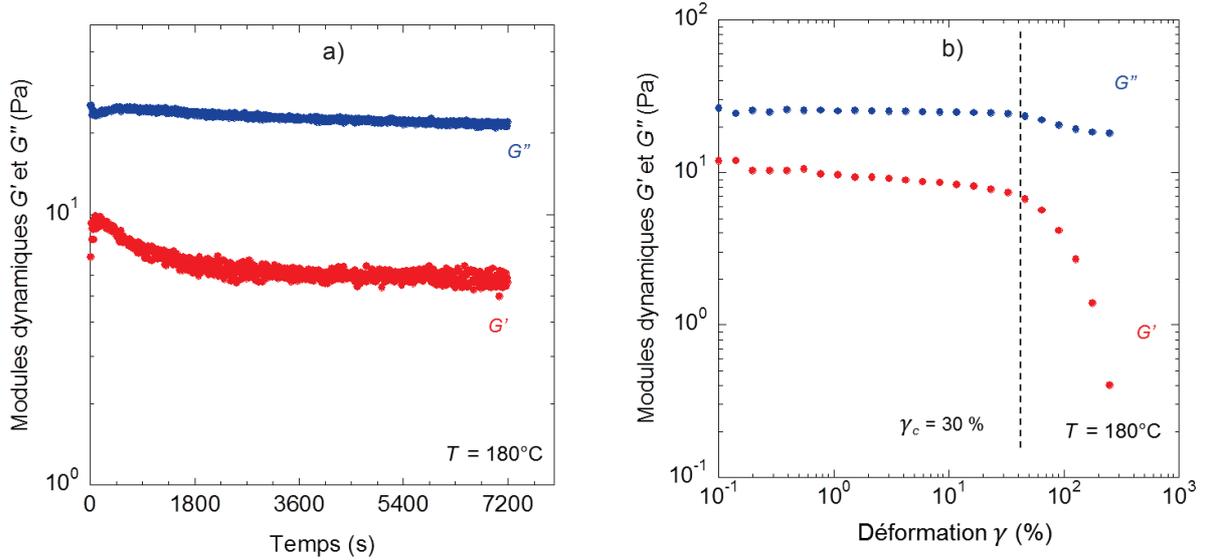


Figure 2.17 : Mesures des modules dynamiques G' et G'' du PP-g-MA en fonction a) du temps (avec $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et $\gamma = 1\%$) et b) de la déformation ($\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$), à $T = 180^\circ\text{C}$

La Figure 2.17b montre le balayage en déformation subi par le PP-g-MA et l'on voit que le domaine de viscoélasticité linéaire est ici similaire à celui de la matrice polypropylène, car on trouve une déformation critique de $\gamma_c = 30\%$ (contre 40% pour le polypropylène fluide).

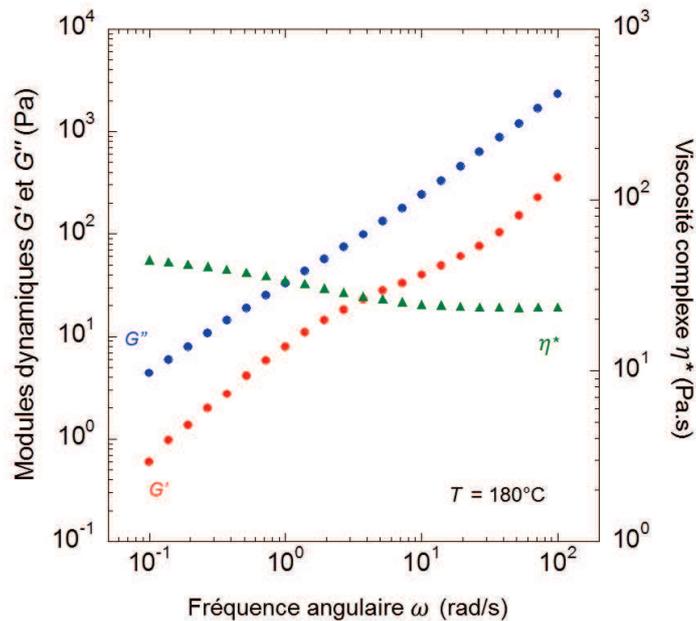


Figure 2.18 : Mesure des modules dynamiques G' et G'' et de la viscosité complexe du PP-g-MA en fonction de la fréquence à une déformation de $\gamma = 1\%$ et une température de 180°C

Les modules dynamiques G' et G'' , ainsi que la viscosité complexe ont été mesurés en fonction de la fréquence angulaire (Figure 2.18).

On voit sur cette figure un comportement différent de celui du polypropylène. Les modules dynamiques indiquent que, sur le spectre de fréquences analysées, c'est la composante visqueuse qui domine le comportement, sans jamais rejoindre la composante élastique, au contraire du polypropylène. Ce type de comportement a déjà été observé pour d'autres types de PP-g-MA (Lertwimolnun, 2006). La viscosité complexe varie très peu sur le domaine de fréquence étudié.

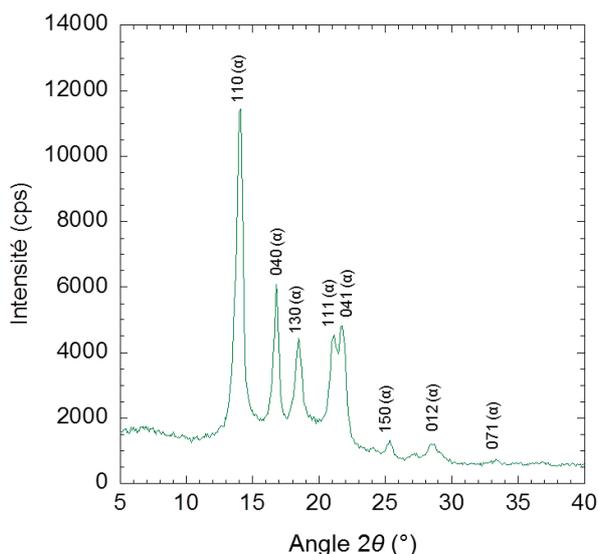


Figure 2.19 : Diffractogramme des rayons X du polypropylène PP-g-MA

Enfin, le diffractogramme des rayons X du PP-g-MA est présenté sur la Figure 2.19. On voit que le PP-g-MA présente exactement la même structure cristalline que les deux polypropylènes présentés précédemment, avec tous les pics de diffraction caractéristiques de la phase α monoclinique.

2.3.3 Argiles lamellaires

Différentes argiles lamellaires ont été utilisées au cours de cette étude. La première est connue sous la référence Dellite[®] 67G, commercialisée par Laviosa Chimica Mineraria. C'est une montmorillonite classique, organiquement modifiée par un ammonium quaternaire diméthyle dialkyle. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10 : Données physico-chimiques des trois argiles organophiles utilisées au cours de l'étude. (*) Données fournisseur et (**) données mesurées

Désignation	Cloisite 20	Cloisite 30B	Dellite [®] 67G
Masse volumique* (g.cm ⁻³)	1,77	1,98	1,70
Masse volumique apparente* (g.cm ⁻³)	0,27	0,23	0,45
Modifiant organique	Ammonium quaternaire diméthyle dialkyle	Ammonium quaternaire méthyle, 2(hydroxyéthyle), tallowalkyle	Ammonium quaternaire diméthyle dialkyle
Taux de modifiant organique**	37%	28%	41%
Distance interlamellaire** (nm)	3,28	1,87	3,51
Capacité d'échange cationique* (meq/100g)	95	90	115
Taux d'humidité*	< 3%	< 2%	3%

Deux autres argiles sont utilisées, commercialisées par BYK additives (anciennement Southern Clay Products), sous les références Cloisite 20 et Cloisite 30B. La Cloisite 20 présente des caractéristiques proches de la Dellite 67G, puisqu'elle est traitée par le même modifiant organique (ammonium

quaternaire diméthyle dialkyle) et présente une distance interlamellaire proche (3,28 nm et 3,51 nm pour la Dellite 67G). La Cloisite 30B, au contraire, possède des caractéristiques un peu différentes par rapport aux deux autres argiles. Elle présente une distance interlamellaire significativement inférieure à celle des deux autres (1,87 nm), un modifiant organique de nature différente et présent en quantité inférieure (28% contre 37% et 41% pour la Cloisite 20 et la Dellite 67G, respectivement). La Cloisite 30B est habituellement utilisée pour des mélanges avec une matrice polaire comme le polyamide.

La Figure 2.20 présente des images effectuées au MEB FEG des trois argiles de l'étude. Les argiles ont été métallisées par une couche de platine d'environ 7 nm avant l'observation. Sur chacune on observe la structure en empilements de feuillets. On distingue bien les agrégats d'argile, dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres sur l'image, mais peut aller jusqu'à 70 μm en réalité.

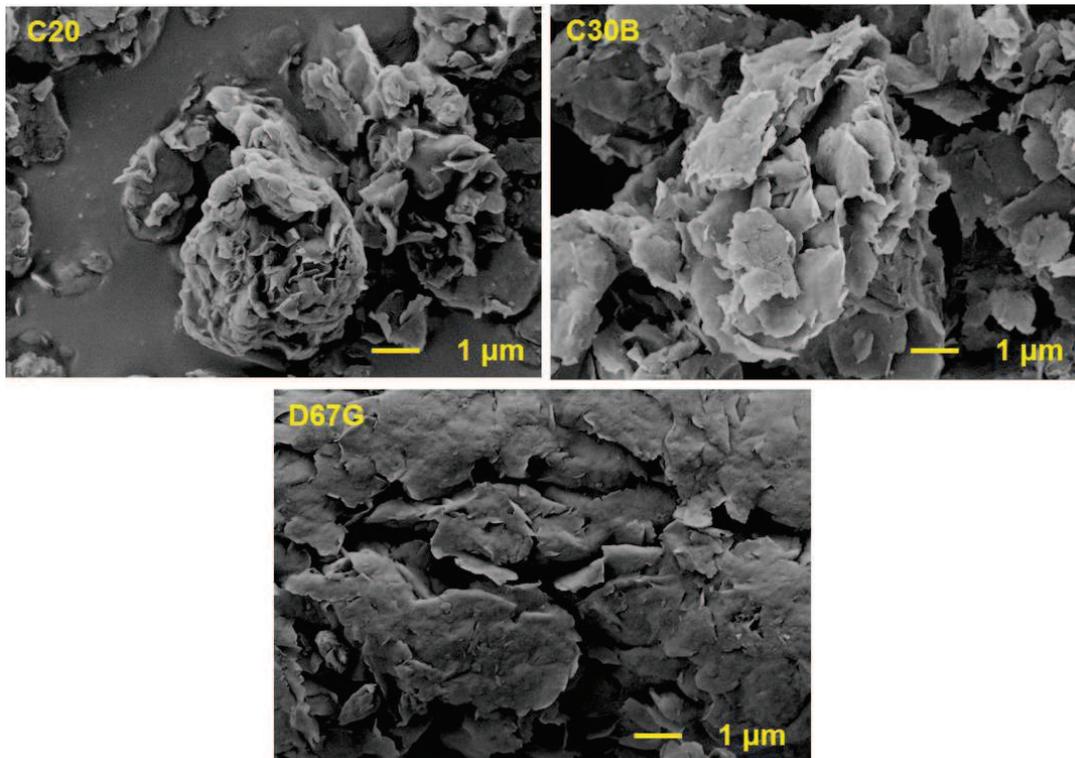


Figure 2.20 : Images MEB des trois argiles

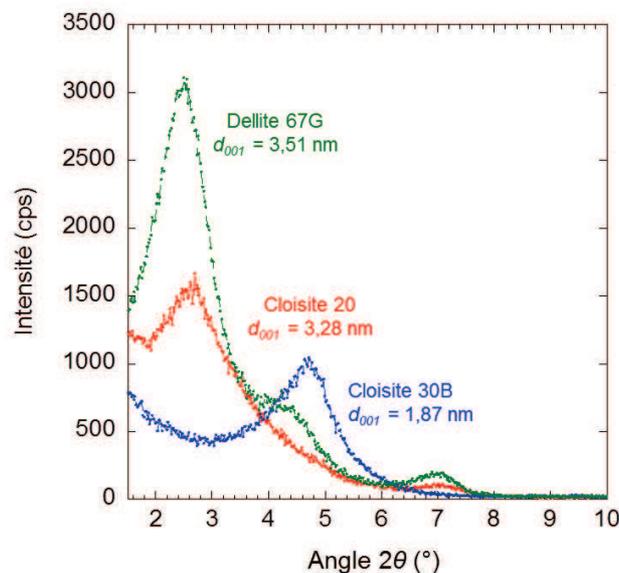


Figure 2.21 : Diffractogramme des rayons X des trois argiles utilisées

Les distances interlamellaires du Tableau 2-10 ont été mesurées par diffraction des rayons X, dont les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 2.21.

Sur ce graphe, on voit le pic correspondant au plan (001) de la montmorillonite, qui est le pic situé aux plus bas angles. Pour la Dellite 67G, il est situé à un angle de $2\theta = 2,52^\circ$ et donc à une distance interlamellaire de 3,51 nm d'après la loi de Bragg. On remarque la présence de deux autres pics pour la Dellite 67G, un situé à $2\theta = 4,25^\circ$ et un à $2\theta = 6,87^\circ$, ce qui correspond à des distances interlamellaires de 2,08 et 1,29 nm, respectivement. Ces deux autres pics ne correspondent pas à des réflexions d'ordres différents. Ces pics situés à plus grands angles correspondent à des configurations différentes du surfactant (Lagaly, 1986), présentées dans le Chapitre I (paragraphe 1.1.5). Ainsi, le premier pic correspond à une configuration de type paraffine, le second à une configuration de type pseudotricouche, et le troisième pic à une configuration de type monocouche.

La Cloisite 20 présente un pic principal de diffraction à un angle de $2\theta = 2,69^\circ$, ce qui correspond à une distance interlamellaire de 3,28 nm. On observe la présence d'un deuxième pic, situé à $2\theta = 6,91^\circ$, correspondant à une distance de 1,28 nm. Encore une fois, ce deuxième pic ne correspond pas à une réflexion au deuxième ordre d'après la loi de Bragg, mais bien à une configuration monocouche du tensioactif. Enfin, la Cloisite 30B ne présente qu'un seul pic sur la plage d'angle étudiée. Il est situé à un angle de $2\theta = 4,71^\circ$ et correspond à une distance interlamellaire de 1,87 nm, bien inférieure à celle des deux autres argiles. Les pics de diffraction correspondant à d'autres configurations du tensioactif n'apparaissent pas sur ce graphe car ils pourraient être situés à des angles supérieurs à $2\theta = 10^\circ$.

Les argiles ont été analysées par thermogravimétrie (Figure 2.22). Cette analyse permet de mesurer l'évolution de la masse en fonction de la température. Pour cela, une rampe de température de 40°C à 800°C a été imposée aux trois argiles, à une vitesse de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à l'Université de Nice-Sophia Antipolis.

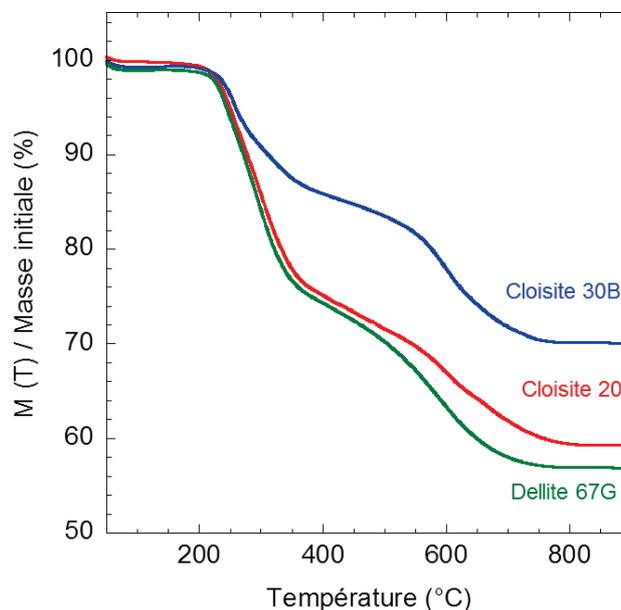


Figure 2.22 : Analyse thermogravimétrique des trois argiles utilisées

Tout d'abord, la Dellite 67G montre une légère perte de masse aux alentours de 60°C , qui correspond à l'évaporation de l'eau présente dans l'espace interfoliaire. Ensuite, une importante perte de masse est subie entre 200 et 400°C , qui correspond à la dégradation du tensioactif. Les premières molécules à être dégradées sont celles qui ne sont pas liées chimiquement aux feuillets d'argiles, appelées molécules tensioactives excédentaires. Suivent ensuite les molécules liées aux feuillets d'argile. La troisième et dernière perte de masse correspond à un phénomène de déshydroxylation (Xie et al., 2001). On remarque que le comportement est quasiment similaire pour les trois argiles, les pertes de

masse se situant quasiment aux mêmes températures. Les pertes de masse se produisent toutefois en proportions différentes, notamment pour la Cloisite 30B.

Cette mesure sera à prendre en compte lors du procédé de mise en œuvre. En effet, la température de préparation des échantillons est réglée à 180°C pour la majorité des essais. Toutefois, les phénomènes d'auto-échauffement au cours du procédé peuvent mener à des températures comprises entre 200 et 250°C, ce qui correspond aux premières températures de dégradation des tensioactifs.

Chapitre III : Etude de la formulation et des conditions de préparation au mélangeur interne

Table des matières

3 Etude de la formulation et des conditions de préparation au mélangeur interne.....	64
3.1 Influence des paramètres procédé sur la dispersion de trois argiles	64
3.1.1 Etude comparative.....	65
3.1.2 Synthèse des résultats	78
3.2 Relation entre paramètres procédé et structure	79
3.2.1 Conditions de préparation	79
3.2.2 Influence de la vitesse de rotation	79
3.2.3 Influence du temps de mélange	84
3.2.4 Conclusion	90
3.3 Influence du taux d'argile.....	91
3.3.1 Paramètres procédé	91
3.3.2 Morphologie	93
3.3.3 Rhéologie et lois d'échelle.....	94
3.4 Influence de la dispersion de l'argile sur la cristallinité du polypropylène	97
3.4.1 Cristallisation isotherme	98
3.4.2 Cristallisation anisotherme	103
3.4.3 Discussion	106
3.5 Conclusion	107

3 Etude de la formulation et des conditions de préparation au mélangeur interne

Des nanocomposites polypropylène/argile ont été préparés au mélangeur interne. Différents aspects sont étudiés ici. Tout d'abord, l'étude porte sur la nature de l'argile. Nous avons en effet comparé trois argiles organophiles que nous avons mélangées dans la matrice polypropylène pour vérifier leurs différences en termes de dispersion. Ensuite, l'influence des paramètres procédé comme la vitesse de rotation et le temps de mélange sur l'état de dispersion a été analysée. L'idée est de se familiariser avec ces paramètres à l'aide du mélangeur interne, avant d'étudier leur impact lors du procédé d'extrusion. C'est sur la composition des nanocomposites que nous avons ensuite joué, en étudiant l'influence du taux d'argile sur leur renforcement. Nous avons vérifié la présence d'un seuil de percolation et défini les lois d'échelle propres aux nanocomposites. Pour finir, nous nous sommes intéressés à la cristallinité du polypropylène dans les nanocomposites. Nous avons pour cela étudié l'influence de la dispersion de l'argile, ainsi que des différents composants du nanocomposite, sur les paramètres de cristallinité, notamment la morphologie des cristaux, le taux de cristallinité et la cinétique de cristallisation.

3.1 Influence des paramètres procédé sur la dispersion de trois argiles

Des nanocomposites ont été préparés avec trois argiles différentes : la Dellite 67G, la Cloisite 20 et la Cloisite 30B. La composition des mélanges est toujours la même (en pourcentages massiques) : 85% de polypropylène, 10% de PP-g-MA et 5% d'argile. Domenech (2012) a montré que des taux supérieurs de PP-g-MA permettaient une meilleure exfoliation, mais affaiblissaient la tenue mécanique des échantillons, c'est pourquoi nous utilisons ici une valeur intermédiaire de 10%. Le polypropylène utilisé est le polypropylène « fluide », de référence Moplen HP400R. Avant chaque mélange, le PP-g-MA et l'argile sont séchés pendant 15 heures dans une étuve à 80°C sous vide. Chaque nanocomposite a été préparé selon trois conditions différentes au mélangeur interne, données dans le Tableau 3-1 :

Tableau 3-1 : Conditions de mélange des nanocomposites

Vitesse (tr/min)	Temps (min)	Référence
100	10	1
100	20	2
200	10	3

La première condition, 10 minutes de mélange à 100 tr/min, est une condition standard. Les conditions n°2 et 3 permettent chacune de vérifier l'influence du temps de mélange et de la vitesse de rotation, respectivement, en doublant leur valeur. Il y a donc trois mélanges, chacun contenant une argile différente, préparés avec trois conditions différentes, donc neuf nanocomposites analysés ici. Les mélanges seront référencés sous la forme Argile-Condition de préparation. Par exemple C20-2 sera le mélange PP/PP-g-MA/C20 préparé selon la condition 2 à 100 tr/min pendant 20 minutes. A noter que, pour chaque mélange, le polypropylène et le PP-g-MA sont fondus pendant les deux premières minutes à une vitesse de 50 tr/min et l'argile n'est introduite qu'au bout de deux minutes, une fois la matrice fondue. Un mélange de 10 minutes est donc composé de deux minutes de fusion du PP+PP-g-MA, toujours à 50 tr/min, et de 8 minutes de mélange avec l'argile, à la vitesse indiquée dans le tableau.

3.1.1 Etude comparative

▪ Paramètres procédé

Tout d'abord, il paraît important d'analyser les paramètres procédé des mélanges. L'évolution du couple au cours du temps (Figure 3.1a) montre une brusque augmentation du couple lors de l'introduction des granulés solides, mais qui diminue tout aussi rapidement lorsque les granulés commencent à fondre. On remarque également une légère augmentation du couple lors de l'introduction de l'argile, au bout de deux minutes. Le couple diminue alors et se stabilise jusqu'à la fin du mélange. La valeur du couple final mesurée est un paramètre clé qui caractérise la viscosité du mélange à un certain taux de cisaillement. Elle a été relevée pour les différents nanocomposites (Figure 3.1b). On remarque tout d'abord que lorsque l'on augmente le temps de mélange (condition 2), la valeur du couple final varie très peu, ce qui montre que, le temps de mélange n'a que peu ou pas d'incidence sur la viscosité du nanocomposite dans ces conditions. Toutefois, lorsque l'on augmente la vitesse de rotation (condition 3), on observe une augmentation de 15 à 25% du couple final. On remarque que les mélanges contenant la Cloisite 30B présentent le couple le plus élevé en fin de mélange, quelles que soient les conditions de préparation.

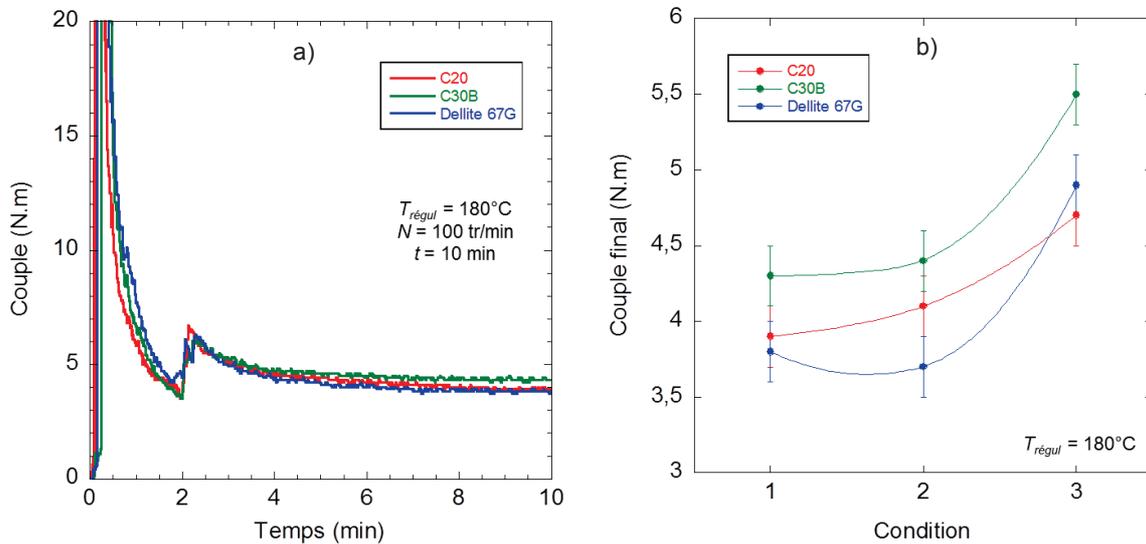


Figure 3.1 : Evolution a) du couple au cours du temps pour les trois nanocomposites en condition 1 (10 min à 100 tr/min) et b) du couple final en fonction des conditions de préparation pour les différents nanocomposites

La température matière est un paramètre important lors de la préparation des nanocomposites, car certains composants sont sensibles aux hautes températures et peuvent être dégradés, impactant ainsi les propriétés finales du matériau.

On peut définir l'évolution de la viscosité en fonction de la température par une loi de type Arrhenius :

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_{ref}) \times \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (1)$$

La Figure 3.2 présente l'évolution de la viscosité newtonienne de la matrice en fonction de la température. Elle vaut 940 Pa.s à 180°C et tombe à 740 Pa.s à 190°C, donc une chute de 20% pour seulement 10°C.

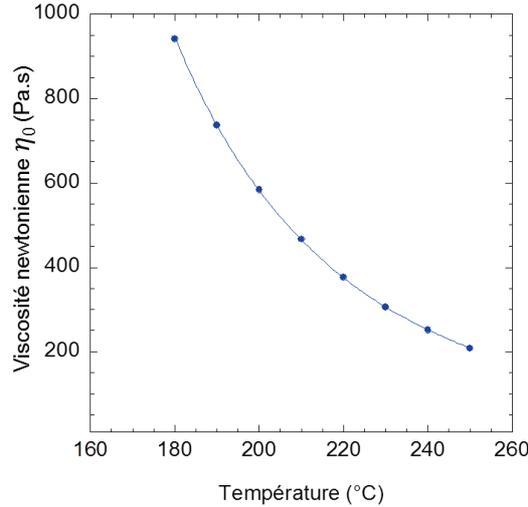


Figure 3.2 : Evolution de la viscosité newtonienne de la matrice PP/PP-g-MA en fonction de la température

En partant de l'équation de la chaleur, il est possible de modéliser l'évolution de la température moyenne au sein du mélangeur interne au cours du mélange en prenant en compte les différentes contributions de dissipation visqueuse et de convection thermique. L'équation de départ est la suivante :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} V = \eta \dot{\gamma}^2 V + h \cdot (T_p - \bar{T}) S \quad (2)$$

avec ρ masse volumique, C_p capacité calorifique, T température matière, η viscosité, $\dot{\gamma}$ taux de cisaillement, h coefficient d'échange thermique entre la matière et la paroi du mélangeur, T_p température de la paroi (température de régulation), V volume de matière mélangé et S surface d'échange entre la matière et la paroi du mélangeur.

On a donc une évolution temporelle de la température $\frac{dT}{dt}$ qui dépend d'un terme de dissipation visqueuse $\eta \dot{\gamma}^2$ et d'un terme conductif $h \cdot (T_p - \bar{T})$ modélisant la régulation en température de la paroi du mélangeur.

A l'aide de diverses hypothèses et simplifications rappelées en Annexe I, nous pouvons définir la solution à l'équation (2) suivante (le calcul est également détaillé en Annexe I) :

$$T(t) = \left(T_{init} - T_p - \frac{\eta \dot{\gamma}^2 V}{h \cdot S} \right) \times \left(\exp^{\frac{-h \cdot S}{\rho C_p V} \times t} \right) + \left(\frac{\eta \dot{\gamma}^2 V}{h \cdot S} + T_p \right) \quad (3)$$

avec T_{init} la température initiale (après introduction des granulés).

La Figure 3.3 montre les évolutions de température obtenues avec le modèle thermique mis en place, avec une température initiale fixée à 170°C. On fixe la valeur du coefficient d'échange thermique h à 100 W.m⁻².K⁻¹, afin de s'approcher au plus près des valeurs expérimentales. On voit qu'au début du mélange pour $N = 100$ tr/min, la dissipation visqueuse provoque une élévation de température relativement rapide dans un premier temps, puis moins marquée ensuite. Au cours du mélange, un régime d'équilibre entre la dissipation visqueuse et la régulation thermique s'établit. La température d'équilibre obtenue ici est de 190°C. Pour $N = 200$ tr/min, on observe une élévation de température plus importante en début de mélange et l'on voit que le régime d'équilibre met plus de temps à s'établir, du fait de la dissipation visqueuse plus importante. On obtient une température finale de 223°C. Toutefois, comme indiqué sur la Figure 3.2, la viscosité newtonienne varie fortement en fonction de la température, il faut donc corriger la valeur de la viscosité newtonienne de la matrice à plus forte vitesse. Si on utilise une viscosité de 600 Pa.s, correspondant à une température de 200°C,

le terme de dissipation visqueuse est moins important, et le régime d'équilibre s'établit plus rapidement. On obtient ainsi une température finale de 206°C.

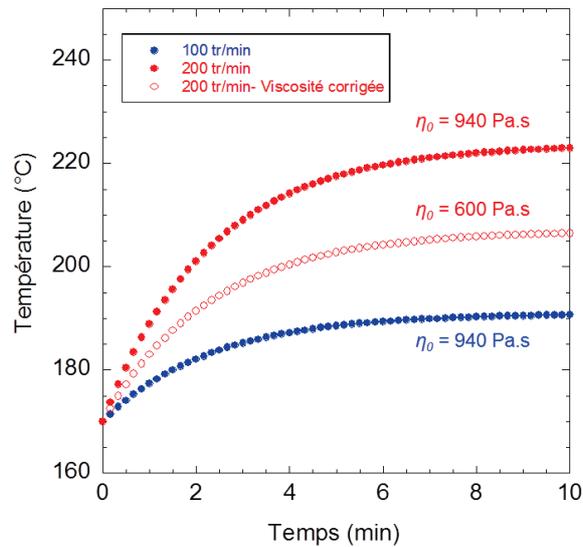


Figure 3.3 : Evolution de la température matière au sein du mélangeur interne modélisée à différentes vitesses de rotation

La Figure 3.4a présente l'évolution de la température matière mesurée au cours du temps pour la première condition de mélange, c'est-à-dire 10 minutes à 100 tr/min. On voit que le modèle thermique permet de modéliser correctement l'évolution de la température pour les trois mélanges à partir de l'introduction de l'argile, validant ainsi les différentes hypothèses et simplifications utilisées.

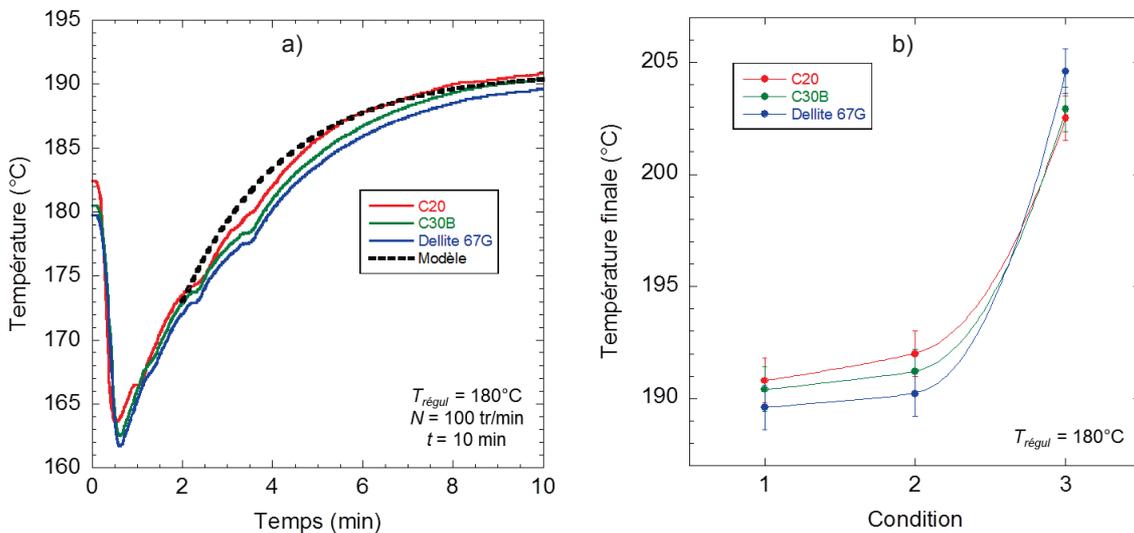


Figure 3.4 : Evolution a) de la température matière en fonction du temps pour les trois nanocomposites en condition 1 (10 min à 100 tr/min), et b) de la température finale en fonction de l'argile utilisée et de la condition de mélange

La Figure 3.4b présente la mesure de la température atteinte en fin de mélange pour les différents nanocomposites étudiés. On voit que l'influence du temps de mélange est limitée. Au contraire, la vitesse de rotation semble avoir un impact plus prononcé. Pour les trois nanocomposites étudiés, la température finale augmente fortement lorsque la vitesse est doublée. Elle atteint en effet une température supérieure à 200°C à une vitesse de 200 tr/min, alors qu'elle est plutôt autour de 190°C à 100 tr/min, que le temps de mélange soit de 10 minutes (condition 1) ou de 20 minutes (condition 2).

La Figure 3.5a montre l'évolution de l'énergie mécanique spécifique (EMS) en fonction du temps pour les trois nanocomposites préparés à 100 tr/min pendant 10 minutes. L'EMS est proportionnelle à la puissance dissipée et au temps de mélange. Or la puissance dissipée s'exprime de la manière suivante :

$$P_{dissipée} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (4)$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.

D'où :

$$EMS \propto \eta \dot{\gamma}^2 \times t_{mélange} \quad (5)$$

Le terme de cisaillement est directement lié à la vitesse de rotation, comme expliqué dans le chapitre II. L'EMS est donc dépendante de la vitesse de rotation à la puissance 2 et au temps de mélange à la puissance 1.

Sur le graphe, on remarque bien le changement de pente à partir de l'introduction de l'argile ($t = 2$ min), puis l'évolution linéaire jusqu'à la fin du mélange. La Figure 3.5b montre la valeur d'énergie mécanique spécifique de mélange (à partir de l'introduction de l'argile) fournie à chaque nanocomposite durant le mélange.

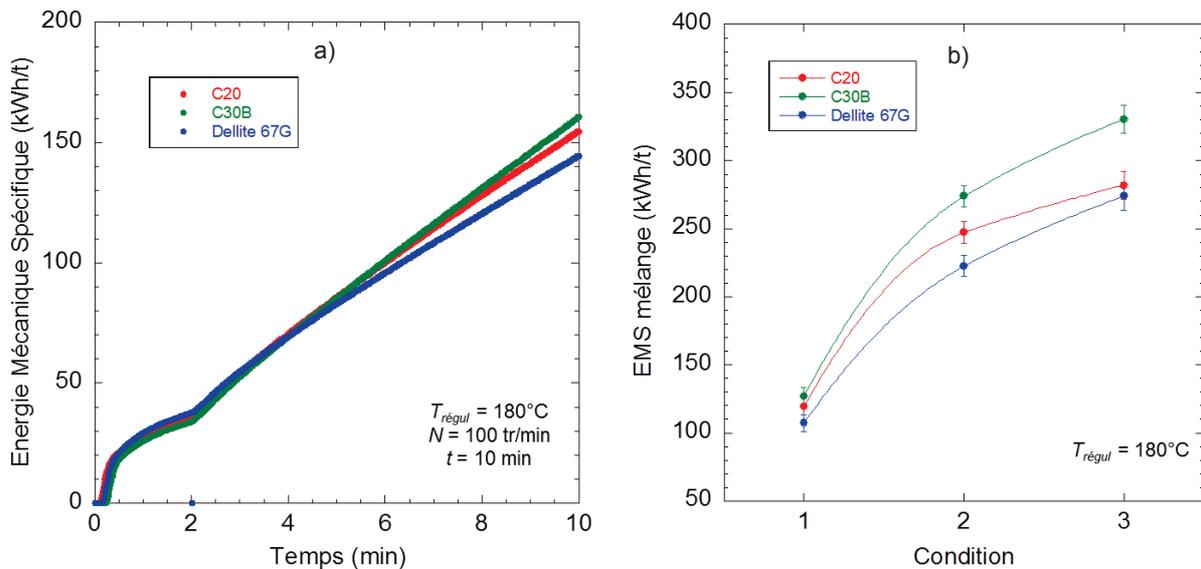


Figure 3.5 : Evolution de a) l'énergie mécanique spécifique au cours du temps pour les trois nanocomposites avec la condition 1 (10 minutes à 100 tr/min et b) l'énergie mécanique spécifique fournie au mélange en fonction de l'argile utilisée et de la condition de mélange

On voit sur ce graphe que l'énergie mécanique spécifique est plus importante lorsque la vitesse est doublée que lorsque le temps de mélange est doublé. On remarque bien la proportionnalité entre l'EMS et le temps de mélange, dont la valeur est doublée pour un temps de mélange deux fois plus important. La dépendance de l'EMS à la vitesse de rotation est ici fortement influencée par le caractère rhéofluidifiant du matériau, qui explique que l'EMS ne soit pas multipliée par 4 lorsque la vitesse est doublée. On observe plutôt ici une augmentation de l'ordre de 150%.

On remarque également que c'est le mélange contenant la Cloisite 30B qui reçoit le plus d'énergie mécanique, quelles que soient les conditions de préparation Ceci est en adéquation avec les données de la Figure 3.1b, puisque ce sont également les mélanges contenant la Cloisite 30B qui présentent les couples les plus importants. Les deux autres mélanges contenant la Cloisite 20 et la Dellite 67G présentent des niveaux d'énergie similaires. Ces paramètres auront un impact sur la morphologie finale des mélanges.

▪ **Observations microscopiques**

Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage, après préparation de disques de 25 mm de diamètre par compression, comme indiqué au chapitre II. La Figure 3.6 présente les différentes images obtenues. Pour les nanocomposites contenant la Cloisite 20, on observe peu de différence entre les échantillons C20-1 et C20-2, avec peu d'agglomérats et quelques amas. L'échantillon C20-3 présente lui beaucoup moins d'agglomérats que les deux premiers, ainsi que des particules plus petites, ce qui tend à dire que les agrégats ont été plus finement dispersés.

Les échantillons contenant la Cloisite 30B présentent un aspect singulièrement différent de ceux contenant la Cloisite 20. Ils présentent en effet des agglomérats largement supérieurs en nombre et en taille. De plus, l'aspect visuel est quasiment similaire pour les trois conditions de préparation.

Enfin, les nanocomposites contenant la Dellite 67G présentent un état de dispersion similaire à ceux contenant la Cloisite 20. Très peu d'agglomérats sont présents sur les échantillons Dell-1 et Dell-2, même si quelques particules de taille moyenne subsistent. L'échantillon Dell-3 présente quant à lui très peu d'agglomérats et de taille très petite, traduisant un bon état de dispersion à cette échelle.

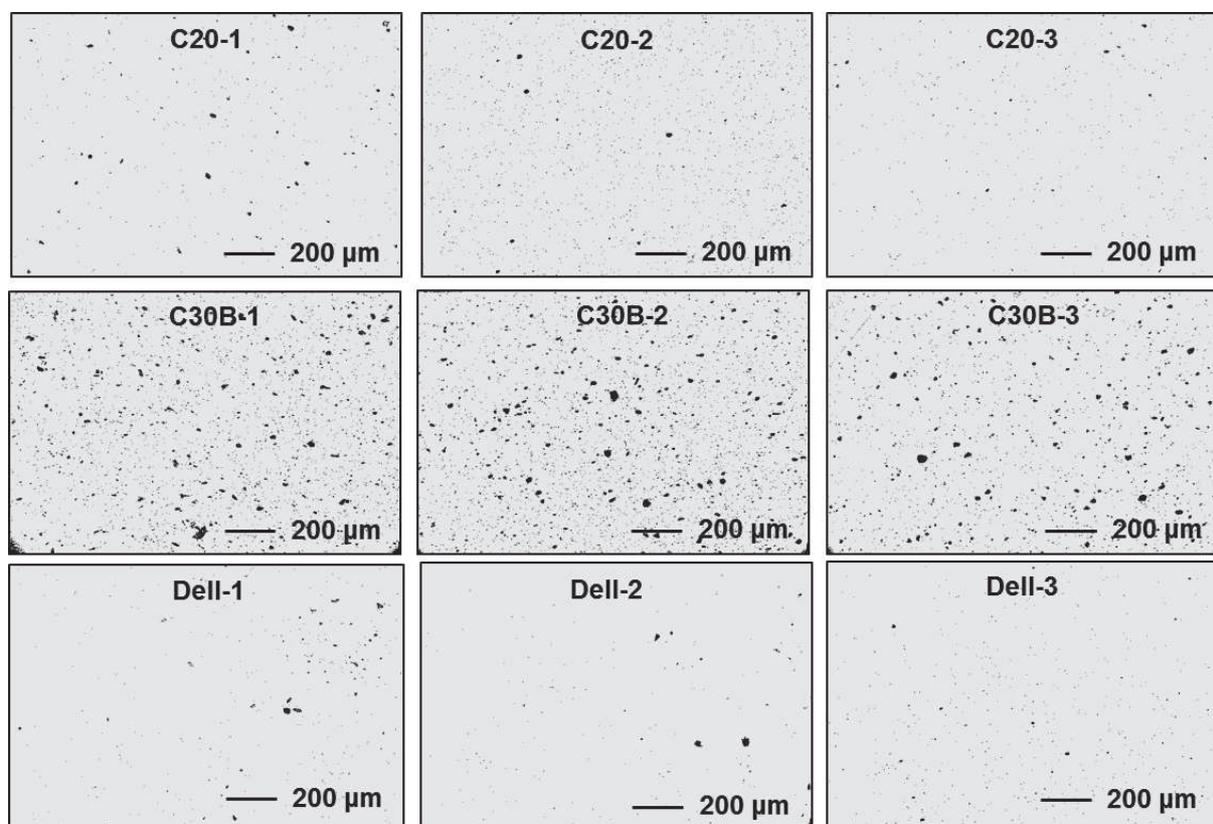


Figure 3.6 : Images MEB des mélanges contenant les trois argiles aux trois conditions de mélange différentes

Les photos effectuées au MEB ont été analysées à l'aide du logiciel de traitement d'images Visilog 6. Ces analyses ont permis de calculer le rapport d'aires des argiles présenté précédemment (voir paragraphe 2.2.2), qui représente la fraction de surface occupée par les agglomérats d'argile sur l'aire totale des photos analysées. Ce paramètre permet de quantifier l'état de dispersion de l'argile à une échelle mésoscopique. La Figure 3.7 montre l'évolution du rapport d'aires en fonction de la condition de préparation pour les trois nanocomposites étudiés.

Sur ce graphe, on voit que les nanocomposites contenant la Cloisite 20 et la Dellite 67G présentent un comportement similaire, en adéquation avec les photos. Le rapport d'aires présente une valeur relativement faible pour la condition 1 (inférieur à 0,5%), puis reste constant pour les conditions 2 et 3 (entre 0,4% et 0,2%). Les nanocomposites contenant la C30B montrent quant à eux un comportement totalement différent des deux autres. Les valeurs du rapport d'aires sont largement supérieures à

celles des deux autres (supérieures à 2,5%). Surtout, le rapport d'aires ne semble pas ou peu évoluer en fonction de la condition de préparation (entre 2,65 et 2,95%), que ce soit en augmentant la vitesse de rotation ou le temps de mélange.

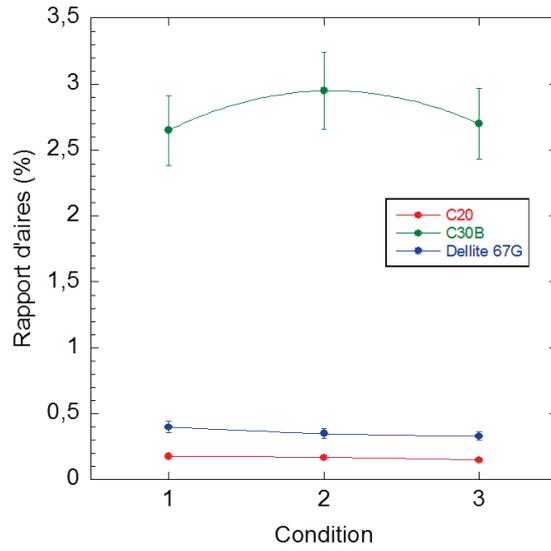


Figure 3.7 : Rapport d'aires argiles/matrice calculés en analyse des images MEB

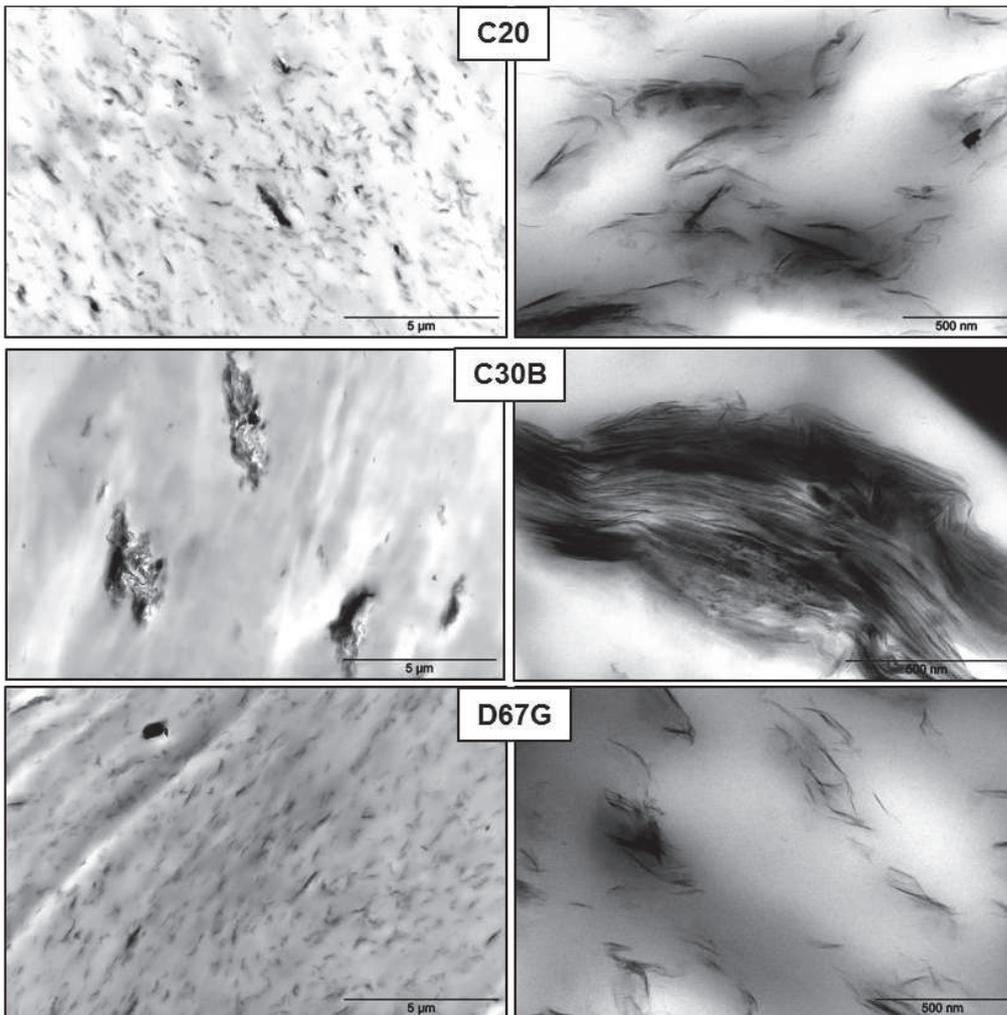


Figure 3.8 : Observations MET des trois nanocomposites en condition 1

La Figure 3.8 montre les observations effectuées au MET pour les différents nanocomposites étudiés. Seuls les nanocomposites préparés avec la première condition, c'est-à-dire à 100 tr/min pendant 10 minutes sont analysés ici. Deux photos sont présentées pour chaque échantillon : une à faible grossissement (à gauche) et une à fort grossissement (à droite).

Pour les échantillons contenant la Cloisite 20 et la Dellite 67G, on observe une bonne distribution spatiale des argiles sur l'image à faible grossissement, comme pour les images obtenues au MEB. L'image à fort grossissement nous apprend en plus qu'on a une relativement bonne dispersion de l'argile. On observe surtout des tactoïdes avec quelques lamelles. L'échantillon contenant la Cloisite 30B présente un état de dispersion bien différent des deux autres. L'image à faible grossissement montre de gros agrégats. L'image à plus fort grossissement nous indique en plus que les tactoïdes n'ont pas pu être délamérés pendant le mélange et donc qu'il n'y a pas eu exfoliation.

▪ *Etat d'intercalation*

Les nanocomposites ont été analysés par diffraction des rayons X. La Figure 3.9a présente le diffractogramme des nanocomposites contenant la Cloisite 20 avec celui de l'argile pure à titre de comparaison. Les courbes ont été déplacées verticalement pour une lecture plus claire.

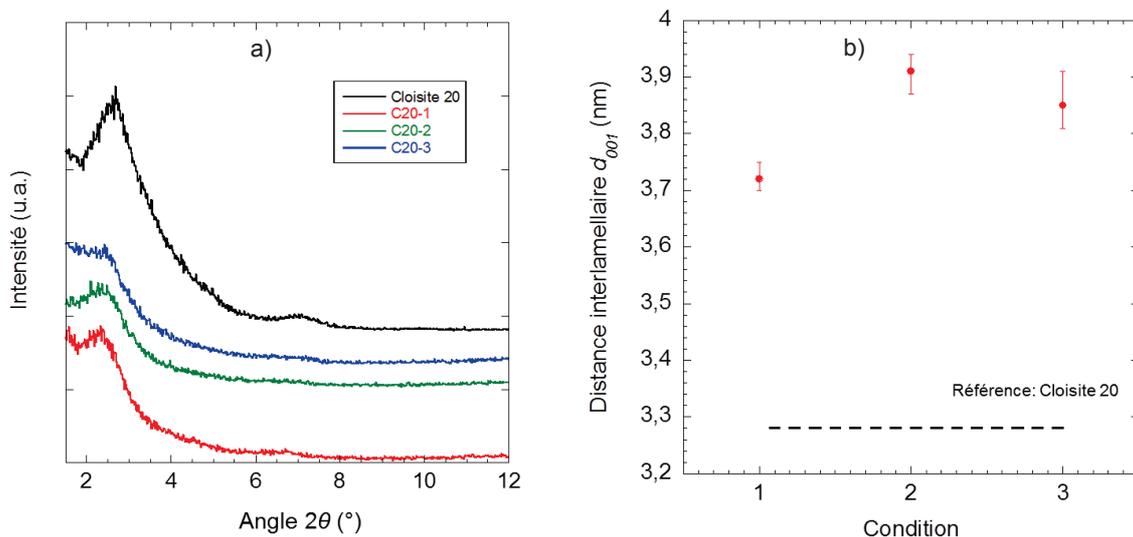


Figure 3.9 : a) Diffractogramme des rayons X pour les nanocomposites contenant la C20, et b) Evolution de la distance interlamellaire mesurée en fonction de la condition de préparation

Sur ce graphe, on voit que, pour les trois nanocomposites, le pic correspondant au plan de diffraction [001] est déplacé aux plus petits angles par rapport à l'argile pure, ce qui correspond à une augmentation de la distance interréticulaire. Le pic 001 est bien défini pour les nanocomposites C20-1 et C20-2, et un peu plus étalé pour le C20-3, rendant le calcul de la distance interlamellaire correspondante un peu plus approximatif, d'où les barres d'erreur plus importantes sur ce dernier. Comme expliqué dans le chapitre II, on observe sur le diffractogramme de l'argile pure un deuxième pic de diffraction à une valeur de $2\theta = 6,91^\circ$, correspondant à une configuration pseudo-tricoche du tensioactif. On retrouve ce pic sur le diffractogramme du nanocomposite C20-1, mais pas sur celui des deux autres, ou alors de manière moins prononcée. La Figure 3.9b montre la valeur de la distance interlamellaire pour les trois nanocomposites par rapport à celle de l'argile pure. On voit que, pour chaque nanocomposite, la valeur du paramètre d_{001} est supérieure à 3,7 nm contre 3,28 nm pour l'argile pure, ce qui signifie qu'une intercalation efficace des feuillets d'argile par les chaînes polymère a eu lieu pendant le mélange.

La Figure 3.10a présente le diffractogramme des rayons X pour les nanocomposites contenant la Cloisite 30B avec l'argile pure en référence. Contrairement aux nanocomposites contenant la Cloisite

20, le pic de diffraction 001 de l'argile pure ($2\theta = 4,7^\circ$, ce qui équivaut à $d = 1,87$ nm) se décale vers des angles plus grands pour les trois nanocomposites. Ce pic est bien défini pour le nanocomposite C30B-1, à une valeur de $2\theta = 6^\circ$, mais beaucoup moins bien défini pour les nanocomposites C30B-2 et C30B-3. L'application de la loi de Bragg se traduit par une diminution de la distance interlamellaire dans les nanocomposites par rapport à celle de l'argile pure, ce qui indique qu'aucune intercalation n'a eu lieu pendant le mélange. Ce phénomène a déjà été observé par différents auteurs, qui expliquent que cette diminution de distance interlamellaire peut être due à une faible énergie d'interaction entre l'intercalant de l'argile et la matrice polypropylène (Rohlmann et al., 2008). D'autres suggèrent que l'intercalant utilisé pour la Cloisite 30B se dégrade à plus basse température que celui des autres argiles (170°C), ce qui expliquerait l'effondrement des tactoïdes pendant le mélange (Perrin-Sarazin et al., 2005). Toutefois, les analyses en thermogravimétrie (voir chapitre II) n'ont pas montré une différence de température de décomposition entre les différentes argiles. Enfin, plusieurs auteurs suggèrent un réarrangement du surfactant, qui passerait d'une configuration bicouche à monocouche (Kim et al., 2001; Rohlmann et al., 2008). L'arrangement bicouche correspond à un angle $2\theta = 4,7^\circ$, et l'arrangement monocouche correspond à un angle de $2\theta = 6^\circ$. Dans notre cas, l'argile pure présente bien un arrangement bicouche avec un pic à $2\theta = 4,7^\circ$ et l'échantillon C30B-1 présente un pic de diffraction à un angle de $2\theta = 6^\circ$, ce qui étaye cette théorie. Toutefois, les échantillons C30B-2 et C30B-3 présentent des pics à des angles plus faibles ($5,4$ et $5,5^\circ$ respectivement).

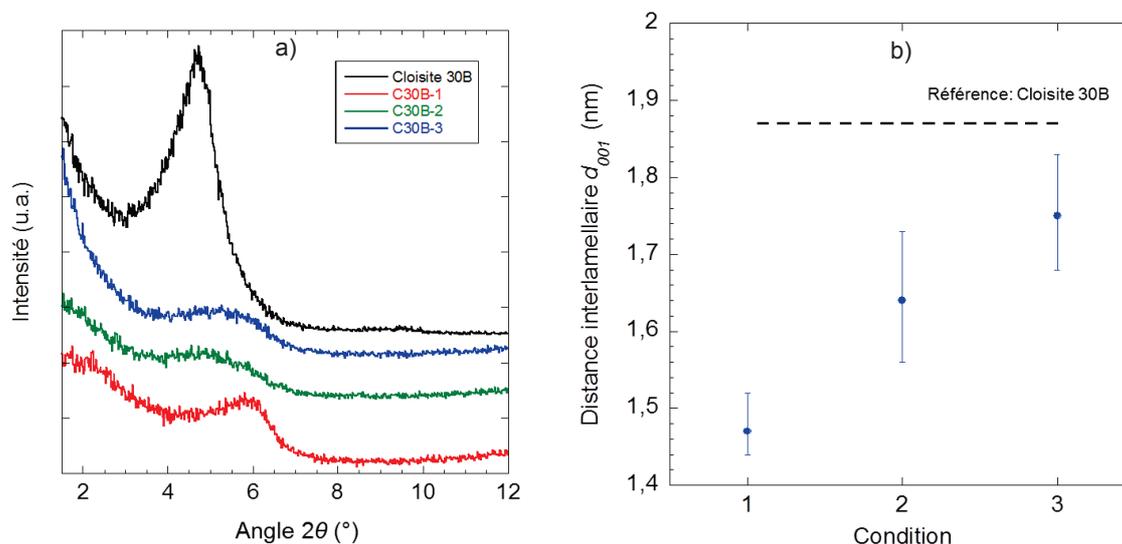


Figure 3.10 : a) Diffractogramme des rayons X pour les nanocomposites contenant la C30B, et b) Evolution de la distance interlamellaire mesurée en fonction de la condition de préparation

Enfin, on peut voir sur la Figure 3.11a le diffractogramme des rayons X des nanocomposites contenant la Dellite 67G. On voit sur ce graphe que, pour les trois nanocomposites, le pic de diffraction 001 est légèrement déplacé aux plus petits angles par rapport à celui de l'argile pure. Le diffractogramme de l'argile pure présente deux autres pics présents à des valeurs de $2\theta = 4,25^\circ$ et $6,87^\circ$, qui correspondent respectivement à des configurations bicouches et pseudo-tricouches du tensioactif. Ces pics se retrouvent sur le diffractogramme du nanocomposite Dell-1, mais pas sur celui des deux autres. La Figure 3.11b montre la variation de la distance interréticulaire avec les conditions de mélange. La distance interlamellaire dans le nanocomposite augmente au cours du mélange. Ce comportement est similaire à celui des nanocomposites contenant la Cloisite 20.

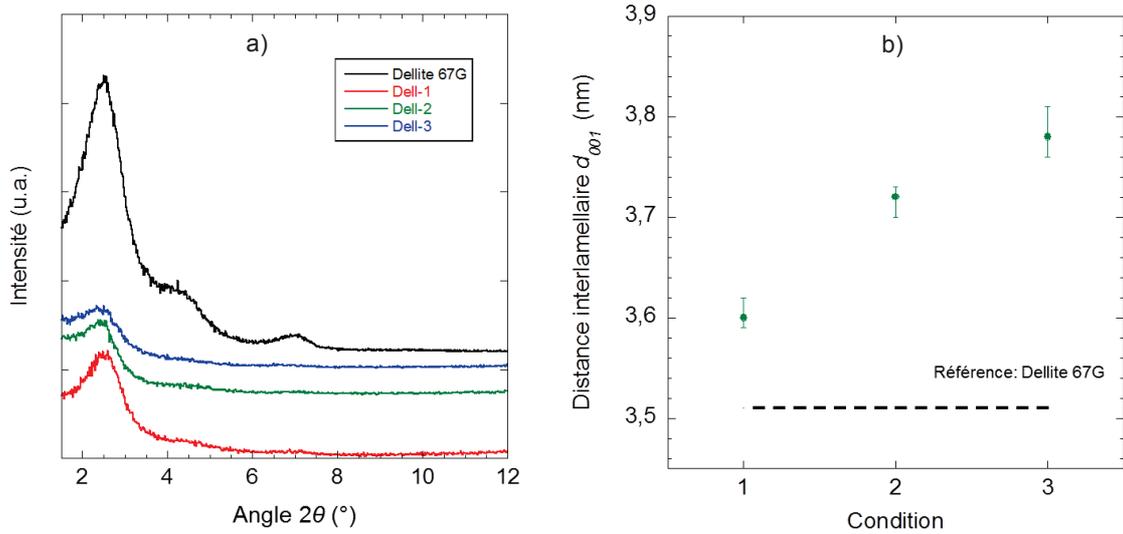


Figure 3.11 : a) Diffractogramme des rayons X pour les nanocomposites contenant la Dellite 67G, et b) Variation de la distance interlamellaire mesurée en fonction de la condition de préparation

▪ **Caractérisations rhéologiques**

Des analyses rhéologiques ont permis de caractériser les échantillons à l'état fondu. Les essais ont tous été réalisés à une température de 180°C. Un essai de stabilité thermique a tout d'abord été effectué sur les échantillons contenant la Cloisite 20 (Figure 3.12a). On voit que, pour les trois nanocomposites, le module de stockage G' augmente au cours des 30 premières minutes, puis se stabilise et n'évolue que peu jusqu'à la fin de la mesure. En comparaison, la matrice, qui désigne le mélange PP+PP-g-MA, présente une valeur de module de stockage quasi constante ou qui diminue légèrement au cours de la mesure. Une augmentation des modules dans le temps a été rapportée par différents auteurs, y compris sur des temps longs (Solomon et al., 2001, Lertwimolnun et Vergnes, 2005, Zouari et al., 2012). Dans le cas présent, cette évolution est faible après 30 minutes. Les balayages en fréquence ont donc été effectués après une stabilisation de 30 minutes à 180°C. Ce phénomène est encore imparfaitement compris. Il correspond a priori au réseau des feuillets d'argile qui se « construit » à cette température et qui renforce le nanocomposite, d'où le besoin d'attendre que la construction du réseau soit stabilisée avant d'effectuer d'autres balayages.

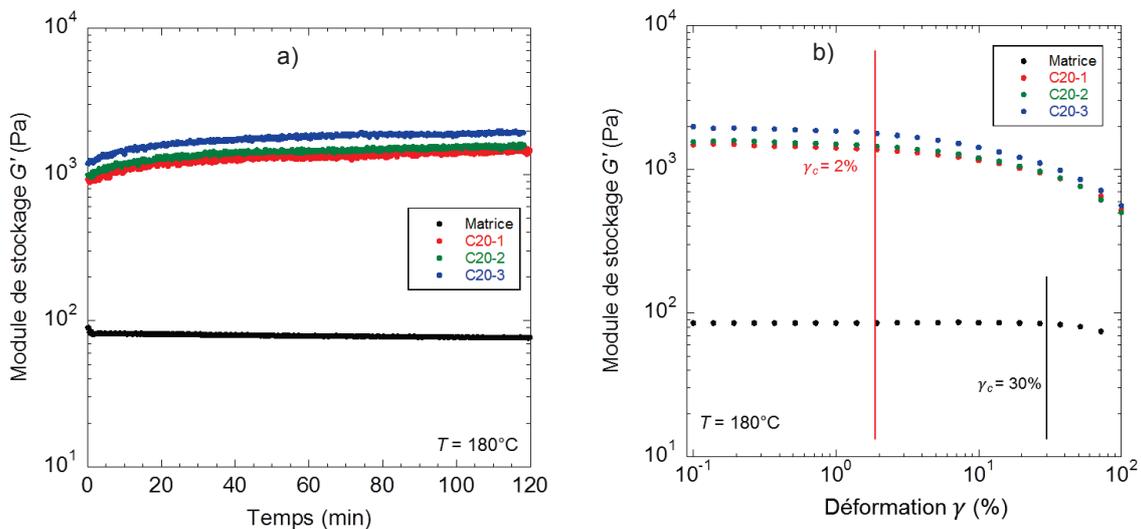


Figure 3.12 : Evolution du module de stockage a) en fonction du temps et b) en fonction de la déformation pour les nanocomposites contenant la Cloisite 20, à $T = 180^\circ\text{C}$, $\gamma = 1\%$ et $\omega = 1$ rad/s

La Figure 3.12b présente le balayage en déformation effectué sur les nanocomposites contenant la Cloisite 20. Ces analyses permettent de caractériser le domaine de viscoélasticité linéaire et de le comparer à celui de la matrice. On voit sur ce graphe que, si la déformation critique de la matrice se situe aux alentours de 30%, celle des nanocomposites est bien inférieure et se situe plutôt aux alentours de 2%. Pour les balayages en déformation, on se placera donc à une déformation de $\gamma = 1\%$ afin de se situer dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

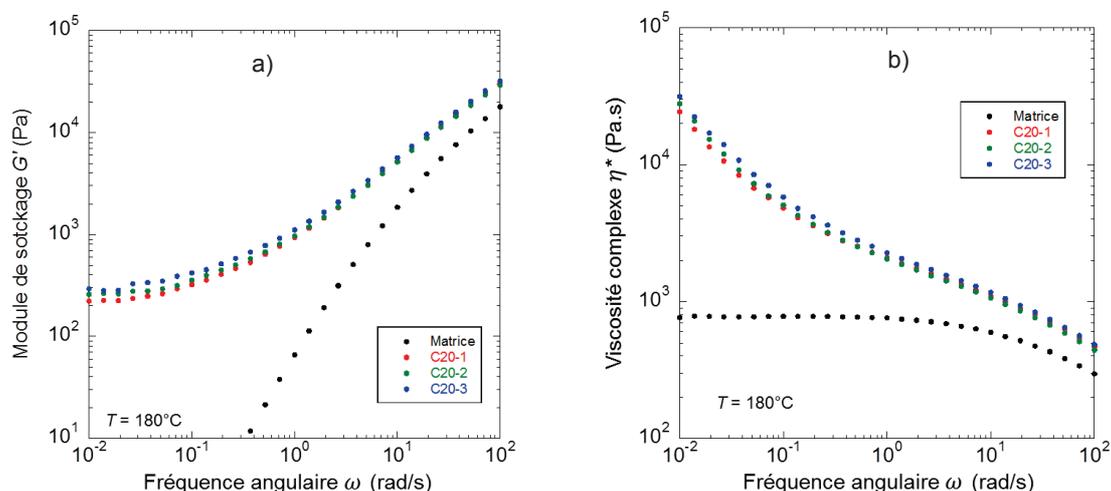


Figure 3.13 : Evolution du a) module de stockage et b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 1\%$)

La Figure 3.13 présente les balayages en fréquence effectués sur les nanocomposites contenant la Cloisite 20. On voit que, pour la mesure du module de stockage G' (Figure 3.13a), les trois nanocomposites présentent un plateau à basse fréquence, au contraire de la matrice qui présente une zone d'écoulement, où G' continue de diminuer avec la fréquence. Ce plateau, évoqué dans le Chapitre I, est représentatif d'un comportement pseudo-solide et donc caractéristique de la présence d'un réseau de percolation formée par les feuillets d'argile (Cassagnau, 2008), d'où la transition d'un comportement de type pseudo-liquide à un comportement pseudo-solide. Ce plateau se traduit sur la Figure 3.13b, par une forte augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence. Les trois nanocomposites présentent ce comportement. Le Tableau 3-2 présente les valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil calculées à partir des graphes représentant la viscosité complexe en fonction de la fréquence, pour les différents nanocomposites et la matrice. Les données ont été calculées par la méthode des moindres carrés en comparant la courbe expérimentale et le modèle. Le paramètre m , indice de pseudoplasticité, a directement été mesuré sur la courbe à partir de la pente ($m-1$) à haute fréquence.

Tableau 3-2 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposite contenant la Cloisite 20 et la matrice ($T = 180^{\circ}\text{C}$)

	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
Matrice	0	780	0,12	1,10	0,63
C20-1	210	3200	1,57	1,05	0,71
C20-2	248	3400	2,23	1,15	0,74
C20-3	256	3450	2,74	1,81	0,76

On voit dans ce tableau que la viscosité newtonienne varie peu avec les conditions de préparation pour les nanocomposites, mais qu'elle est largement supérieure à celle de la matrice, du fait de l'effet hydrodynamique apporté par les charges d'argile. La contrainte seuil, à taux de charge constant, est directement reliée au niveau d'exfoliation de l'argile au sein du nanocomposite (Lertwimolnun et Vergnes, 2005). Pour le nanocomposite C20-1, la contrainte seuil vaut 210 Pa, indiquant la présence

d'un réseau percolé de charges. Pour les mélanges C20-2 et C20-3, la contrainte seuil est légèrement plus importante, mais varie peu (248 et 256 Pa). Ce résultat mène à dire qu'un temps de mélange deux fois plus important influence autant le niveau d'exfoliation qu'une vitesse de rotation deux fois plus importante.

La stabilité thermique des nanocomposites contenant la Cloisite 30B est présentée sur la Figure 3.14a. Contrairement aux nanocomposites contenant la Cloisite 20, le module de stockage ne semble présenter aucune évolution notable au cours de la mesure, quelle que soit la condition de préparation du nanocomposite. Cela laisse à penser que l'état de dispersion de la Cloisite 30B ne permet pas de créer un réseau de charges.

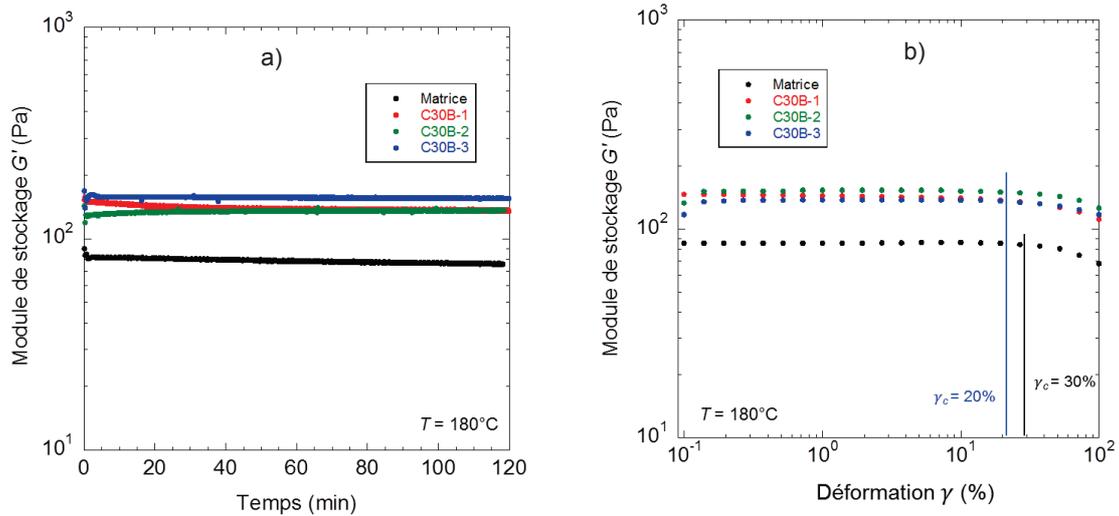


Figure 3.14 : Evolution du module de stockage a) en fonction du temps et b) en fonction de la déformation pour les nanocomposites contenant la Cloisite 30B, à $T = 180^\circ\text{C}$, $\gamma = 1\%$ et $\omega = 1 \text{ rad/s}$

La Figure 3.14b montre le balayage en déformation des nanocomposites contenant la Cloisite 30B. Les trois nanocomposites montrent une diminution du module de stockage à partir d'une déformation critique d'environ 20%, assez proche de la déformation critique de la matrice, qui est de 30%. Les trois mélanges ont un domaine de viscoélasticité linéaire bien supérieur à celui des nanocomposites contenant la Cloisite 20, qui eux présentaient une déformation critique autour de 2%.

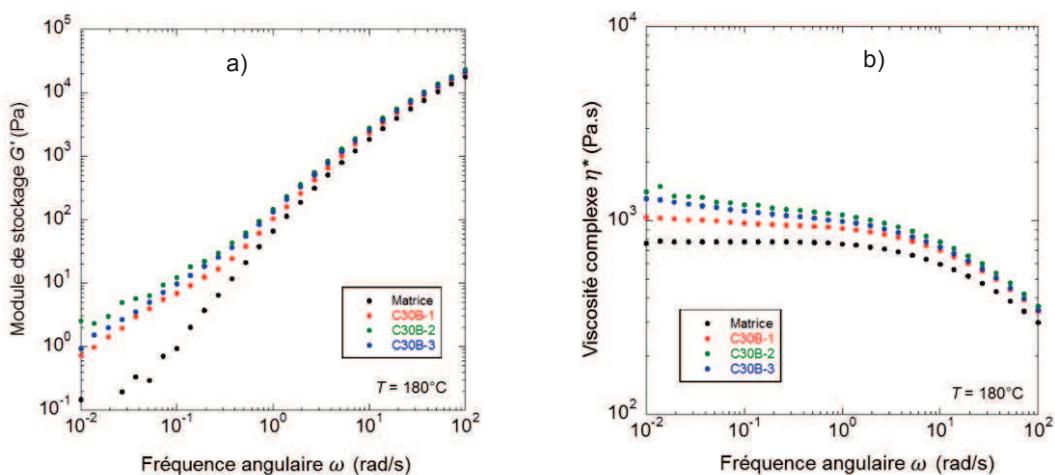


Figure 3.15 : Evolution du a) module de stockage et b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire ($T = 180^\circ\text{C}$, $\gamma = 1\%$)

Les balayages en fréquence sont présentés sur la Figure 3.15. La mesure du module de stockage G' montre que les trois nanocomposites à base de C30B ne présentent pas de plateau franc à basse fréquence comme les nanocomposites contenant la Cloisite 20, mais ne s'écoulent pas non plus

comme la matrice. Ils présentent en effet un comportement intermédiaire, avec un écoulement et une éventuelle stabilisation du module de stockage à des fréquences plus basses. Les modules mesurés à basse fréquence sont très faibles (inférieurs à 10 Pa), à la limite de la précision de l'appareil, d'où les mesures dispersées sur ce domaine. Ce comportement particulier se traduit par une mesure de la viscosité complexe légèrement supérieure à basse fréquence, sans pouvoir parler véritablement de seuil. On attribue cette augmentation de la viscosité à l'effet hydrodynamique produit par les charges, mais il n'y a apparemment pas eu d'exfoliation.

Les valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour ces mélanges sont présentées dans le Tableau 3-3. Ils confirment les tendances tirées des balayages en fréquence. Les valeurs de viscosité newtonienne montrent un effet hydrodynamique apporté par les charges, mais inférieur à celui des nanocomposites contenant la Cloisite 20, ce qui démontre une affinité charge/matrice moins bonne. De plus, les valeurs de la contrainte seuil très faibles (< 2) confirment l'absence d'exfoliation de l'argile pendant le mélange. Ces résultats concordent avec les observations au MET (Figure 3.8) qui ne montrent aucun feuillet individualisé, seulement de gros agrégats mal dispersés.

Tableau 3-3 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposite contenant la Cloisite 30B et la matrice ($T = 180^{\circ}\text{C}$)

	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
Matrice	0	780	0,12	1,10	0,63
C30B-1	0,7	990	0,03	0,69	0,39
C30B-2	1,4	1120	0,04	0,57	0,38
C30B-3	1,2	1260	0,05	0,58	0,43

Les analyses rhéologiques des nanocomposites contenant la Dellite 67G sont présentées ci-dessous. La Figure 3.16a montre la stabilité thermique des trois nanocomposites. Comme pour les nanocomposites contenant la Cloisite 20, on observe une évolution du module de stockage tout au long de la mesure. Pour le mélange Dell-2, on observe une forte augmentation dès le début, puis une stabilisation rapide au bout d'une trentaine de minutes. Pour les mélanges Dell-1 et Dell-3, l'évolution du module de stockage semble être moins marquée mais plus constante sur les deux heures de la mesure.

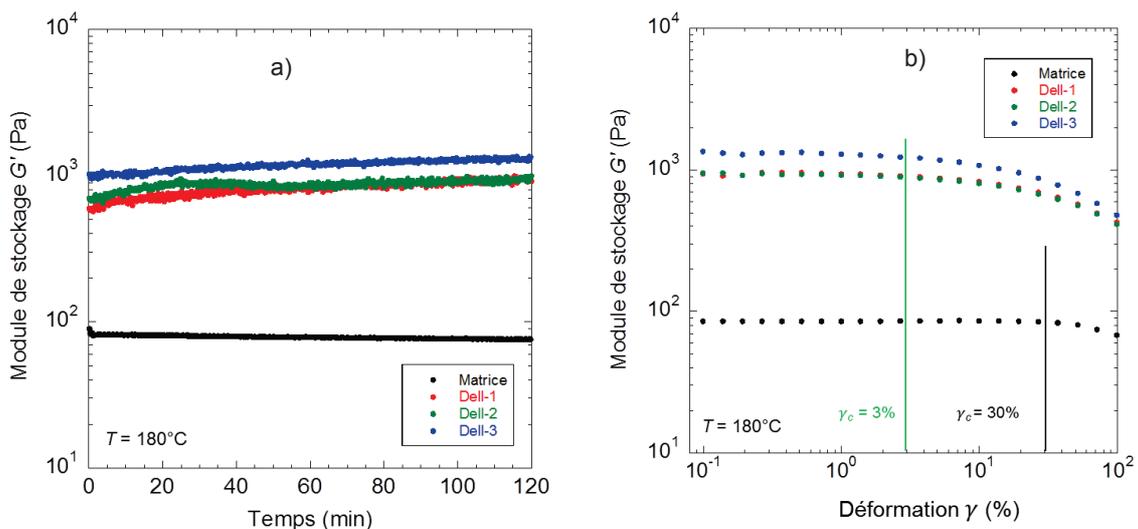


Figure 3.16 : Evolution du module de stockage a) en fonction du temps et b) en fonction de la déformation pour les nanocomposites contenant la Dellite 67G, à $T = 180^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 1\%$ et $\omega = 1 \text{ rad/s}$

La Figure 3.16b montre la caractérisation du domaine de viscoélasticité linéaire pour les trois nanocomposites. On voit qu'il est le même pour les trois mélanges, d'un ordre de grandeur inférieur de celui de la matrice, avec une déformation critique de 3%.

La Figure 3.17 présente les balayages en fréquence pour les nanocomposites contenant la Dellite 67G. La mesure du module de stockage montre, pour les trois nanocomposites, la présence d'un plateau à basse fréquence, révélateur de la présence d'un réseau de percolation. On voit également la présence d'un seuil sur les mesures de viscosité complexe, bien marqué pour les trois nanocomposites. Ces deux manifestations physiques confirment qu'il y a bien eu exfoliation au cours du mélange, quelles que soient les conditions de préparation.

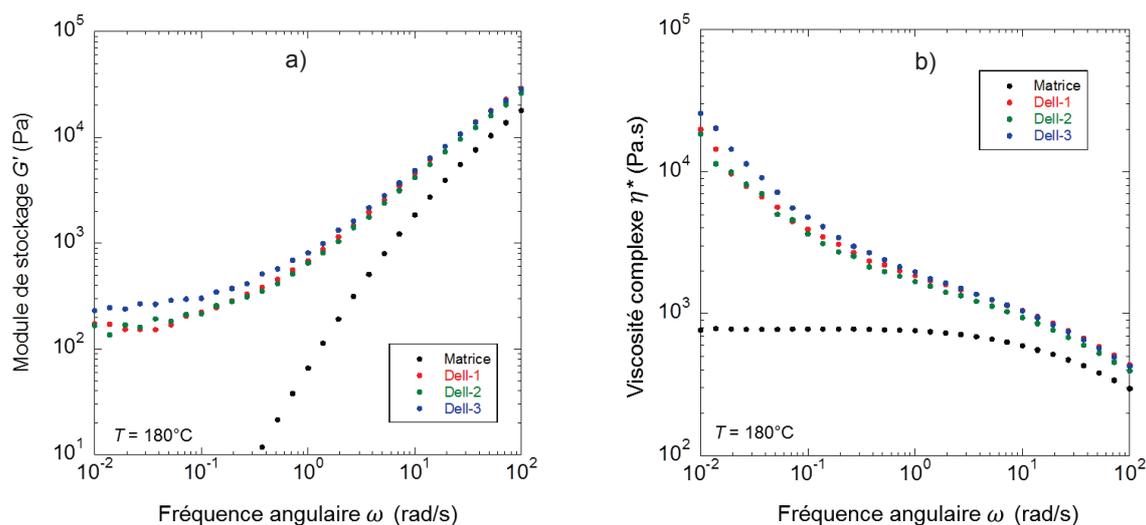


Figure 3.17 : Evolution du a) module de stockage et b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 1\%$)

Le Tableau 3-4 montre les valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil calculées pour les nanocomposites contenant la Dellite 67G. On observe pour les trois nanocomposites une forte augmentation de la viscosité newtonienne par rapport à la matrice, grâce au bon état de dispersion de l'argile. On voit également que les valeurs de seuil traduisent une exfoliation efficace de l'argile au cours du mélange. Contrairement aux mélanges contenant la Cloisite 20, on voit que la valeur de la contrainte seuil est équivalente pour les mélanges Dell-1 et Dell-2 (161 et 158 Pa), et bien supérieure pour le mélange Dell-3. Ces valeurs montrent que la vitesse de rotation des rotors a un effet plus marqué sur l'exfoliation de l'argile que le temps de mélange pour ce nanocomposite.

Tableau 3-4 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposites contenant la Dellite 67G et la matrice ($T = 180^{\circ}\text{C}$)

	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
Matrice	0	780	0,12	1,10	0,63
Dell-1	162	2550	0,39	0,54	0,56
Dell-2	153	2680	0,25	0,41	0,51
Dell-3	239	2720	0,43	0,52	0,55

La Figure 3.18 présente de manière graphique les valeurs de la contrainte seuil pour les différentes nanocomposites. On voit que la valeur de la contrainte seuil n'augmente quasiment pas en passant de la condition 1 à la condition 2 pour la Dellite 67G. Elle augmente au contraire de manière marquée avec la condition 3. Pour la Cloisite 20, on remarque un écart léger sur la contrainte seuil en passant de la condition de mélange 1 (210 Pa) aux conditions plus « sévères » (241 et 256 Pa). On voit enfin que la valeur de la contrainte seuil est proche de zéro avec la Cloisite 30B, et indépendante des

conditions de mélange, ce qui traduit une mauvaise affinité entre la matrice et la Cloisite 30B, au contraire des deux autres argiles.

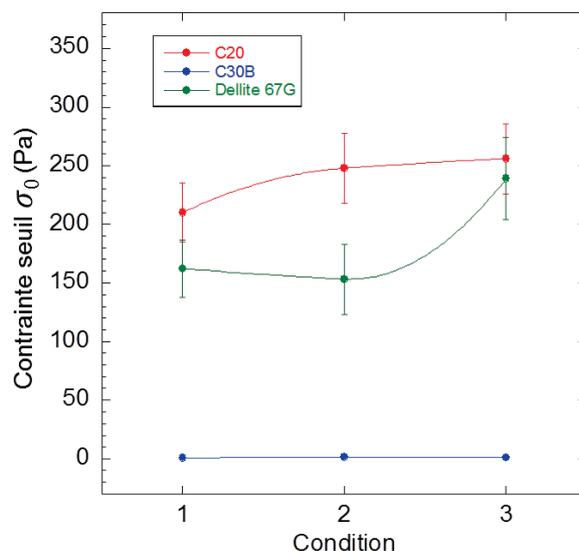


Figure 3.18 : Evolution de la contrainte seuil en fonction des conditions de préparation et pour les trois argiles utilisées

3.1.2 Synthèse des résultats

On a donc vu au cours de cette étude que l'affinité entre l'argile et la matrice était cruciale pour obtenir un bon état de dispersion. Si la Cloisite 20 et la Dellite 67G ont pu être correctement exfoliées dans le mélange PP/PP-g-MA, cela n'a pas été le cas pour la Cloisite 30B.

En effet, les analyses MEB ont montré que les agglomérats de Cloisite 30B après le mélange étaient encore de grande taille et très nombreux, et n'ont pas pu être dispersés correctement au cours du mélange. Les diffractogrammes des rayons X ont confirmé qu'il n'y avait pas eu d'intercalation des feuillets de cette argile par les chaînes polymères, et l'on a même observé une diminution de la distance interlamellaire. Si l'hypothèse de la réorganisation du tensioactif de bicouche à monocouche est plausible pour l'échantillon C30B-1, il est difficile d'expliquer cette diminution de distance pour les échantillons C30B-2 et C30B-3. Les analyses rhéologiques ont confirmé l'absence de réseau percolant avec l'absence d'un seuil à basse fréquence et les photos effectuées au MEB et au MET ont bien montré qu'il y avait eu dispersion des agrégats de tactoïdes à une certaine échelle mais pas individualisation des feuillets au cours du mélange.

Les nanocomposites contenant la Cloisite 20 et la Dellite 67G ont montré de meilleurs résultats. Au contraire de la Cloisite 30B, une bonne intercalation/exfoliation au cours du mélange a été observée. Les analyses en diffraction des rayons X ont également confirmé une bonne intercalation des argiles C20 et D67G par les chaînes de polypropylène. La bonne intercalation de ces argiles dans le polypropylène a déjà été observée par plusieurs auteurs (Lertwimolnun et Vergnes, 2005; Rodriguez-Llamazares et al., 2011) pour la C20 et pour la D67G (Domenech et al., 2012; Kubišová et al., 2010). La bonne compatibilité argile/matrice est visible à l'échelle mésoscopique avec des petits agglomérats observables. Ce nombre d'agglomérats diminue lorsque le temps de mélange ou la vitesse de rotation est doublé, ce qui montre une sensibilité aux conditions de mélange. Enfin, les mesures rhéologiques ont montré une bonne exfoliation pour les deux argiles et ont confirmé que le phénomène d'exfoliation est plus marqué lorsque la vitesse de rotation est doublée que lorsque le temps de mélange est doublé pour la Dellite 67G. Pour la Cloisite 20, l'effet du temps de mélange et de la vitesse de rotation est similaire par rapport à l'exfoliation.

Il est maintenant nécessaire d'analyser plus en détails l'impact des conditions de mise en forme sur la micro- et nanostructure de l'argile, c'est ce que nous allons étudier dans la section suivante.

3.2 Relation entre paramètres procédé et structure

3.2.1 Conditions de préparation

Dans cette section, nous avons étudié plus précisément l'effet des paramètres procédé sur l'état de dispersion de la C20. La composition des mélanges est toujours la même : 85% en masse de polypropylène, 10% en masse de PP-g-MA et 5% en masse d'argile. Le polypropylène utilisé ici est le Moplen HP400R, ou « polypropylène fluide », et l'argile est la Cloisite 20. La Cloisite 20 et la Dellite 67G ont montré des états de dispersion similaires, mais l'étude effectuée par Domenech (2012) a déjà permis de caractériser la relation procédé-structure des nanocomposites contenant la Dellite 67G, d'où le choix de la Cloisite 20 pour la suite de l'étude. La température de mélange utilisée est toujours la même, 180°C. Dans un premier temps, c'est l'influence de la vitesse de rotation sur la morphologie des mélanges qui est étudiée. Pour cela, cinq vitesses de rotation différentes sont utilisées, avec un temps de mélange fixe. Le Tableau 3-5 récapitule les conditions de mélange avec les désignations correspondantes. Comme précédemment, les 10 minutes de mélange indiquées sont constituées de 2 minutes de fusion de la matrice à 50 tr/min (sauf pour le mélange à 25 tr/min pour lequel la fusion de la matrice a été effectuée à 25 tr/min) et 8 minutes de mélange entre la matrice et l'argile.

Tableau 3-5 : Conditions de préparation des mélanges avec cinq vitesses de rotation différentes ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Vitesse de rotation (tr/min)	Temps (min)	Désignation
25	10	10m25
50	10	10m50
75	10	10m75
100	10	10m100
200	10	10m200

L'influence du temps de mélange a également été analysée, avec trois temps de mélange différents à une vitesse de rotation donnée (Tableau 3-6). Les temps indiqués ici de 5, 10 et 20 minutes correspondent respectivement à 3, 8 et 18 minutes de mélange si l'on soustrait les deux minutes de fusion préalable de la matrice.

Tableau 3-6 : Conditions de préparation des mélanges avec trois durées différentes, à une température de 180°C

Vitesse de rotation (tr/min)	Temps (min)	Désignation
100	5	5m100
100	10	10m100
100	20	20m100

3.2.2 Influence de la vitesse de rotation

▪ Paramètres procédé

Nous allons dans un premier temps analyser les échantillons mélangés pendant 10 minutes à cinq vitesses de rotation différentes, afin d'évaluer plus précisément l'influence de la vitesse sur l'état de dispersion final. Il paraît tout d'abord important d'analyser les paramètres procédé, afin de mieux comprendre les phénomènes thermomécaniques mis en jeu pendant le mélange à l'état fondu.

La Figure 3.19a montre l'évolution du couple au cours du mélange pour les cinq nanocomposites. La Figure 3.19b présente l'évolution du couple final en fonction de la vitesse de rotation. La valeur du

couple final augmente de manière linéaire entre 25 et 100 tr/min. Il semble ensuite y avoir une augmentation moins rapide au-delà de 100 tr/min. Cela est dû à l'augmentation de la température liée à la dissipation visqueuse.

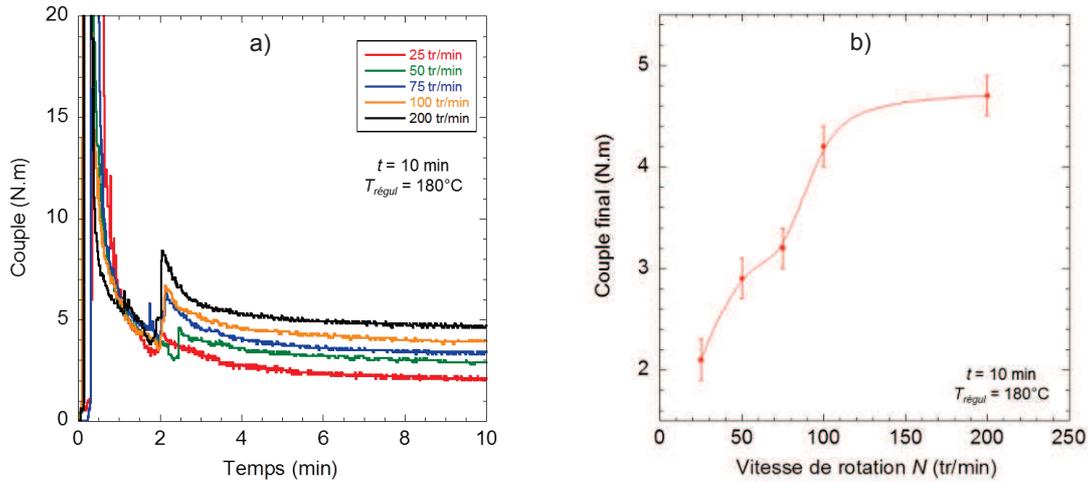


Figure 3.19 : Evolution du a) couple en fonction du temps pour les 5 vitesses de rotation et b) couple final en fonction de la vitesse pour les nanocomposites

La Figure 3.20a présente justement l'évolution de la température pendant le mélange aux cinq vitesses de rotation. On voit que les cinq courbes ont la même allure. L'échauffement est fonction de la vitesse de rotation, mais la stabilisation de la température arrive quasiment au même moment, quelle que soit la vitesse. On note un écart de température en début de mélange d'environ 4°C qui pourrait expliquer certains écarts de température en fin de mélange. La fusion de la matrice à 25 tr/min entraîne une température moins élevée que pour les autres mélanges (fusion à 50 tr/min). Ainsi, au bout de 10 minutes de mélange, la température est relativement stabilisée pour les cinq vitesses de rotation. Le modèle thermique (équation (3)) est en bonne adéquation avec les points expérimentaux, excepté pour la plus forte vitesse de 200 tr/min, pour laquelle on note une légère différence en fin de mélange. Cette différence peut être due aux approximations utilisées pour le calcul. On peut ensuite tracer la variation de la température finale en fonction de la vitesse (Figure 3.20b). On voit qu'on obtient quasiment une droite, traduisant une évolution linéaire entre ces deux paramètres. La température atteinte à une vitesse de $N = 200 \text{ tr/min}$ est supérieure à 200°C , ce qui peut engendrer une dégradation du surfactant présent entre les feuillets d'argile, ou bien des autres matériaux.

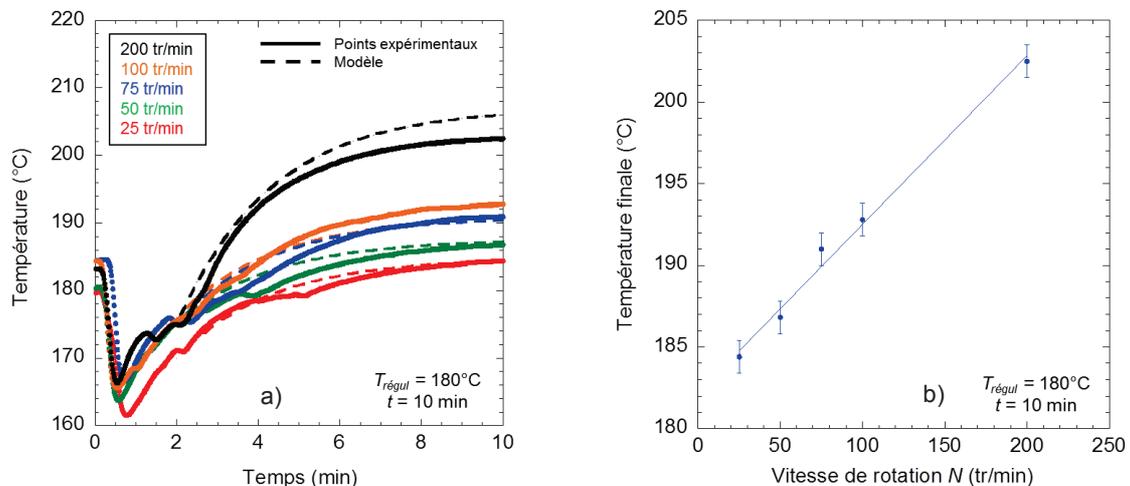


Figure 3.20 : a) Evolution de la température matière au sein du mélangeur au cours du temps de mélange pour 5 vitesses de rotation, et b) Evolution de la température finale en fonction de la vitesse

Enfin, nous nous intéressons à l'énergie mécanique spécifique fournie aux différents nanocomposites au cours du mélange (Figure 3.21a). On voit que pour tous les mélanges (sauf celui à 25 tr/min), l'allure de la courbe est la même jusqu'à l'introduction de l'argile, ce qui est logique, du fait de la fusion à moindre vitesse. Ensuite, à partir de $t = 2$ minutes, la pente de la courbe augmente avec la vitesse de rotation.

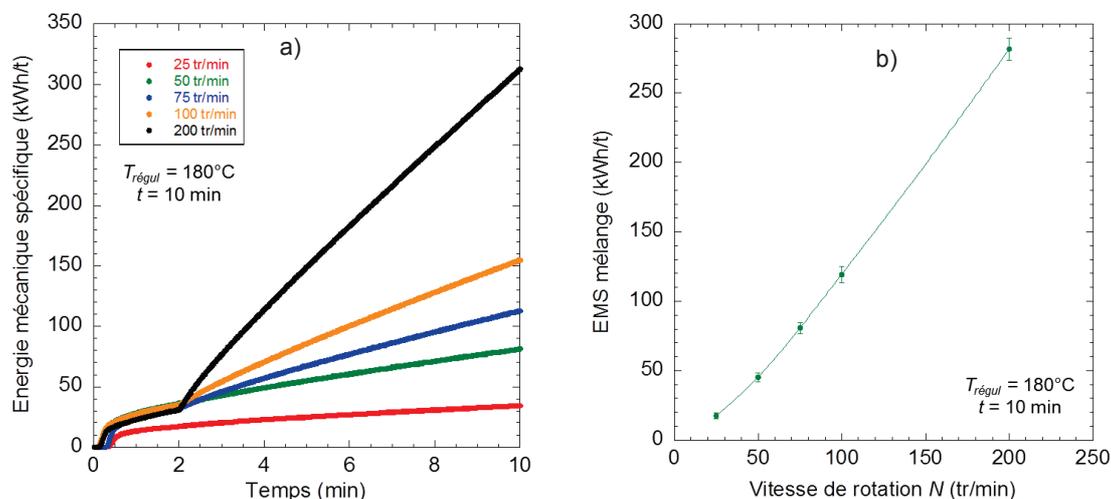


Figure 3.21 : a) Evolution de l'énergie mécanique spécifique au cours du temps de mélange pour 5 vitesses de rotation et b) Evolution de l'énergie mécanique spécifique de mélange en fonction de la vitesse

On peut alors tracer la valeur de l'énergie mécanique de mélange, c'est-à-dire fournie pendant les 8 minutes de mélange, en fonction de la vitesse de rotation (Figure 3.21b). On observe une évolution quasi-linéaire de cette valeur. Cette évolution est liée d'une part à la dépendance de l'énergie avec le carré de la vitesse et d'autre part à l'influence de la température sur la viscosité, qui joue directement sur le couple mesuré et qui compense l'effet de la vitesse.

▪ Observations microscopiques

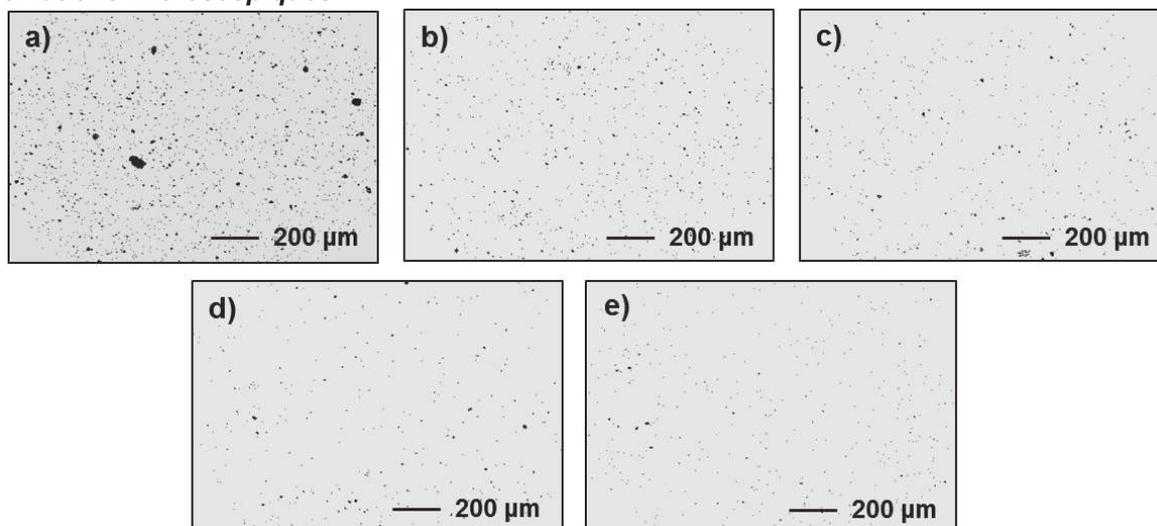


Figure 3.22 : Images MEB des nanocomposites illustrant l'effet de la vitesse : a) 25 tr/min, b) 50 tr/min, c) 75 tr/min, d) 100 tr/min et e) 200 tr/min

Nous allons dans un deuxième temps présenter les analyses à différentes échelles qui ont été effectuées sur les nanocomposites. Tout d'abord, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (Figure 3.22). Nous pouvons observer l'évolution de l'état de dispersion mésoscopique en fonction de la vitesse de rotation. On remarque une évolution visuelle marquée

lorsque la vitesse de rotation augmente, avec un nombre d'agglomérats qui diminue. Pour rappel, les particules ayant un diamètre équivalent inférieur à 5 μm ne sont pas considérées pour une question de résolution d'image. Ainsi, lorsque le nombre d'agglomérats diminue, cela signifie une diminution du nombre d'agglomérats visibles à cette échelle et une augmentation du nombre de particules de diamètre inférieur à 5 μm , donc la qualité de la dispersion s'améliore. C'est ce qu'on observe ici, de manière qualitative, indiquant que l'état de dispersion s'améliore avec la vitesse de rotation.

Afin de pouvoir analyser quantitativement ces images, le rapport d'aires des particules a été calculé pour les différentes vitesses de rotation (Figure 3.23). On observe une forte diminution de sa valeur aux faibles vitesses, passant de plus de 1% à 25 tr/min à moins de 0,2% à 100 tr/min. Puis le paramètre semble atteindre un plateau, n'évoluant quasiment plus avec la vitesse. Ce plateau à forte vitesse est logique, au vu du mode d'analyse d'images utilisé. A faible vitesse, il reste de gros agglomérats en fin de mélange. Lorsque la vitesse augmente, le nombre de « gros agglomérats » diminue, et la plupart des particules analysées présentent un diamètre équivalent compris entre 5 et 10 μm , les particules présentant un diamètre équivalent inférieur à 5 μm n'étant pas considérées. C'est pourquoi la valeur du rapport d'aires évolue peu aux grandes vitesses et tend vers ce plateau.

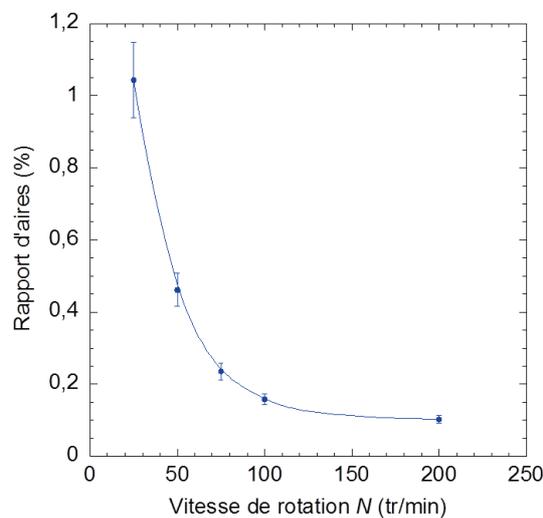


Figure 3.23 : Evolution du rapport d'aires mesuré à l'aide du MEB en fonction de la vitesse de rotation

▪ **Etat d'intercalation**

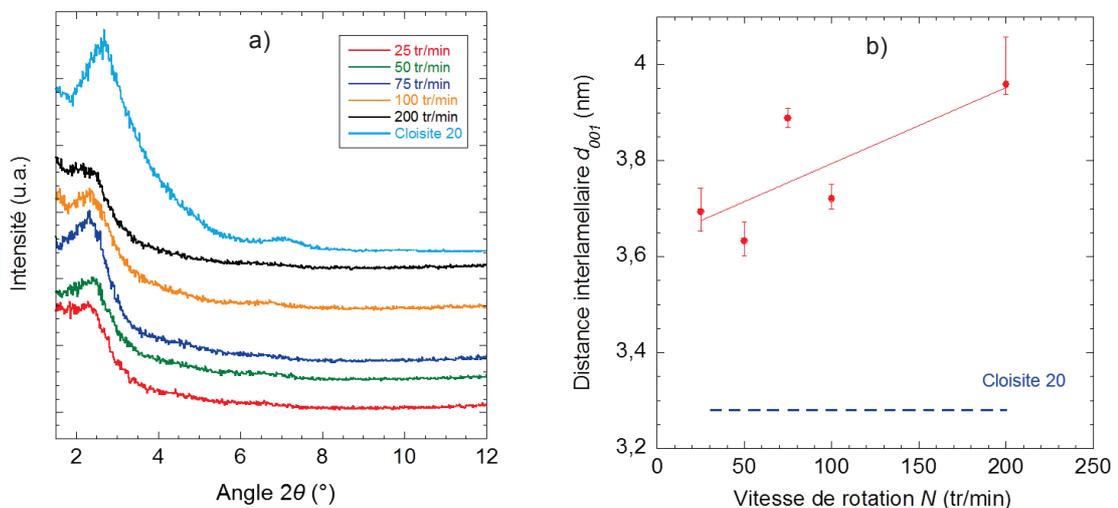


Figure 3.24 : a) Diffractogramme des rayons X pour les 5 vitesses de rotation ($t_{mélange} = 10$ min) et l'argile C20, b) Evolution de la distance interlamellaire calculée avec la loi de Bragg avec la vitesse de rotation

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 3.24a). Les courbes ont été déplacées verticalement pour faciliter la lecture du graphe. On voit que, de manière générale, quelle que soit la vitesse de rotation utilisée pour préparer l'échantillon, le pic de diffraction de l'argile dans le nanocomposite s'est déplacé aux plus petits angles par rapport à l'argile seule, ce qui traduit une augmentation de la distance interlamellaire. Cependant, certains pics, par exemple ceux correspondant aux vitesses de 25 et 200 tr/min, sont mal définis, l'intensité ne retombant pas aux très petits angles, ce qui amène une certaine incertitude sur le calcul de la distance interlamellaire par la loi de Bragg (Figure 3.24b). On voit bien sur ce graphe une augmentation de la distance basale pour les cinq vitesses de rotation. Les distances interlamellaires calculées sont en effet toutes supérieures à 3,6 nm, tandis que celle de l'argile pure est de 3,28 nm. Toutefois, on n'observe pas de tendance générale entre la vitesse de rotation et la distance interlamellaire.

▪ **Caractérisations rhéologiques**

Des analyses rhéologiques ont été effectuées sur les échantillons. Les balayages en fréquence permettent d'analyser l'efficacité du réseau formé par les particules. La Figure 3.25a montre l'évolution du module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire. On voit ici que, pour les cinq échantillons analysés, un plateau est atteint à basse fréquence. On remarque également que la valeur du plateau atteinte augmente lorsque la vitesse de rotation du mélange augmente.

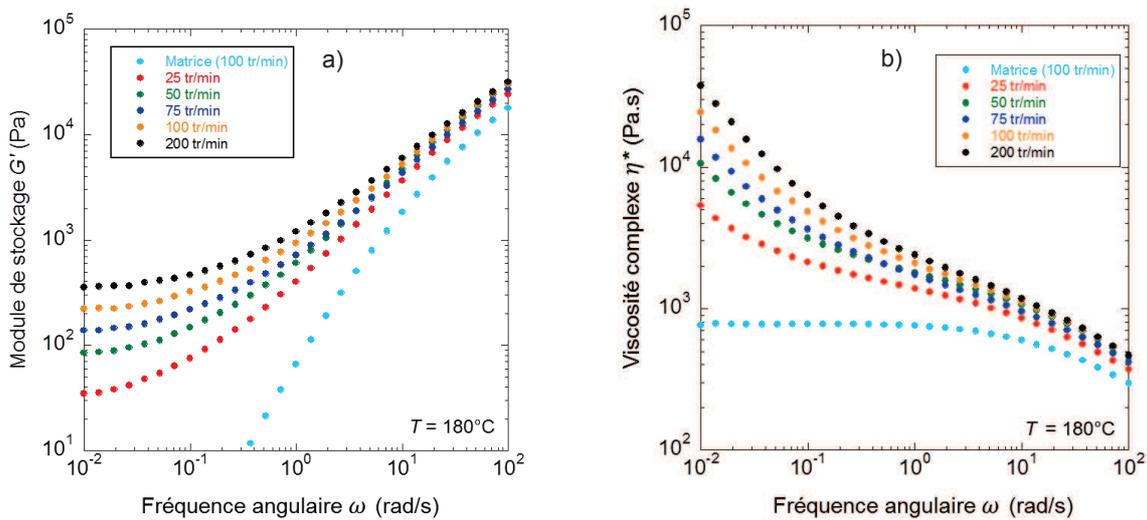


Figure 3.25 : Caractérisations rhéologiques : évolution a) du module de stockage et b) de la viscosité complexe, en fonction de la fréquence angulaire, pour les 5 vitesses de rotation et $t_{mélange} = 10$ min

La Figure 3.25b montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire. On voit sur ce graphe l'apparition d'un seuil à basse fréquence pour tous les échantillons, confirmant qu'il y a bien eu exfoliation de l'argile pendant le mélange. On s'attend d'après la forme des courbes de viscosité à une augmentation de la contrainte seuil en accord avec l'augmentation du module élastique au plateau.

Le modèle de Carreau-Yasuda à seuil a été appliqué aux courbes de viscosité pour calculer la contrainte seuil en fonction de la vitesse de rotation (Figure 3.26). Comme expliqué précédemment, la contrainte seuil est un paramètre directement relié à l'exfoliation de l'argile, à composition égale. On voit sur ce graphe que la contrainte seuil évolue de manière quasi linéaire avec la vitesse de rotation jusqu'à $N = 100$ tr/min, avec une valeur relativement faible à faible vitesse (34 Pa à 25 tr/min) pour finir à une valeur de 210 Pa à 100 tr/min. Au-delà de cette vitesse, la courbe semble tendre vers une valeur limite et la contrainte seuil calculée atteint une valeur de 256 Pa à 200 tr/min. Cette tendance a déjà été relevée par Lertwimolnun (2006) sur différents mélanges PP/PP-g-MA/argile, pour lesquels une stabilisation de la contrainte seuil était observée au-delà d'une certaine vitesse de rotation.

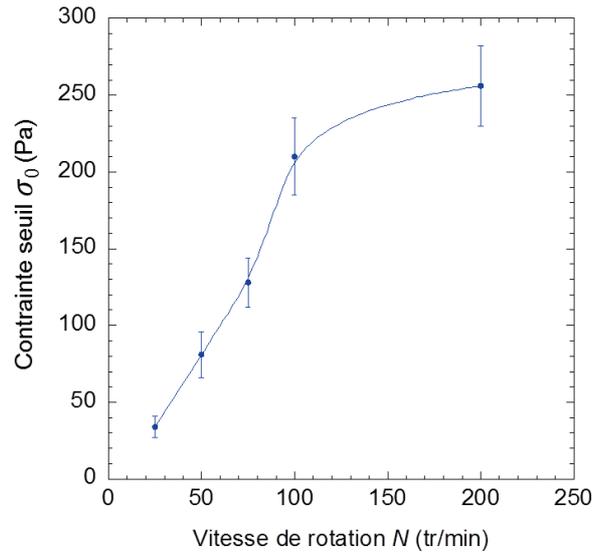


Figure 3.26 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la vitesse de rotation, pour $t_{mélange} = 10$ min

Tableau 3-7 : Valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les cinq nanocomposites

N (tr/min)	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
25	34	2100	0,13	0,43	0,47
50	81	2650	0,37	0,50	0,56
75	128	3290	0,28	0,35	0,51
100	210	3190	1,57	1,05	0,59
200	256	3450	2,74	1,81	0,60

Le Tableau 3-7 récapitule les valeurs de la contrainte seuil, ainsi que celles des autres paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour les cinq nanocomposites. On observe une évolution de la viscosité newtonienne en fonction de la vitesse de rotation. Ce phénomène est expliqué par l'amélioration de l'exfoliation de l'argile. La délamination des feuillets dans la matrice semble en effet augmenter la viscosité du matériau.

3.2.3 Influence du temps de mélange

Nous avons dans un deuxième temps étudié l'influence du temps de mélange. Trois échantillons ont été préparés à une vitesse de 100 tr/min, une température de 180°C et trois temps de mélange différents de 5, 10 et 20 minutes. On s'attend à ce que le temps de mélange aide à la dispersion via l'érosion et l'exfoliation.

▪ Paramètres procédé

Les paramètres procédé sont analysés ici. La Figure 3.27a présente l'évolution du couple pendant le mélange pour les trois nanocomposites. On voit bien que les courbes se superposent. La Figure 3.27b montre la valeur du couple mesuré à la fin du procédé en fonction de la durée de mélange. On observe ici une évolution peu marquée entre les deux paramètres, avec une valeur de 4,3 N.m pour un mélange d'une durée de 5 minutes, 3,9 N.m pour un mélange de 10 minutes et enfin 4,1 N.m pour un mélange de 20 minutes. La valeur de couple est légèrement supérieure pour une durée de cinq minutes car la Figure 3.27a nous montre bien que le couple n'est pas encore stabilisé au bout de cinq minutes, mais qu'il le devient seulement au bout de 10 minutes.

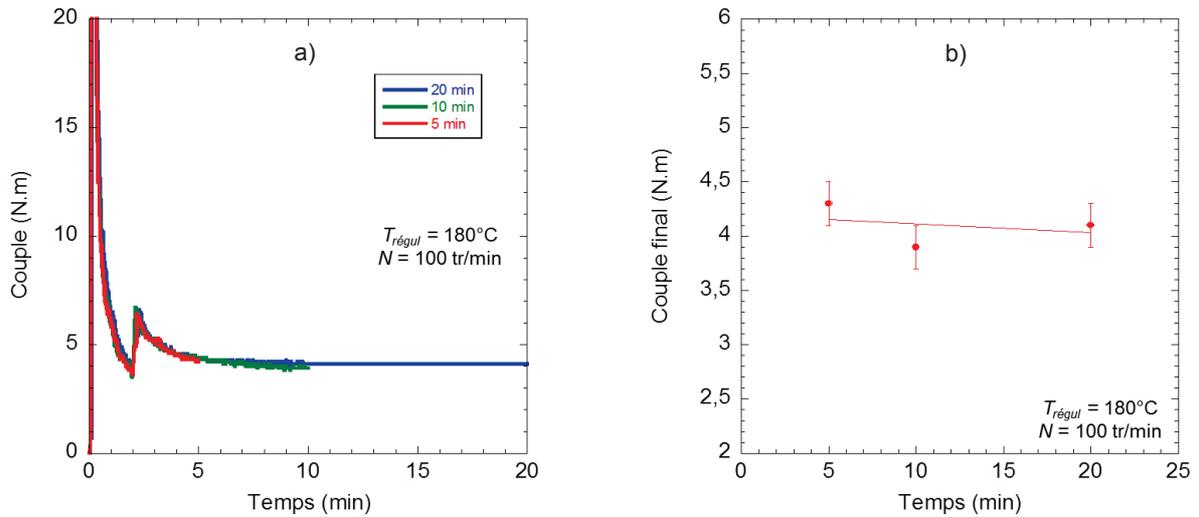


Figure 3.27 : Evolution a) du couple en fonction du temps pour les trois nanocomposites et b) du couple final en fonction du temps de mélange

La Figure 3.28a présente l'évolution de la température en fonction du temps pour les trois mélanges. On voit que le modèle thermique est en adéquation avec les courbes expérimentales et fournit des valeurs de température finale très proches des valeurs mesurées. La Figure 3.28b décrit l'évolution de la température finale en fonction du temps de mélange. On voit ici qu'au bout de 5 minutes de mélange, la température atteinte est légèrement supérieure à la température de consigne (186°C pour une consigne de 180°C). Pour des temps de mélange plus longs, on observe l'apparition d'un plateau. La température atteint 192°C que ce soit pour un mélange de 10 ou de 20 minutes.

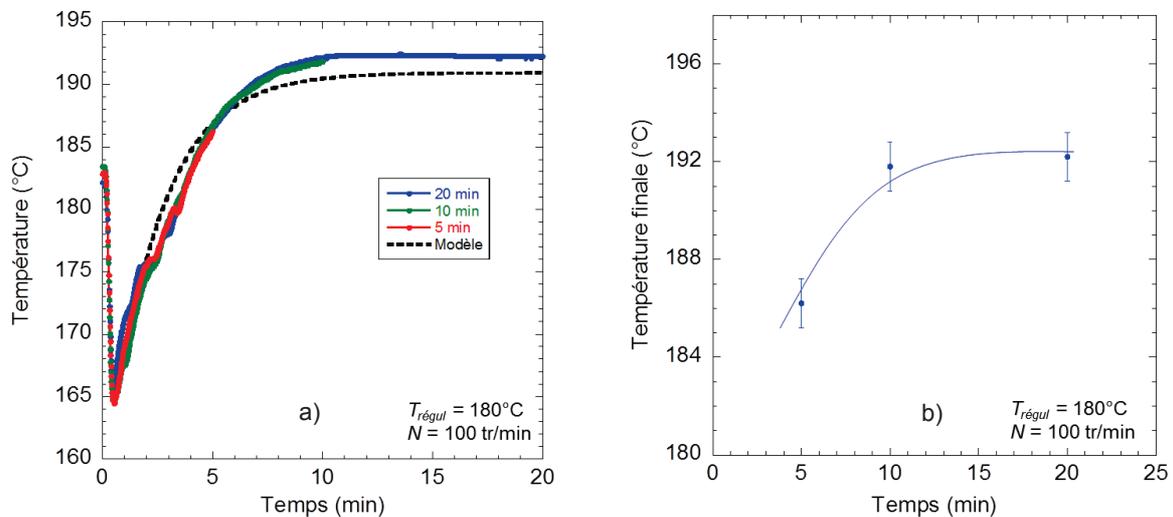


Figure 3.28 : Evolution a) de la température en fonction du temps pour les trois nanocomposites et b) de la température finale en fonction du temps de mélange

La Figure 3.29a montre l'évolution de l'énergie mécanique spécifique pendant le mélange pour les trois nanocomposites. Les courbes se superposent logiquement. La Figure 3.29b présente les valeurs d'énergie mécanique spécifique fournie à l'échantillon pendant le mélange (à partir de $t = 2$ minutes) en fonction du temps de mélange. On observe comme attendu une évolution linéaire entre les deux paramètres.

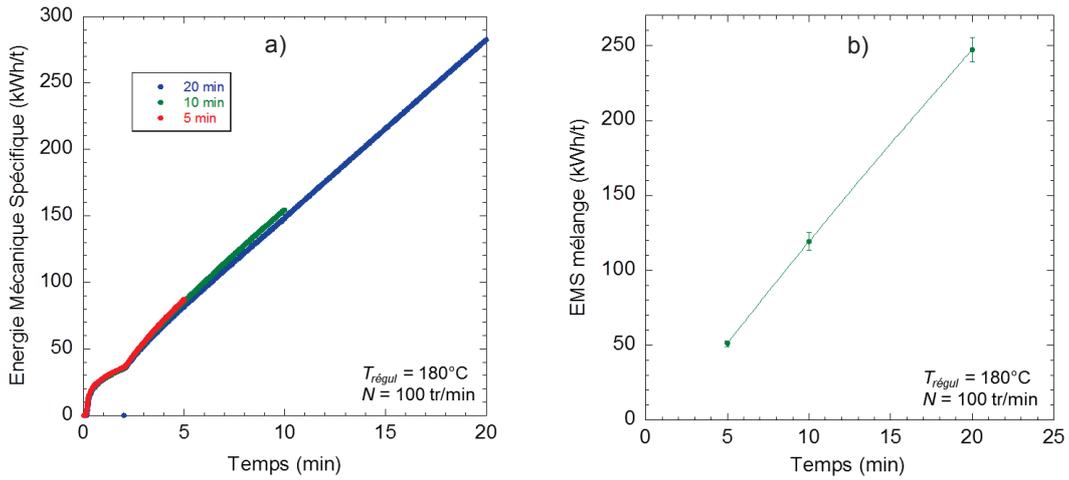


Figure 3.29 : Evolution de a) l'énergie mécanique spécifique en fonction du temps pour les trois nanocomposites et b) l'énergie mécanique spécifique de mélange en fonction du temps

▪ **Observations microscopiques**

Les échantillons ont été observés au MEB et les images obtenues sont présentées sur la Figure 3.30. On remarque qu'au bout de 5 minutes de mélange, il reste encore quelques grosses et moyennes particules. Au-delà, ce nombre diminue et il ne reste que quelques particules moyennes. On n'observe toutefois pas de différence visuelle marquante entre un temps de mélange de 10 et de 20 minutes.

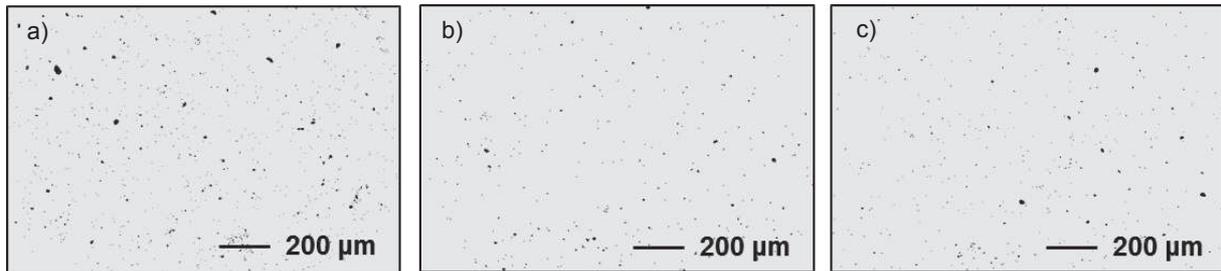


Figure 3.30 : Images MEB des nanocomposites mélangés à 3 durées différentes a) 5 minutes, b) 10 minutes et c) 20 minutes, pour une vitesse de 100 tr/min

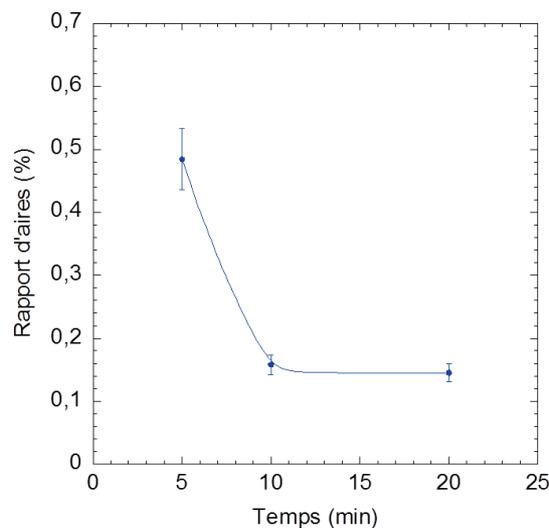


Figure 3.31 : Evolution du rapport d'aires en fonction du temps de mélange

La mesure du rapport d'aires confirme ces observations (Figure 3.31). Le rapport d'aires est en effet relativement élevé au bout de 5 minutes de mélange (0,48%), puis il chute drastiquement ensuite pour atteindre 0,16% au bout de 10 minutes de mélange. Il n'évolue presque plus ensuite, atteignant 0,15% pour 20 minutes de mélange, la courbe semblant atteindre un plateau.

▪ *Etat d'intercalation*

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 3.32a). On remarque que pour tous les échantillons, le pic de diffraction 001 est déplacé vers les plus petits angles par rapport au pic de l'argile pure, ce qui indique bien une intercalation. Mais le pic de l'échantillon mélangé pendant 5 minutes est moins bien défini et ne présente pas la forme d'un pic, d'où une incertitude plus importante sur le calcul de la distance interlamellaire (Figure 3.32b). Ce graphe montre néanmoins qu'il n'y a pas de doute sur l'intercalation des chaînes polymères pendant le mélange. Toutes les distance interlamellaires des nanocomposites ont une valeur supérieure à 3,7 nm contre 3,28 nm pour l'argile pure. Mais l'incertitude sur le calcul et le manque de tendance sur l'évolution de ce paramètre avec le temps de mélange laisse à penser que le phénomène d'intercalation intervient très tôt dans le mélange et ne dépend pas des conditions de mélange, comme l'avait déjà observé Lertwimolnun (2006).

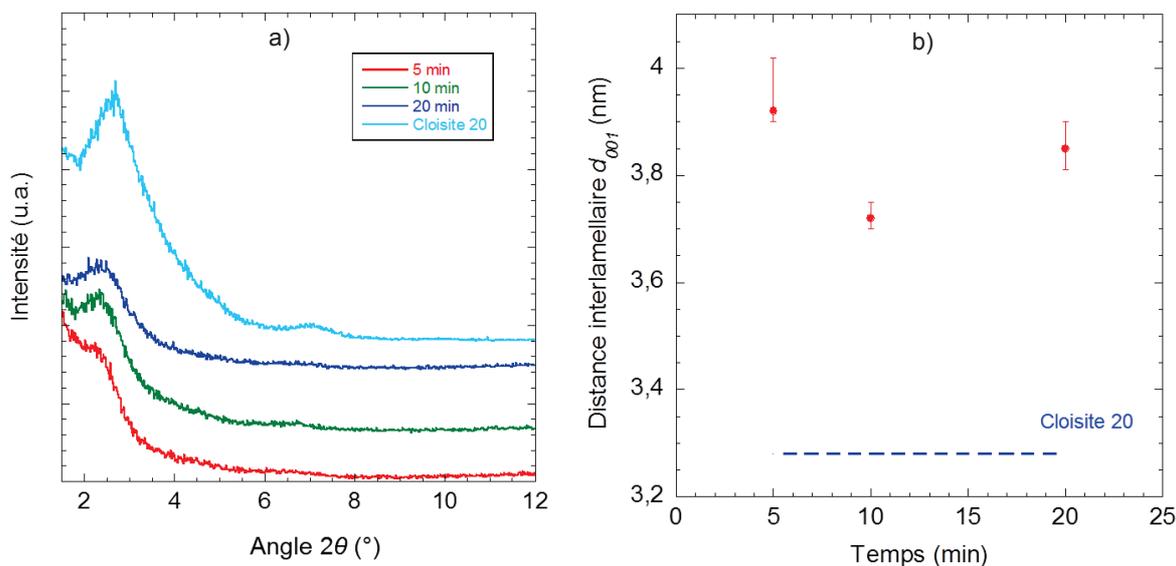


Figure 3.32 : a) Diffractogramme des nanocomposites à trois durées de mélange différentes, b) Distance interlamellaire correspondante

▪ *Caractérisations rhéologiques*

Les analyses rhéologiques effectuées sur les trois nanocomposites nous renseignent sur le réseau formé par les particules d'argile (Figure 3.33). La mesure du module de stockage montre que, pour les trois nanocomposites, un plateau est atteint à basse fréquence. On remarque que la valeur du plateau est relativement faible pour un temps de mélange de 5 minutes ($G' \sim 100$ Pa), mais on n'observe quasiment pas de différence entre les échantillons ayant été mélangés pendant 10 et 20 minutes, avec une valeur de plateau d'environ 200 Pa.

On retrouve cette tendance sur la mesure de la viscosité complexe (Figure 3.33b). Bien que les trois nanocomposites présentent un seuil à basse fréquence, celui de l'échantillon à $t = 5$ min est bien inférieur aux deux autres, qui eux sont quasiment confondus.

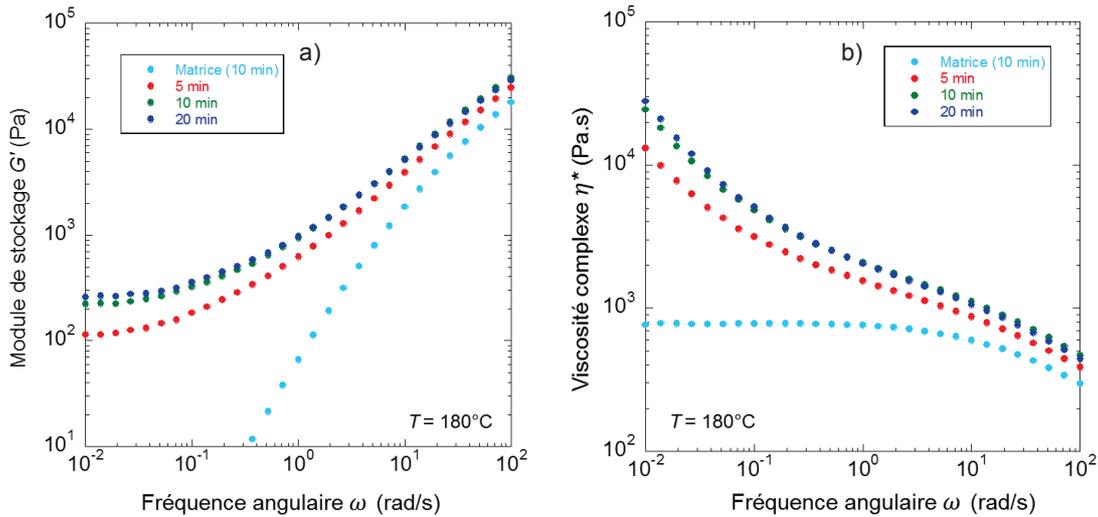


Figure 3.33 : Analyses rhéologiques, a) Evolution du module de stockage et b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour les trois temps de mélange

Cette tendance est confirmée avec le calcul de la contrainte seuil en fonction du temps de mélange (Figure 3.34). On voit que la valeur de la contrainte seuil est relativement faible pour un temps de mélange de 5 minutes (105 Pa). Elle augmente bien jusqu'à 10 minutes de mélange (210 Pa), puis semble évoluer encore légèrement, jusqu'à atteindre une valeur de 248 Pa au bout de 20 minutes. Si l'on considère que ce paramètre est directement lié au niveau d'exfoliation, on en conclut que l'exfoliation de l'argile augmente fortement entre 5 et 10 minutes de mélange et légèrement moins au-delà.

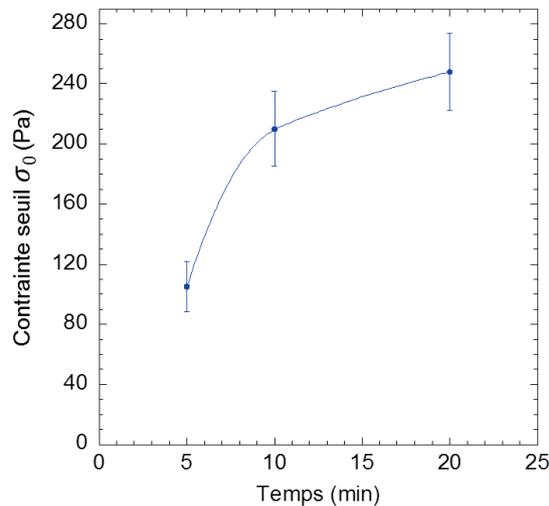


Figure 3.34 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du temps de mélange

Le Tableau 3-8 résume les valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil calculées pour les trois nanocomposites. On remarque ici que la valeur de la viscosité newtonienne varie peu entre les différents mélanges.

Tableau 3-8 : Valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les cinq nanocomposites

$t_{\text{mélange}} \text{ (min)}$	$\sigma_0 \text{ (Pa)}$	$\eta_0 \text{ (Pa.s)}$	$\lambda \text{ (s)}$	a	m
5	105	3020	0,14	0,32	0,46
10	210	3190	1,57	1,05	0,59
20	248	3390	2,23	1,15	0,57

Ces résultats confirment l'influence marquée du temps de mélange sur l'exfoliation de l'argile et sur l'état de dispersion général de l'argile aux différentes échelles.

▪ **Synthèse**

Un des objectifs de cette étude est de pouvoir relier les paramètres qui caractérisent la dispersion de l'argile à un seul paramètre de mélange au lieu de devoir différencier l'influence du temps et de la vitesse de mélange. Cela permettrait à terme de pouvoir comprendre et anticiper les résultats. La Figure 5.35 montre l'évolution du rapport d'aires, et la Figure 3.36 celle de la contrainte seuil, en fonction de l'énergie mécanique spécifique pour tous les essais effectués.

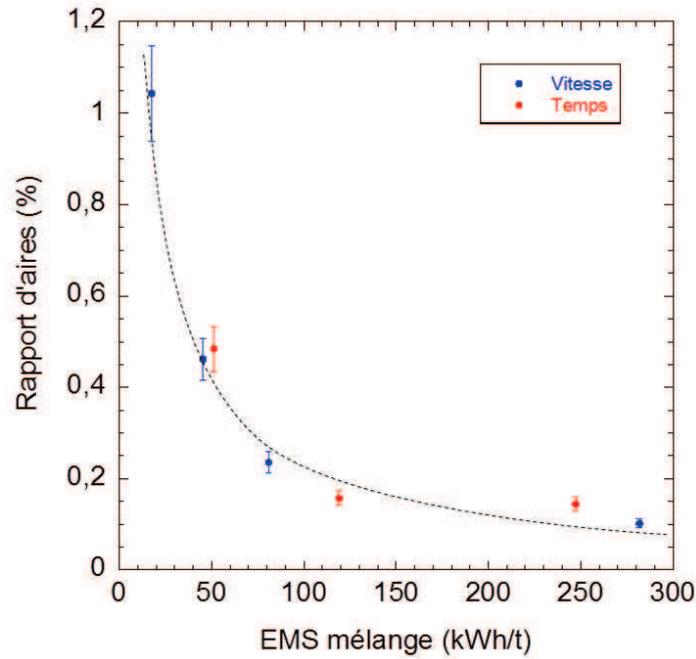


Figure 3.35 : Evolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie mécanique spécifique

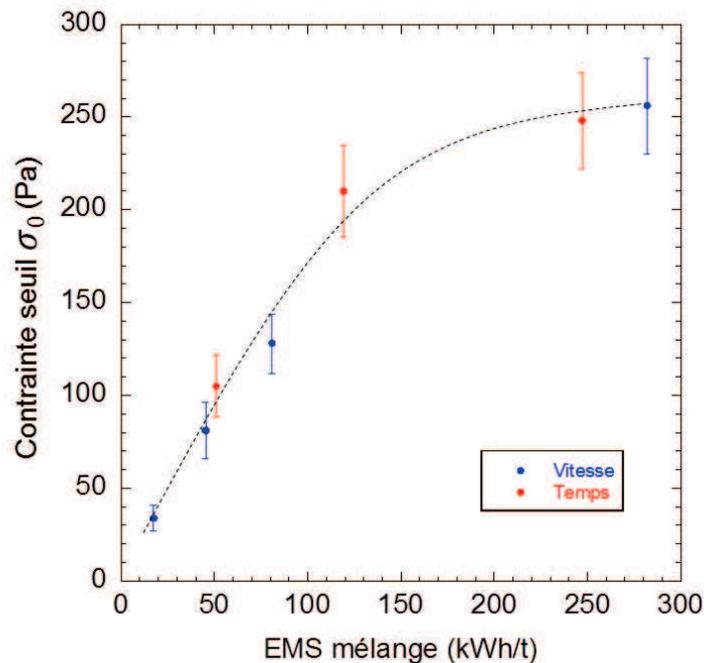


Figure 3.36 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie mécanique spécifique

Ces deux courbes permettent de synthétiser les résultats. On voit une évolution logique du rapport d'aires en fonction de l'énergie mécanique spécifique, avec un paramètre qui évolue beaucoup pour de faibles énergies, puis qui semble se stabiliser aux plus fortes énergies, que ce soit en augmentant le temps de mélange ou bien la vitesse de rotation. De même, l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie montre une évolution linéaire pour de faibles énergies (jusqu'à 150 kWh/t environ), puis semble tendre vers un plateau aux plus fortes énergies. Ce graphe laisse penser qu'il existe, pour un mélange donné, un niveau d'énergie optimal, assez important pour délaminer une forte quantité de feuillets d'argile et améliorer l'état de dispersion, au-delà duquel l'état de dispersion ne s'améliore pas voire se dégrade. Médéric et al. (2009) ont observé ce même phénomène sur des mélanges PA12/argile, en trouvant un niveau d'énergie de « transition » de 140 kWh/t, une valeur confirmée par Lertwimolnun (2006) sur des mélanges PP/PP-g-MA/argile. L'énergie mécanique spécifique est donc un bon paramètre pour décrire à lui seul l'état de dispersion de l'argile à plusieurs échelles.

3.2.4 Conclusion

Au cours de cette étude, l'influence de deux paramètres clés du mélange à l'état fondu via un mélangeur interne a été étudiée : le temps de mélange et la vitesse de rotation.

Tout d'abord, la vitesse de rotation a un fort impact sur l'état de dispersion mésoscopique des échantillons, avec un rapport d'aires qui diminue drastiquement lorsque la vitesse de rotation évolue de 25 tr/min à 200 tr/min. Cela montre que les agglomérats d'argile sont de plus en plus cisailés au fur et à mesure que la vitesse augmente et dispersés en des particules de plus en plus fines. Les analyses rhéologiques montrent également un réseau percolant de plus en plus marqué lorsque la vitesse de rotation augmente, avec une contrainte seuil de plus en plus élevée. Cela montre que l'exfoliation est fortement sensible aux fortes vitesses de rotation, c'est-à-dire aux forts taux de cisaillement, ces résultats étant en concordance avec d'autres études (Lertwimolnun et Vergnes, 2005). L'intercalation, au contraire, ne semble pas être influencée par ce paramètre, les distances interlamellaires mesurées dans les nanocomposites étant toutes supérieures à celle de l'argile pure mais sans que l'on voit une tendance entre ces deux paramètres. Cela voudrait dire que l'intercalation n'est pas fortement dépendante du cisaillement subi. Cette absence de corrélation significative entre ces deux paramètres a déjà été remarquée par Lertwimolnun (2006).

Le temps de mélange montre également un impact marqué sur l'état de dispersion. On observe à l'état mésoscopique une diminution nette du rapport d'aires lorsque le temps de mélange passe de 5 à 10 minutes. Pourtant 20 minutes de mélange ne semblent pas améliorer la dispersion à cette échelle, ce qui laisse à penser que les gros agglomérats sont cisailés rapidement dans le mélange et que la taille moyenne de la particule est ensuite peu diminuée, les agglomérats étant difficiles à disperser plus finement. Collin et al. (2013) ont détaillé le phénomène de dispersion du noir de carbone dans un élastomère. Ils expliquent qu'il est constitué de deux phases : une première phase de rupture des agglomérats, dont l'intensité dépend de la taille des agglomérats, suivie d'une phase d'érosion, qui dépend plutôt de la surface spécifique de la charge, et du temps de cisaillement. Ce modèle peut s'appliquer aux argiles lamellaires ce qui expliquerait l'évolution du rapport d'aires observée ici.

Les analyses de diffraction des rayons X montrent que la distance interlamellaire n'évolue pas entre 5 et 20 minutes de mélange, ce qui indique que l'intercalation est achevée au bout de 5 minutes. Les analyses rhéologiques montrent une tendance différente à l'échelle nanoscopique, étant donné que l'on observe une évolution marquée de la contrainte seuil mesurée lorsque le temps de mélange passe de 5 à 20 minutes de mélange. La délamination des feuillets d'argile semble évoluer de manière linéaire au cours du mélange, ce qui indique que l'exfoliation des feuillets prend beaucoup

plus de temps que l'intercalation. Des auteurs ont essayé des temps de mélange plus longs (30 minutes) sans toutefois noter d'évolution de la contrainte seuil (Lertwimolnun et Vergnes, 2005).

L'énergie mécanique spécifique apparaît comme un paramètre clé pour décrire à lui seul l'état de dispersion de l'argile obtenu. Les conditions optimales de mélange semblent être une vitesse de rotation importante, amenant de forts taux de cisaillements pendant un temps de mélange intermédiaire, étant donné qu'une durée trop longue ne semble pas améliorer la dispersion microscopique. Il faut de plus veiller à ne pas dégrader les composants, en mélangeant à trop forte vitesse pendant trop longtemps, ce qui créerait un auto-échauffement conséquent et pourrait nuire à la dispersion.

3.3 Influence du taux d'argile

Dans cette partie, l'influence du taux d'argile dans le nanocomposite a été étudiée. Cinq pourcentages massiques d'argile ont été utilisés, en gardant à chaque fois le même rapport entre le polypropylène et le PP-g-MA. Les compositions des cinq mélanges (en pourcentage massique) sont données dans le Tableau 3-9 :

Tableau 3-9 : Composition des cinq mélanges avec différents pourcentages d'argile réalisés au mélangeur interne

N° mélange	Polypropylène	PP-g-MA	Argile (% massique)	Argile (% volumique)
1	88,6	10,4	1	0,52
2	86,8	10,2	3	1,57
3	85	10	5	2,63
4	83,2	9,8	7	3,73
5	81,4	9,6	9	4,84

Pour calculer la fraction volumique d'argile, nous avons utilisé la densité donnée par le fournisseur, qui est de $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la Cloisite 20. Cette densité correspond en fait à la densité d'un feuillet et est différente de la densité en « vrac », ou densité apparente.

Le polypropylène utilisé ici est le « polypropylène fluide » de référence Moplen HP400R et l'argile est la Cloisite 20. Une seule condition de préparation a été utilisée : 10 minutes de mélange, à une vitesse de 100 tr/min à la température de 180°C.

3.3.1 Paramètres procédé

Les paramètres procédé sont analysés dans un premier temps. Le couple final a été tracé en fonction du taux d'argile dans le nanocomposite (Figure 3.37). Sur ce graphe on voit que le couple final augmente lorsque le taux d'argile augmente. Il présente en effet une valeur de 3,2 N.m à 1% d'argile, puis augmente jusqu'à 4,2 N.m à 9% d'argile.

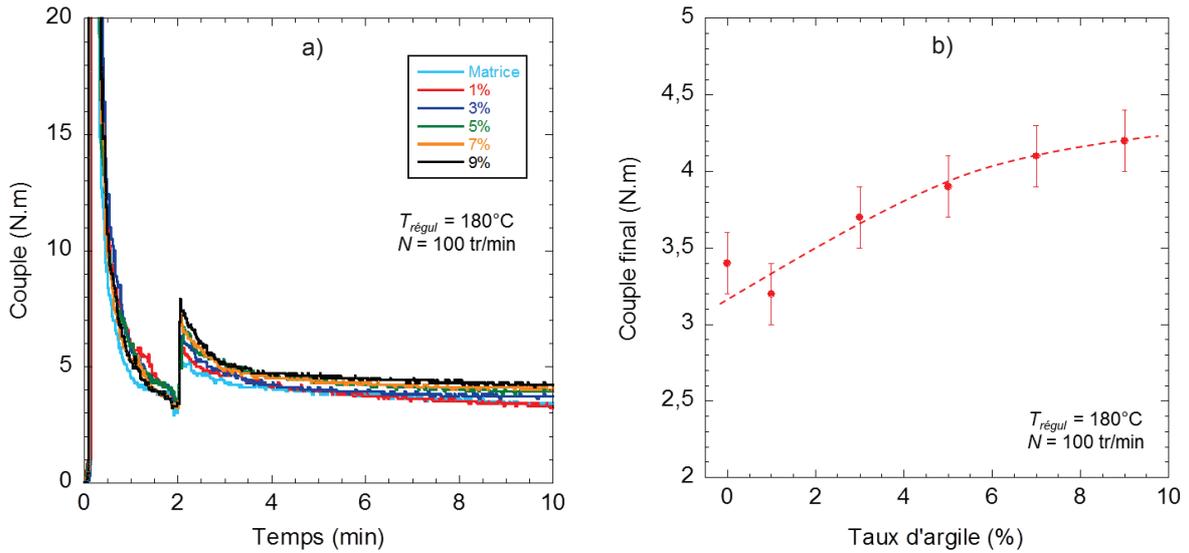


Figure 3.37 : Evolution a) du couple en fonction du temps pour les 5 nanocomposites et la matrice et b) du couple final mesuré en fonction du taux d'argile dans le nanocomposite

La température matière a été relevée au cours du mélange (Figure 3.38a). On observe une évolution classique de la température et une allure similaire pour les différents nanocomposites ainsi que la matrice. La température finale a été relevée (Figure 3.38b). Pour 1% d'argile, la température finale est relativement basse (190,5°C), puis elle augmente légèrement pour 3% d'argile (~ 192°C). Au-delà, les températures sont comprises entre 192°C et 193°C.

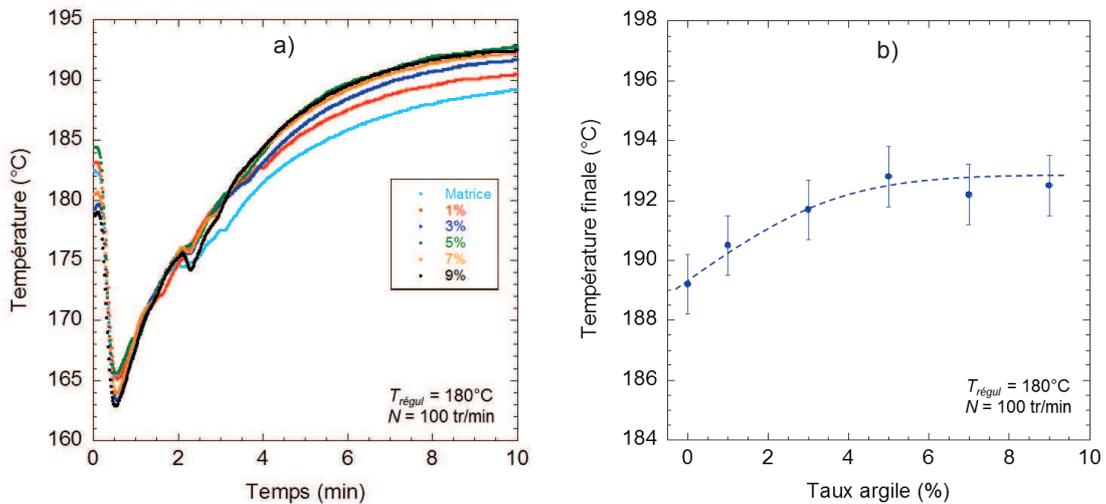


Figure 3.38 : a) Evolution de la température en fonction du temps pour les différents nanocomposites et b) Evolution de la température finale en fonction du taux d'argile dans le nanocomposite

L'énergie mécanique spécifique (EMS) a été relevée au cours du mélange (Figure 3.39a). On voit que l'allure générale de la courbe est la même pour les cinq nanocomposites et la matrice. L'énergie mécanique spécifique de mélange a été tracée en fonction du taux d'argile (Figure 3.39b). On voit que ce paramètre augmente de manière linéaire avec le taux d'argile. Il passe de 109kWh/t (pour 1%) à 119 kWh/t (pour 5%) puis à 124 kWh/t pour 9% d'argile. Cette évolution peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité du mélange provoquée par des quantités croissantes d'argile.

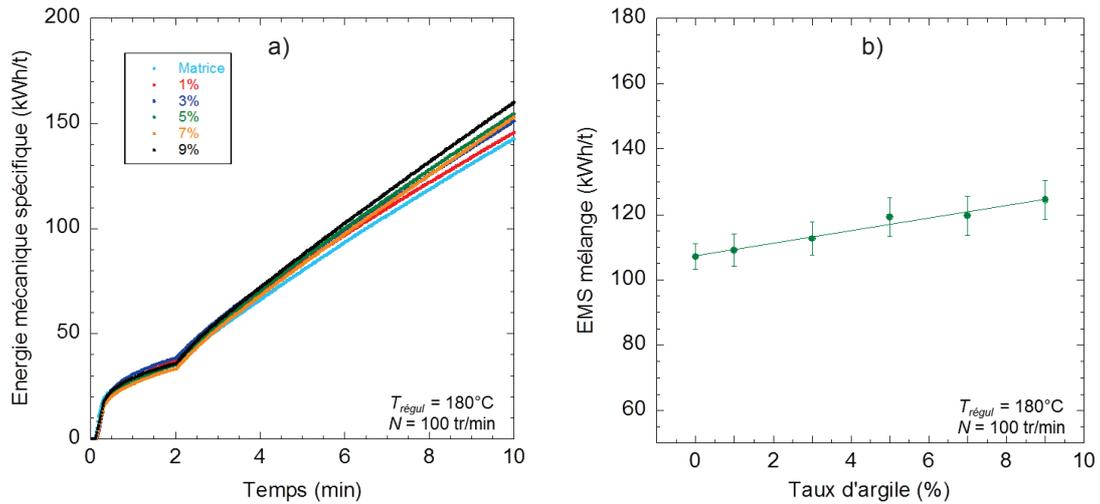


Figure 3.39 : a) Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction du temps pour les différents mélanges et b) Evolution de l'énergie mécanique spécifique de mélange en fonction du taux d'argile

3.3.2 Morphologie

Les images obtenues au MEB sont présentées sur la Figure 3.40. De manière qualitative, on voit sur ces images une densification des agglomérats d'argile avec l'augmentation de la fraction massique de renforts introduite. Une analyse plus quantitative (Figure 3.41) nous permet d'observer l'évolution du rapport d'aires avec le taux d'argile. On voit que cette valeur augmente peu entre 1% et 5% d'argile passant seulement de 0,12% à 0,16%. Puis on observe une variation de pente et une augmentation plus marquée entre 5% et 7% d'argile, le rapport d'aires passant de 0,16% à 0,53%.

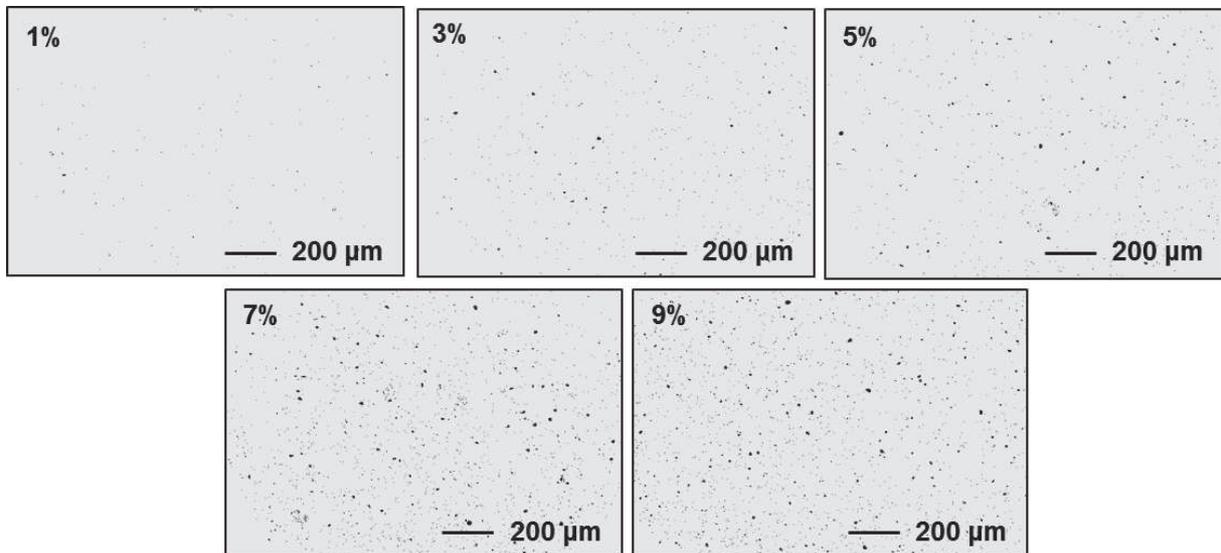


Figure 3.40 : Images MEB des différents nanocomposites

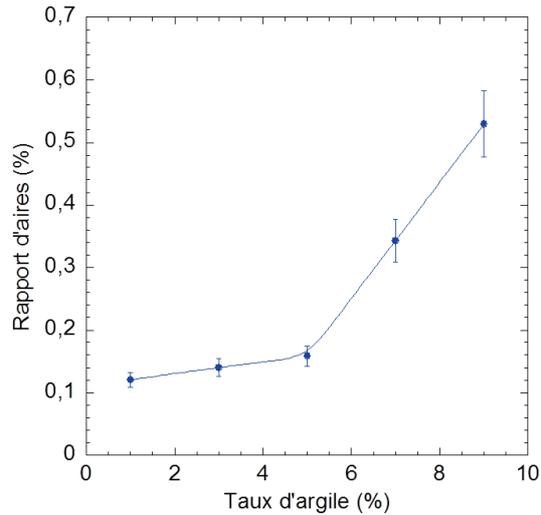


Figure 3.41 : Evolution du rapport d'aires en fonction du taux d'argile massique dans le nanocomposite

3.3.3 Rhéologie et lois d'échelle

Des analyses rhéologiques ont été effectuées sur les échantillons. Dans un premier temps, un balayage en déformation a permis de définir le domaine de viscoélasticité linéaire des cinq nanocomposites (Figure 3.42). On remarque ici que la déformation critique est de plus en plus faible au fur et à mesure que le taux d'argile dans le nanocomposite augmente. On note également que pour les plus forts taux d'argile, le régime linéaire est à peine atteint aux plus faibles déformations applicables par le rhéomètre ($\gamma = 0,01\%$). Il aurait donc fallu appliquer des déformations encore plus faibles mais ce n'était pas possible avec le rhéomètre utilisé ici.

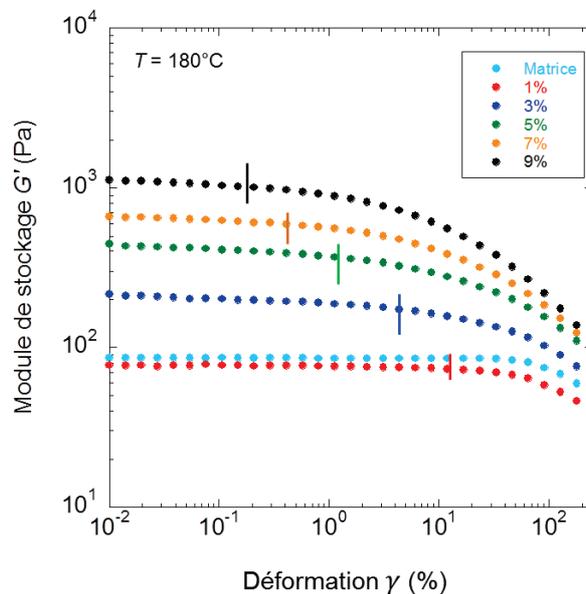


Figure 3.42 : Balayage en déformation pour les cinq nanocomposites

Des balayages en fréquence ont également été effectués. La Figure 3.43a présente la mesure du module de stockage. On voit l'apparition d'un plateau à basse fréquence pour les trois nanocomposites les plus chargés. A noter que ce plateau apparaît à une fréquence de plus en plus élevée à mesure que le taux d'argile augmente. Pour 3% de charge, le plateau n'est pas atteint à $\omega = 0,01$ rad/s, mais la courbe tend nettement vers une stabilisation. Aucun plateau n'est détecté pour 1%

d'argile. La mesure de la viscosité complexe permet également de se rendre compte de l'augmentation des interactions entre charges, en observant le seuil présenté par les courbes à basse fréquence (Figure 3.43b). Pour le nanocomposite contenant 1% d'argile, le seuil est inexistant. Au fur et à mesure que le taux d'argile augmente, on voit que le seuil est de plus en plus important.

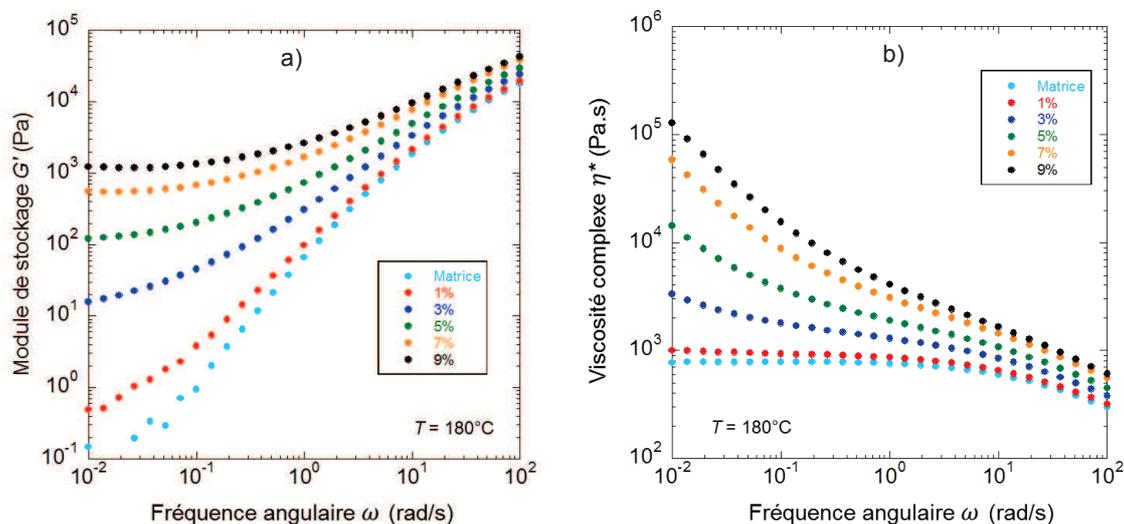


Figure 3.43 : Evolution a) du module de stockage et b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour les cinq nanocomposites

En appliquant le modèle de Carreau-Yasuda à seuil, nous avons pu calculer les valeurs des différents paramètres pour les cinq nanocomposites (Tableau 3-10). On voit ici que les paramètres comme la contrainte seuil et la viscosité newtonienne augmentent de manière régulière lorsque le taux d'argile augmente. On obtient de fortes valeurs de contrainte seuil pour les nanocomposites les plus chargés (7% et 9%), 530 Pa et 1180 Pa, respectivement.

Tableau 3-10 : Valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour les cinq nanocomposites

Taux argile (%)	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
1	0	930	0,14	0,92	0,63
3	20	1750	0,30	0,56	0,60
5	210	3070	0,63	0,48	0,57
7	530	3930	0,61	0,59	0,54
9	1180	4240	0,57	0,65	0,53

Le seuil de percolation de l'argile correspond au moment où la valeur du module de stockage au plateau va « décoller », comme suggéré par Jeon et al. (2003), ou de la même façon la contrainte seuil. Si l'on trace l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique d'argile (Figure 3.44), on remarque que le seuil de percolation est ici atteint pour une fraction volumique d'environ 0,016. La littérature rapporte des valeurs de 0,016 (Vermant et al. 2007) et 0,013 (Domenech, 2012) sur des mélanges de même nature, et de 0,016 (Durmus et al., 2007) et 0,015 (Aubry et al., 2005) sur des nanocomposites à différentes matrices (PE et PA12, respectivement). Notre valeur est donc cohérente par rapport à celles d'autres nanocomposites.

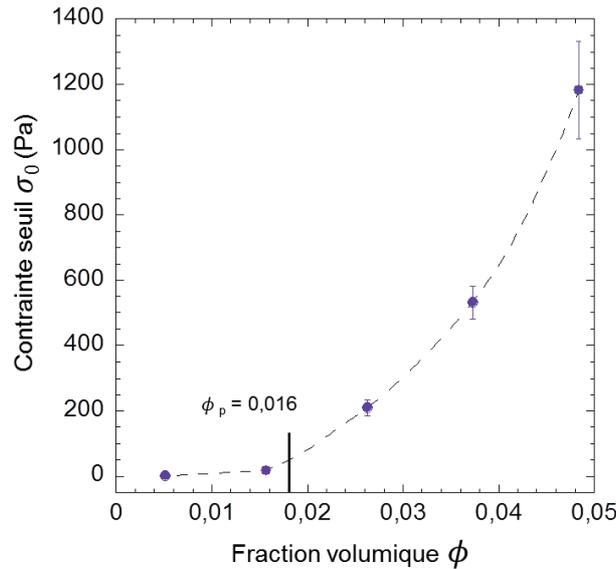


Figure 3.44 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique d'argile

Cela signifie qu'à partir de cette fraction volumique, un réseau est formé par les particules d'argile. Shih et al. (1990) décrivent ce réseau comme un réseau fractal, c'est-à-dire un réseau présentant un ordre similaire à différentes échelles. Les auteurs expliquent qu'au-dessus du seuil de percolation, il est possible de déterminer des lois d'échelle reliant les propriétés élastiques du réseau à la fraction volumique de charges, en faisant l'hypothèse que ces réseaux de charges ont un comportement de gels colloïdaux.

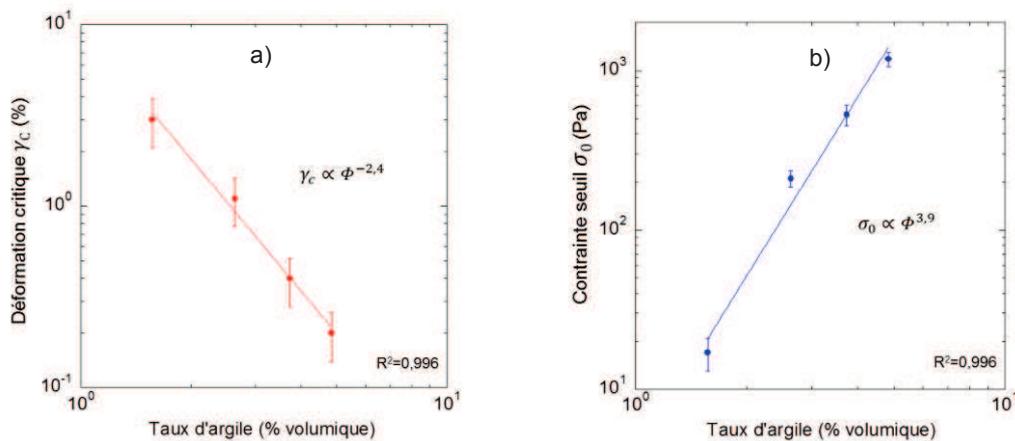


Figure 3.45 : Lois de comportement de a) la déformation critique et b) la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique d'argile

Ces lois d'échelle caractérisent la dépendance de la déformation critique et de la contrainte seuil à la fraction volumique d'argile. Cette caractérisation a déjà été effectuée par plusieurs auteurs (Durmus et al., 2007; Mobuchon et al., 2009; Vermant et al. 2007). Nous pouvons définir des lois d'échelle de la forme suivante :

$$\gamma_c \propto \phi^n \quad (6)$$

$$\sigma_0 \propto \phi^v \quad (7)$$

avec γ_c la déformation critique, σ_0 la contrainte seuil, et n et v des exposants.

Les valeurs de n et v ont été obtenues à l'aide de simples régressions linéaires (Figure 3.45), en ne considérant que des valeurs de fractions volumiques situées au-dessus du seuil de percolation. On trouve $n = -2,4$ et $v = 3,9$.

La détermination des exposants des lois d'échelles permet de décrire la microstructure du matériau. Shih et al. (1990) décrivent les gels colloïdaux comme un ensemble de floccs, soit des objets de dimension fractale reliés entre eux. Ce modèle peut s'appliquer aux nanocomposites à argile lamellaire en considérant le réseau élastique formé par des agrégats d'argile. Les relations suivantes sont proposées :

$$\gamma_c \propto \phi^{-\frac{1+x}{3-d_f}} \quad (8)$$

$$\sigma_0 \propto \phi^{\frac{3+x}{3-d_f}} \quad (9)$$

avec d_f la dimension fractale du réseau d'agrégats et x un exposant qui relie la fraction volumique de particules à la taille des agrégats.

En comparant les relations (8) et (9) aux relations (6) et (7), on obtient les formules suivantes :

$$d_f = 3 - \frac{2}{n + v} \quad (10)$$

$$x = \frac{2v}{n + v} - 3 \quad (11)$$

Après résolution de ce système d'équation, on trouve des valeurs de $d_f = 1,6$ et $x = 2,3$. La littérature rapporte des valeurs de dimension fractale de 1,9 (Domenech, 2012) et de 2,4 (Vermant et al., 2007) pour des mélanges similaires, de 1 pour des nanocomposites à matrice polyamide 12 (Aubry, 2005) et de 2,3 pour une matrice polyéthylène (Durmus, 2007). Ce paramètre prend une valeur de 3 pour des agrégats denses et uniformes et une valeur plus faible pour une structure plus ouverte et moins compacte (Mobuchon et al., 2009). La valeur trouvée pour nos mélanges de 1,6 traduit un réseau d'agrégats ouvert suggérant une bonne exfoliation. La valeur de x trouvée ici est supérieure à d_f , ce qui d'après Shih et al. (1990) ne caractérise pas un réseau de floccs connectés. Elle est bien supérieure aux valeurs données par la littérature, de 0,6 pour des mélanges polypropylène/argile (Domenech (2012), Vermant et al. (2007)) et de 1 pour des mélanges polyamide/argile (Aubry, 2005). Des auteurs ont toutefois trouvé une valeur de x négative n'ayant aucun sens physique (Durmus et al., 2007), laissant à penser que ce paramètre est encore mal compris dans la littérature.

D'une manière générale, la plupart des systèmes chargés présentent des lois d'échelle reliant leurs propriétés élastiques à la fraction volumique de renfort, au-dessus du seuil de percolation. Les valeurs de dimension fractale caractérisant ces réseaux sont fortement dépendantes du traitement de surface de ces renforts et plus généralement de l'interface avec la matrice (Cassagnau, 2008).

3.4 Influence de la dispersion de l'argile sur la cristallinité du polypropylène

Dans cette section, le but est de corréler deux phénomènes : la capacité du polypropylène à cristalliser au cours du refroidissement et l'effet de l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice sur sa cristallisation. Cette étude a été effectuée lors du stage de Master de J. Burggraeve au CEMEF. La relation entre la cristallisation de la matrice et l'état de dispersion de la charge a fait l'objet de plusieurs études mais reste encore mal comprise des chercheurs (Chafidz et al., 2014; Medellin-Rodriguez et al., 2007; Nowacki et al., 2004). Afin de mener cette étude, nous comparons ici le

comportement en cristallisation d'un polypropylène pur, d'un PP-g-MA pur, de la « matrice », c'est-à-dire le mélange PP/PP-g-MA, un mélange non compatibilisé contenant seulement le polypropylène et l'argile (présentant un mauvais état de dispersion), ainsi que deux nanocomposites utilisés au préalable et déjà présentés dans ce chapitre, contenant respectivement la Cloisite 30B et la Cloisite 20 et présentant respectivement un mauvais et un bon état de dispersion. Le Tableau 3-11 résume les compositions (en pourcentage massique) des différents mélanges préparés pour cette étude. La matrice polypropylène utilisée est la matrice « fluide » de référence PP Moplen HP400R. Tous les échantillons ont été préparés au mélangeur interne, avec une seule condition : 10 minutes, à 100 tr/min et à une température de 180°C.

Tableau 3-11 : Pourcentages massiques des différents mélanges préparés pour l'étude sur la cristallisation

	PP	PP-g-MA	Cloisite 20	Cloisite 30B
PP	100	-	-	-
PP-g-MA	-	100	-	-
PP/PP-g-MA	89,5	10,5	-	-
PP/C20	95	-	5	
PP/PP-g-MA/C30B	85	10	-	5
PP/PP-g-MA/C20	85	10	5	-

3.4.1 Cristallisation isotherme

Nous avons dans un premier temps étudié le phénomène de cristallisation isotherme sur les différents échantillons. Les mesures ont été effectuées dans une platine chauffante à température constante en microscopie optique et en transmission entre analyseur et polariseur croisés (voir chapitre II). Quatre températures ont été choisies ici, situées au-dessus de la température de cristallisation à -10°C/min du polypropylène (110°C à -10°C/min, mesurée en calorimétrie différentielle) : 135°C, 130°C, 125°C et 123°C.

▪ Morphologie des échantillons

Les Figures 3.46 et 3.47 montrent les photos des échantillons après cristallisation complète à 123°C (après 15 minutes) et 130°C (après 30 minutes), respectivement. On observe tout d'abord une morphologie sphérolitique dans tous les échantillons. On voit que les sphérolites sont plus gros et mieux définis pour les produits purs, le polypropylène et le PP-g-MA. Cela est attendu, car les nanocomposites et le mélange PP/PP-g-MA présentent une cristallisation plus rapide, avec plus d'entités cristallines, d'où la présence de sphérolites moins réguliers.

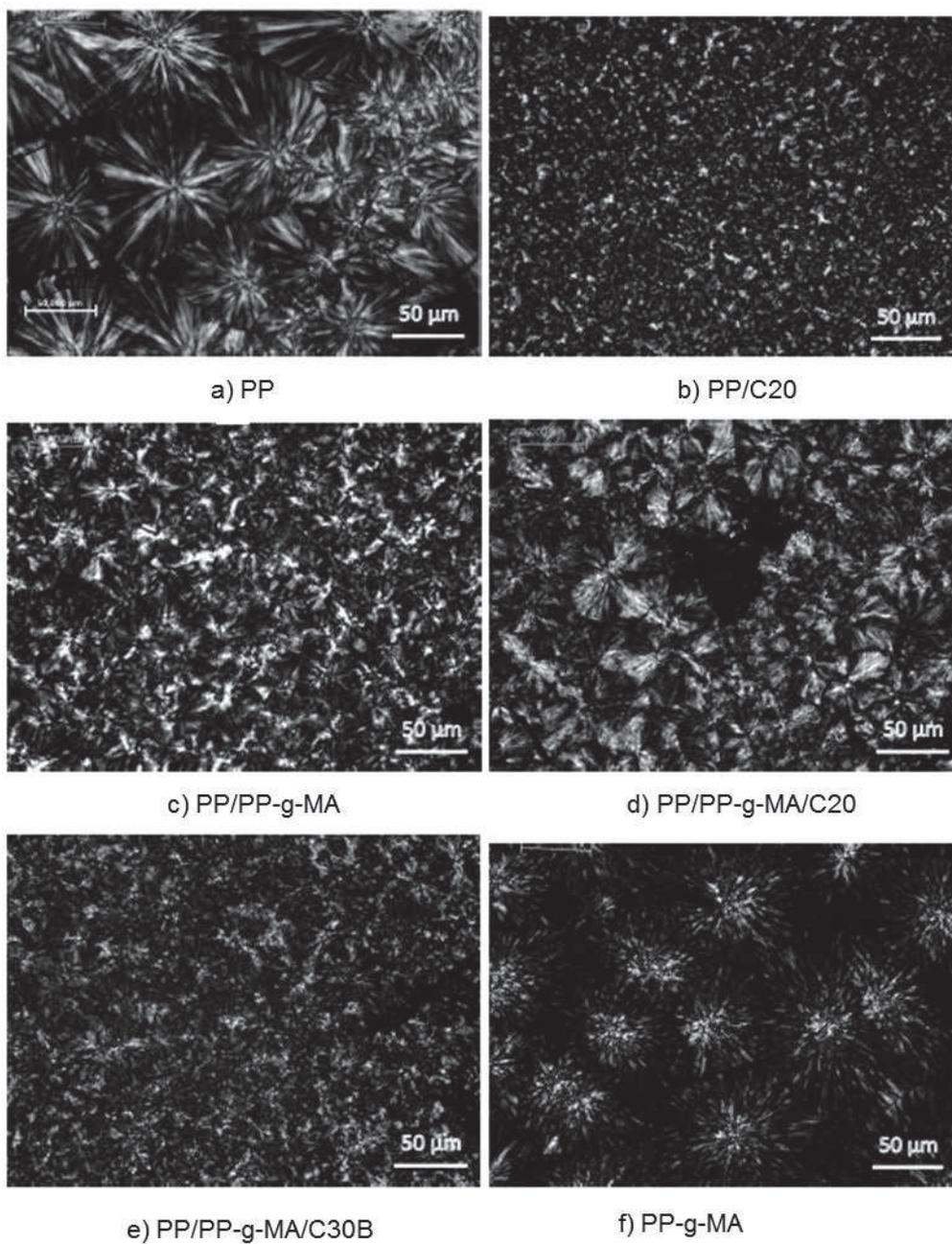


Figure 3.46 : Images des sphérolites après 15 minutes de cristallisation isotherme à 123°C (Burggraeve, 2015)

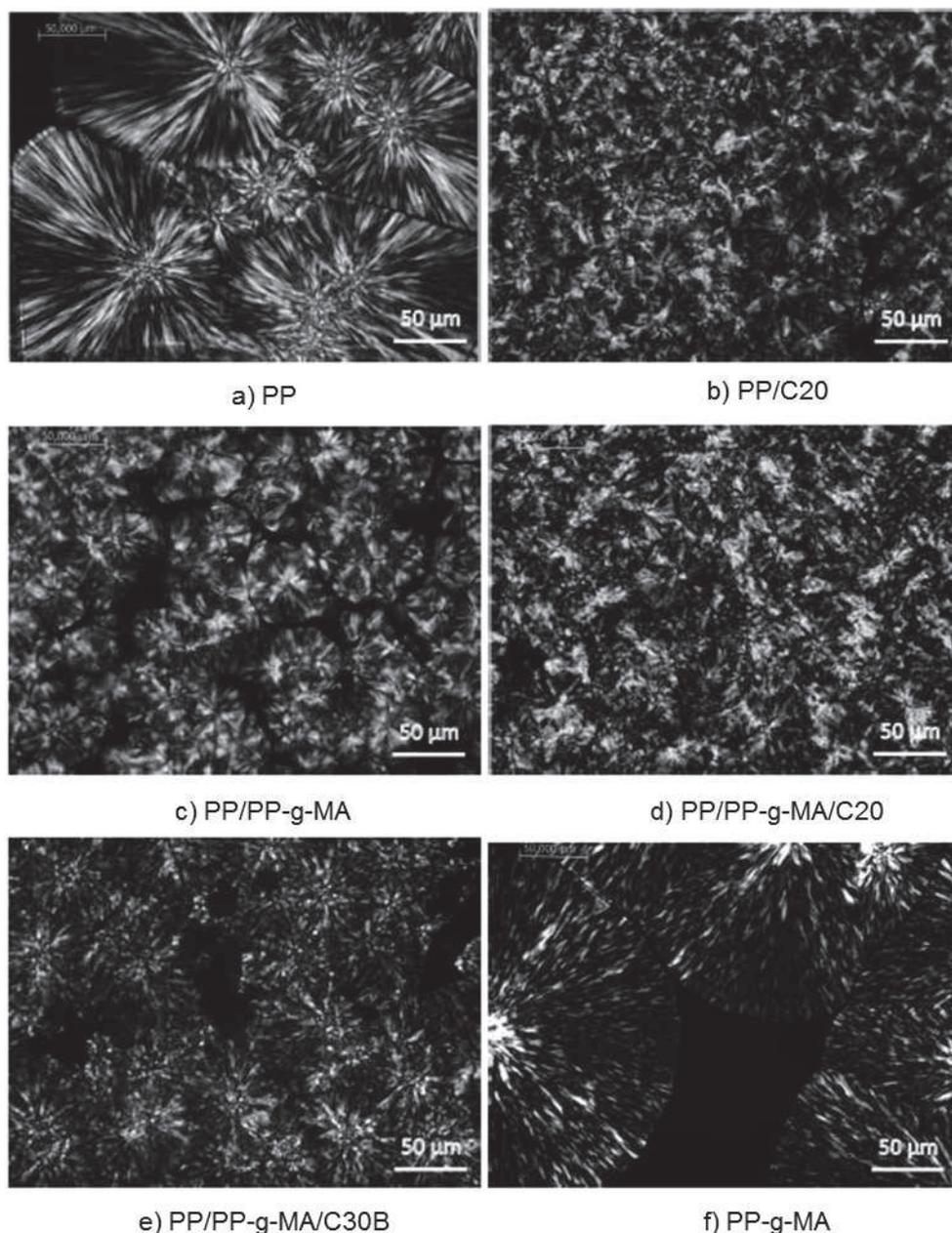


Figure 3.47 : Sphérolites après 30 minutes de cristallisation isotherme à 130°C (Burggraeve, 2015)

Afin d'analyser de manière plus quantitative les photos au microscope montrant les sphérolites, le diamètre moyen de ces entités cristallines a été tracé en fonction de la température de cristallisation pour les différents échantillons (Figure 3.48). Le diamètre moyen a été mesuré en fin de cristallisation, sur le maximum d'entités observables sur l'image, et ce sur plusieurs images. Pour certains échantillons, à 130°C, seulement un ou deux sphérolites apparaissent dans la fenêtre d'observation, le diamètre mesuré n'étant donc pas forcément très représentatif. Sur d'autres, les sphérolites sont imparfaits et empiètent les uns sur les autres, ce qui donne une certaine incertitude sur la mesure. De plus, la surface observée par la caméra est très faible par rapport à la taille totale de l'échantillon. Comme on pouvait le prévoir à partir des images, les deux produits purs (le PP et le PP-g-MA) présentent les entités cristallines de plus grande taille. On remarque pour ces deux produits que le diamètre moyen est relativement grand à 130°C (190 µm et 140 µm pour le PP-g-MA et le PP, respectivement), puis il diminue au fur et à mesure que la température d'isotherme diminue jusqu'à 123°C (127 µm et 108 µm). Cela est dû au fait que plus la température est basse, plus la surfusion est importante. La densité de germination est donc augmentée et les sphérolites, plus nombreux, vont

donc gêner la croissance les uns des autres. Le diamètre moyen des sphérolites dépend donc de la vitesse de cristallisation. Pour les autres formulations, le diamètre est plus faible (compris entre 40 μm et 80 μm) et varie peu ou pas avec la température.

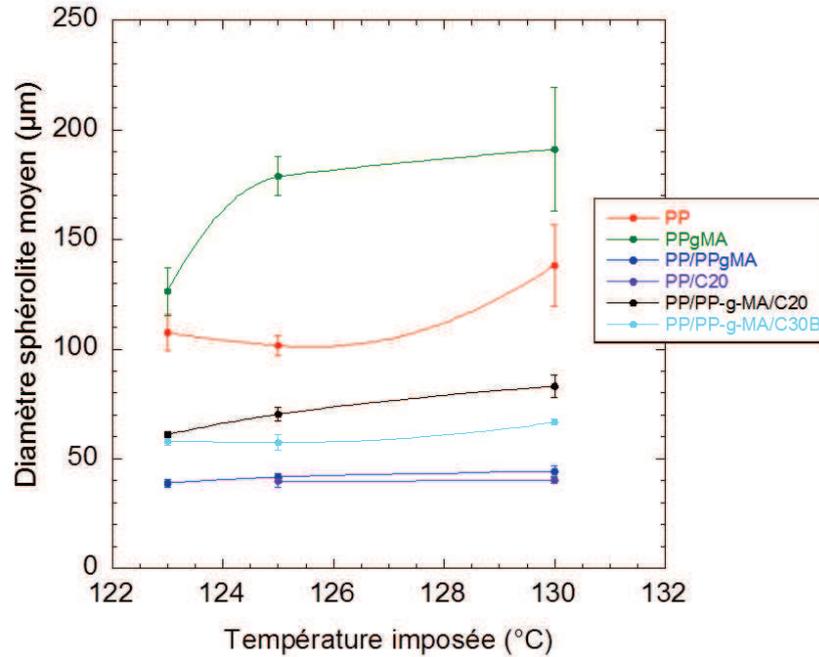
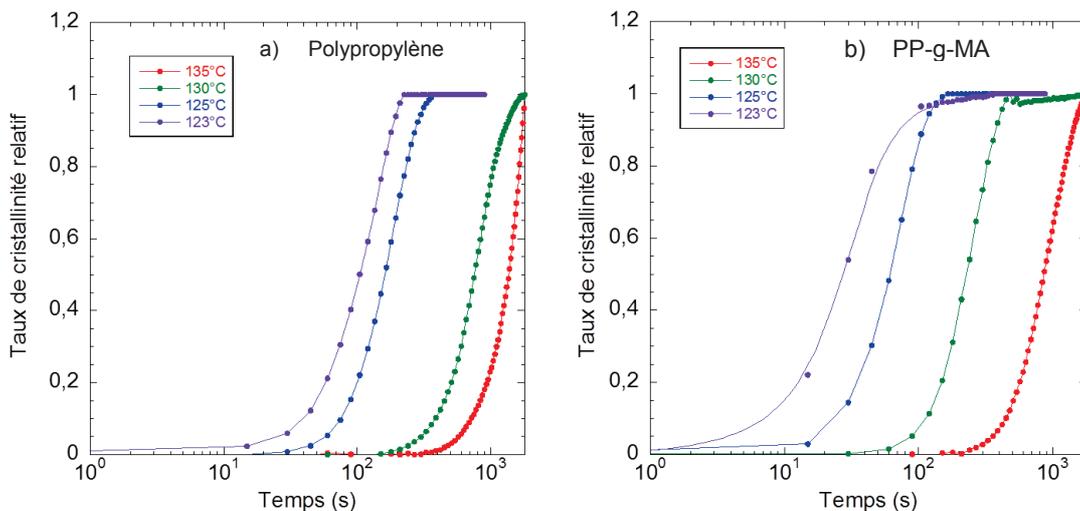


Figure 3.48 : Evolution du diamètre moyen des sphérolites en fonction de la température imposée (Burggraeve, 2015)

▪ Cinétique de cristallisation

Le taux de cristallinité relatif, assimilé à la fraction volumique transformée, a été suivi en fonction du temps via la mesure de l'intensité relative (voir formule II.5). Le taux de cristallinité relatif est le rapport du taux de cristallinité à l'instant t au taux de cristallinité final (Figure 3.49). On voit que, plus la température est haute, plus la cristallisation est lente, car la surfusion (différence entre température de fusion à l'équilibre et température de cristallisation) diminue. De ce fait, la cristallisation à 135°C s'étale sur des temps très longs et n'est pas toujours complète dans le temps choisi pour les essais.



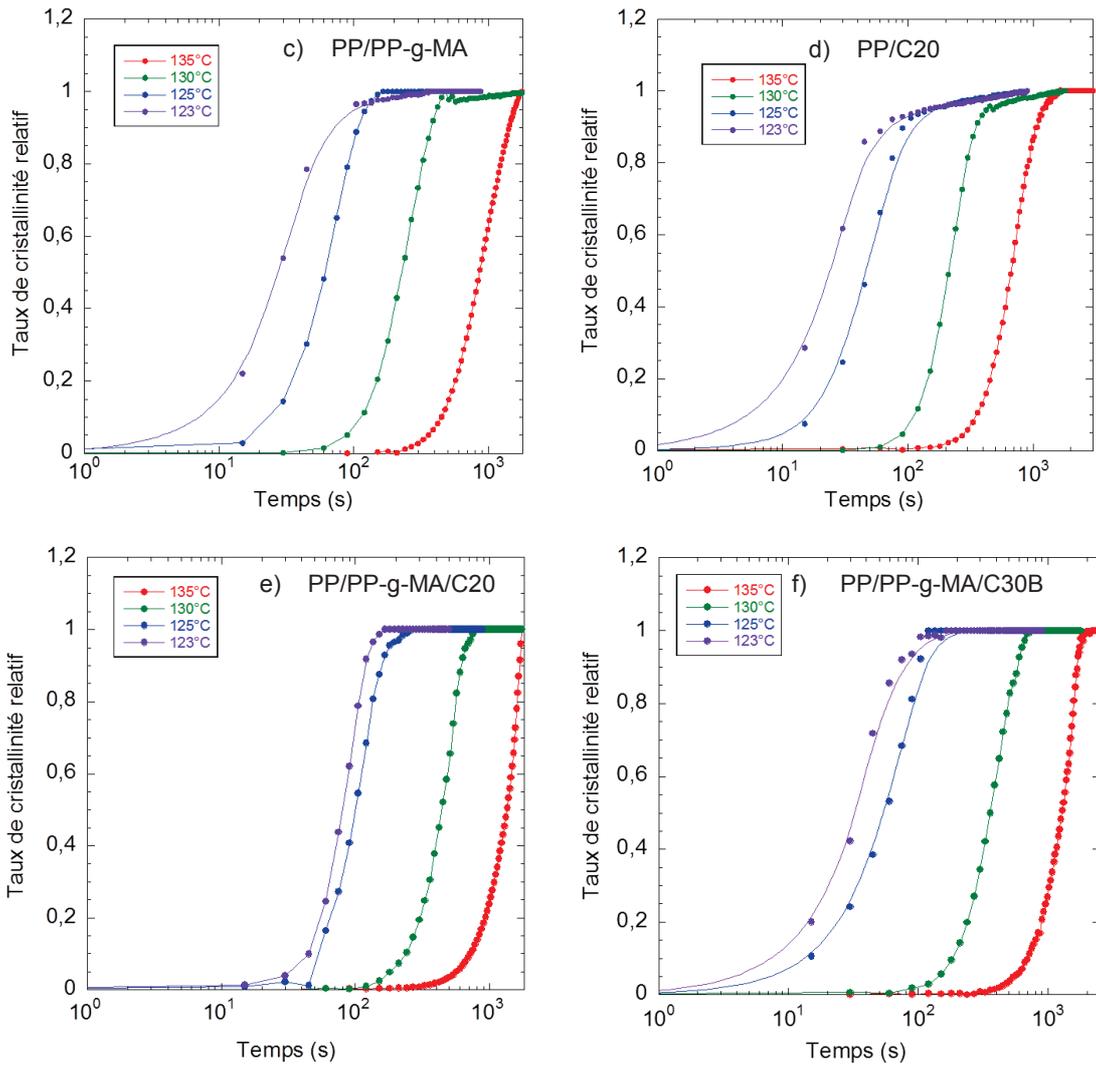


Figure 3.49 : Cinétiques de cristallisation isothermes pour les différents mélanges étudiés (Burggraeve, 2015)

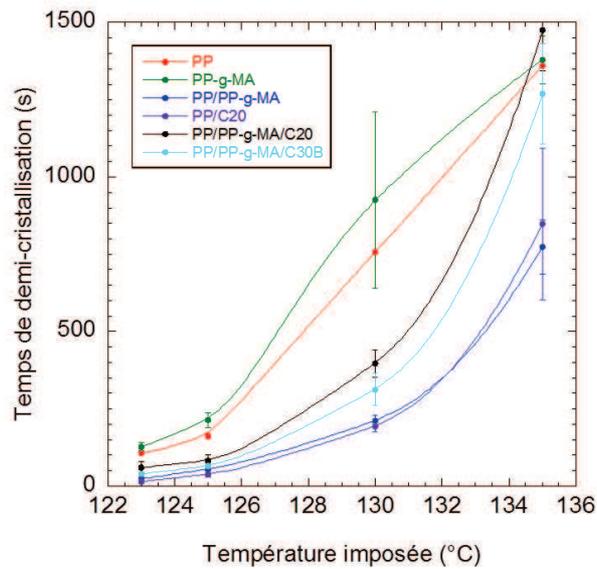


Figure 3.50 : Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la température imposée pour les différents mélanges étudiés (Burggraeve, 2015)

Afin de pouvoir comparer les cinétiques de cristallisation des différents échantillons, le temps de demi-cristallisation a été tracé en fonction de la température imposée pour les différentes formulations (Figure 3.50). Le temps de demi-cristallisation correspond au temps au bout duquel la moitié de la phase cristalline potentielle a été créée. Ce paramètre est un bon indicateur de la cinétique de cristallisation. On voit sur ce graphe que l'ajout de Cloisite 20, de PP-g-MA, de PP-g-MA/C20, ou de PP-g-MA/C30B au polypropylène accélère la cristallisation à toutes les températures. Seul le PP-g-MA pur présente une cristallisation légèrement plus lente que celle du polypropylène pur. Une explication possible est que tous ces ajouts (PP-g-MA et argiles) agissent en tant qu'impuretés dans le polypropylène, et donc d'agents nucléants, ce qui permet d'accélérer la phase de germination, menant à une cristallisation hétérogène. Cet effet est le plus marqué avec l'addition de Cloisite 20 seule et de PP-g-MA seul. Il faut noter que les mesures du temps de demi-cristallisation sont moins précises pour la température de 135°C étant donné que la cristallisation n'était pas complète en fin de mesure pour certains échantillons.

3.4.2 Cristallisation anisotherme

Des essais de cristallisation anisotherme ont été effectués sur les échantillons à l'aide de la calorimétrie différentielle. Comme expliqué dans la section 2.2.5, une vitesse de refroidissement a été appliquée aux échantillons et les données comme les enthalpies de cristallisation ainsi que les températures de début, demi et fin de cristallisation, ont été déterminées. L'enthalpie de cristallisation est définie comme l'énergie libérée lors d'une transformation de phase d'un matériau, soit la cristallisation ici. La température de demi-cristallisation est définie comme la température à laquelle 50% de transformation en phase cristalline a été effectuée. Ce paramètre est représentatif de la cinétique de cristallisation dans une condition anisotherme, de la même manière que l'est le temps de demi-cristallisation dans un contexte isotherme. La Figure 3.51 montre l'évolution de la température de demi-cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement pour les différents échantillons. Les deux produits purs, le polypropylène et le PP-g-MA, présentent les températures de demi-cristallisation les plus basses, quelle que soit la vitesse de refroidissement. Cela montre bien que l'ajout de PP-g-MA, de Cloisite 20, de PP-g-MA/C20 et de PP-g-MA/C30B dans le polypropylène déclenche la cristallisation à de plus hautes températures que pour le polypropylène seul. Ces ajouts affectent donc la cristallisation du polypropylène de la même manière en condition isotherme et anisotherme. On voit également que la température de demi-cristallisation diminue fortement en fonction de la vitesse de refroidissement. Cela est dû au fait qu'avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, les chaînes polymère ont plus de mal à suivre les changements de température et n'ont pas le temps de s'organiser en phase cristalline.

L'enthalpie de cristallisation déterminée à partir des courbes de DSC permet de calculer le taux de cristallinité en divisant l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon par l'enthalpie de cristallisation d'un polypropylène 100% cristallin, qui est de 207 J/g d'après la littérature (Na et al. 2005). La variation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement est présentée sur la Figure 3.52. On voit sur ce graphe que les taux de cristallinité sont compris entre 45% et 70% pour tous les échantillons. Ce taux dépend fortement de la vitesse de refroidissement. Il est relativement élevé à faible vitesse (entre 1°C/min et 10°C/min), puis chute de plus en plus lorsque la vitesse augmente jusqu'à 100°C/min. Cela est dû au fait que lorsque la vitesse augmente, les chaînes polymères ont moins le temps de s'organiser pour former des entités cristallines complètes, d'où la baisse du taux de cristallinité à haute vitesse. On remarque toutefois que la valeur de ce taux varie peu avec la composition de l'échantillon, même si l'échantillon PP/C20 présente le taux le plus élevé à toutes les vitesses de refroidissement, sauf à 100°C/min.

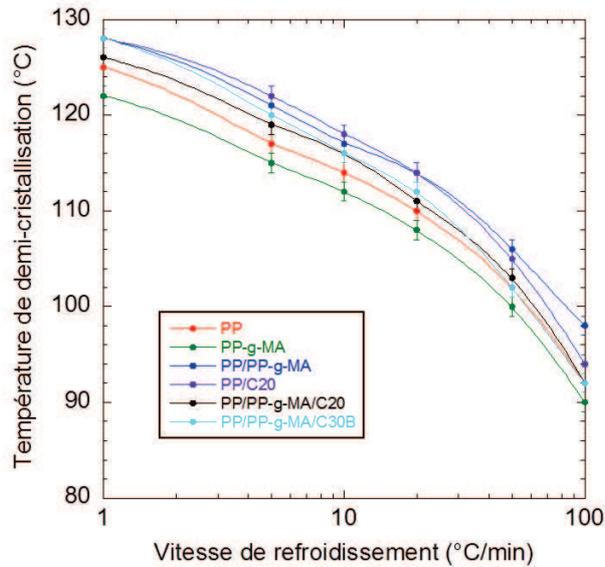


Figure 3.51 : Température de demi-cristallisation mesurée en fonction de la vitesse de refroidissement (Burggraeve, 2015)

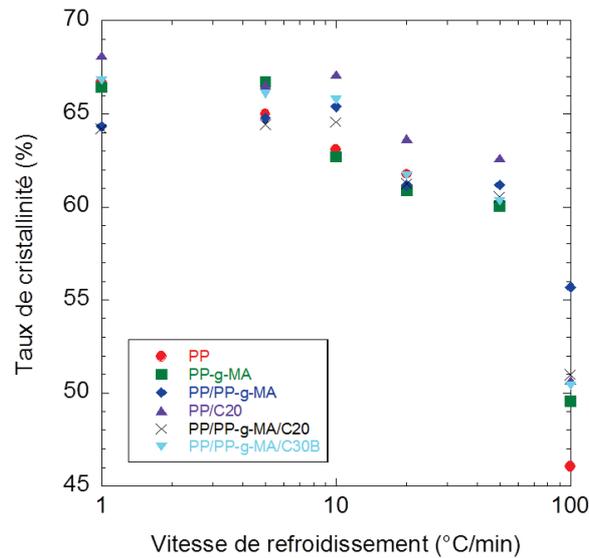


Figure 3.52 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement de la DSC (Burggraeve, 2015)

Les températures de début et du pic de cristallisation ont été tracées en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure 3.53). Ces températures présentent les mêmes tendances que la température de demi-cristallisation. On observe en effet une forte décroissance des deux températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Les chaînes polymères subissent les changements de température sur un temps plus court et il faut donc une surfusion plus importante pour déclencher la cristallisation. On remarque également que les produits purs comme le PP et le PP-g-MA présentent les températures de début et de pic de cristallisation les plus faibles. Le PP-g-MA présente en moyenne une température de pic de cristallisation de 2°C à 3°C en dessous de celle du polypropylène pur. Le nanocomposite PP/C20 présente la température de pic de cristallisation la plus élevée. L'ajout de C20 au polypropylène augmente la température de 4°C en moyenne par rapport au polypropylène pur. L'effet du PP-g-MA ou de l'argile sur les températures de cristallisation est globalement faible.

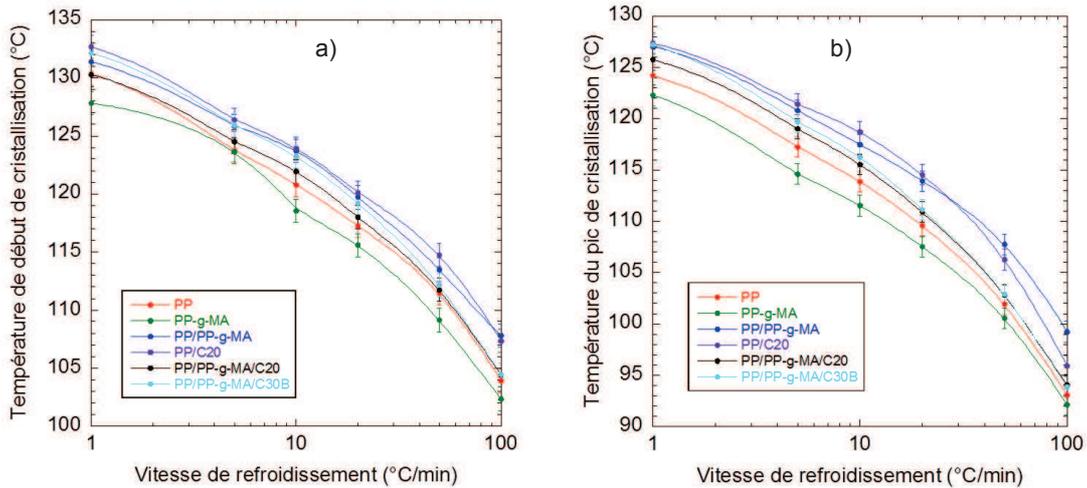


Figure 3.53 : Température a) du début et b) du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement (Burggraeve, 2015)

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, sur une gamme d'angle allant de $2\theta = 5^\circ$ à 35° (WAXS). Cette gamme permet d'analyser la structure cristalline des échantillons. La Figure 3.54 présente les diffractogrammes obtenus. Les courbes ont été déplacées verticalement afin de faciliter la compréhension du graphe. On voit que tous les échantillons présentent les mêmes pics correspondant à la phase α monoclinique avec une intensité plus ou moins forte. Aucun pic représentatif de la phase β n'a été détecté.

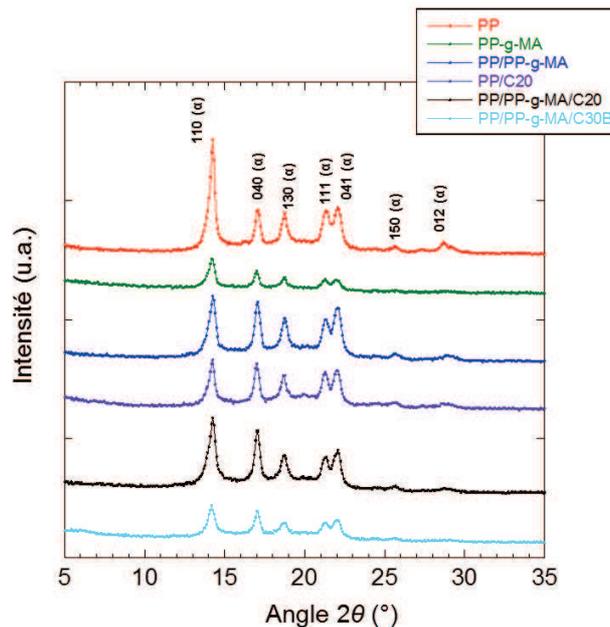


Figure 3.54 : Diffractogramme RX aux grands angles des échantillons étudiés (Burggraeve, 2015)

Il est possible à partir de ces diffractogrammes de distinguer le halo amorphe du signal des pics cristallins. Pour ce faire, la ligne de base a tout d'abord été soustraite des courbes. Ensuite, les pics de diffraction, ainsi que le halo amorphe, ont été découpés et pesés. Les masses récupérées ont ensuite été injectées dans l'équation de Hermans-Weidinger (présentée dans la section 2.2.3) pour calculer les fractions cristallines. Toutefois, ce calcul présente une grosse incertitude, notamment du fait de l'approximation sur le halo amorphe, qui est compliqué à définir, ce qui amène à une masse forcément approximative. Le Tableau 3-12 regroupe les valeurs de fraction cristalline obtenues par rayons X et celles calculées par DSC. On voit que les deux méthodes de mesure ne sont pas du tout en adéquation, les valeurs mesurées par DSC valant en moyenne le double de celles calculées par

rayons X. Cela peut être dû à un effet de texturation, qui fausserait la fraction cristalline mesurée par rayons X. Aucune tendance commune ne se dégage de ce tableau. En comparant les deux méthodes de calcul, on peut penser que les calculs effectués par DSC sont plus précis.

Tableau 3-12 : Comparaison des Valeurs des fractions cristallines mesurées par DSC et rayons X

Echantillon	X_c mesurée par DSC	X_c mesurée par RX
PP	0,63	0,38
PP-g-MA	0,65	0,34
PP/PP-g-MA	0,63	0,29
PP/C20	0,67	0,34
PP/PP-g-MA/C20	0,65	0,28
PP/PP-g-MA/C30B	0,66	0,27

3.4.3 Discussion

L'objectif de cette section était d'évaluer l'influence de l'argile sur la morphologie cristalline et la cinétique de cristallisation du polypropylène. Nos résultats montrent qu'il faut toutefois différencier l'influence de l'argile et l'influence de l'état de dispersion.

L'influence de l'argile a tout d'abord été étudiée, notamment sur la morphologie des échantillons. Elle présente une influence nette sur la taille des sphérolites, comme l'ont montré les photos effectuées au microscope. En effet, tous les échantillons présentent une morphologie sphérolitique, mais les nanocomposites et le mélange PP/PP-g-MA présentent une densité de sphérolites largement supérieure et donc une taille moyenne d'entités cristallines inférieure, ce qui a déjà été observé par plusieurs auteurs sur des mélanges similaires polypropylène/argile (Ma et al., 2001; Maiti et al., 2002) et des mélanges polypropylène/halloysite (silicate cylindrique) (Ning et al., 2007).

L'influence de l'argile et du PP-g-MA se ressent également au niveau de la cinétique de cristallisation du polypropylène. Dans la littérature, la plupart des auteurs s'accordent pour dire que l'argile joue le rôle de nucléant, qu'elle soit compatibilisée ou non (Avella et al., 2005; Chafidz et al., 2014; Medellin-Rodriguez et al., 2007). La température de cristallisation des nanocomposites est en effet supérieure de quelques degrés par rapport à celle de la matrice pure, ce qui est généralement constaté dans la littérature (Chafidz et al., 2014; Hambir et al., 2002). La phase de germination est fortement accélérée par rapport à la matrice pure. Cette tendance est également vraie avec l'ajout du PP-g-MA. Toutefois, nous avons constaté que la phase de croissance des sphérolites est ralentie, voire gênée par l'argile, sur l'échantillon PP/C20 par exemple. En effet, les interactions entre l'argile et le polymère sont fortes, et les chaînes polymères liées à l'argile présentent une mobilité réduite, ce qui gêne la croissance (Wang et al., 2011).

L'argile ou le PP-g-MA n'ont que très peu d'influence sur la valeur de la fraction cristalline (mesurée par DSC), avec au maximum 4% d'augmentation pour l'échantillon PP/C20 par rapport au polypropylène pur (67% contre 63%). Cette faible influence de l'argile, qu'elle soit compatibilisée ou non, sur la valeur du taux de cristallinité a été confirmée par plusieurs auteurs (Li et al., 2007; Ning et al., 2007; Perez et Alvarez, 2009). Une seule équipe a noté une augmentation du taux de cristallinité en présence d'argile (Chafidz et al., 2014), en expliquant que le rôle d'agent nucléant de l'argile suffisait à expliquer cette augmentation. Cette équipe explique également qu'en augmentant le taux d'argile, la mobilité des chaînes polypropylène est réduite et que l'on obtient des cristaux moins gros et moins parfaits.

Si l'on s'intéresse à la relation entre l'état de dispersion de l'argile et le comportement cristallin du polypropylène, il est important de noter que l'intercalation/exfoliation de l'argile n'a aucune conséquence sur la morphologie cristalline du polypropylène, étant donné que le mélange PP/PP-g-

MA/C30B, qui d'après nos premières analyses ne présente pas d'état intercalé/exfolié de l'argile, montre une morphologie sphérolitique analogue à celle du mélange PP/PP-g-MA/C20, qui lui présente une bonne exfoliation de l'argile, ainsi que des tailles de sphérolites comparables.

Les analyses des images obtenues au microscope optique montrent que les échantillons PP/C20 et PP/PP-g-MA présentent les cinétiques de cristallisation les plus rapides. Les nanocomposites contenant la Cloisite 20 et la Cloisite 30B montrent des cinétiques légèrement plus lentes. Ces deux derniers mélanges montrent des cinétiques de cristallisation très similaires, laissant penser que l'intercalation/exfoliation ou non de l'argile n'est pas un paramètre clé pour la vitesse de cristallisation. Causin et al. (2007) ont pourtant montré qu'un système exfolié présentait des cinétiques accélérées par rapport aux systèmes seulement intercalés. L'interface polymère/argile est selon eux un paramètre important pour la formation des cristaux. La phase de croissance des sphérolites est toutefois ralentie lorsque l'interaction argile/polymère est améliorée (Perez et Alvarez, 2009). Cela serait dû aux feuillettes d'argile qui, une fois individualisés, agissent en tant qu'obstacles à la cristallisation, ce qui ralentit la cinétique globale de cristallisation du matériau (Homminga et al. 2005). Nowacki et al. (2004) confirment cette tendance en montrant que l'échantillon PP/PP-g-MA/argile présentant le meilleur état d'exfoliation est caractérisé par une capacité de germination plus faible que les autres nanocomposites et que la matrice pure. Krikorian et Pochan (2004) ont trouvé une tendance inverse pour des systèmes PLLA/argile, avec une croissance sphérolitique accélérée pour les systèmes exfoliés par rapport aux systèmes intercalés.

Enfin, l'ajout de PP-g-MA seul à une matrice polypropylène contribue grandement à accélérer la cinétique de cristallisation par rapport au polypropylène seul, comme les photos prises au microscope optique l'ont montré. Ce phénomène est difficile à expliquer. Il pourrait être dû à la baisse de viscosité amenée par le PP-g-MA, ce qui facilite la mobilité des chaînes et donc leur dépôt, processus à l'origine de la cristallisation. Une autre explication pourrait venir de la non-miscibilité de la partie anhydride maléique du PP-g-MA avec la matrice polypropylène. En effet, la partie polypropylène du PP-g-MA se mélange parfaitement avec la matrice, tandis que la structure anhydride maléique pourrait jouer le rôle d'agent nucléant et contribuerait ainsi à améliorer la cinétique de cristallisation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à faire le lien entre les paramètres procédé du mélangeur interne et l'état de dispersion de l'argile au sein des nanocomposites obtenus.

Dans un premier temps, nous avons vu que l'affinité entre l'argile et la matrice est un paramètre important pour le mélange : l'exfoliation ne peut avoir lieu si l'argile ne présente pas d'affinité chimique avec la matrice, et ce quels que soient les niveaux d'énergie mécanique spécifique fournis au mélange. En cas d'affinité suffisante, la vitesse de rotation semble être un paramètre plus influent sur l'état d'intercalation/exfoliation que le temps de mélange sur les mélanges PP/PP-g-MA/D67G, tandis que ces deux paramètres présentaient la même influence sur les mélanges PP/PP-g-MA/C20.

Une étude plus poussée sur l'influence des paramètres du mélangeur nous a permis de constater que l'exfoliation semble augmenter tout au long du mélange, entre 5 et 20 minutes, sur les nanocomposites contenant la Cloisite 20. Au contraire, l'intercalation semblait être atteinte dès les 5 premières minutes de mélange. La vitesse de rotation semble avoir un impact marqué sur les paramètres comme le couple final mesuré et la température matière atteinte en fin de mélange. On récupère donc des niveaux d'énergie mécanique importants, qui permettent d'obtenir une bonne délamination des feuillettes et un bon état d'exfoliation. Il n'est pas nécessaire de mélanger pendant des temps supérieurs à 20 minutes (dans nos conditions de mélange), car cela n'améliore pas l'exfoliation de l'argile.

Nous avons pu analyser le rôle de la quantité d'argile dans le nanocomposite sur ses propriétés rhéologiques. Le seuil de percolation a été déterminé. Des lois d'échelles, reliant la déformation

critique et la contrainte seuil à la fraction volumique d'argile, ont permis de caractériser le type de réseau d'argile obtenu dans nos mélanges. Nous avons ainsi pu déterminer que le réseau d'argile obtenu était ouvert et se traduisait par une bonne exfoliation de l'argile.

Enfin, nous avons pu voir que l'ajout d'argile et de PP-g-MA influait fortement le comportement cristallin du polypropylène. La cinétique, et notamment la phase de germination, sont fortement accélérées par rapport à la matrice pure. La taille des sphérolites est également impactée, l'addition d'argile favorisant un nombre important de sphérolites, de taille plus petite. Des sphérolites étaient observables pour tous les mélanges. Finalement, nous n'avons pas mis en évidence de lien entre l'exfoliation de l'argile et le comportement cristallin.

Chapitre IV : Nanocomposites préparés par extrusion bivis

Table des matières

4	Nanocomposites préparés par extrusion bivis : influence des paramètres procédé sur l'état de dispersion	110
4.1	Présentation du procédé	110
4.2	Influence de la vitesse de rotation	111
4.2.1	Paramètres procédé	111
4.2.2	Observations microscopiques	113
4.2.3	Etat d'intercalation	116
4.2.4	Caractérisation rhéologique des nanocomposites	117
4.2.5	Conclusion	122
4.3	Evolution de la structure des nanocomposites le long du profil de vis	122
4.3.1	Procédé expérimental	123
4.3.2	Observations microscopiques	123
4.3.3	Etat d'intercalation	127
4.3.4	Caractérisations rhéologiques	129
4.3.5	Analyse du mécanisme de dispersion	131
4.4	Influence de la température de régulation	132
4.4.1	Présentation du procédé	132
4.4.2	Observations microscopiques	135
4.4.3	Etat d'intercalation	136
4.4.4	Caractérisations rhéologiques	138
4.4.5	Conclusion	140
4.5	Influence de la viscosité de la matrice	141
4.5.1	Paramètres procédé	141
4.5.2	Observations microscopiques	143
4.5.3	Etat d'intercalation	147
4.5.4	Caractérisations rhéologiques	149
4.5.5	Conclusion	153
4.6	Synthèse et conclusion	153

4 Nanocomposites préparés par extrusion bivis : influence des paramètres procédé sur l'état de dispersion

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la microstructure de nanocomposites préparés au mélangeur interne. L'influence de différents paramètres procédé sur l'état de dispersion de l'argile, comme la vitesse de rotation et le temps de mélange a été analysée. Au cours de ce chapitre, les échantillons ont été préparés par extrusion bivis. Ce procédé permet de mélanger le polymère à l'état fondu avec l'argile. Par rapport au mélangeur interne, c'est un procédé continu qui permet de produire de grandes quantités de matière. De plus, c'est un outil modulable. Il est donc mieux adapté au milieu industriel. Il permet également de fournir des niveaux d'énergie plus importants.

Dans un premier temps, l'influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion de l'argile a été étudiée. L'idée est d'utiliser des vitesses de rotation importantes, induisant de hauts niveaux d'énergie au mélange afin d'améliorer l'exfoliation de l'argile. Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la microstructure du mélange le long du profil de vis. Pour cela, des échantillons ont été prélevés le long de la vis. Cela permet d'étudier l'impact des différents éléments composant le profil de vis sur l'état de dispersion en fonction de leur nature et de leur position. Ensuite, nous avons augmenté les niveaux d'énergie fournis au mélange, en jouant sur la viscosité de la matrice de deux manières différentes : tout d'abord, la température de régulation a été diminuée, permettant ainsi de limiter une dégradation éventuelle des composants ayant lieu aux fortes températures. Dans un deuxième temps, c'est directement sur la viscosité de la matrice que nous avons joué, en utilisant un polypropylène beaucoup plus visqueux. Nous verrons au cours de ce chapitre l'influence de ce paramètre sur les conditions opératoires et sur les différents mécanismes de dispersion mis en jeu.

4.1 Présentation du procédé

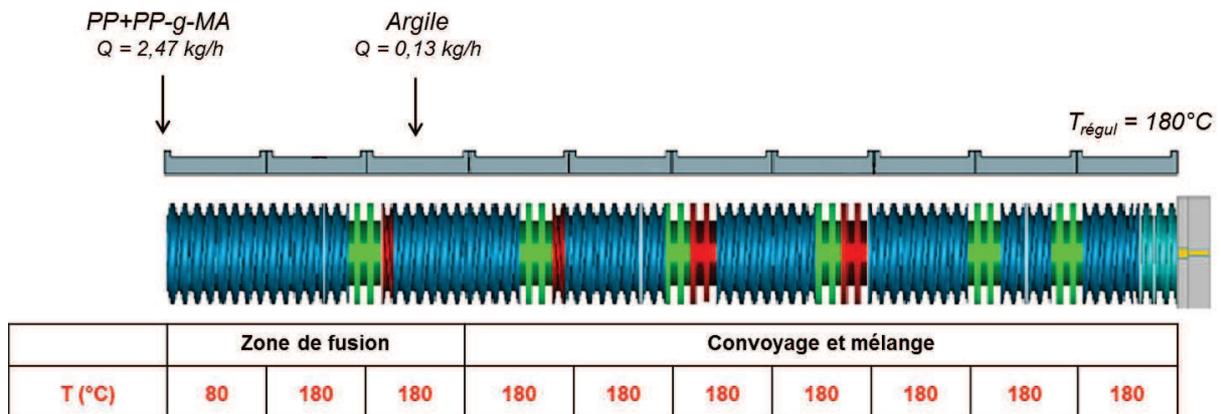


Figure 4.1 : Profil de vis utilisé avec les zones d'alimentation des différents composants

La Figure 4.1 présente le profil de vis utilisé au cours de cette étude. Les éléments bleus représentent les éléments de convoyage, permettant d'acheminer la matière vers la sortie. Les éléments verts et rouges représentent des éléments restrictifs, ou de mélange ; les éléments verts sont des malaxeurs bilobes décalés de 90°; les éléments rouges représentent des malaxeurs bilobes décalés de 60° en sens inverse et des éléments de vis à pas inverse. On note donc sur ce profil 6 zones « restrictives », ce qui le rend particulièrement sévère par rapport aux travaux précédents de Domenech (2012). Deux zones d'alimentation, ou trémies, sont mises en place sur ce profil : la première située au début de l'extrudeuse et la seconde située après la première zone restrictive. La première trémie permet d'introduire les granulés polymères, du polypropylène et du PP-g-MA. Les granulés sont alors fondus sur la première zone restrictive et c'est juste après que l'argile est introduite. Les différents composants sont ensuite successivement convoyés et mélangés sur les différents éléments de la vis jusqu'à la filière. On voit également sur la figure les températures de régulation de chaque zone. La

première zone est régulée à 80°C afin de faciliter le transport solide des granulés polymères. Les neuf zones suivantes sont régulées à 180°C, afin d'assurer la fusion de la matrice puis le mélange avec l'argile jusqu'à la sortie de l'extrudeuse. Les joncs récupérés en sortie sont refroidis dans un bac d'eau, avant d'être passés dans un granulateur. La température matière a été mesurée à l'aide d'un thermocouple introduit dans la matière fondue à la sortie de la filière.

Comme dans le chapitre précédent, les granulés récupérés sont alors fondus puis compressés en disques de 25 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur pour être ensuite analysés. Le débit de matière utilisé est constant. Le débit des granulés polymères est fixé à $Q_{matrice} = 2,47$ kg/h et le débit d'argile est maintenu à $Q_{argile} = 0,13$ kg/h. Les débits ont été choisis en fonction du débit maximal que l'on pouvait obtenir avec le doseur de poudre, qui était de 0,13 kg/h avec l'argile utilisée. Nous avons donc fixé le débit de la matrice à 2,47 kg/h pour obtenir un nanocomposite aux mêmes proportions massiques que celles utilisées dans le chapitre précédent, c'est-à-dire 85% de polypropylène, 10% de PP-g-MA et 5% d'argile. L'argile utilisée est la Cloisite 20. Le polypropylène est dans un premier temps le polypropylène « fluide » de référence Moplen HP400R, utilisé dans le travail en mélangeur interne.

Comme dans le chapitre III, l'énergie mécanique spécifique fournie au mélange est un paramètre déterminant pour caractériser la microstructure. On rappelle ici sa formule pour l'extrudeuse :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{N_{max} \cdot C_{max}} \cdot \frac{N \cdot C}{Q} \quad (1)$$

avec P_{moteur} la puissance délivrée par le moteur (égale à 11 kW), N_{max} la vitesse maximale des vis (1000 tr/min), C_{max} la valeur maximal du couple (180 N.m), et N , C et Q respectivement la vitesse, le couple et le débit.

4.2 Influence de la vitesse de rotation

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion final de l'argile. Cinq vitesses de rotation ont été utilisées : 100, 300, 600, 900 et 1100 tr/min. Nous avons ainsi pu étudier l'impact de très hautes vitesses, impliquant des contraintes de cisaillement importantes sur l'exfoliation de l'argile. Avant d'analyser les microstructures obtenues à différentes échelles, il convient de vérifier l'influence de la vitesse de rotation sur les différents paramètres procédé comme la température matière, le couple et l'énergie mécanique spécifique.

4.2.1 Paramètres procédé

L'évolution de la température matière en fonction de la vitesse de rotation a dans un premier temps été analysée (Figure 4.2). Pour effectuer cette mesure, nous avons utilisé un thermocouple en sortie de filière, avec une précision de $\pm 3^\circ\text{C}$. On voit que, dès la vitesse la plus faible, la température mesurée est nettement au-dessus de la température de régulation (193°C pour une régulation de 180°C). Ensuite, plus la vitesse augmente, plus l'écart de température par rapport à la température de régulation augmente, en passant par 203°C à 300 tr/min puis 222°C à 600 tr/min. Aux plus fortes vitesses, les températures atteintes sont élevées, supérieures à 230°C (231°C à 900 tr/min et 236°C à 1100 tr/min). Ces dernières valeurs sont très importantes et sont dues au phénomène de dissipation visqueuse qui augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est ce que nous avons déjà observé lors de la préparation d'échantillons au mélangeur interne. Les produits utilisés (polypropylène et argile) sont thermosensibles et ces fortes températures peuvent induire des dégradations, c'est ce que nous verrons lors des caractérisations.

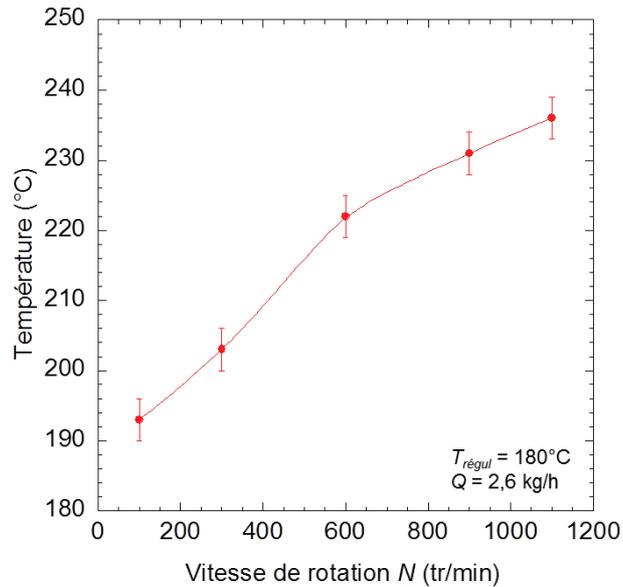


Figure 4.2 : Evolution de la température matière du nanocomposite PP/PP-g-MA/C20 en sortie de vis en fonction de la vitesse de rotation ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La Figure 4.3 présente l'évolution du couple mesuré en fonction de la vitesse de rotation. Le couple mesuré à $N = 100 \text{ tr/min}$ présente une valeur relativement élevée (68 N.m) mais diminue de 20% lorsque la vitesse passe à 300 tr/min (55 N.m). Ensuite, on observe une diminution régulière jusqu'aux plus fortes vitesses et le couple atteint une valeur de 45 N.m à 1100 tr/min. La figure précédente montrait les hautes températures atteintes aux vitesses de rotation élevées, qui expliquent la baisse de la viscosité de la matrice et donc la diminution du couple mesuré. De plus, lorsque la vitesse augmente, le taux de remplissage diminue, ce qui contribue également à la baisse du couple.

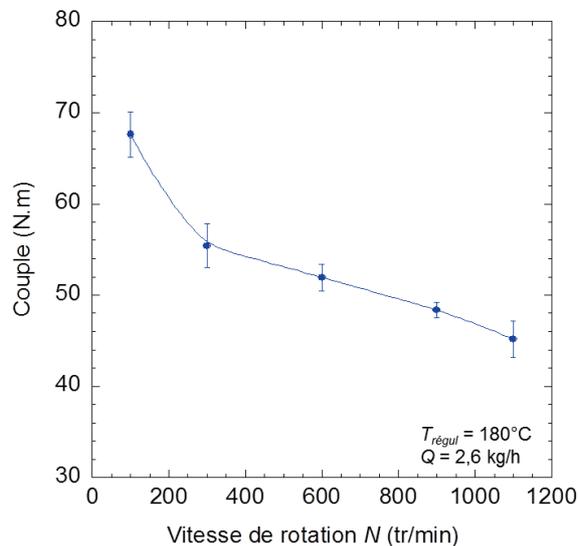


Figure 4.3 : Evolution du couple en fonction de la vitesse de rotation pour le mélange PP/PP-g-MA/C20 ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

L'évolution de l'énergie mécanique spécifique est présentée Figure 4.4. La valeur atteinte pour 100 tr/min est de 180 kWh/t. On observe ensuite une évolution quasi-linéaire lorsque la vitesse de rotation augmente. On voit qu'aux plus fortes vitesses, les niveaux d'énergie atteints sont importants, supérieurs à 1000 kWh/t. D'après la formule (1), on sait que l'EMS est proportionnelle au produit de la vitesse par le couple. D'après la courbe, on voit que c'est plutôt la vitesse de rotation qui gouverne la valeur de l'EMS, la diminution de la valeur du couple aux fortes vitesses n'impactant que très peu l'évolution de l'énergie. Il sera intéressant d'en étudier l'impact sur l'état de dispersion de l'argile.

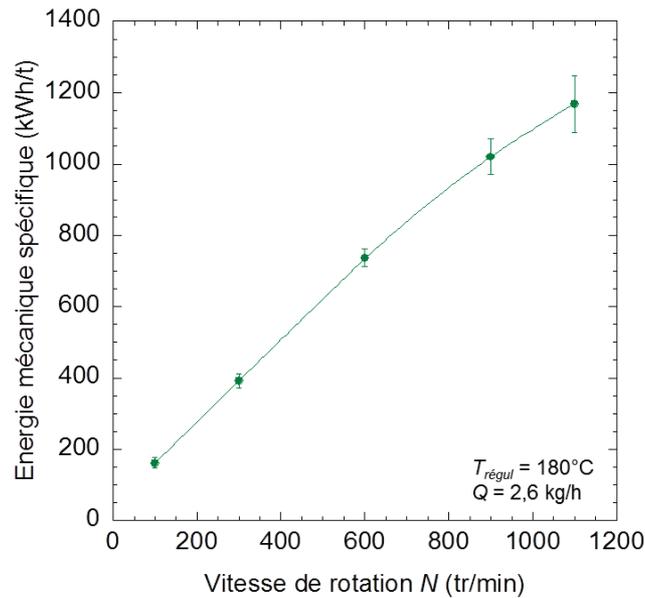


Figure 4.4 : Evolution de l'énergie mécanique spécifique (EMS) en fonction de la vitesse de rotation ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

4.2.2 Observations microscopiques

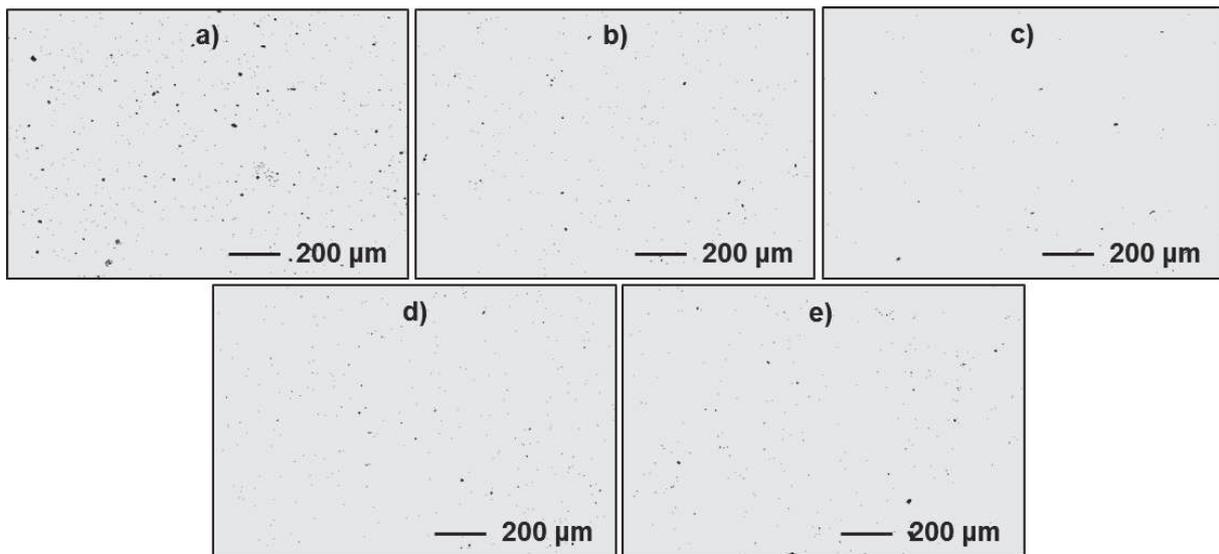


Figure 4.5 : Images MEB des 5 nanocomposites préparés à a) 100 tr/min, b) 300 tr/min, c) 600 tr/min, d) 900 tr/min et e) 1100 tr/min ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$ et $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Les cinq échantillons ont été observés au MEB et les images obtenues sont présentées Figure 4.5. Sur ces images, on voit que le nombre et la taille des agglomérats diminuent au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente. Cela est logique, plus le taux de cisaillement est important, plus les gros agglomérats sont « cassés » en de plus petits agrégats. Pour les plus fortes vitesses, il ne reste que quelques particules visibles (pour rappel, les particules présentant un diamètre équivalent inférieur à $5 \mu\text{m}$ ne sont pas considérées). On a donc une amélioration de la dispersion à l'échelle micrométrique avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

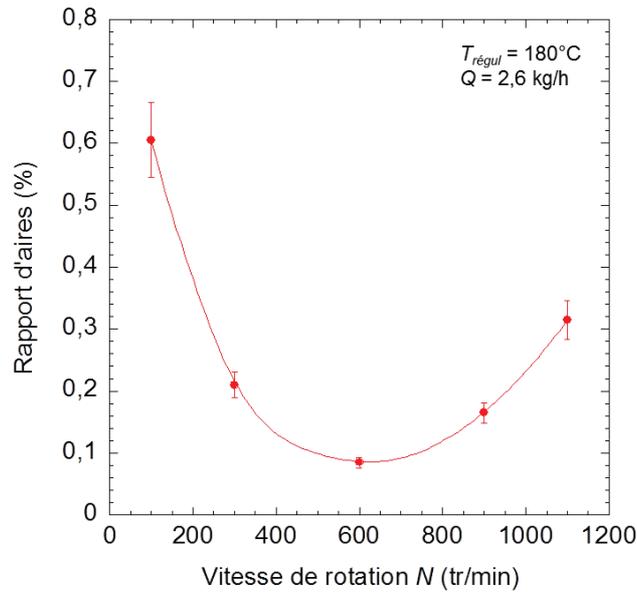


Figure 4.6 : Evolution du rapport d'aires en fonction de la vitesse de rotation ($Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Une analyse quantitative de ces images est présentée sur la Figure 4.6, avec l'évolution du rapport d'aires argiles/matrice en fonction de la vitesse de rotation. On voit qu'à la vitesse la plus faible ($N = 100$ tr/min), le rapport d'aires présente une valeur de 0,6% qui diminue jusqu'à $N = 600$ tr/min pour atteindre une valeur inférieure à 0,1%. Ensuite, le rapport d'aires stagne et augmente même légèrement aux plus fortes vitesses. Il apparaît donc qu'à cette échelle, la vitesse de rotation optimale se situe vers 600 tr/min et que des vitesses plus importantes n'améliorent pas l'état de dispersion microscopique.

Les échantillons ont également été observés au MET à deux échelles différentes (Figures 4.7 et 4.8). Sur ces images, on voit à chaque vitesse une exfoliation de l'argile, avec la présence à la fois d'agrégats et de feuillets individuels. Il reste encore quelques « gros » agrégats pour les vitesses comprises entre 100 et 600 tr/min, d'une longueur de 1 à 2 μm et d'une épaisseur d'environ 500 nm. On remarque que le nombre de feuillets par agrégats diminue entre 100 et 900 tr/min. On observe moins de particules au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente. Cela peut être dû à la dispersion des tactoïdes de plus en plus fine, rendant les particules les plus petites invisibles à cette échelle. La dispersion nanométrique ne semble pas s'améliorer à la plus forte vitesse (1100 tr/min).

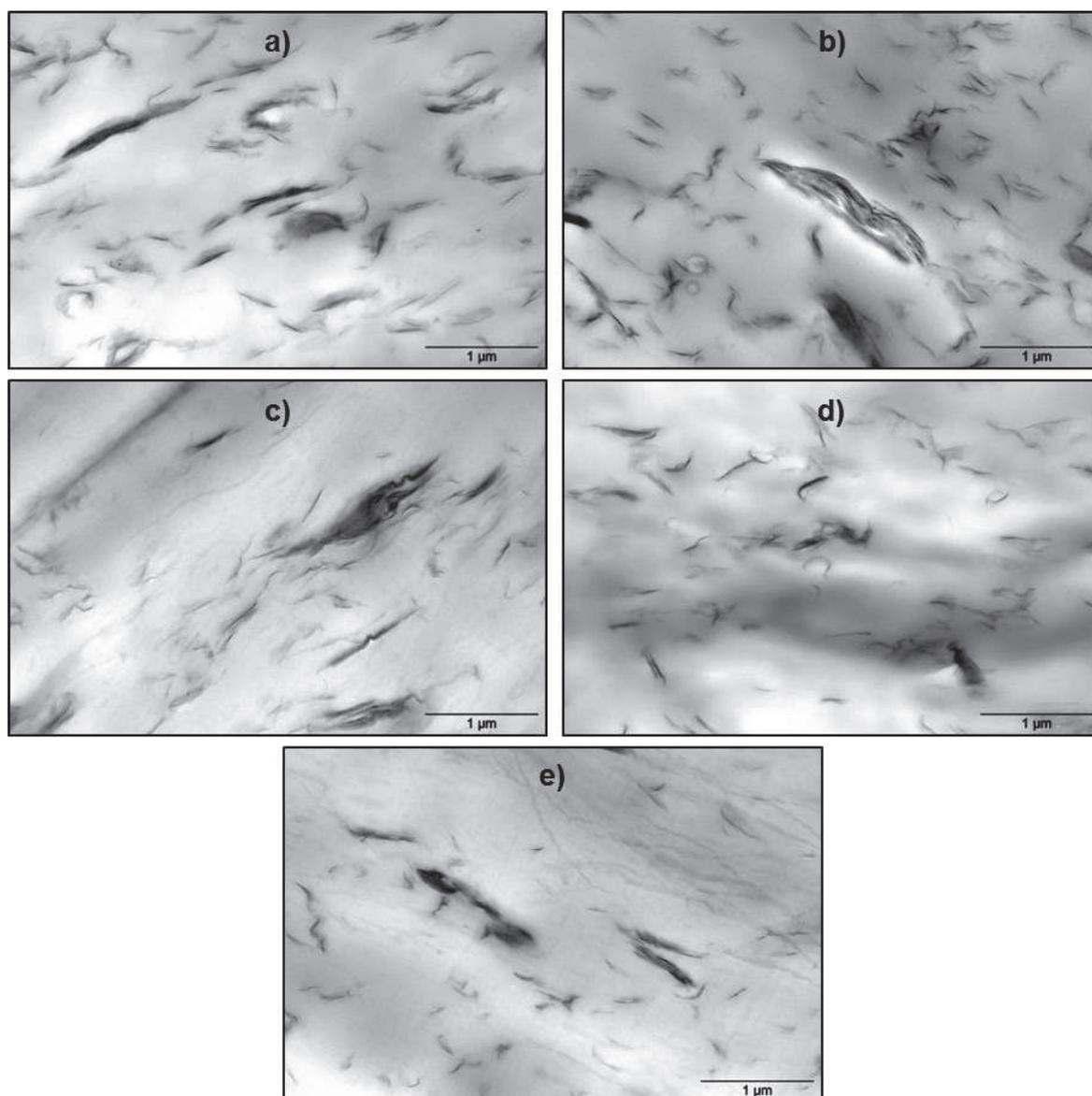


Figure 4.7 : Images MET des nanocomposites extrudés à cinq vitesses : a) 100 tr/min, b) 300 tr/min, c) 600 tr/min, d) 900 tr/min et e) 1100 tr/min (échelle 1 µm)

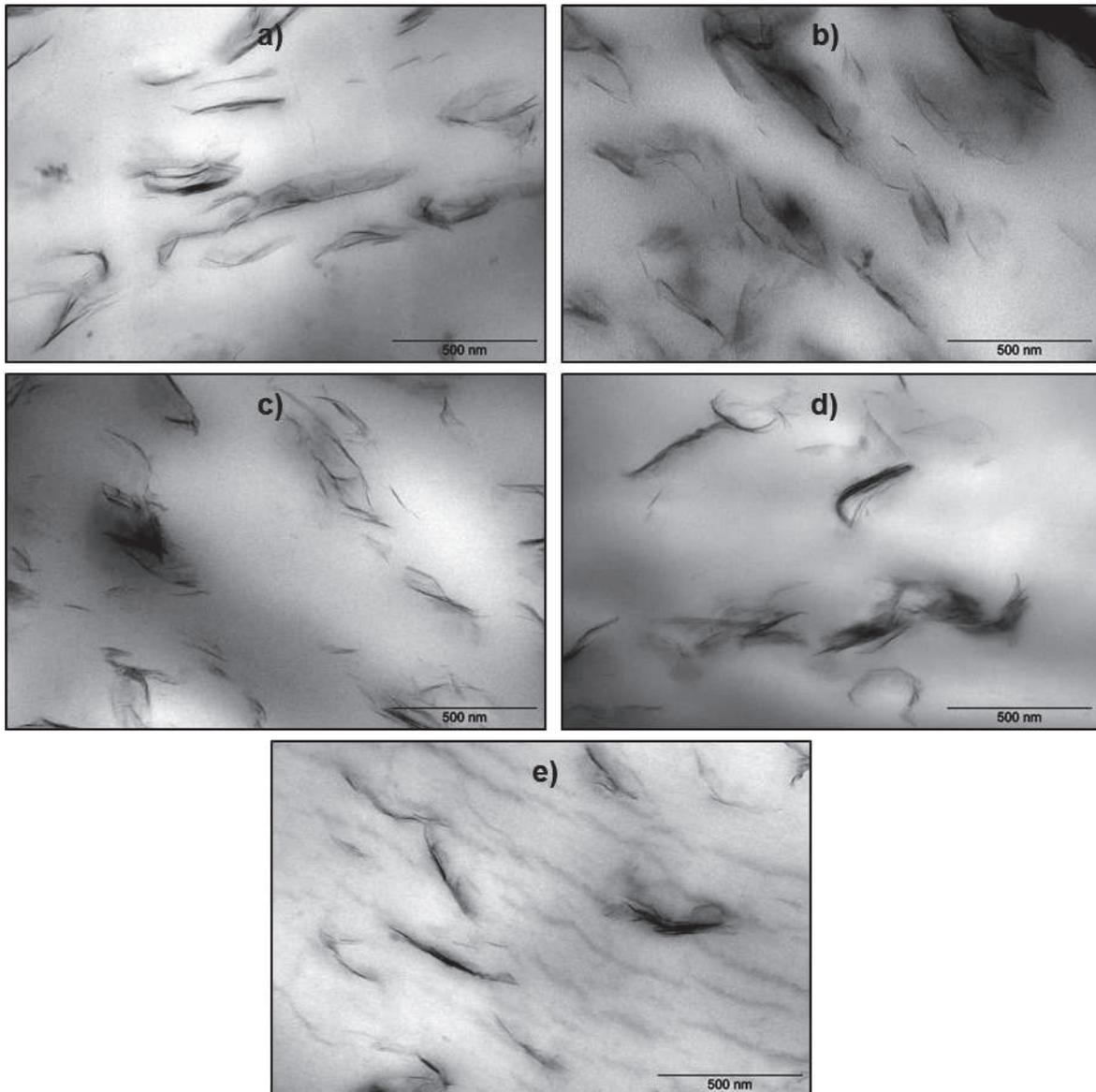


Figure 4.8 : Images MET des nanocomposites extrudés à cinq vitesses : a) 100 tr/min, b) 300 tr/min, c) 600 tr/min, d) 900 tr/min et e) 1100 tr/min (échelle 500 nm)

4.2.3 Etat d'intercalation

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La Figure 4.9a montre le diffractogramme obtenu pour les cinq vitesses de rotation. On voit que, pour chaque vitesse, les pics de diffraction correspondant aux plans [001] de l'argile se sont déplacés aux plus petits angles par rapport à celui de l'argile pure. La distance interlamellaire correspondante est présentée sur la Figure 4.9b. On voit pour les cinq échantillons une distance comprise entre 3,6 et 3,9 nm, ce qui démontre bien une intercalation par rapport à l'argile pure ($d_{001} = 3,28$ nm). La distance interlamellaire diminue légèrement lorsque la vitesse de rotation augmente, passant de 3,8 nm pour 100 tr/min à 3,64 nm pour 1100 tr/min. Cette tendance a déjà été observée par Domenech (2012), qui obtenait même des distances basales inférieures à celles de l'argile pour les nanocomposites préparés aux plus fortes vitesses (entre 500 et 900 tr/min). Il attribuait cette diminution à la dégradation thermique du tensioactif due aux fortes températures provoquées par la dissipation visqueuse importante. Lertwimolnun (2006) n'observe aucun effet de la vitesse de rotation sur l'intercalation, mais les vitesses de rotation étaient alors comprises entre 100 et 300 tr/min, ce qui n'induit pas de

températures trop élevées. Barbas et al. (2014) observent une légère augmentation de la distance interlamellaire lorsque la vitesse passe de 50 tr/min à 100 tr/min, puis plus d'évolution pour des vitesses comprises entre 100 et 300 tr/min. L'hypothèse de la dégradation thermique du tensioactif à hautes vitesses est donc valide dans notre cas, les températures atteintes à 900 et 1100 tr/min étant supérieures à 230°C. L'analyse thermogravimétrique effectuée sur la Cloisite 20 indiquait en effet une dégradation à partir d'environ 220°C (voir paragraphe 2.3.3). Ce phénomène n'avait pas été observé pour les échantillons préparés au mélangeur interne dans le chapitre III, car les vitesses utilisées n'induisaient pas de températures supérieures à 210°C.

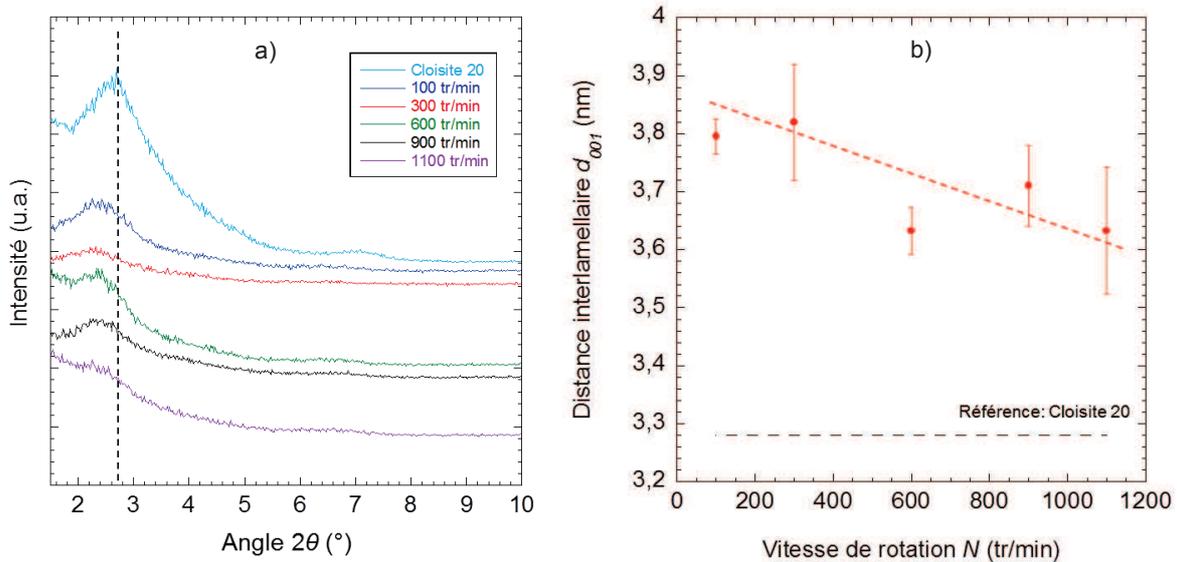


Figure 4.9 : a) Diffractogramme des rayons X pour les cinq nanocomposites et l'argile pure et b) évolution de la distance interlamellaire avec la vitesse de rotation

4.2.4 Caractérisation rhéologique des nanocomposites

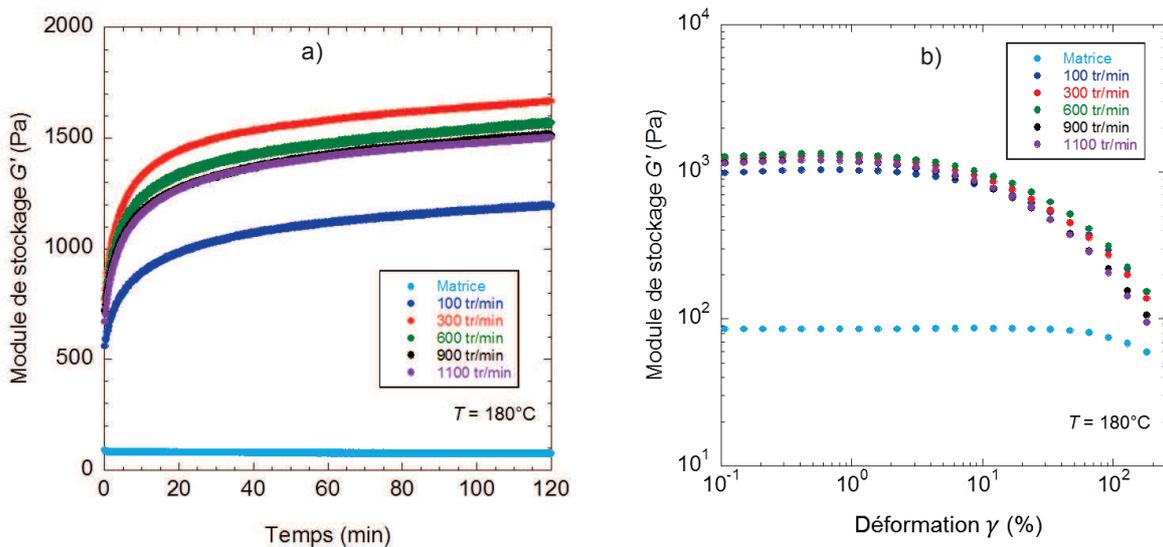


Figure 4.10 : Evolution du module de stockage à 180°C à une fréquence de 1 rad/s des nanocomposites préparés aux cinq vitesses de rotation en fonction a) du temps ($\gamma = 1\%$) et b) de la déformation

Le comportement rhéologique des nanocomposites a été analysé. Comme expliqué dans le chapitre III, les analyses rhéologiques permettent de caractériser l'état de dispersion à l'échelle nanométrique. La Figure 4.10a présente la stabilité thermique des échantillons, sur une durée de 2 heures. A titre de

comparaison, le comportement de la matrice, c'est-à-dire du mélange PP+PP-g-MA est présenté sur le graphe. Comme pour les nanocomposites préparés au mélangeur interne, on observe une forte évolution du module de stockage durant les 30 premières minutes, quelle que soit la vitesse de rotation à laquelle a été préparé l'échantillon. Ensuite, l'augmentation du module est moins marquée sur le reste de la mesure. Toutes les courbes ont la même forme, mais c'est l'échantillon préparé à 300 tr/min qui présente l'évolution la plus marquée. Au contraire des nanocomposites, le module de stockage de la matrice reste constant sur toute la durée de la mesure. Comme au chapitre précédent, les balayages en fréquence ont donc été effectués après 30 minutes de stabilisation en température.

Un balayage en déformation a également été effectué sur les échantillons (Figure 4.10b), afin de déterminer leur domaine de viscoélasticité linéaire. On voit que, quelle que soit la vitesse de rotation utilisée, le module de stockage commence à chuter à partir d'une déformation critique comprise entre 5% et 10%. A titre de comparaison, le module de la matrice reste stable jusqu'à une déformation critique de 40% environ. La réduction du domaine de viscoélasticité linéaire pour les nanocomposites semble bien corrélée au réseau de charge lié à l'exfoliation de l'argile, comme suggéré par les images MET (Figure 4.7 et 4.8).

Les balayages en fréquence sont présentés sur la Figure 4.11. L'évolution du module de stockage (Figure 4.11a) montre la présence d'un plateau à basse fréquence pour les cinq nanocomposites, au contraire de la matrice qui présente une zone d'écoulement. On voit sur la Figure 4.10b une forte augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence pour les cinq nanocomposites, confirmant une bonne exfoliation de l'argile, quelle que soit la vitesse de rotation utilisée.

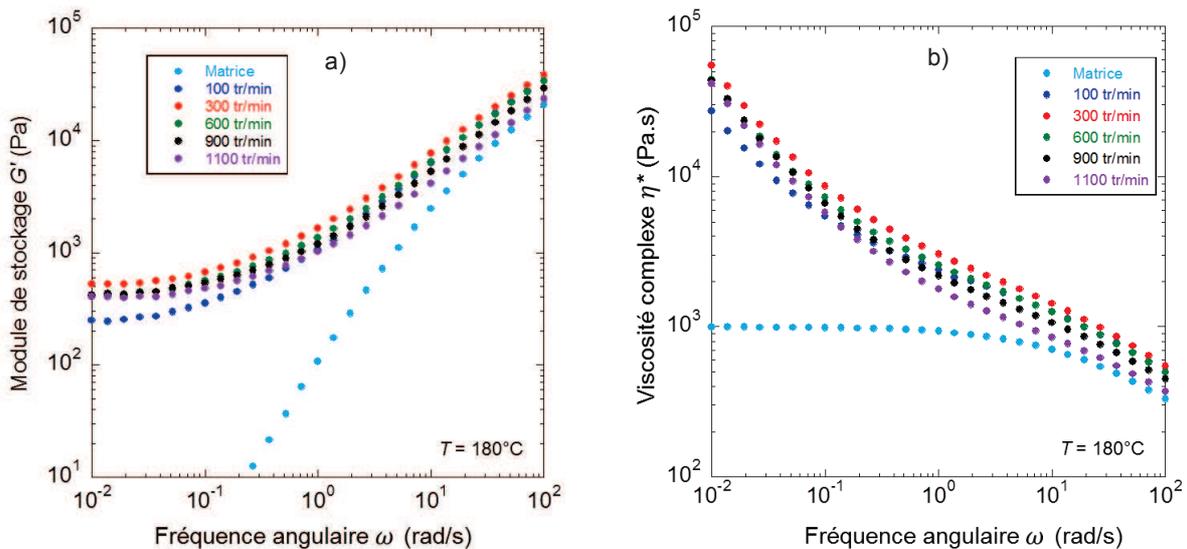


Figure 4.11 : Dépendance en fréquence a) du module de stockage et b) de la viscosité complexe, pour les cinq nanocomposites et la matrice ($T = 180^\circ\text{C}$, $\gamma = 1\%$)

Si les mesures à basse fréquence sont sensibles à l'exfoliation de l'argile, les mesures à haute fréquence caractérisent plutôt le comportement de la matrice. On s'attend donc à une superposition des courbes des nanocomposites sur cette plage de fréquence, la matrice étant identique pour tous les mélanges. Toutefois, que ce soit sur la mesure du module de stockage ou de la viscosité complexe, les courbes ne sont pas superposées à haute fréquence. En effet, on remarque que la valeur du module ou de la viscosité complexe diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, traduisant une possible dégradation thermomécanique de la matrice lors de l'extrusion. Comme l'origine de ce décalage n'est pas claire, nous avons effectué des essais d'extrusion sur la matrice seule, dans les mêmes conditions que pour les nanocomposites, c'est-à-dire à cinq vitesses de rotation (N allant de 100 à 1100 tr/min), un débit fixé à $Q = 2,47$ kg/h et une température de régulation de 180°C . Nous avons ensuite effectué des caractérisations rhéologiques sur les échantillons obtenus.

La Figure 4.12 montre l'évolution de la viscosité complexe des matrices préparées aux cinq vitesses de rotation en fonction de la fréquence angulaire. Il est clair sur ce graphe que la viscosité de la matrice diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, traduisant une dégradation d'origine thermomécanique. Cela explique la non-superposition des courbes de viscosité et de module des nanocomposite à haute fréquence (Figure 4.11).

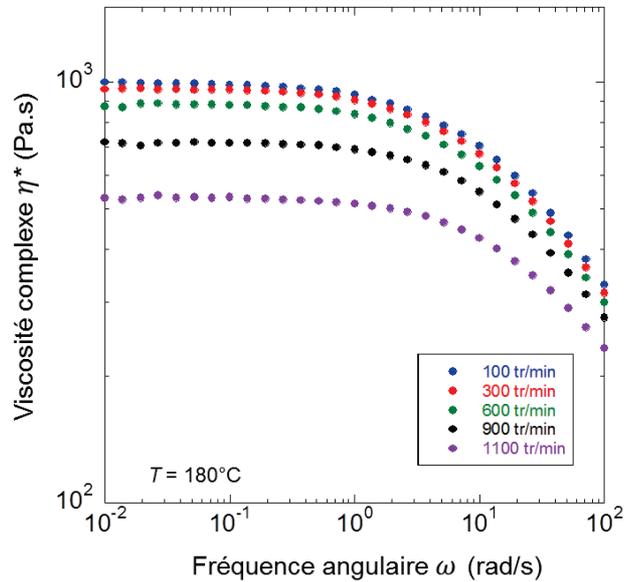


Figure 4.12 : Mesure de la viscosité complexe de la matrice (PP+PP-g-MA) pour les cinq vitesses de rotation utilisées ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 1\%$)

Le Tableau 4-1 résume les valeurs du modèle de Carreau-Yasuda obtenues pour les matrices en fonction de la vitesse de rotation. La dégradation est ici confirmée, puisque la viscosité newtonienne vaut 980 Pa.s à 100 tr/min, puis chute à 720 Pa.s à 900 tr/min et même à 530 Pa.s à 1100 tr/min. La viscosité est donc divisée par deux entre la plus faible et la plus forte vitesse, confirmant une importante dégradation subie par la matrice lors de l'extrusion.

Tableau 4-1 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda de la matrice à $T = 180^{\circ}\text{C}$

N (tr/min)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
100	980	0,14	0,99	0,60
300	960	0,14	0,99	0,60
600	880	0,14	1,01	0,61
900	720	0,13	1,12	0,64
1100	530	0,11	1,11	0,68

Nous avons utilisé la relation entre la viscosité newtonienne et la masse molaire pour estimer la masse molaire du polypropylène dans différentes conditions à partir des données de rhéologie. Il est bien connu que la viscosité des polymères peut suivre deux comportements. Si la masse molaire est située en dessous d'une masse critique M_c , alors il y a une relation linéaire entre la viscosité et la masse molaire. Si au contraire, la masse molaire est supérieure à cette masse critique M_c , dans ce cas la viscosité suit une loi de type $\eta \propto M^n$, ce qui caractérise les polymères non-newtoniens. La tacticité du polypropylène fluide a été déterminée par RMN à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux (UMR5254, Pau). Le polypropylène utilisé a été déterminé 100% isotactique. A l'aide des travaux de Plazek et Plazek (1983), Leonardi (1999) a déterminé la valeur de l'exposant n en fonction de la tacticité du polypropylène. Pour un polypropylène isotactique à 100%, cet exposant a été déterminé à 3,6. C'est cette valeur que l'on a utilisé ici pour estimer l'évolution de la

masse molaire du polypropylène dégradé avec la vitesse de rotation. Pour cette estimation, la matrice PP+PP-g-MA a été considérée comme une seule phase polypropylène. On peut alors tracer l'évolution de la masse molaire en fonction de la vitesse de rotation (Figure 4.13a). Ce graphe confirme la dégradation importante que subit la matrice au cours de l'extrusion, notamment à forte vitesse. La masse molaire de la matrice passe en effet de 123 kg/mol à 100 tr/min à 113 kg/mol à 900 tr/min, puis 103 kg/mol à 1100 tr/min, perdant 16% de sa valeur entre la plus faible et la plus forte vitesse. Nous avons également calculé la valeur de la masse molaire du polypropylène seul, qui est légèrement supérieure à celle de la matrice préparée à 100 tr/min du fait de l'absence de PP-g-MA, qui présente une masse molaire inférieure.

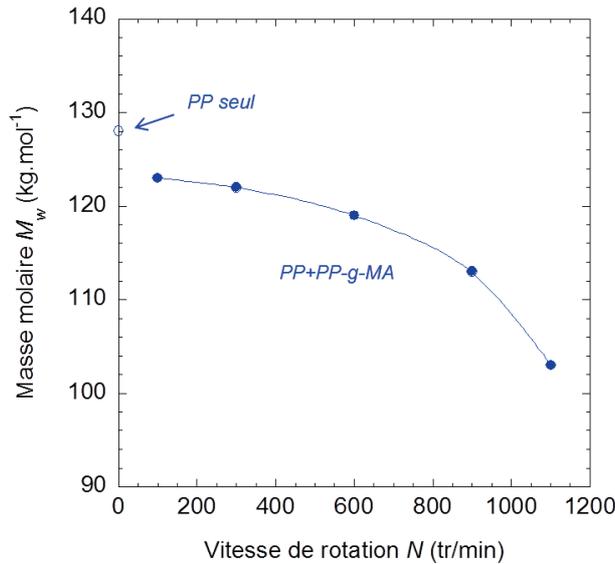


Figure 4.13 : Evolution de la masse molaire de la matrice en fonction de la vitesse de rotation

Nous avons corrigé les courbes de viscosité complexe des nanocomposites de la chute de la viscosité liée à la dégradation de la matrice afin de mieux analyser les graphes de viscosité complexe et de mieux évaluer le comportement des nanocomposites. Pour cela, de la même manière que l'on peut effectuer une superposition temps/température, nous avons appliqué un facteur de glissement a_d (Figure 4.13b) aux courbes de viscosité de la matrice, afin de tracer $\eta^*(\omega)/a_d=f(\omega^*a_d)$ et ainsi obtenir une courbe maîtresse. La Figure 4.14a présente la courbe maîtresse obtenue. On remarque que les différentes courbes se superposent très bien, ce qui valide l'approche proposée.

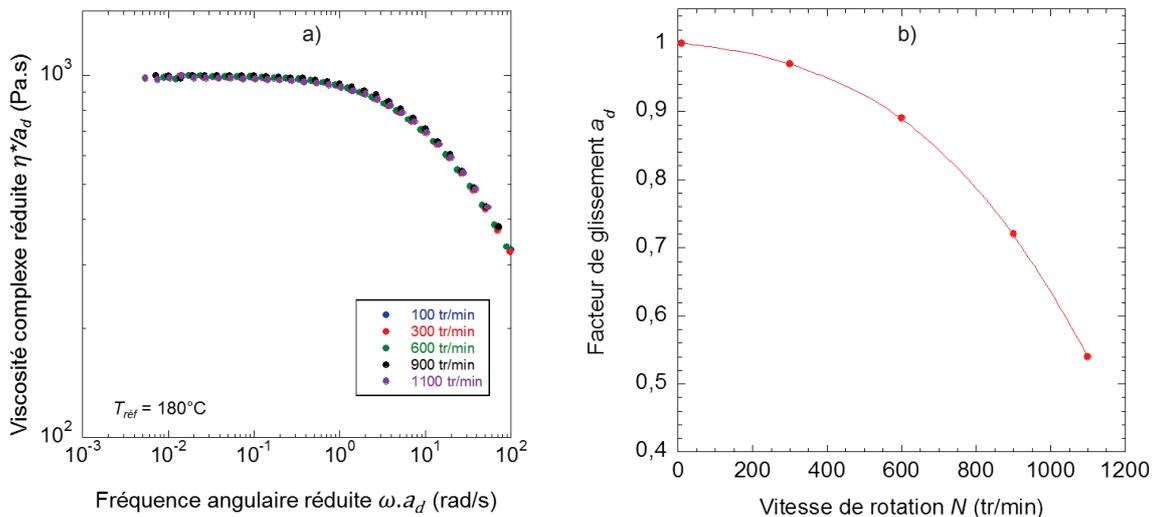


Figure 4.14 : a) Courbe maîtresse de la matrice non dégradée (100 tr/min) et b) facteur de glissement utilisé pour chaque vitesse

Nous avons appliqué ces facteurs de glissement aux courbes de viscosité des nanocomposites afin de corriger la dégradation de la matrice. Nous faisons ici l'hypothèse que la dégradation de la matrice n'est pas modifiée par la présence de l'argile. Il faut noter que le glissement appliqué aux courbes n'a pas d'impact sur la valeur de la contrainte seuil (Vergnes, 2011). Il va simplement jouer sur la viscosité et permettre une meilleure lecture du graphe. La Figure 4.15 montre les courbes « corrigées ». La correction des viscosités des nanocomposites permet d'éviter le croisement des courbes à haute fréquence et l'on peut alors évaluer convenablement la vitesse optimale concernant l'exfoliation de l'argile. En effet, il apparaît sur ce graphe que la courbe à $N = 300$ tr/min présente l'augmentation de viscosité la plus marquée à basse fréquence. Les courbes à $N = 600, 900$ et 1100 tr/min sont presque superposées, légèrement en dessous de celle à 300 tr/min.

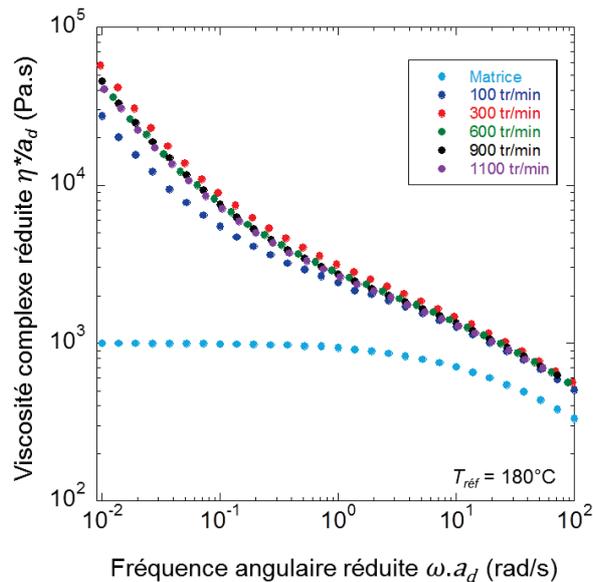


Figure 4.15 : Viscosité complexe des cinq nanocomposites avec application du facteur de glissement

Le modèle de Carreau-Yasuda à seuil a été appliqué aux courbes de viscosité complexe. Le tracé de la contrainte seuil en fonction de la vitesse de rotation montre un maximum de contrainte seuil pour une vitesse de 300 tr/min (Figure 4.16). En effet, lorsque la vitesse de rotation passe de 100 tr/min à 300 tr/min, sa valeur est doublée, et passe de 240 Pa à 510 Pa. Au-delà de cette vitesse, la contrainte seuil prend une valeur légèrement inférieure et ne semble plus évoluer (~ 400 Pa). Cela implique qu'au-delà de 300 tr/min, l'exfoliation de l'argile ne s'améliore pas.

Nous avons vu que l'intercalation de l'argile diminuait aux plus fortes vitesses de rotation, ce qui peut éventuellement gêner l'exfoliation. Une dégradation de la dispersion aux fortes vitesses a également été observée par Barbas et al. (2014) sur des mélanges similaires. Ils attribuent cela à la baisse de la viscosité de la matrice, qui peut avoir pour effet de diminuer les contraintes de cisaillement appliquées au mélange pendant l'extrusion, ce qui empêche d'obtenir une exfoliation optimale. La baisse de la viscosité de la matrice peut également faciliter le mouvement des chaînes polymères, qui peuvent diffuser hors de l'espace interfoliaire et ainsi provoquer une réagrégation des feuillets. On voit donc que comme pour les nanocomposites préparés au mélangeur interne, il y a un niveau d'énergie critique au-delà duquel l'état d'exfoliation ne s'améliore pas. Ce seuil est situé autour de 400 kWh/t pour nos mélanges extrudés, tandis qu'il est plus faible pour les échantillons préparés au mélangeur interne (150 kWh/t). Il faut noter que nous considérons ici l'énergie mécanique totale, comprenant le transport solide et également la fusion. L'énergie mécanique spécifique dissipée, fournie au nanocomposite, est quant à elle largement plus faible. Domenech (2012) a également observé un seuil d'énergie critique, situé à 630 kWh/t, au-delà duquel la contrainte seuil n'augmente plus. Médéric et al. (2009) trouvent quant à eux un seuil situé autour de 140 kWh/t pour des échantillons PA12/argile préparés au mélangeur interne, tout comme Lertwimolnun (2006) pour des échantillons PP/argile préparés de la même manière. La valeur du seuil dépend de plusieurs paramètres, notamment le

profil de vis, la température atteinte au sein de l'extrudeuse ainsi que l'affinité entre la charge et la matrice. La valeur du seuil d'énergie plus faible dans notre cas pourrait traduire une meilleure affinité matrice/charge.

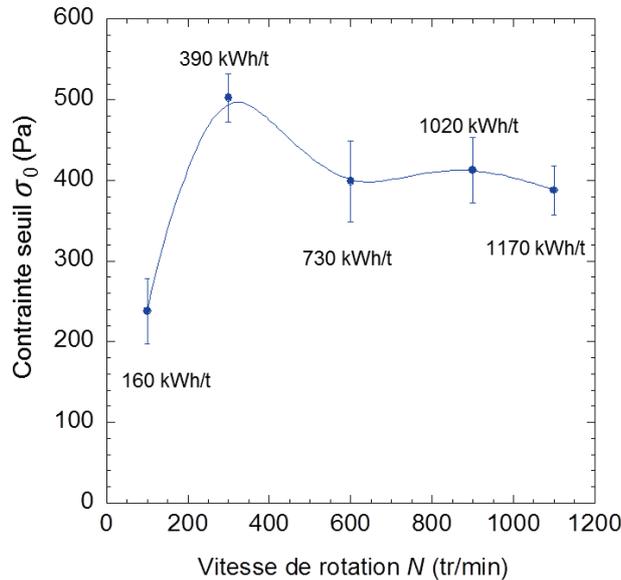


Figure 4.16 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la vitesse de rotation

4.2.5 Conclusion

On a vu au cours de cette section que la vitesse de rotation était un paramètre clé concernant l'état de dispersion de l'argile. Il a été mis en évidence que la microstructure est améliorée lorsque la vitesse de rotation augmente, jusqu'à environ 600 tr/min. Au-delà de cette vitesse, les observations MEB et le calcul du rapport d'aires indiquent que la taille des agglomérats ne diminue pas. Cela peut être dû à la baisse de la viscosité de la matrice à forte vitesse, ce qui diminue les contraintes au sein de l'extrudeuse et ne favorise pas la dispersion.

Pour chaque vitesse de rotation, les feuillets d'argile sont intercalés par les chaînes polymères. Toutefois, lorsque la vitesse de rotation augmente, on observe une diminution de la distance basale. On attribue cela à une éventuelle dégradation du surfactant due aux températures importantes atteintes aux plus hautes vitesses de rotation.

Enfin, les analyses rhéologiques ont mis en évidence la dégradation de la matrice aux plus fortes vitesses de rotation. On a vu que la viscosité et la masse molaire du polypropylène sont fortement diminuées aux vitesses de 900 et 1100 tr/min, ce qui doit impacter l'exfoliation de l'argile. Cela explique en partie que la vitesse optimale pour l'exfoliation de l'argile se situe entre 300 et 600 tr/min et que les plus hautes vitesses ne contribuent pas à améliorer l'état de dispersion nanométrique, ce qui a été confirmé par les observations effectuées au MET.

4.3 Evolution de la structure des nanocomposites le long du profil de vis

Jusqu'à présent, nous avons analysé les échantillons récupérés à la sortie de l'extrudeuse et mis en évidence le rôle de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion final. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la micro- et de la nanostructure des échantillons le long du profil

de vis, afin de mieux comprendre les structures finales obtenues et de mettre en évidence le rôle des différents éléments composant le profil de vis.

4.3.1 Procédé expérimental

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure des échantillons le long du profil de vis, nous avons tout d'abord défini plusieurs zones « stratégiques », correspondant aux différentes zones de mélanges (Figure 4.17). Ces zones correspondent aussi aux endroits où la vis est remplie. Six zones sont ainsi définies, désignées par les lettres A, B, C, D, E et F. La zone A correspond à la première zone de mélange entre le polymère et l'argile et F correspond à la filière. A noter qu'il était parfois difficile de prélever assez de matière dans la filière et les différentes caractérisations n'ont pas toujours pu être exécutées pour cette zone-là.

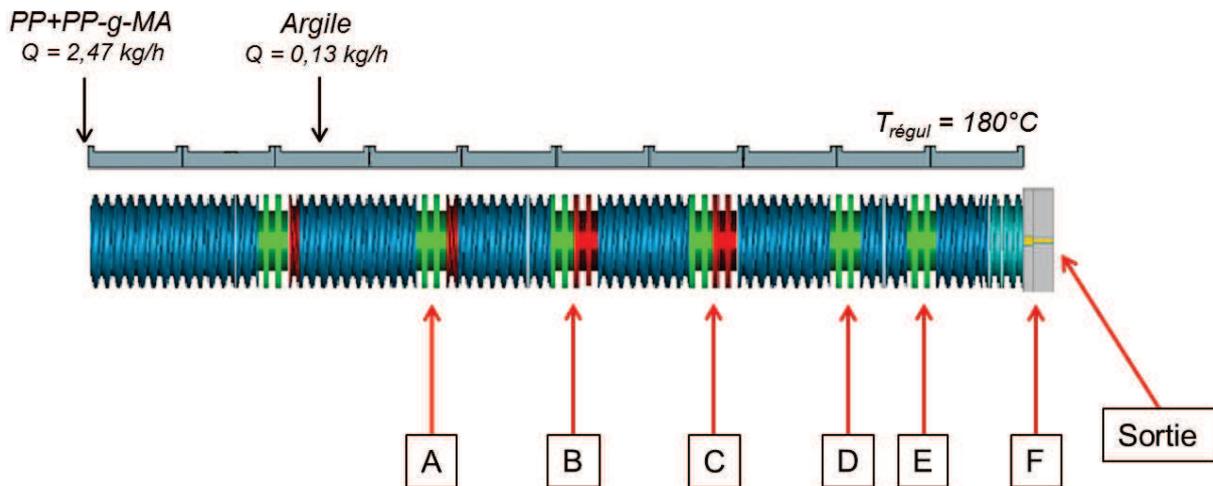


Figure 4.17 : Zones de prélèvement des échantillons le long de la vis

Les conditions de préparation restent similaires, avec un débit de granulés polymères (PP+PP-g-MA) fixé à $Q_{matrice} = 2,47$ kg/h, un débit d'argile fixé à $Q_{argile} = 0,13$ kg/h, la température de régulation réglée à 180°C et une vitesse de rotation variant de $N = 100$ tr/min à $N = 900$ tr/min (la vitesse de 1100 tr/min n'apportant pas d'amélioration sur l'état de dispersion, nous ne l'avons pas utilisée dans cette section).

Pour prélever les échantillons, nous avons attendu que les conditions soient stabilisées, puis nous avons arrêté l'extrudeuse subitement. Nous avons ensuite ouvert le fourreau et prélevé la matière encore fondue directement sur les vis. Une fois refroidie, nous avons pu découper la matière en petits morceaux, pour en faire des pastilles d'analyse à l'aide de la presse, comme précédemment.

4.3.2 Observations microscopiques

Les échantillons ont tout d'abord été observés au MEB. Les images obtenues sont présentées sur les Figures 4.18 à 4.21. On observe globalement les mêmes tendances à chaque vitesse de rotation. Pour les zones A, B et C, on voit qu'il reste encore quelques gros agglomérats. On note également dès les premières zones de malaxage une différence de microstructure en fonction de la vitesse de rotation. En effet, pour les plus fortes vitesses de rotation, le nombre et la taille d'agglomérats sont moins importants. Ensuite, à la zone D, il y a moins d'agglomérats et leur taille est moins importante, quelle que soit la vitesse de rotation. Qualitativement, on n'observe pas de différence notable sur la microstructure entre les zones D et E.

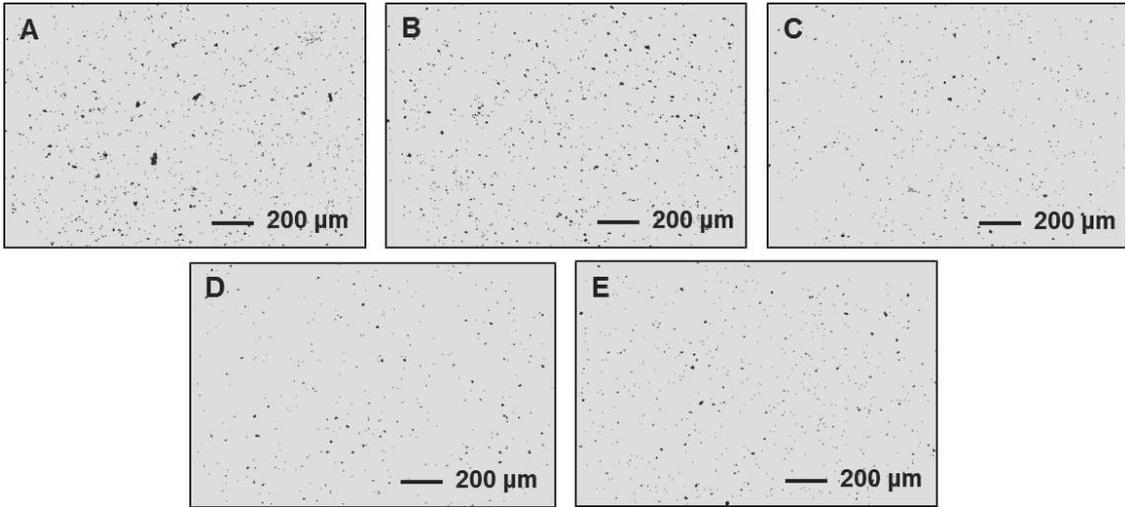


Figure 4.18 : Images MEB obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 100$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h, $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

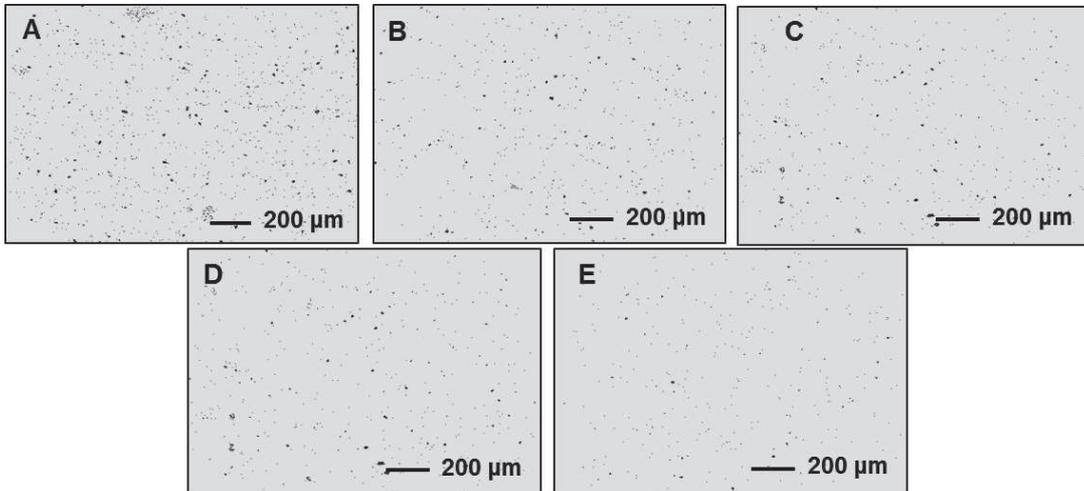


Figure 4.19 : Images MEB obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 300$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h, $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

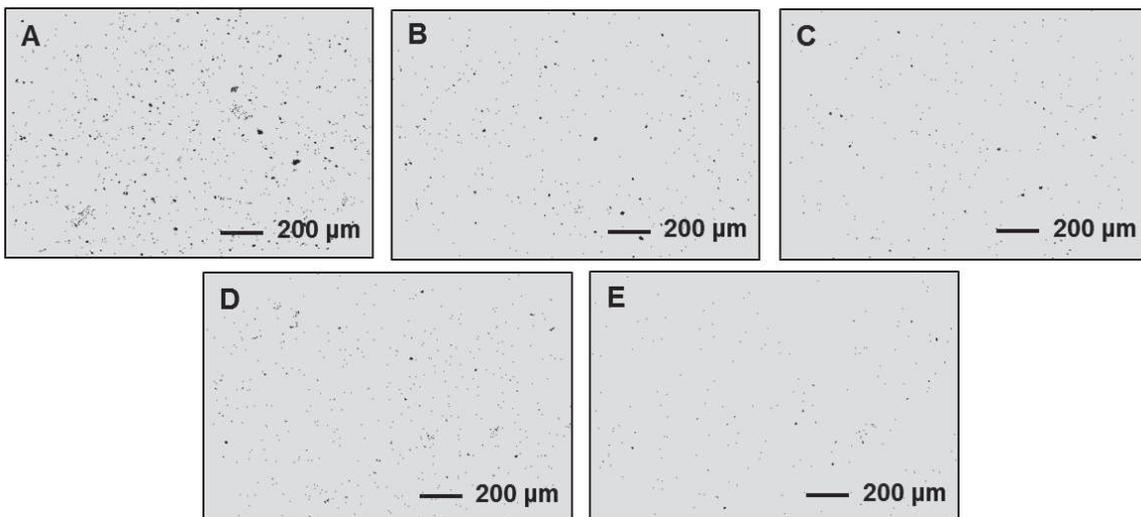


Figure 4.20 : Images MEB obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 600$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h, $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

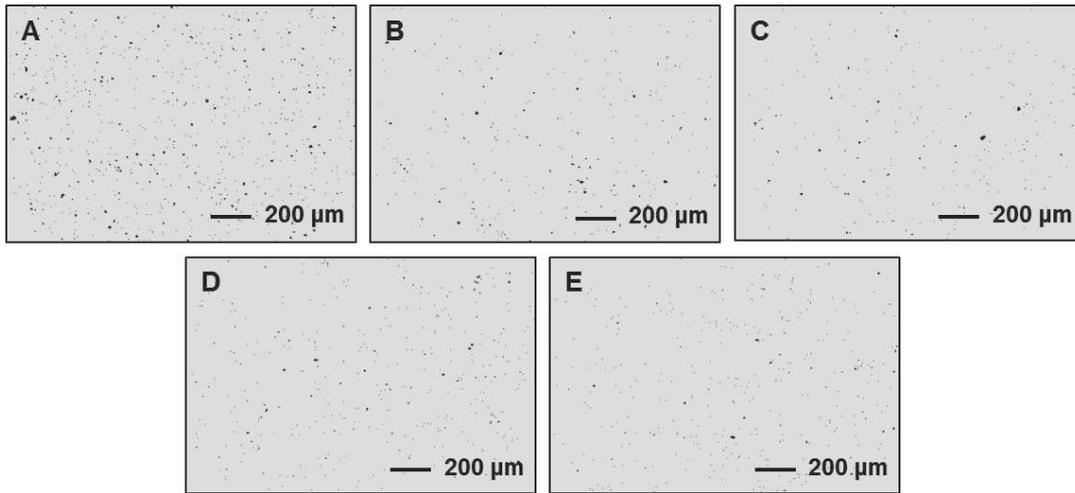


Figure 4.21 : Images MEB obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 900$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h, $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Une analyse quantitative de ces images est présentée sur la Figure 4.22, où l'on voit l'évolution du rapport d'aires argile/matrice en fonction de la longueur d'extrusion pour les différentes vitesses de rotation. Pour $N = 100$ tr/min, on voit que le rapport d'aires présente une valeur relativement élevée dans la zone A (1,8%) qui chute brutalement dans la zone B (0,8%). A partir de la zone D, le rapport d'aires vaut 0,45% et n'évolue quasiment plus jusqu'à la zone E. L'allure des courbes est similaire aux autres vitesses de rotation, avec une chute importante entre la zone A et la zone B, et un état de dispersion final atteint dès la zone C ou D, suivant la vitesse. Cela indique qu'à cette échelle, les gros agglomérats sont cassés très rapidement sur le profil de vis, dès les premières zones de malaxage. Les zones B et C continuent d'éroder les agglomérats restant. Les agrégats atteignent alors une taille trop petite pour être encore dispersés par les zones de malaxage restantes.

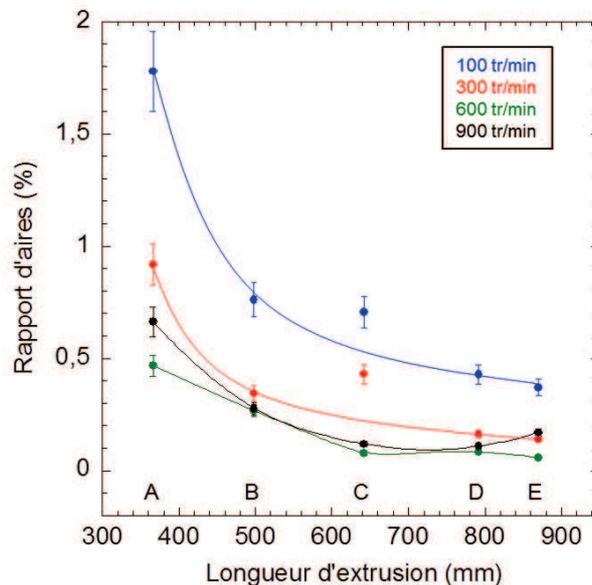


Figure 4.22 : Evolution du rapport d'aires argile/matrice des échantillons prélevés le long de la vis pour les différentes vitesses de rotation ($Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Les échantillons ont été observés au MET, les images sont présentées sur les Figures 4.23 et 4.24 à deux échelles différentes. Seuls les nanocomposites préparés à une vitesse de 300 tr/min ont été caractérisés. On observe dès les premières zones une coexistence de tactoïdes et de feuillets individuels. Entre la zone A et la zone C, le nombre de feuillets individuels augmente. A partir de la zone D, on voit qu'une bonne exfoliation est atteinte et l'on commence à distinguer le réseau formé par les feuillets d'argile. Qualitativement, on observe peu d'évolution entre la zone D et la zone E.

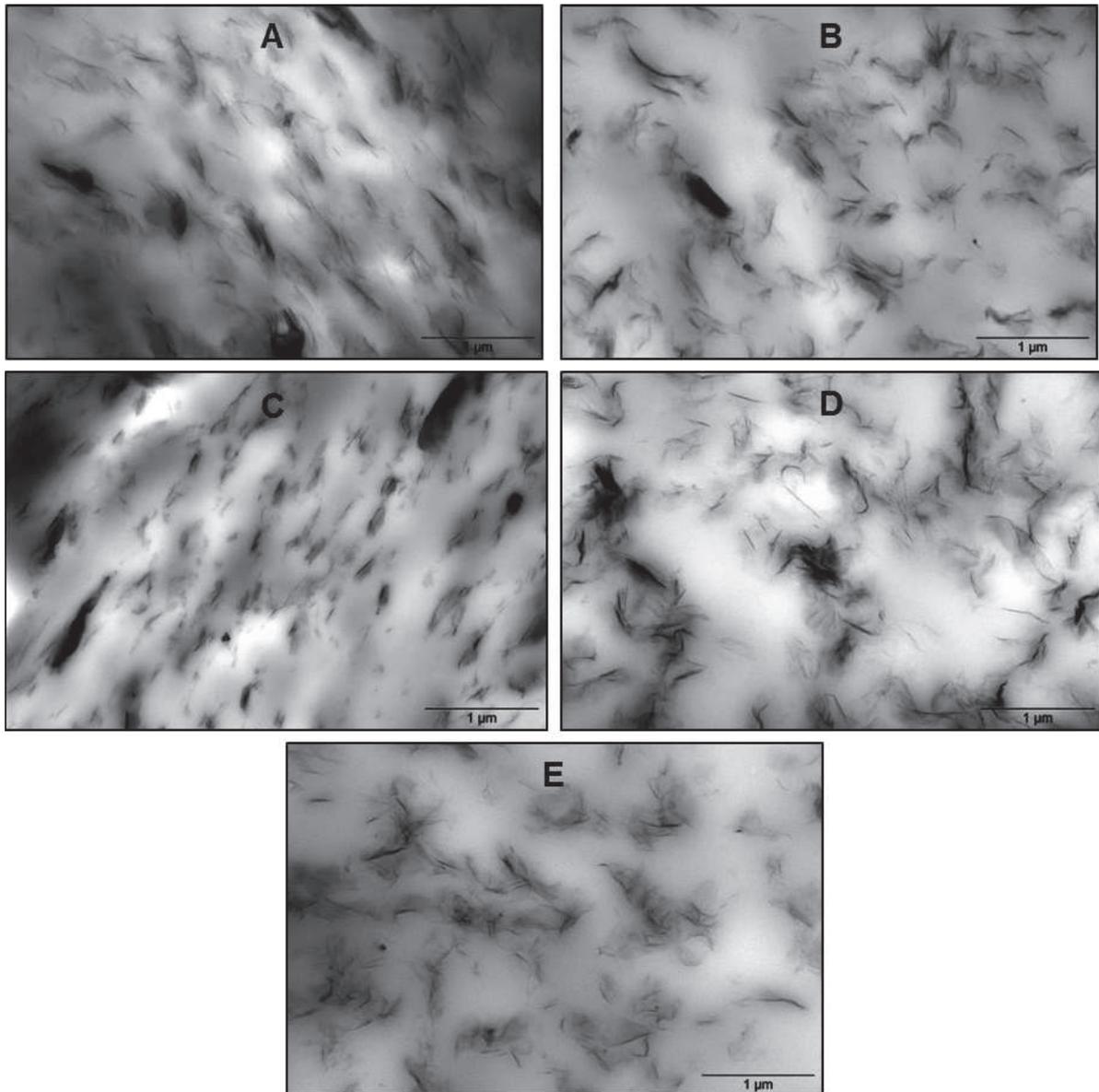


Figure 4.23 : Images MET obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 300$ tr/min, $Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ (échelle $1 \mu\text{m}$)

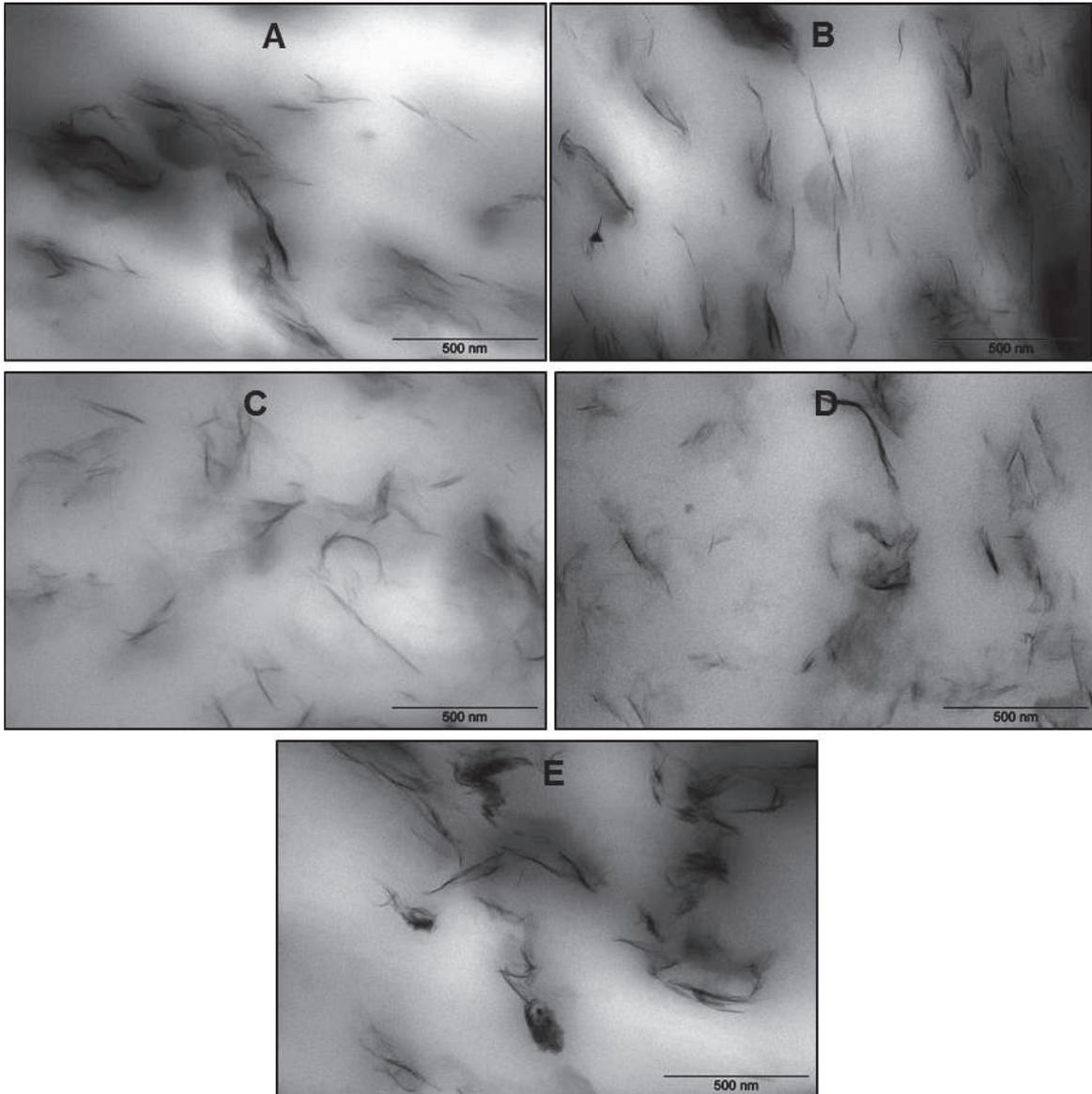


Figure 4.24 : Images MET obtenues pour les échantillons prélevés le long de la vis pour $N = 300$ tr/min, $Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ (échelle 500 nm)

4.3.3 Etat d'intercalation

Les nanocomposites ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 4.25. Pour $N = 100$ tr/min (Figure 4.25a), on voit que, pour chaque zone de prélèvement, le pic de diffraction de l'argile dans le nanocomposite est déplacé aux plus petits angles par rapport au pic de diffraction de l'argile pure. On observe la même tendance pour les 4 vitesses de rotation.

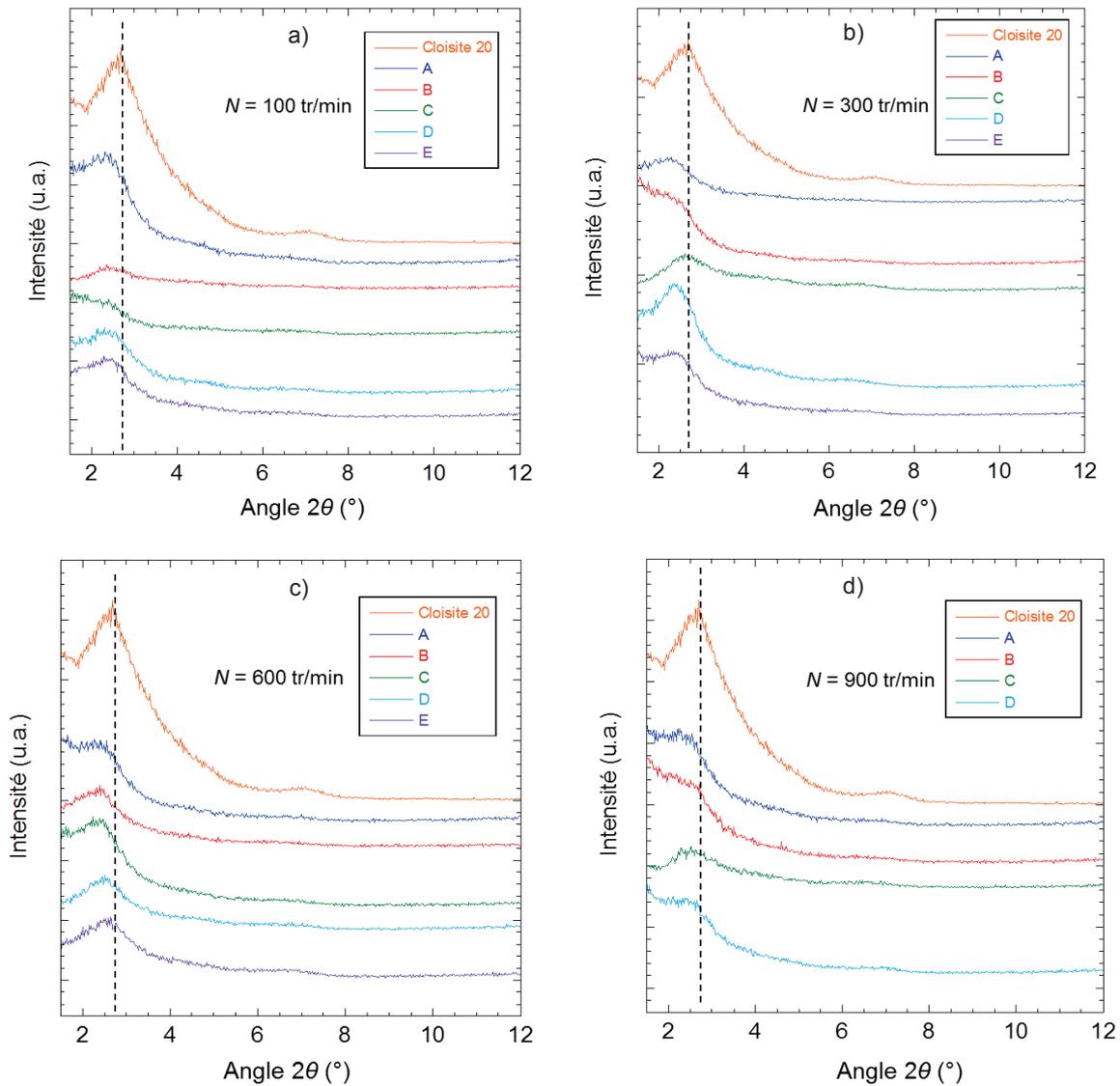


Figure 4.25 : Diffractogramme des rayons X des échantillons prélevés le long de la vis pour des vitesses de a) $N = 100$ tr/min, b) $N = 300$ tr/min, c) $N = 600$ tr/min et d) $N = 900$ tr/min

A partir de ces diffractogrammes, la distance basale a été calculée à l'aide de la loi de Bragg (Figure 4.26). Pour les 4 vitesses de rotation, on n'observe pas de tendance particulière, ou d'évolution remarquable de la distance basale le long du profil de vis. Pour toutes les zones, les distances interlamellaires calculées sont comprises entre 3,5 et 4 nm, et sont donc supérieures à celle de l'argile pure, qui est de 3,28 nm. Il semble donc que, quelle que soit la vitesse de rotation utilisée, l'intercalation est atteinte dès la première zone de malaxage. La distance interlamellaire n'évolue alors plus de manière notable jusqu'à la zone E. Lertwimolnun (2006) observe le même phénomène, avec une morphologie intercalée atteinte dès les premières zones d'observation, qui n'évolue plus ensuite, et ce quelle que soit la vitesse de rotation. Ce résultat est différent de celui obtenu par Domenech (2012), qui observait une diminution de la distance basale depuis la première zone de malaxage jusqu'à la sortie de l'extrudeuse, attribuant cela à une dégradation du tensioactif. Barbas et al. (2013) observent également une forte dégradation de l'état d'intercalation entre les premières zones de mélange et la sortie de l'extrudeuse, et ce quelle que soit la vitesse de rotation. Les auteurs expliquent qu'une dégradation du tensioactif a lieu, même à faible vitesse de rotation sur les premières zones de malaxage et que cela crée un effondrement des galeries interfoliaires, d'où la régression de l'état d'intercalation.

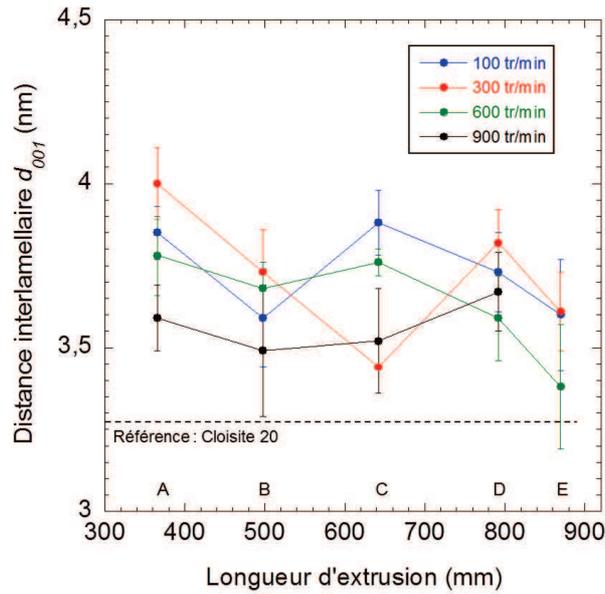
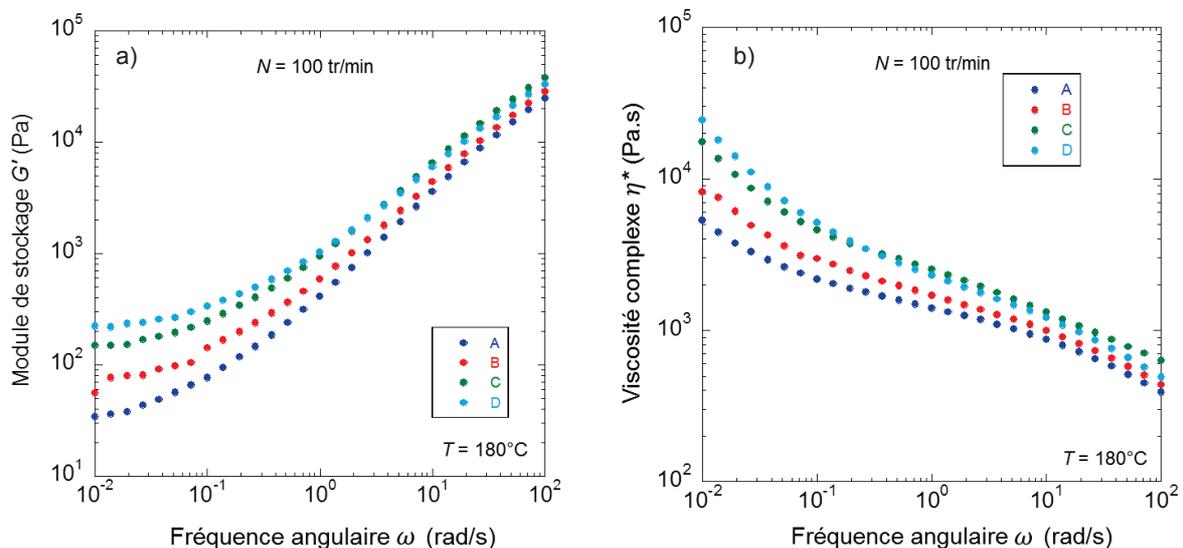


Figure 4.26 : Evolution de la distance interlamellaire le long du profil de vis pour les 4 vitesses de rotation ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

4.3.4 Caractérisations rhéologiques

Des analyses rhéologiques ont été effectuées sur les nanocomposites. La Figure 4.27 présente les mesures du module de stockage et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour chaque zone de prélèvement et à chaque vitesse de rotation. Pour $N = 100$ tr/min, on voit que le plateau du module de stockage est atteint à basse fréquence dès la zone A (Figure 4.27a). La valeur du plateau semble alors augmenter jusqu'à la zone D. On retrouve la même tendance sur les courbes de viscosité complexe (Figure 4.27b). Cela signifie qu'une exfoliation de l'argile a lieu dès la première zone de malaxage, puis qu'elle évolue ensuite jusqu'à la zone D. Au-delà de cette zone, l'évolution de la délamination des feuillets semble moins importante. Pour les autres vitesses de rotation, le comportement rhéologique est similaire. On observe une forte augmentation du seuil à basse fréquence entre la zone A et la zone C, tandis que les courbes de module et de viscosité sont quasiment superposées à partir soit de la zone C, soit de la zone D, en fonction de la vitesse de rotation.



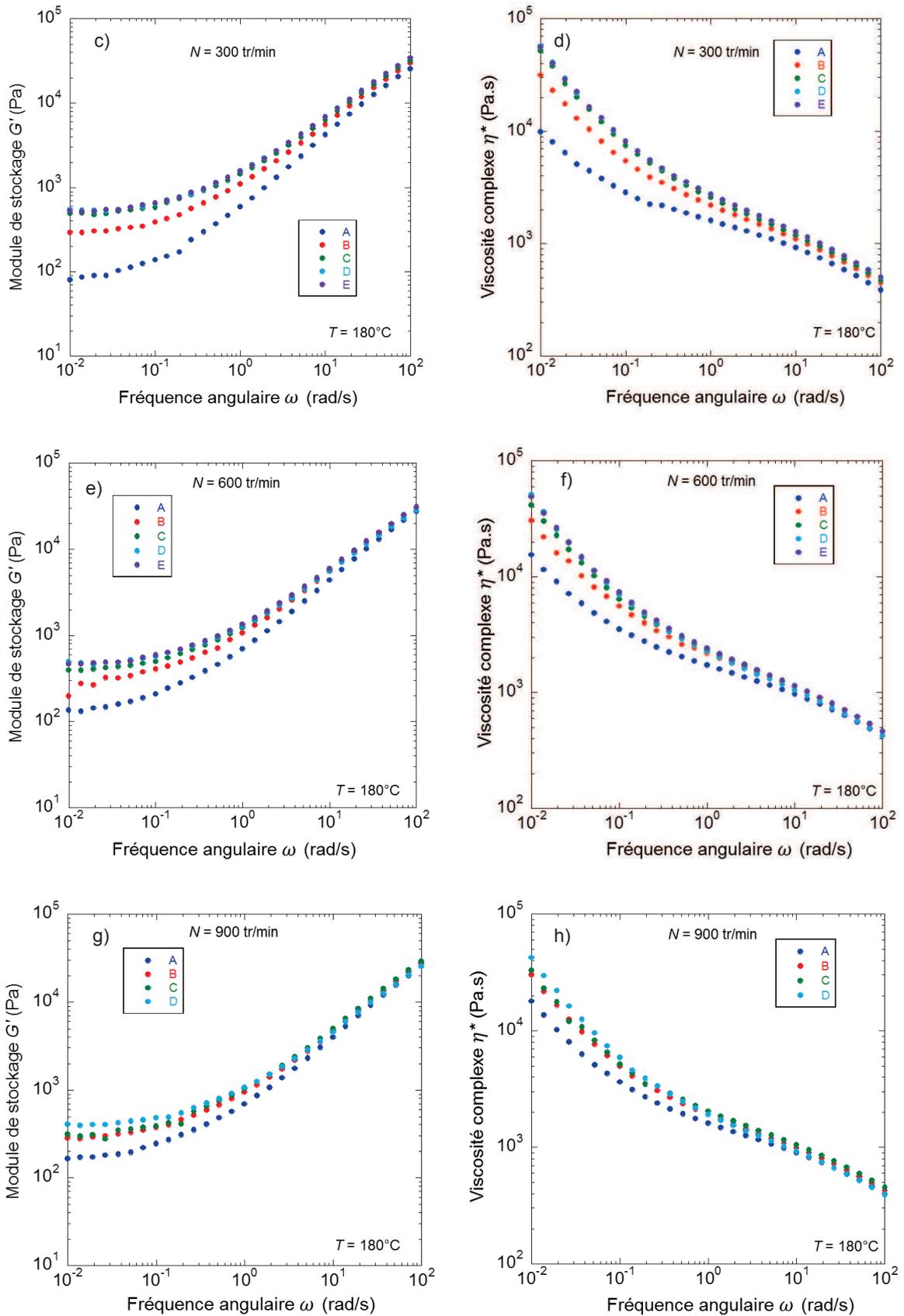


Figure 4.27 : Evolution en fréquence du module de stockage et de la viscosité complexe des échantillons prélevés le long de la vis pour les 4 vitesses de rotations utilisées ($Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^\circ\text{C}$)

Après application du modèle de Carreau-Yasuda à seuil aux courbes de viscosité complexe, nous avons calculé la contrainte seuil pour chaque échantillon. L'évolution de ce paramètre en fonction de la longueur d'extrusion et de la vitesse de rotation est présentée sur la Figure 4.28. Pour $N = 100$ tr/min, on observe bien une évolution régulière de la contrainte seuil de la zone A à la zone D, qui augmente de 40 Pa à 200 Pa. Pour $N = 300$ tr/min, l'évolution de la contrainte seuil entre la zone A et la zone D est nettement plus importante qu'à 100 tr/min, la contrainte seuil passant de 80 Pa à 500 Pa. Ensuite, on observe une stagnation de la contrainte seuil jusqu'à la zone E. Pour les vitesses supérieures, le comportement est similaire, la contrainte seuil augmente nettement entre la zone A et la zone D, puis atteint un plateau. Au contraire de l'intercalation, l'exfoliation de l'argile est donc un phénomène qui évolue de manière progressive le long du profil de vis, avant d'atteindre un plateau. Cette tendance a déjà été observée par Domenech et al. (2013), qui observent une évolution de l'exfoliation de l'argile le long du profil de vis jusqu'à une certaine zone, suivie d'une stagnation jusqu'à la sortie de l'extrudeuse. Lertwimolnun (2006) n'observe au contraire pas ou peu d'évolution de la contrainte seuil le long de la vis. Ses résultats montrent que l'état d'exfoliation final est atteint dès les premières zones de mélange, et n'évolue plus ensuite. Enfin, on voit qu'une augmentation de la vitesse accélère le processus d'exfoliation de l'argile le long du profil de vis, mais que, comme suggéré dans la section précédente, une vitesse de rotation supérieure à $N = 300$ tr/min n'améliore pas l'état de dispersion nanométrique, et le dégrade même légèrement. Domenech et al. (2013) confirment cette tendance, avec une exfoliation accélérée lorsque la vitesse augmente de 100 à 500 tr/min, tout comme Lertwimolnun (2006) pour des vitesses comprises entre 100 et 300 tr/min. Barbas et al. (2014) observent toutefois une tendance contraire. Les auteurs indiquent que si la vitesse semble en effet avoir un effet bénéfique sur la contrainte seuil sur les premières zones de mélange, son impact est différent sur le reste du profil de vis. En effet, lorsque la vitesse passe de 50 à 300 tr/min, la contrainte seuil stagne puis diminue fortement le long du profil de vis, indiquant une dégradation du réseau de charges, surtout à forte vitesse. Les auteurs attribuent cela à la dégradation du tensioactif présent dans l'espace interfoliaire de l'argile due aux températures élevées.

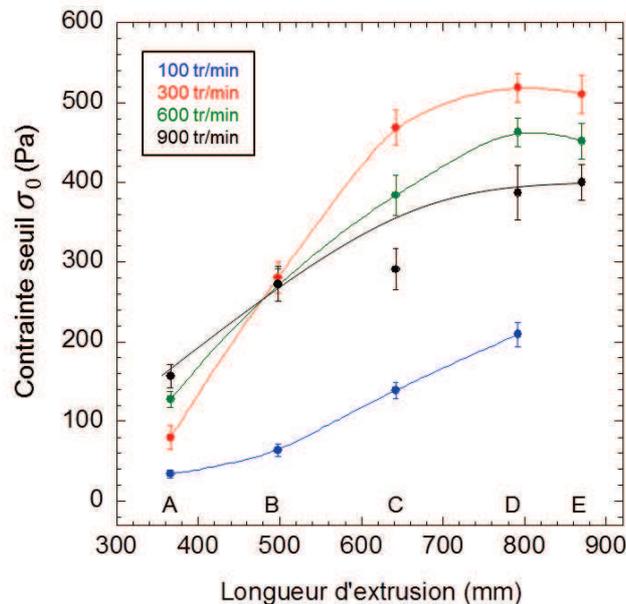


Figure 4.28 : Evolution de la contrainte seuil des échantillons prélevés le long de la vis pour les 4 vitesses de rotation ($Q = 2,6$ kg/h et $T_{égul} = 180^{\circ}\text{C}$)

4.3.5 Analyse du mécanisme de dispersion

Afin d'analyser les différents mécanismes de dispersion mis en jeu le long du profil de vis, nous avons tracé l'évolution de la contrainte seuil avec le rapport d'aires (Figure 4.29), comme suggéré par

Domenech et al. (2013). Cela permet de mieux comprendre la relation entre ces deux paramètres et d'évaluer la prédominance de chacun en fonction de la position de l'échantillon le long du profil de vis. Deux mécanismes de dispersion de charges dans une matrice interviennent généralement. Un premier mécanisme de rupture des gros agglomérats a été décrit et modélisé par Manas-Zloczower et al. (1982). Il s'ensuit un mécanisme d'érosion, ou « onion peeling », décrit par Shiga et Furuta (1985). Ce mécanisme décrit l'arrachage de petites particules de la surface des gros amats. Collin et al. (2013) ont observé in situ en écoulements ces deux mécanismes de dispersion sur du noir de carbone dans une matrice caoutchouc sous cisaillement. On peut supposer que ces mécanismes ont également lieu dans le cas d'argiles lamellaires. La Figure 4.29 montre que la dispersion de l'argile s'effectue bien en deux temps. On observe au début de la vis une diminution du rapport d'aires à faible contrainte seuil, traduisant la rupture des gros agglomérats. On note ensuite une augmentation de la contrainte seuil alors que le rapport d'aires n'évolue plus, correspondant à une amélioration du niveau d'exfoliation. Cette tendance correspond aux zones B à E, qui contribuent plutôt à l'érosion des tactoïdes et à la délamination des feuillets. On récupère ainsi une structure partiellement exfoliée en sortie d'extrudeuse.

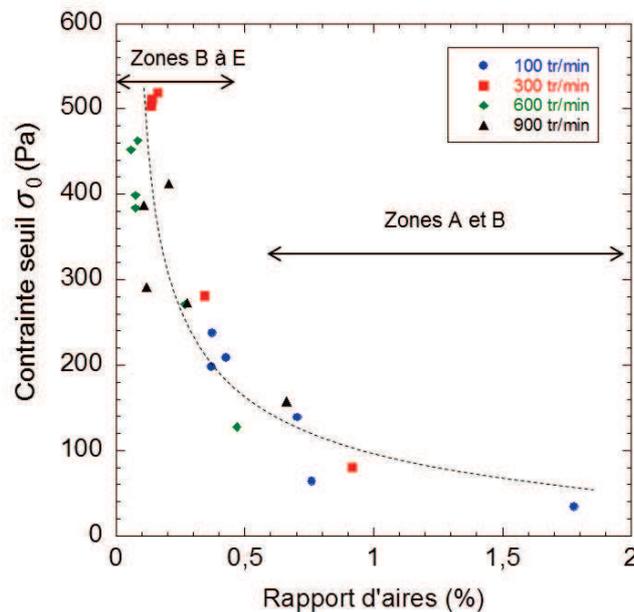


Figure 4.29 : Relation entre la contrainte seuil et le rapport d'aires des échantillons prélevés le long de la vis ($N = 100$ à 900 tr/min, $Q = 2,6$ kg/h et $T_{régul} = 180^\circ\text{C}$)

4.4 Influence de la température de régulation

Nous avons vu jusqu'à maintenant que la dispersion de l'argile pouvait être limitée par les hautes températures atteintes au sein de l'extrudeuse avec les vitesses de rotation les plus élevées. Ces hautes températures impactent d'une part la matrice, dont la viscosité diminue fortement, ainsi que le tensioactif présent dans l'espace interfoliaire de l'argile, ce qui réduit la distance interlamellaire et limite l'intercalation et donc l'exfoliation. C'est pourquoi nous avons proposé de travailler à plus basses températures. Nous espérons ainsi fournir des niveaux de contrainte plus élevés au cours du mélange et ainsi aider à améliorer l'état de dispersion tout en limitant la dégradation de la matrice.

4.4.1 Présentation du procédé

La Figure 4.30 présente le nouveau profil de température, dénommé profil « basse température ». La première zone reste régulée à 80°C comme précédemment. Les deux zones suivantes sont régulées

à 160°C, ce qui est inférieur à la température de fusion du polymère (165°C). Les sept zones suivantes sont réglées à 150°C, au lieu de 180°C sur le profil précédent. Pour pouvoir extruder dans ces conditions, il est nécessaire de démarrer avec des températures de fourreau supérieures à la température de fusion du polypropylène, puis de baisser ensuite les températures de régulation aux valeurs choisies.

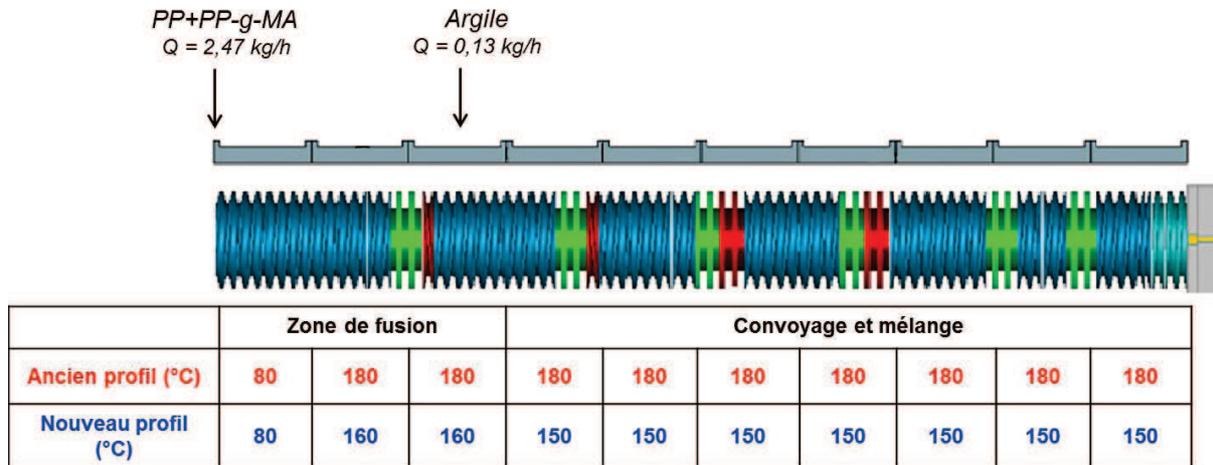


Figure 4.30 : Présentation du profil « basse température »

Dans cette partie, les nanocomposites ont été préparés à deux vitesses de rotation, 300 et 600 tr/min, ces deux vitesses étant celles donnant les meilleurs états de dispersion d'après les résultats obtenus dans les deux premières parties de ce chapitre. Comme précédemment, une fois les conditions d'extrusion stabilisées, des échantillons ont été prélevés le long de la vis dans les mêmes zones stratégiques. Nous avons également préparé les matrices aux cinq vitesses de rotation (de 100 à 1100 tr/min) à titre de comparaison.

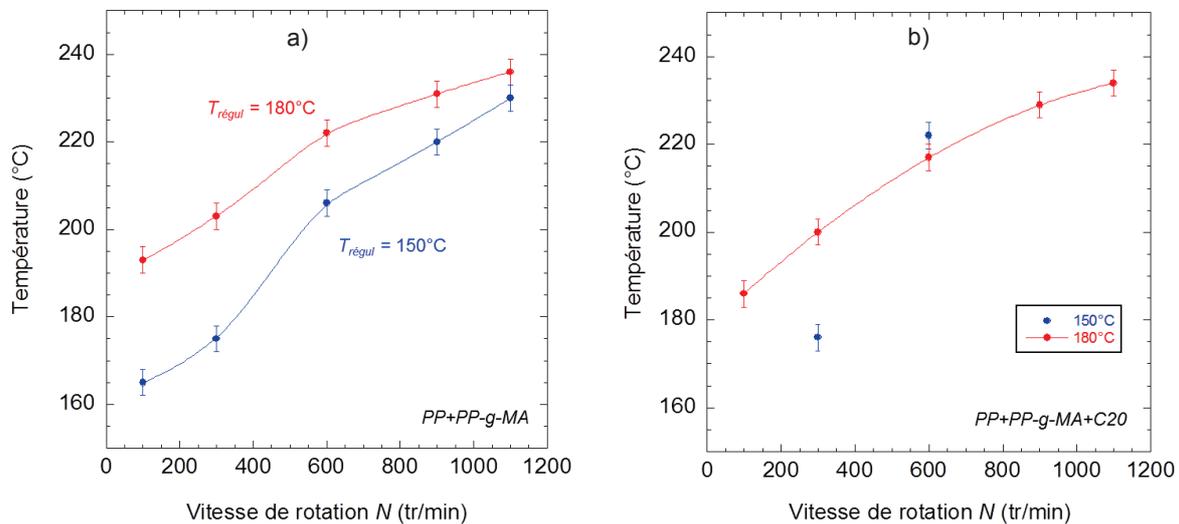


Figure 4.31 : Comparaison de la température matière en fonction de la vitesse de rotation pour les deux profils de température pour a) la matrice (Q = 2,47 kg/h) et b) le nanocomposite (Q = 2,6 kg/h)

La Figure 4.31 présente l'évolution de la température matière en fonction de la vitesse de rotation pour les deux profils de températures de régulation, pour la matrice et le nanocomposite. Pour la matrice, on voit que l'écart de température mesuré entre les deux profils est important (à N = 100 tr/min, 165°C contre 193°C, puis à N = 300 tr/min, 175°C contre 205°C). Ensuite, au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente, l'écart se réduit, la dissipation visqueuse compensant peu à peu la température de régulation plus faible. Pour N = 1100 tr/min, l'écart de température entre les deux profils n'est plus que de quelques degrés (230°C contre 235°C). Pour les nanocomposites (Figure

4.31b), on voit que l'écart de température est très marqué pour $N = 300$ tr/min (175°C contre 200°C). Toutefois, dès que la vitesse atteint 600 tr/min, on n'observe plus de différences entre les deux profils de température, la dissipation visqueuse étant trop importante et non compensée par la régulation thermique (refroidissement à l'eau).

La Figure 4.32 présente l'évolution du couple en fonction de la vitesse de rotation. Pour la matrice, on voit que le couple mesuré est bien supérieur pour une régulation de 150°C , ce qui est logique du fait de la différence de température mesurée sur la Figure 4.31a. L'écart se réduit lorsque la vitesse de rotation augmente, pour être très faible à 900 tr/min puis à 1100 tr/min. Pour le nanocomposite, le couple mesuré est bien supérieur à une régulation de 150°C à $N = 300$ tr/min (66 N.m contre 56 N.m à 180°C). On n'observe pas de différence à $N = 600$ tr/min entre les deux profils de température, comme les températures très proches mesurées en sortie de filière le laissaient présager.

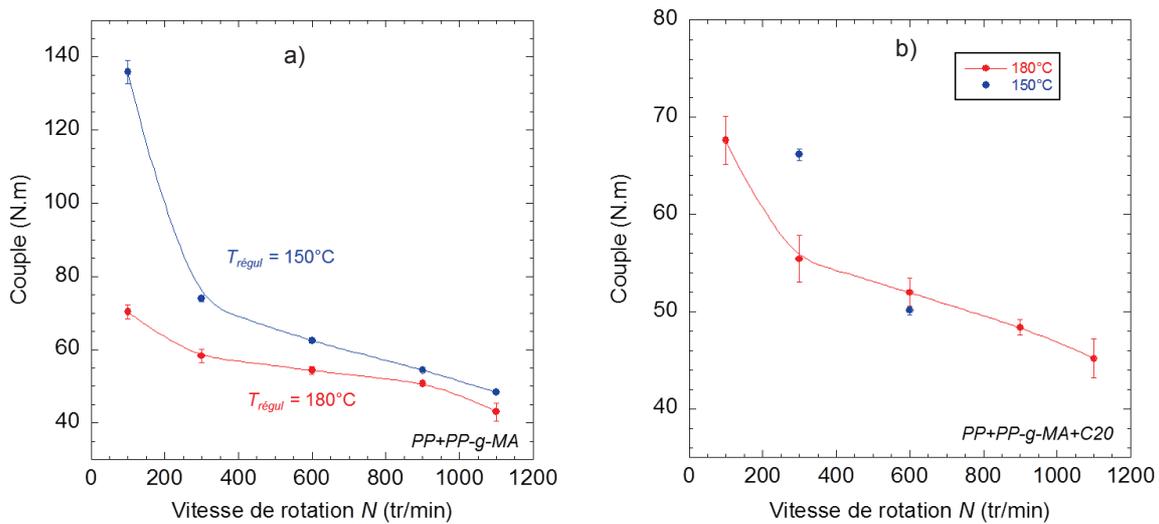


Figure 4.32 : Comparaison du couple mesuré en fonction de la vitesse de rotation pour les deux profils de température pour a) la matrice et b) le nanocomposite ($Q = 2,6$ kg/h)

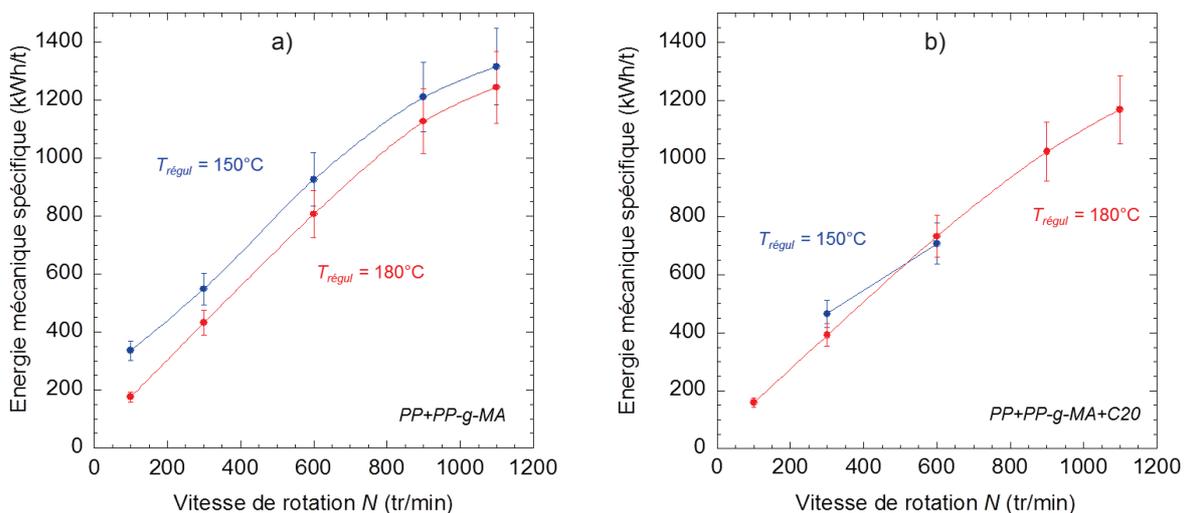


Figure 4.33 : Comparaison de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de rotation pour les deux profils de température pour a) la matrice et b) le nanocomposite ($Q = 2,6$ kg/h)

Enfin, la Figure 4.33 montre l'évolution de l'énergie mécanique spécifique avec la vitesse de rotation pour les deux profils de température. Pour la matrice, l'énergie fournie au mélange est supérieure à basse température, quelle que soit la vitesse de rotation. Pour le nanocomposite, l'EMS est supérieure à basse température pour $N = 300$ tr/min, mais équivalente à $N = 600$ tr/min. Les absences d'amélioration au niveau du procédé à $N = 600$ tr/min au niveau de la température, du couple et de

l'énergie sont principalement dues à la difficulté que nous avons eu à réguler à basse température à cette forte vitesse, du fait de l'auto-échauffement de la matière, très élevé dans ces conditions. Pour cette vitesse, les conditions sont semblables à une température de régulation de 180°C. Pour cette raison, les vitesses de rotation supérieures n'ont pas été utilisées.

4.4.2 Observations microscopiques

Les nanocomposites ont été observés au MEB et les images obtenues sont présentées sur les Figures 4.34 et 4.35. Pour $N = 300$ tr/min, on remarque beaucoup d'agglomérats dans la zone A, puis ce nombre diminue jusqu'aux zones D et E. A partir de cette zone, il ne reste que quelques agglomérats visibles, la plupart ayant été dispersés plus finement. On observe peu de différence ensuite. Pour $N = 600$ tr/min, on voit dès la zone A une différence par rapport à $N = 300$ tr/min, avec beaucoup moins d'agglomérats. Ensuite, le comportement est similaire, avec une évolution jusqu'à la zone D, puis une stagnation de la microstructure jusqu'à la filière.

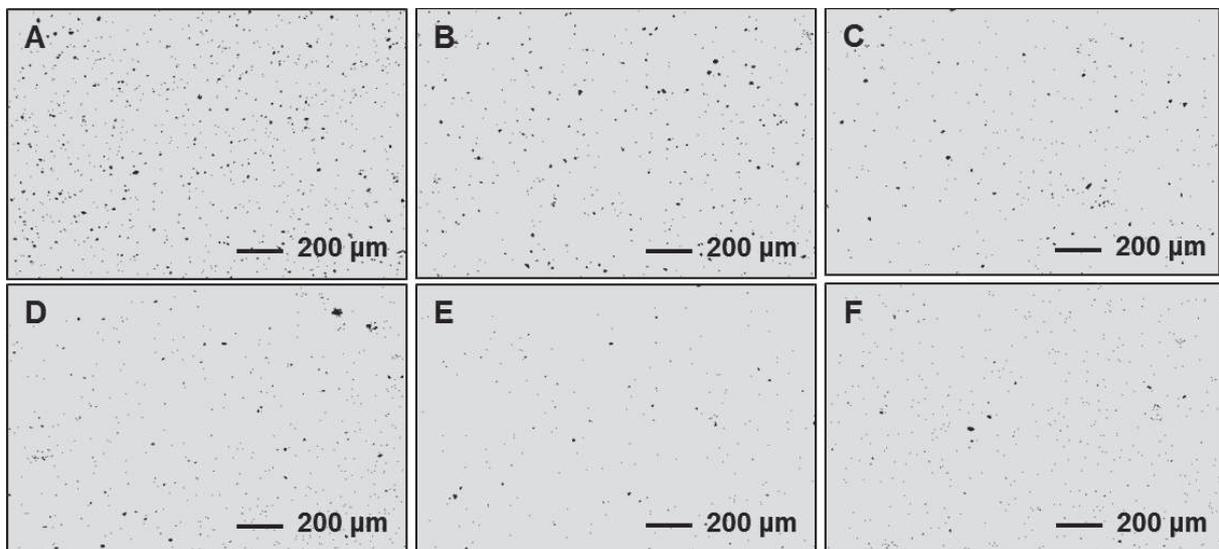


Figure 4.34 : Images MEB des échantillons prélevés le long de la vis à $N = 300$ tr/min
($T_{régul} = 150^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,6$ kg/h)

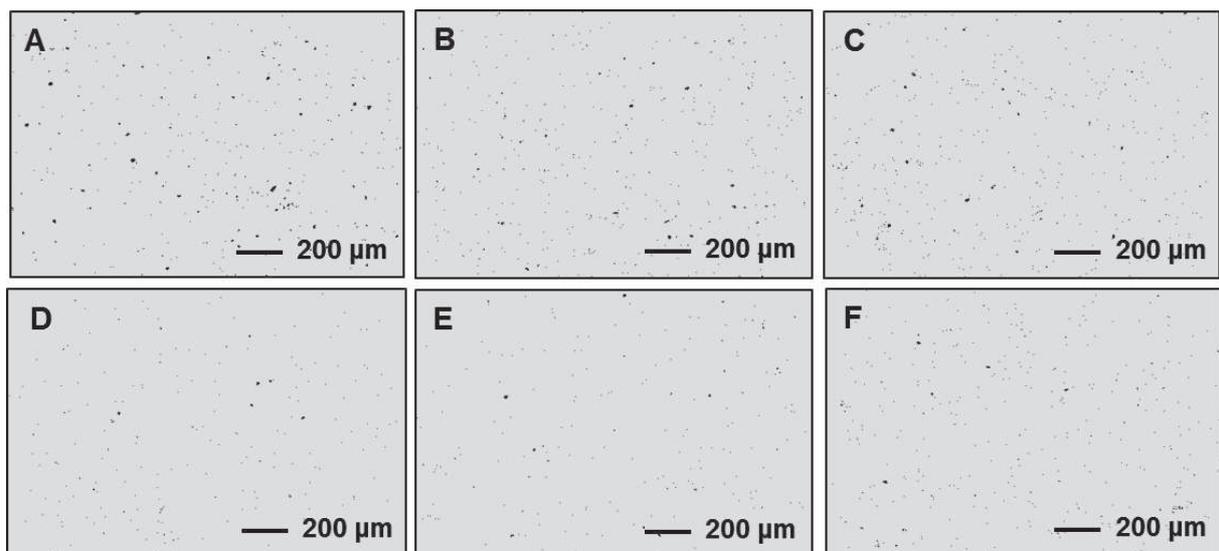


Figure 4.35 : Images MEB des échantillons prélevés le long de la vis à $N = 600$ tr/min
($T_{régul} = 150^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,6$ kg/h)

La Figure 4.36 présente l'évolution du rapport d'aires des nanocomposites prélevés le long du profil de vis pour les deux profils de température et les deux vitesses de rotation. Pour $N = 300$ tr/min, on voit que le rapport d'aires à basse température est légèrement supérieur à celui mesuré à haute température pour la zone A (1,1% contre 0,9%). Cet écart persiste jusqu'à la zone C. Au-delà de cette zone, on ne voit plus d'influence de la température de régulation, les deux rapports d'aires étant similaires jusqu'à la filière. Pour $N = 600$ tr/min, on observe de nouveau une influence de la température de régulation sur la zone A, avec un rapport d'aire de 0,7% à basse température contre 0,5% à haute température. Mais dès la zone B cet écart est comblé et l'on n'observe plus d'influence de la température jusqu'à la sortie de l'extrudeuse.

On voit donc qu'à l'échelle micrométrique, une température de régulation plus basse n'a pas l'effet escompté : sur les premières zones de malaxage, le rapport d'aires est plus important à faible température, signifiant qu'il reste davantage de gros agglomérats par rapport à la plus haute température. Cet écart disparaît toutefois sur les dernières zones de prélèvement. Les contraintes plus élevées induites par les températures plus faibles n'ont pas permis d'améliorer la dispersion à cette échelle. Ce résultat paradoxal est peut-être dû au fait qu'il est plus difficile d'incorporer l'argile dès la zone d'introduction dans la matrice, très visqueuse à basse température.

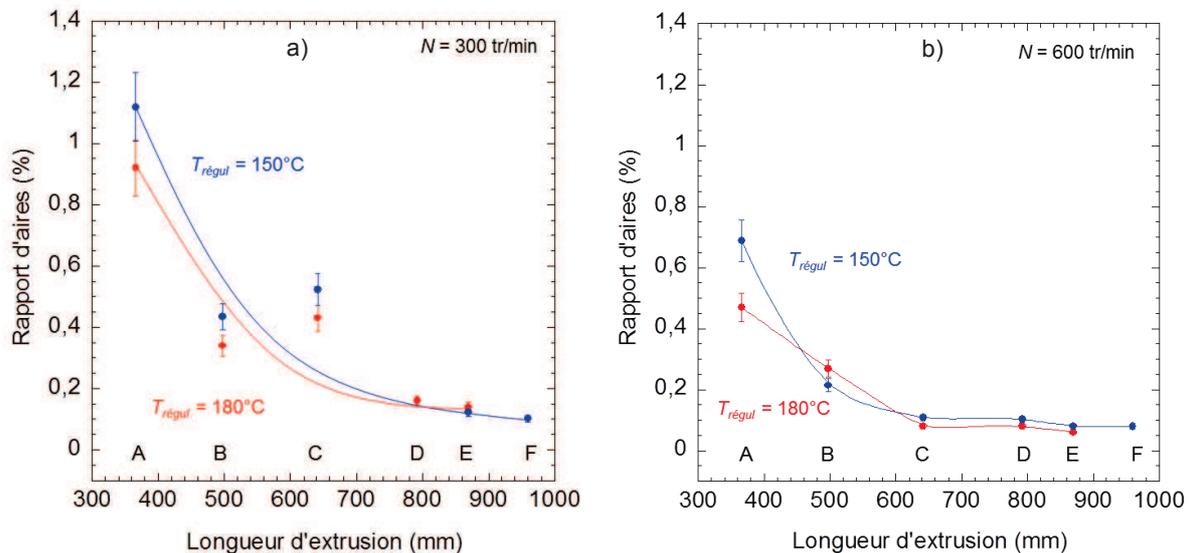


Figure 4.36 : Evolution du rapport d'aires argile/matrice des échantillons prélevés le long de la vis pour les deux profils de température à a) $N = 300$ tr/min et b) $N = 600$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h)

4.4.3 Etat d'intercalation

Les nanocomposites ont été analysés par diffraction des rayons X. La Figure 4.37 présente les diffractogrammes obtenus. Pour $N = 300$ tr/min, le diffractogramme montre bien un décalage du pic de diffraction de l'argile dans le nanocomposite aux plus petits angles par rapport au pic de l'argile pure, et ce quelle que soit la zone de malaxage. C'est également ce que l'on observe à $N = 600$ tr/min.

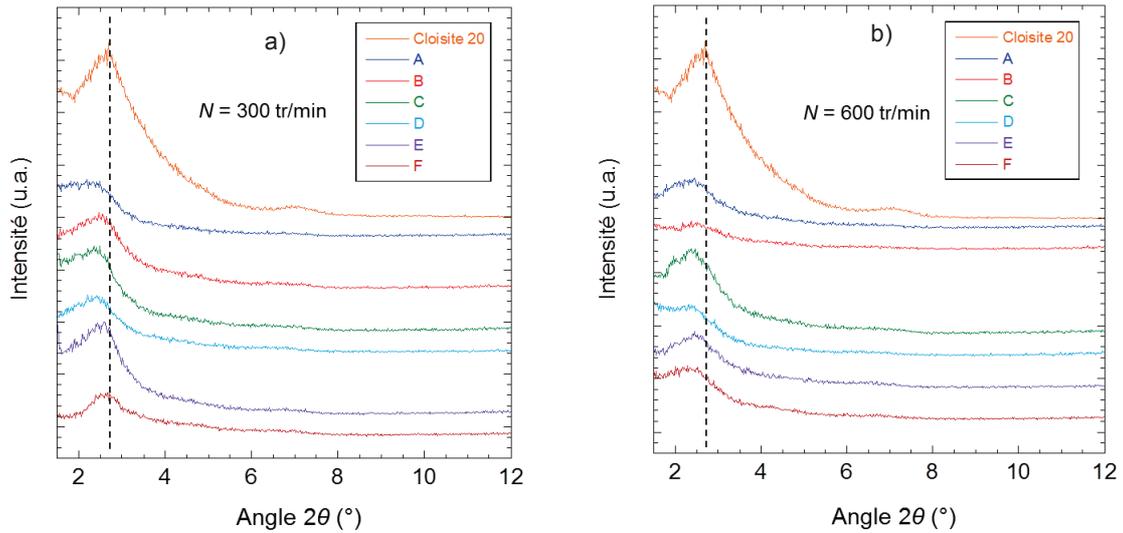


Figure 4.37 : Diffractogramme des rayons X des échantillons prélevés le long de la vis pour a) $N = 300$ tr/min et b) $N = 600$ tr/min et $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ ($Q = 2,6$ kg/h)

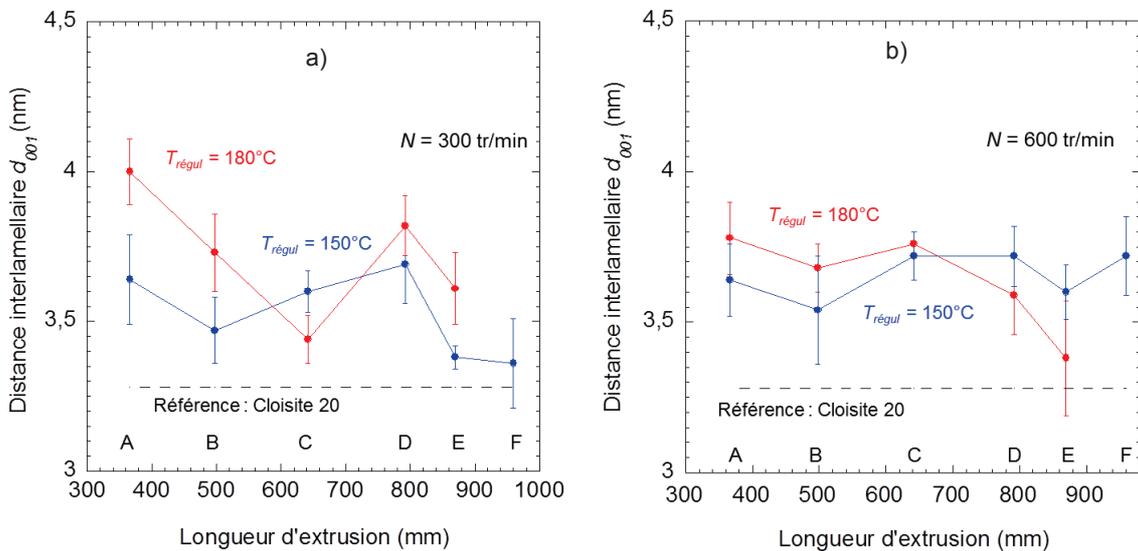


Figure 4.38 : Distance interlamellaire des échantillons prélevés le long de la vis pour a) $N = 300$ tr/min et b) $N = 600$ tr/min et $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ ($Q = 2,6$ kg/h)

La Figure 4.38 montre l'évolution de la distance interlamellaire le long du profil de vis pour les deux vitesses de rotation, calculée à partir des diffractogrammes des rayons X. Pour $N = 300$ tr/min, on voit que la distance basale est supérieure à celle de l'argile pure, quelle que soit la zone d'observation. Pour les zones A et B, la distance est légèrement inférieure pour $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ par rapport aux distances correspondant à une régulation de 180°C , la plus faible température gênant peut-être la diffusion des chaînes polymères entre les feuillets sur le début du profil de vis. Ensuite, on n'observe pas de différence notable sur les zones suivantes et ce jusqu'à la filière. La distance calculée pour l'échantillon de sortie est similaire pour les deux températures de régulation. Pour $N = 600$ tr/min, le comportement est équivalent, avec une distance légèrement inférieure sur les deux premières zones pour une régulation de 150°C , puis pas de tendance véritable jusqu'à la filière. La température de régulation de 150°C n'a donc pas contribué à améliorer l'intercalation.

4.4.4 Caractérisations rhéologiques

Avant d'observer le comportement rhéologique des nanocomposites, nous avons dans un premier temps vérifié la viscosité complexe de la matrice extrudée aux cinq vitesses de rotation (Figure 4.39a). On voit qu'une dégradation de la matrice apparaît, comme pour la matrice préparée à 180°C. Comme précédemment, nous pouvons obtenir une courbe maîtresse en appliquant les facteurs de dégradation a_d aux courbes de viscosité complexe (Figure 4.39b). Toutefois, lorsque que l'on regarde l'évolution du facteur de glissement a_d en fonction de la vitesse de rotation (Figure 4.39c), on voit que la dégradation est évitée à 300 tr/min, mais que dès que la vitesse atteint 600 tr/min, la viscosité est impactée de la même manière.

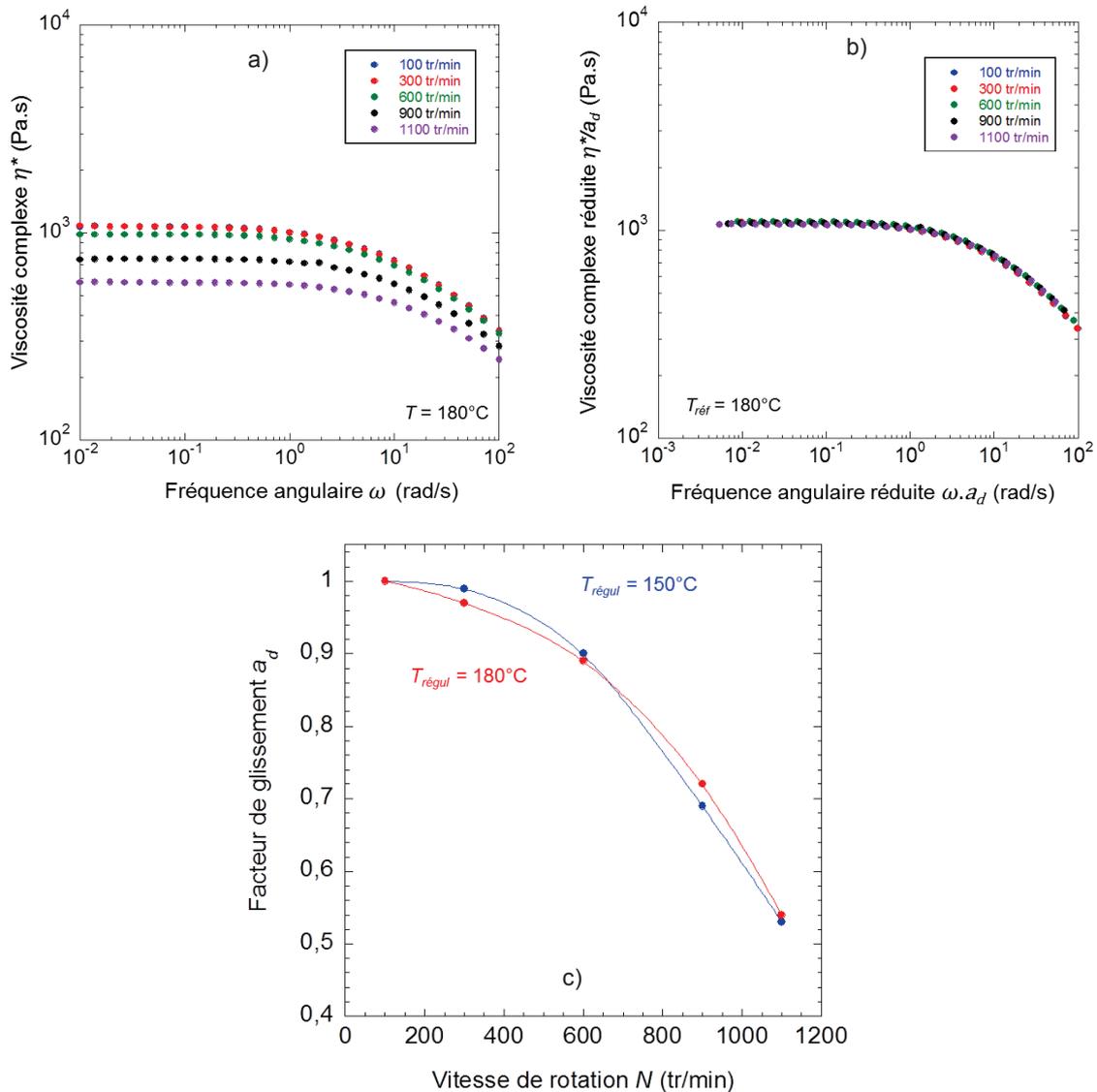


Figure 4.39 : Evolution de a) la viscosité complexe à $T = 180^\circ\text{C}$ de la matrice extrudée à cinq vitesses de rotation pour les deux températures de régulation, b) la courbe maîtresse de la viscosité et c) du facteur de glissement en fonction de la vitesse de rotation ($Q = 2,47 \text{ kg/h}$)

Les Figures 4.40 et 4.41 présentent les analyses rhéologiques effectuées sur les deux séries de nanocomposites. Pour $N = 300 \text{ tr/min}$, on voit l'apparition d'un plateau du module de stockage à basse fréquence pour tous les échantillons prélevés. Il y a une grande différence entre la valeur du plateau de la zone A et celui des autres zones. Pour les zones B à F, les courbes sont quasiment confondues. On observe le même phénomène sur les courbes de viscosité complexe, avec un seuil bien en dessous des autres pour la zone A.

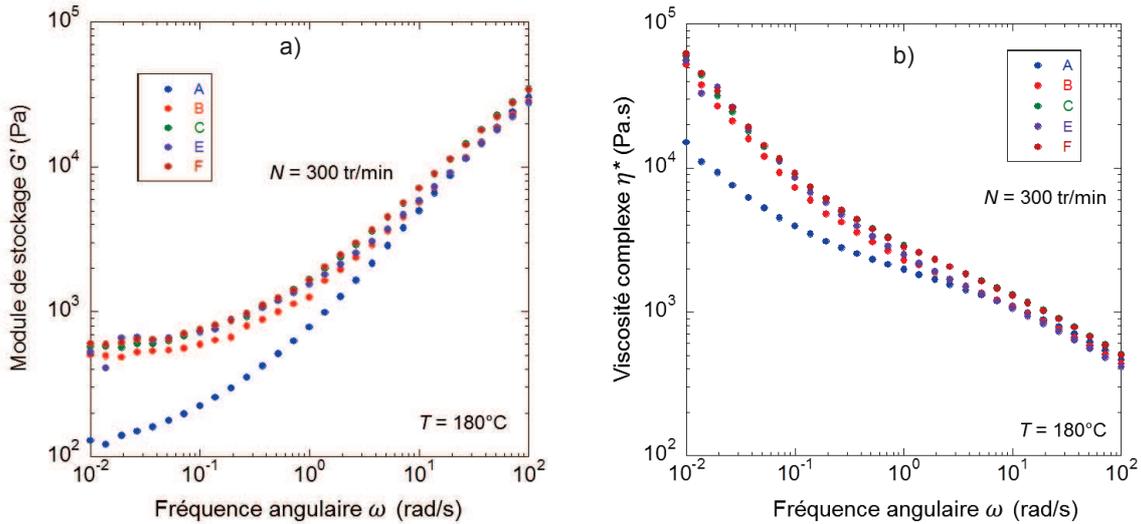


Figure 4.40 : Evolution en fréquence à 180°C a) du module de stockage et b) de la viscosité complexe des échantillons prélevés le long de la vis pour une température de régulation de $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ et une vitesse de $N = 300$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h)

Pour $N = 600$ tr/min, on voit également que le plateau est atteint à basse fréquence pour tous les échantillons. On observe encore un écart entre la zone A et les autres, mais beaucoup moins marqué qu'à 300 tr/min (Figure 4.41).

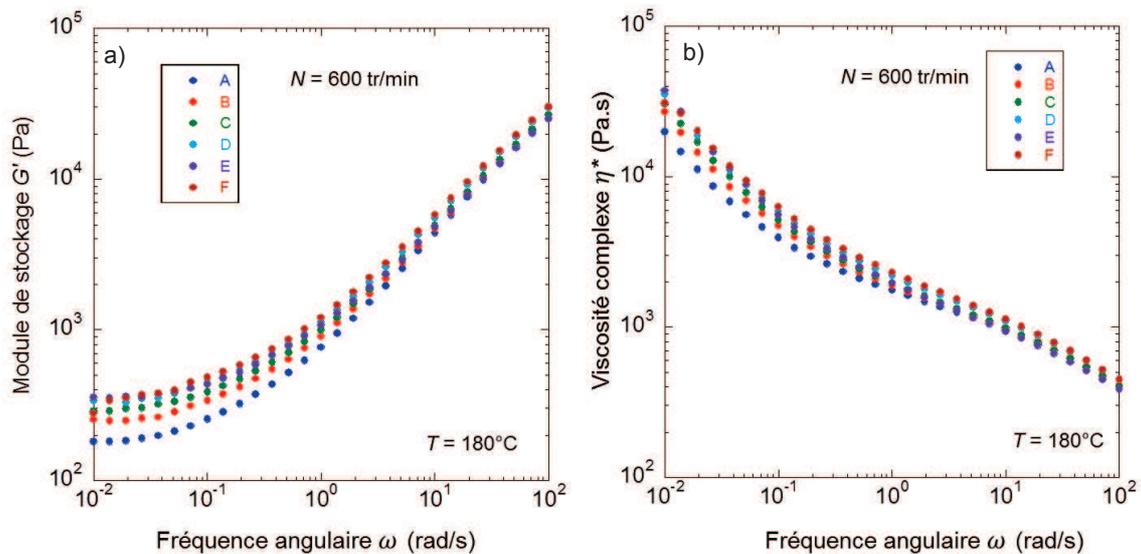


Figure 4.41 : Evolution en fréquence à 180°C a) du module de stockage et b) de la viscosité complexe des échantillons prélevés le long de la vis pour une température de régulation de $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ et une vitesse de $N = 600$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h)

Comme dans les sections précédentes, le modèle de Carreau-Yasuda à seuil a été appliqué aux courbes de viscosité complexe. L'évolution de la contrainte seuil le long du profil de vis pour les deux vitesses de rotation est présentée sur la Figure 4.42. Pour $N = 300$ tr/min, la contrainte seuil vaut 120 Pa pour la zone A, une valeur légèrement supérieure à celle trouvée pour la même zone à une température de régulation de 180°C (80 Pa). On observe une forte augmentation de la contrainte seuil entre la zone A et la zone C, puisqu'elle passe de 120 Pa à 550 Pa. Ensuite, de la zone D jusqu'à la filière, la contrainte seuil n'évolue plus de manière notable. On voit donc que la faible température de régulation montre un impact notable sur l'exfoliation, avec une contrainte seuil supérieure à chaque zone de prélèvement et une différence de 100 Pa en sortie d'extrudeuse (600 Pa pour $T_{\text{régul}} = 150^\circ\text{C}$ contre 500 Pa pour $T_{\text{régul}} = 180^\circ\text{C}$). Pour $N = 600$ tr/min, si la contrainte seuil est légèrement

supérieure en zone A pour $T_{régul} = 150^{\circ}\text{C}$ (170 Pa contre 120 Pa), ce n'est plus le cas dès la zone B, et ce jusqu'à la zone F. Cela peut être dû à la dégradation de la matrice, dont la chute de viscosité diminue les contraintes de cisaillement pendant l'extrusion et impacte la qualité de la dispersion. On peut conclure qu'une faible température de régulation n'est pas favorable à l'exfoliation à 600 tr/min, tandis qu'elle l'est à 300 tr/min.

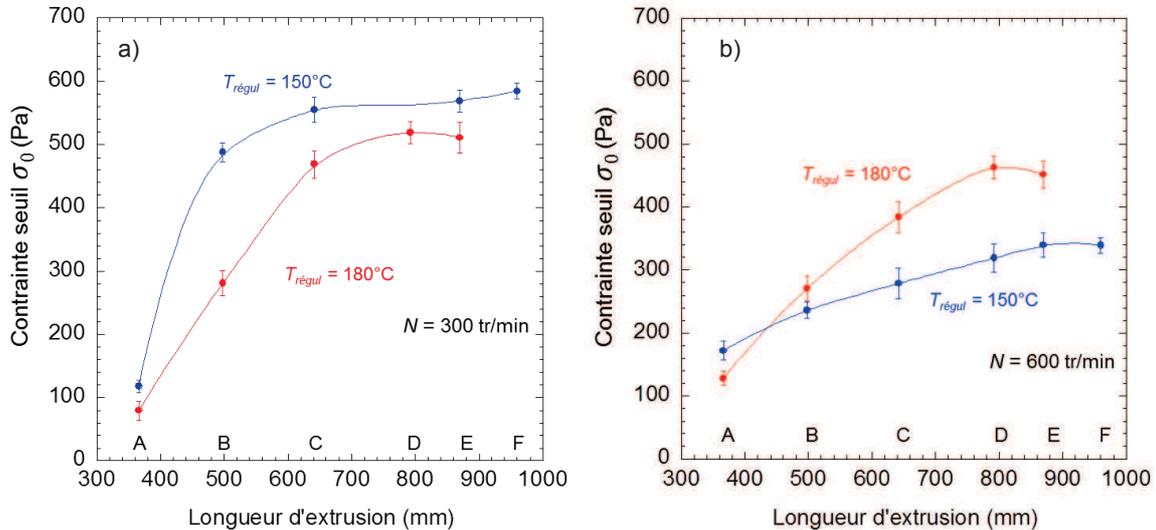


Figure 4.42 : Evolution de la contrainte seuil le long du profil de vis pour $T_{régul} = 150^{\circ}\text{C}$ et a) $N = 300$ tr/min et b) $N = 600$ tr/min ($Q = 2,6$ kg/h)

4.4.5 Conclusion

On a vu que la température de régulation de 150°C ne permet pas d'améliorer l'état de dispersion micrométrique final à 300 tr/min, le rapport d'aires étant similaire aux deux températures de régulation. On observe toutefois un « retard » du phénomène de dispersion des agglomérats micrométriques, car le rapport d'aires est plus important à cette température qu'à 180°C sur les premières zones de l'extrudeuse, comme si la plus haute viscosité de la matrice sur ces zones n'améliorait pas la rupture des agglomérats. Ce retard est toutefois comblé sur les dernières zones avant la sortie de l'extrudeuse. L'intercalation n'est pas favorisée non plus, même si le calcul des distances basales montre peu de différence entre les deux températures de régulation. L'état de dispersion nanométrique a été amélioré à 300 tr/min avec la plus faible température de régulation, et ce dès les premières zones de malaxage. La baisse de la température de régulation semble donc être une voie intéressante pour améliorer la dispersion nanométrique, si l'auto-échauffement n'est pas trop important. Cela permet en effet d'éviter une dégradation de la matrice trop importante et de ne pas endommager le tensioactif de l'argile.

Pour $N = 600$ tr/min, on n'observe toutefois pas d'amélioration de l'état de dispersion, quelle que soit l'échelle. En effet, ni le rapport d'aires, ni l'état d'intercalation ne montrent d'amélioration. De plus, les contraintes seuil mesurées à cette vitesse sont inférieures à celles mesurées sur les échantillons préparés à 180°C . L'absence d'amélioration de l'état de dispersion à cette vitesse est, comme indiqué précédemment, lié au fait que les paramètres procédé comme la température matière, le couple et l'énergie sont peu affectés par la différence de température de régulation, du fait de la dissipation visqueuse importante.

4.5 Influence de la viscosité de la matrice

Nous avons vu dans la section précédente que la réduction de la température de régulation peut aider à la dispersion de l'argile, mais que les fortes vitesses (supérieures à 300 tr/min) induisaient un auto-échauffement important de la matière et compensaient la température de régulation plus faible. Nous proposons donc d'utiliser un polypropylène plus visqueux, de grade extrusion, qui permettra d'augmenter les contraintes au sein de l'extrudeuse. Nous parlerons donc dans ce chapitre de matrice « fluide » (matrice utilisée jusqu'à présent) et de matrice « visqueuse », composée du polypropylène de grade extrusion et de PP-g-MA. La Figure 4.43 rappelle la différence de viscosité entre la matrice « fluide » et la matrice « visqueuse », qui est jusqu'à 10 fois plus importante au plateau newtonien, mais seulement 3 à 4 fois plus importante dans la zone de cisaillement correspondant à l'extrusion.

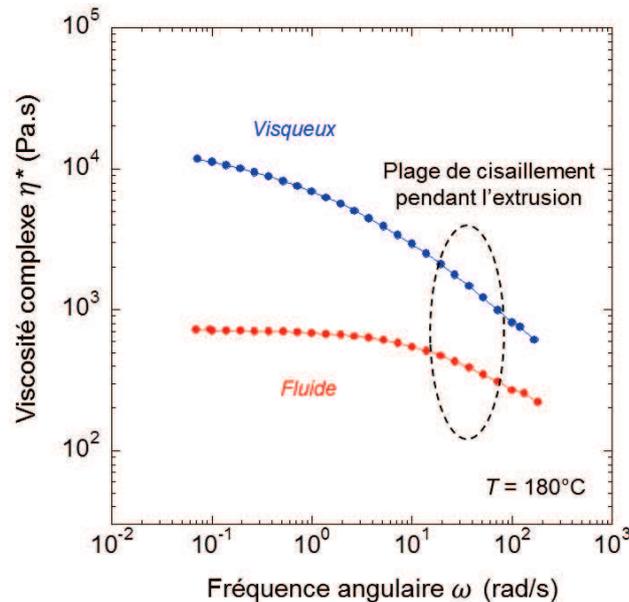


Figure 4.43 : Viscosité complexe de la matrice fluide et de la matrice visqueuse

Les données procédé restent les mêmes que dans les deux premières parties du chapitre, à savoir un débit matrice de $Q_{matrice} = 2,47$ kg/h, un débit d'argile de $Q_{argile} = 0,13$ kg/h, une température de régulation de 180°C et une vitesse variant de $N = 100$ tr/min à 600 tr/min.

4.5.1 Paramètres procédé

La Figure 4.44 présente l'influence de la viscosité de la matrice sur la température matière mesurée dans la filière pour la matrice et le nanocomposite. Pour la matrice, on observe peu de différence de température pour une vitesse comprise entre 100 et 600 tr/min. Au-delà, la différence de température est plus marquée, la température atteignant 245°C à 900 tr/min pour la matrice visqueuse (contre 230°C avec la matrice fluide) et 250°C à 1100 tr/min (contre 236°C). Pour le nanocomposite, l'écart de température est visible mais faible à 100 tr/min (191°C contre 185°C), puis s'agrandit lorsque la vitesse augmente, valant 210°C à 300 tr/min (contre 200°C avec la matrice fluide) et 240°C à 600 tr/min (contre 215°C). La viscosité supérieure de la matrice « visqueuse » provoque donc un auto-échauffement important, qui induit des températures supérieures à celles de la matrice fluide aux fortes vitesses. Pour cette raison, nous n'avons pas préparé de nanocomposite à des vitesses supérieures à 600 tr/min.

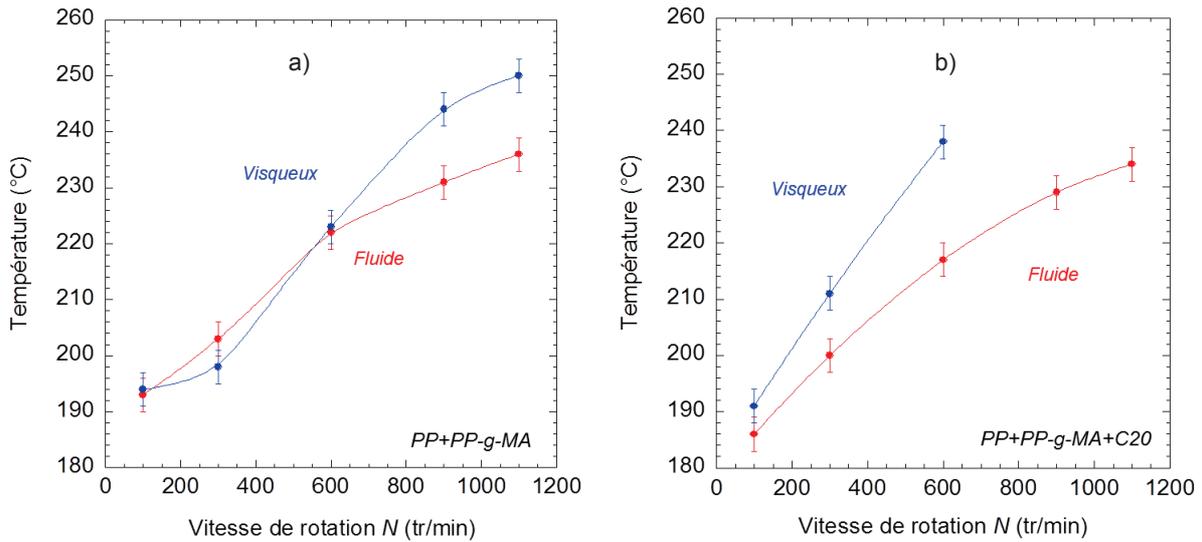


Figure 4.44 : Influence de la viscosité du polypropylène sur l'évolution de la température matière en sortie de filière pour a) la matrice et b) le nanocomposite ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La Figure 4.45 présente l'évolution du couple en fonction de la vitesse de rotation pour la matrice et le nanocomposite avec les matrices fluide et visqueuse. Pour la matrice seule, on voit que le couple de la matrice visqueuse est important à 100 tr/min (110 N.m contre 70 N.m avec la matrice fluide). L'écart s'amenuise toutefois lorsque la vitesse augmente, la température augmentant plus rapidement avec la matrice visqueuse, ce qui diminue la valeur du couple. Pour le nanocomposite, on observe également un écart important de la valeur du couple à $N = 100 \text{ tr/min}$ (110 N.m contre 68 N.m avec la matrice fluide), cet écart restant très important aux vitesses de 300 et 600 tr/min, malgré les températures plus importantes avec la matrice visqueuse.

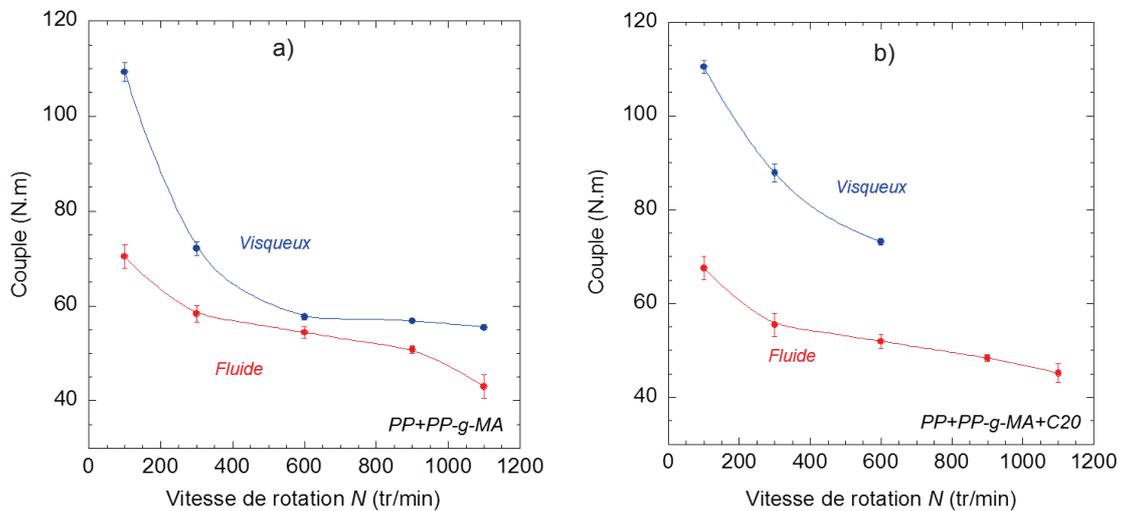


Figure 4.45 : Influence de la viscosité du polypropylène sur l'évolution du couple en fonction de la vitesse de rotation pour a) la matrice et b) le nanocomposite ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

L'évolution de l'énergie mécanique spécifique fournie aux échantillons est présentée sur la Figure 4.46. Comme le laissent présager les valeurs du couple, l'énergie mécanique spécifique fournie à la matrice visqueuse est plus importante que celle fournie à la matrice fluide, et ce quelle que soit la vitesse de rotation. On retrouve cette tendance sur les nanocomposites.

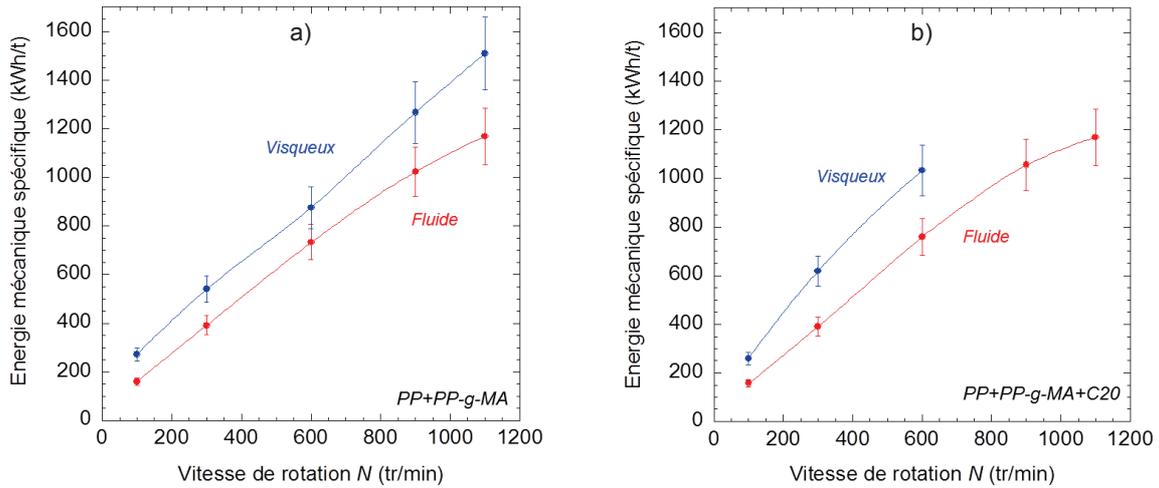


Figure 4.46 : Influence de la viscosité du polypropylène sur l'évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de rotation pour a) la matrice et b) le nanocomposite ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La matrice visqueuse semble donc apporter un couple et une énergie mécanique supérieurs au mélange, ce qui peut être bénéfique pour la dispersion de l'argile. Toutefois, sa viscosité importante amène aussi de fortes températures au sein de l'extrudeuse, ce qui peut entraver les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation de l'argile.

4.5.2 Observations microscopiques

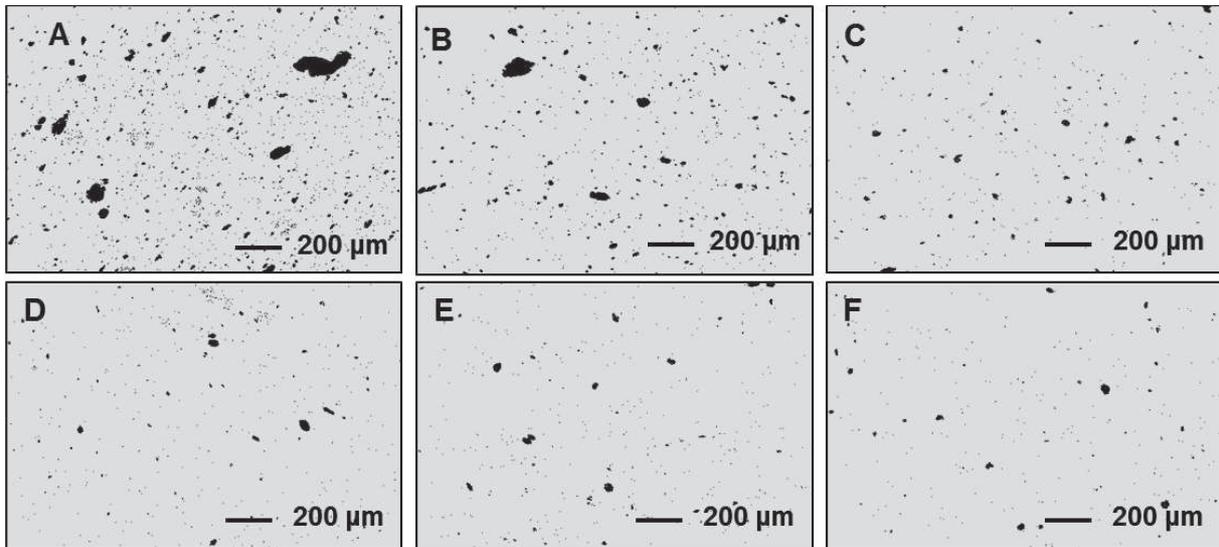


Figure 4.47 : Images MEB obtenus sur les nanocomposites à matrice visqueuse prélevés le long de la vis pour $N = 100 \text{ tr/min}$ ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

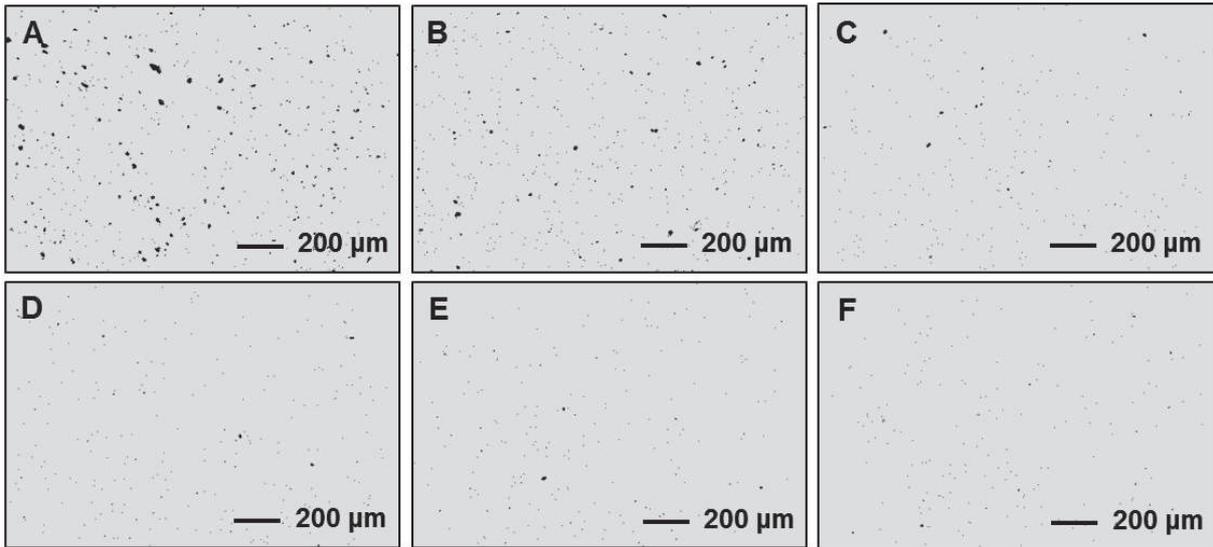


Figure 4.48 : Images MEB obtenus sur les nanocomposites à matrice visqueuse prélevés le long de la vis pour $N = 300$ tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

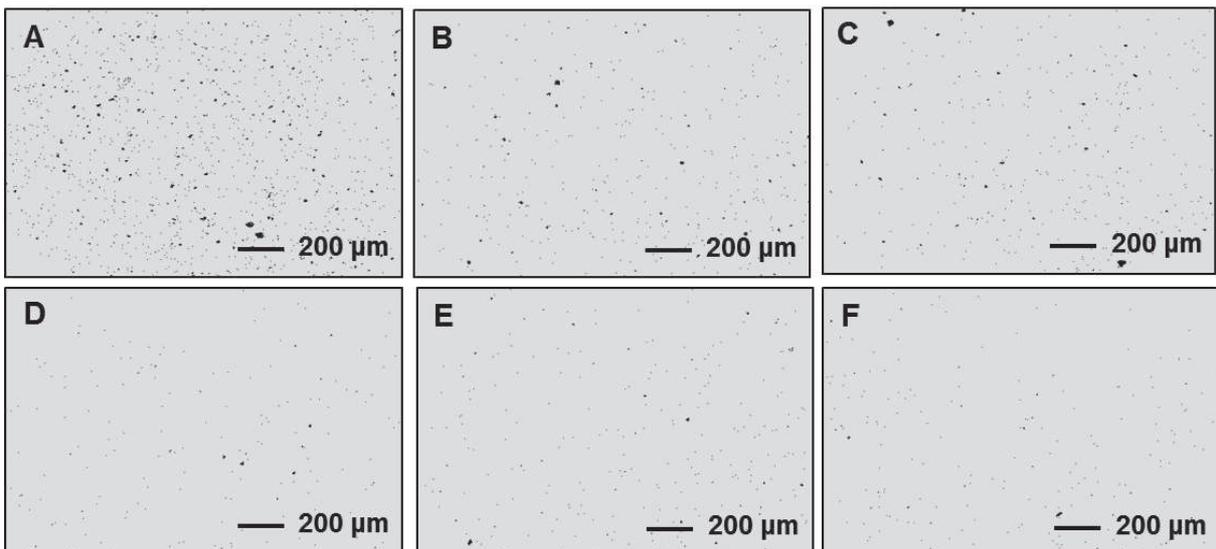


Figure 4.49 : Images MEB obtenus sur les nanocomposites à matrice visqueuse prélevés le long de la vis pour $N = 600$ tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

Les échantillons ont été observés au MEB, les images obtenues sont présentées sur les Figures 4.47 à 4.49. Pour $N = 100$ tr/min, on voit de très gros agglomérats sur les premières zones de malaxage, notamment à la zone A où ils peuvent atteindre une taille de $200\ \mu\text{m}$. La taille moyenne des agglomérats semble diminuer jusqu'à la zone C, puis se stabilise ensuite jusqu'à la zone F. Entre les zones C et E, le nombre de petites particules visibles à cette échelle diminue. On n'observe pas de différence notable entre les zones E et F.

L'effet de la vitesse de rotation est visible dès les zones A et B car, aux vitesses de 300 et 600 tr/min, les agglomérats présentent une taille moyenne bien inférieure à celle observée à 100 tr/min. On remarque également que plus la vitesse augmente, plus l'état de dispersion microscopique « final » est atteint rapidement dans l'extrudeuse. En effet, pour les vitesses de 300 et 600 tr/min, on ne voit plus de différence entre la zone D et la zone F.

La Figure 4.50 montre l'évolution du rapport d'aires le long du profil de l'extrudeuse pour les différentes vitesses de rotation, pour les nanocomposites à matrice fluide et à matrice visqueuse. Pour

$N = 100$ tr/min, on remarque l'influence marquée de la viscosité de la matrice sur la zone A, avec un rapport d'aires plus de deux fois supérieur pour le nanocomposite visqueux (4,2% contre 1,8%). Ensuite, plus le nanocomposite avance le long de l'extrudeuse, plus l'écart se réduit. En sortie d'extrudeuse, on retrouve un écart faible, avec un rapport d'aires de 0,6% pour le nanocomposite visqueux et 0,4% pour le nanocomposite fluide. Pour $N = 300$ tr/min, il n'y a pas d'effet de la viscosité de la matrice sur le rapport d'aires en zone A. Ensuite, le nanocomposite visqueux présente un rapport d'aires équivalent tout au long du profil de vis, et ce jusqu'à la sortie de l'extrudeuse. Pour $N = 600$ tr/min, on observe un comportement similaire, avec des valeurs de rapport d'aires très proches tout au long du profil de vis. On voit donc qu'à $N = 100$ tr/min, la viscosité supérieure de la matrice semble dégrader l'état de dispersion microscopique, tandis qu'elle n'a pas d'influence sur la dispersion pour des vitesses de 300 et 600 tr/min. Kasaliwal et al. (2011) observent un phénomène similaire lors de la dispersion de nanotubes de carbone dans deux matrices polycarbonates de viscosité différente. Leurs analyses MEB montrent en effet une cinétique de dispersion des nanotubes plus rapide avec une matrice à plus faible viscosité, surtout à faible vitesse de rotation, exactement comme dans notre cas. Les auteurs expliquent que les charges présentent une résistance à la dispersion moins élevée dans une matrice à faible viscosité. A forte vitesse, l'effet de la meilleure pénétration des chaînes est compensé par le niveau de contrainte supérieur amené par la matrice à forte viscosité, ce qui résulte en une dispersion similaire. Cela pourrait expliquer dans notre cas les valeurs de rapport d'aires très proches observées entre les nanocomposites à faible et à forte viscosité pour des vitesses de 300 et 600 tr/min, même si ce sont deux charges très différentes. On peut aussi penser, comme pour l'extrusion à basse température, que l'incorporation initiale de l'argile est plus difficile du fait de la viscosité importante de la matrice, ce qui limite ensuite la dispersion des agglomérats.

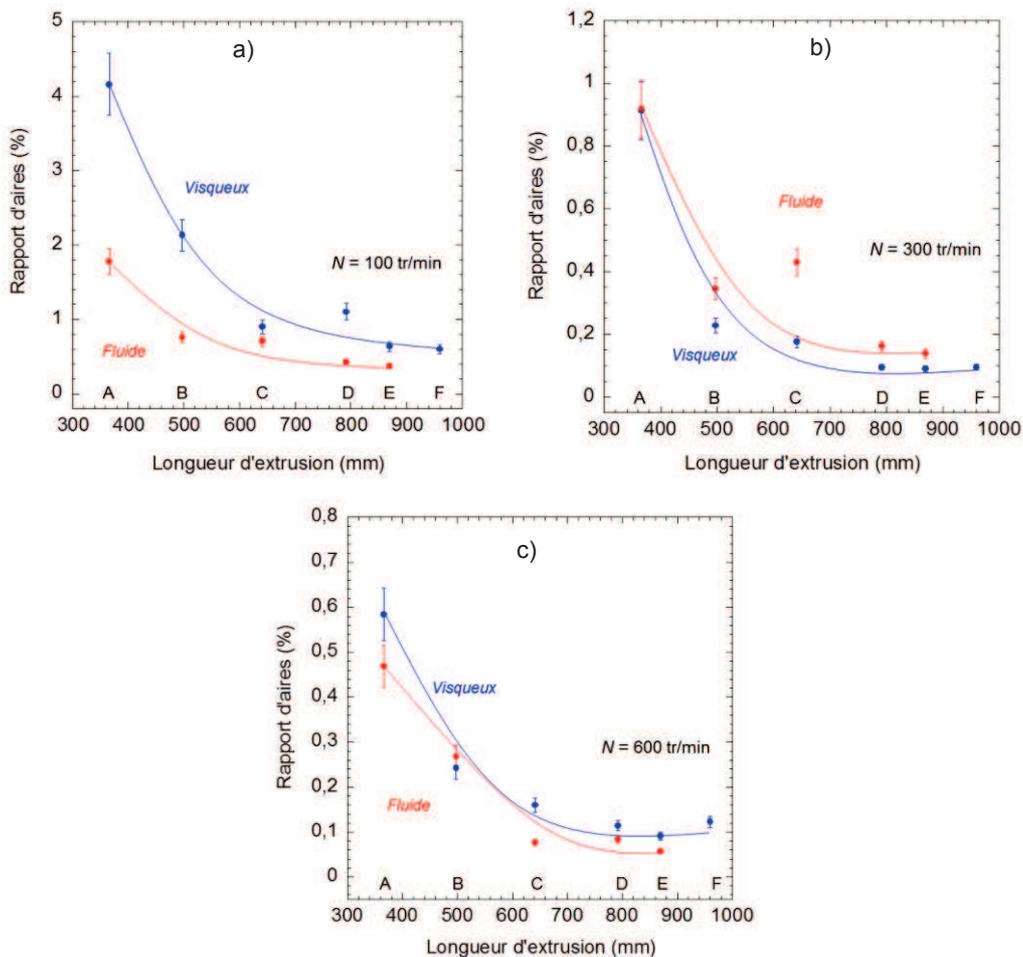


Figure 4.50 : Evolution du rapport d'aires des nanocomposites à matrice visqueuse et à matrice fluide prélevés le long de la vis pour a) $N = 100$ tr/min, b) 300 tr/min et c) 600 tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

Les échantillons de sortie ont été observés au MET pour chaque vitesse de rotation (Figure 4.51). Pour $N = 100$ tr/min, on voit plusieurs tactoïdes et quelques feuillets individuels. Quand la vitesse passe à 300 tr/min, on voit beaucoup plus de feuillets individuels et l'on distingue le réseau formé par ces particules. On voit qu'il reste tout de même des tactoïdes épais de plusieurs centaines de nanomètres. Pour $N = 600$ tr/min, on voit encore une coexistence d'agrégats et de particules individuelles, mais ces dernières sont moins nombreuses qu'à 300 tr/min. Le réseau est également moins visible.

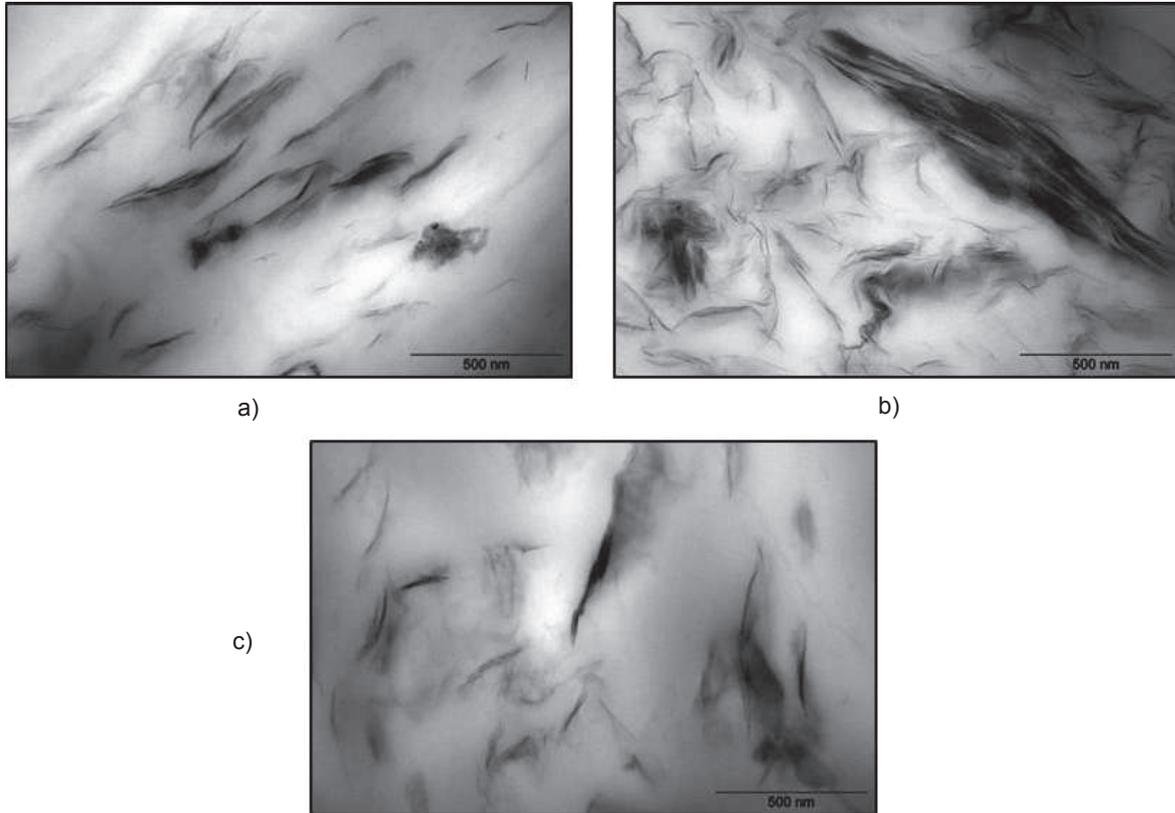


Figure 4.51 : Images MET obtenues sur les nanocomposites à matrice visqueuse prélevés en sortie d'extrudeuse pour des vitesses de a) $N = 100$ tr/min, b) $N = 300$ tr/min et c) $N = 600$ tr/min ($T_{\text{régul}} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

Afin de mieux comprendre l'évolution de la nanostructure le long du profil de vis, les images MET des différentes zones de malaxage pour la vitesse de 300 tr/min sont présentées sur la Figure 4.52. On voit que, lorsque le nanocomposite évolue le long du profil de vis, le nombre de feuillets par tactoïde diminue tandis que le nombre de particules individuelles augmente. On distingue une diminution de la longueur des tactoïdes entre les zones A et B et les zones suivantes. Pour la zone F, on observe une grande majorité de feuillets individuels. On voit donc que la délamination des feuillets à cette vitesse est un phénomène progressif et qui évolue petit à petit le long du profil de vis.

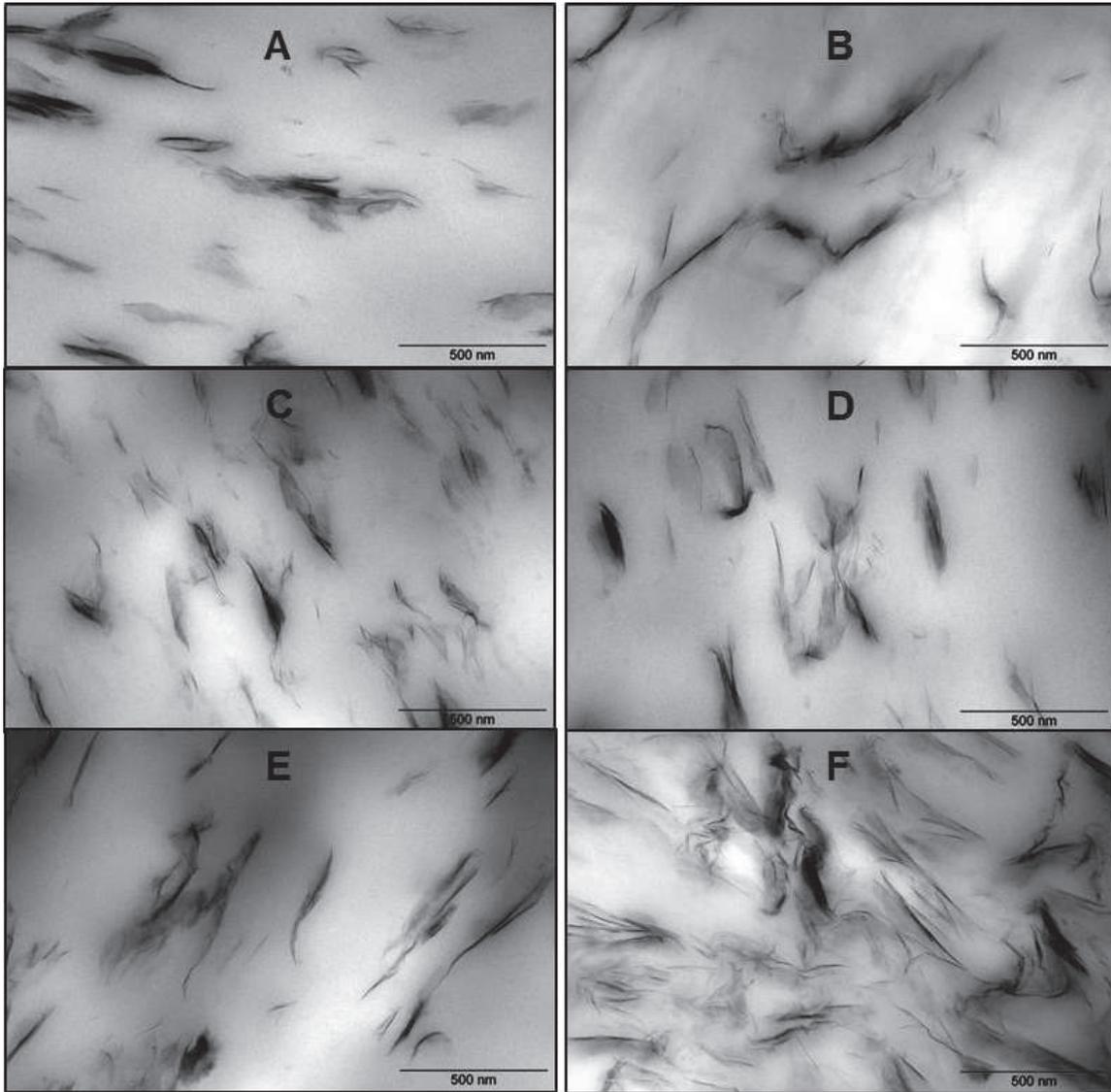


Figure 4.52 : Images MET obtenues sur les nanocomposites à matrice visqueuse prélevés le long de la vis pour $N = 300$ tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

4.5.3 Etat d'intercalation

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons sont présentées sur la Figure 4.53. On voit que pour tous les échantillons, et à chaque vitesse, le pic de diffraction de l'argile est déplacé aux plus petits angles par rapport à celui de l'argile pure.

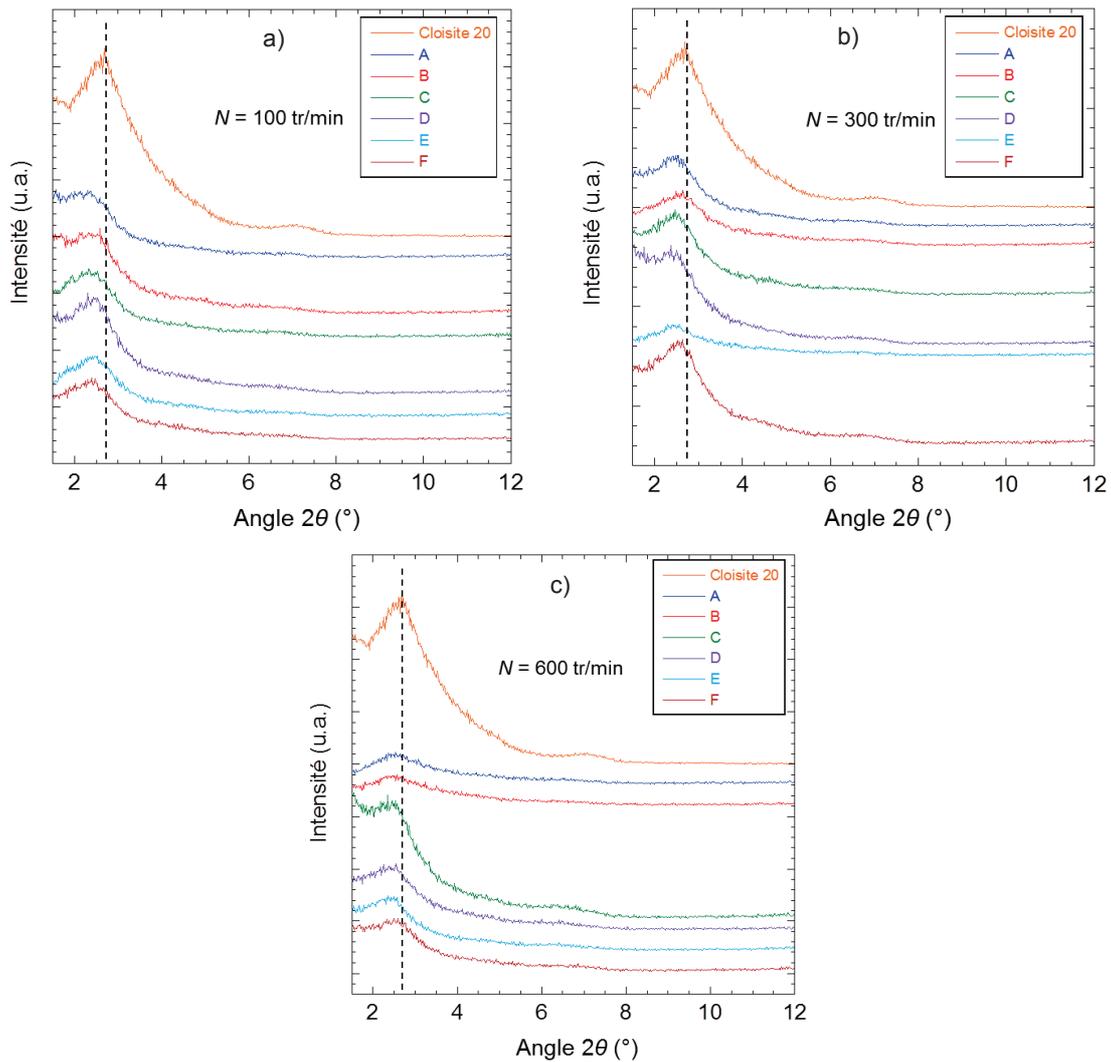


Figure 4.53 : a) Diffractogramme des rayons X des échantillons à matrice visqueuse prélevés le long de la vis pour a) $N = 100$ tr/min, b) $N = 300$ tr/min et c) $N = 600$ tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

La Figure 4.54 présente l'évolution de la distance interlamellaire calculée pour chaque nanocomposite prélevé le long de la vis et à chaque vitesse de rotation. Pour $N = 100$ tr/min, on voit que la distance basale est équivalente entre le nanocomposite fluide et visqueux dans la zone A. Toutefois, à partir de la zone B et jusqu'à la sortie de l'extrudeuse, le nanocomposite visqueux présente une distance interlamellaire plus faible que le nanocomposite fluide, signifiant une intercalation moins importante. En sortie, on récupère une distance basale de 3,6 nm contre 3,8 nm pour le nanocomposite fluide. Pour $N = 300$ tr/min, la distance basale présentée par le nanocomposite visqueux est en moyenne inférieure en chaque zone à celle présentée par le nanocomposite fluide. On retrouve donc la même tendance qu'à 100 tr/min. On retrouve encore une fois la même tendance à $N = 600$ tr/min, à l'exception de la zone E, avec une intercalation plus importante chez l'échantillon fluide que l'échantillon visqueux. Cela laisse à penser que la longueur de chaîne plus importante de la matrice visqueuse limite l'intercalation et que ce mécanisme est plus efficace avec des chaînes courtes, et donc une matrice plus fluide. Cette tendance est confirmée par Vaia et al. (1995), qui observent une meilleure intercalation de l'argile dans une matrice polystyrène à faible viscosité. C'est également le cas pour des mélanges polypropylène/argile (Gianelli et al., 2005). Les auteurs expliquent que le phénomène d'intercalation est principalement contrôlé par la diffusion thermique des chaînes polymères et que la contribution mécanique est négligeable dans ce cas, ce qui explique qu'une matrice plus visqueuse ne permet pas une meilleure intercalation. La différence d'intercalation peut également être due aux températures très importantes induites par la matrice visqueuse au sein de

l'extrudeuse, ce qui a pu endommager le tensioactif présent dans l'espace interfoliaire et ainsi limiter l'intercalation. Fornes et al. (2001) observent au contraire une amélioration de la dispersion lorsque la viscosité de la matrice augmente, lors de l'extrusion de nanocomposites PA/argile. Ils constatent en effet une absence de pic de diffraction pour les nanocomposites à faible et moyenne viscosité, attribuant cela à une structure exfoliée, tandis qu'un pic de diffraction est observé pour le nanocomposite à faible viscosité, synonyme d'une structure partiellement intercalée/exfoliée. Les auteurs attribuent la meilleure dispersion de l'argile à la plus haute viscosité de la matrice qui induit des contraintes de cisaillement plus importantes au cours du mélange.

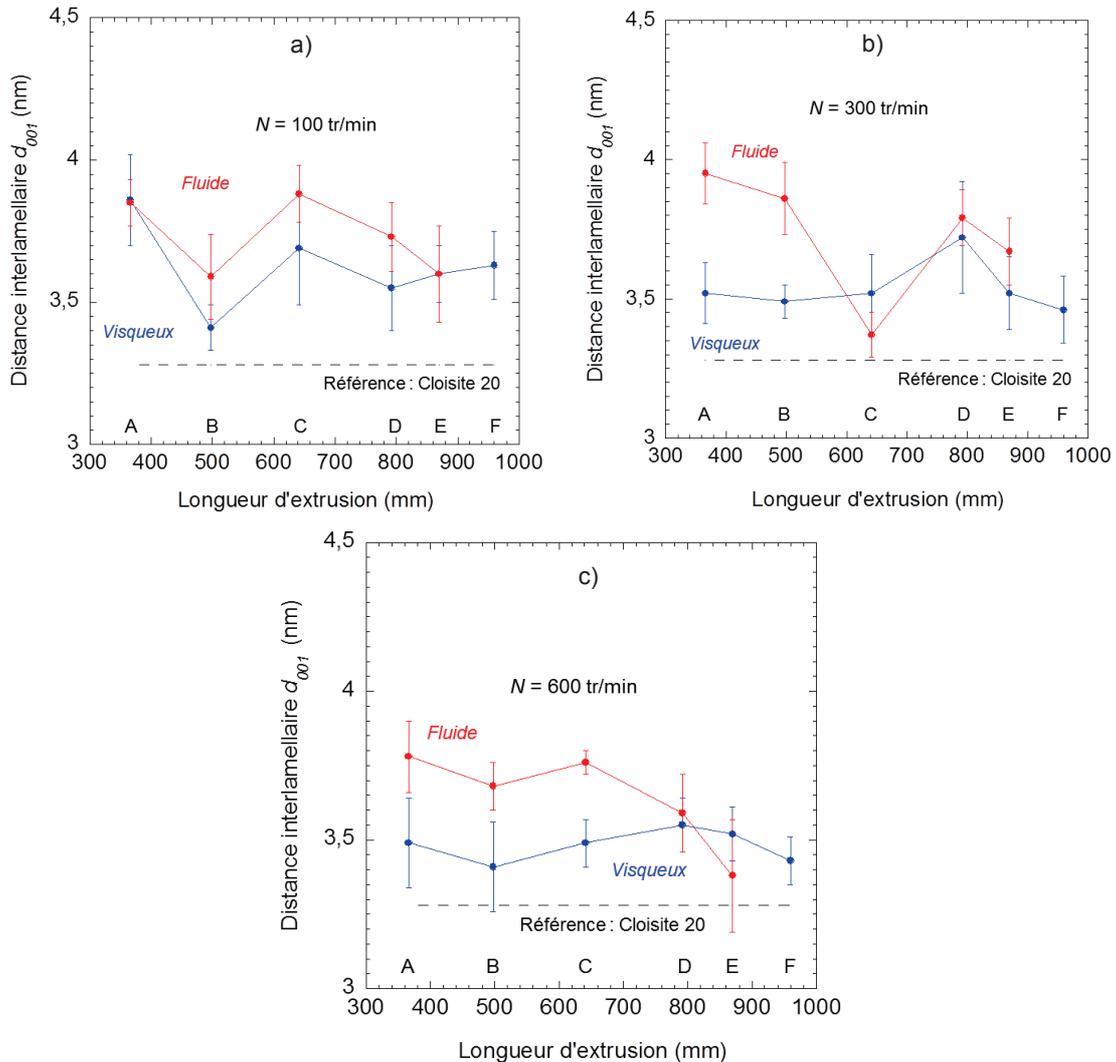


Figure 4.54 : Evolution de la distance interlamellaire le long de la vis des nanocomposites à matrice visqueuse comparée à celle des échantillons à matrice fluide pour a) $N = 100$ tr/min, b) $N = 300$ tr/min et c) $N = 600$ tr/min ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

4.5.4 Caractérisations rhéologiques

Avant d'analyser le comportement rhéologique des nanocomposites après extrusion, il convient d'étudier le comportement de la matrice extrudée seule, présenté Figure 4.55a. On voit que la viscosité newtonienne de la matrice diminue fortement, valant 10 000 Pa.s à 100 tr/min et chutant à 1500 Pa.s à 1100 tr/min. Si l'on calcule comme précédemment la masse molaire, en négligeant le PP-g-MA et en prenant la même valeur de facteur puissance n (voir paragraphe 4.2.4), on constate que si la masse de la matrice visqueuse est plus importante que celle de la matrice fluide à faible vitesse

(230 kg/mol contre 120 kg/mol), celle-ci chute plus rapidement lorsque la vitesse augmente et sa masse molaire devient très proche de celle de la matrice fluide à forte vitesse. Elle passe ainsi à 130 kg/mol pour une vitesse de 1100 tr/min, indiquant une dégradation sévère. Cela est dû aux fortes températures et aux fortes contraintes induites dans l'extrudeuse par la viscosité supérieure de la matrice. Nassar et al. (2005) observent également une baisse plus marquée de la viscosité newtonienne de la matrice lorsque celle-ci est plus visqueuse. A titre de comparaison, la masse molaire du polypropylène visqueux seul a également été calculée à partir des données rhéologiques, montrant une masse molaire bien supérieure en l'absence de PP-g-MA.

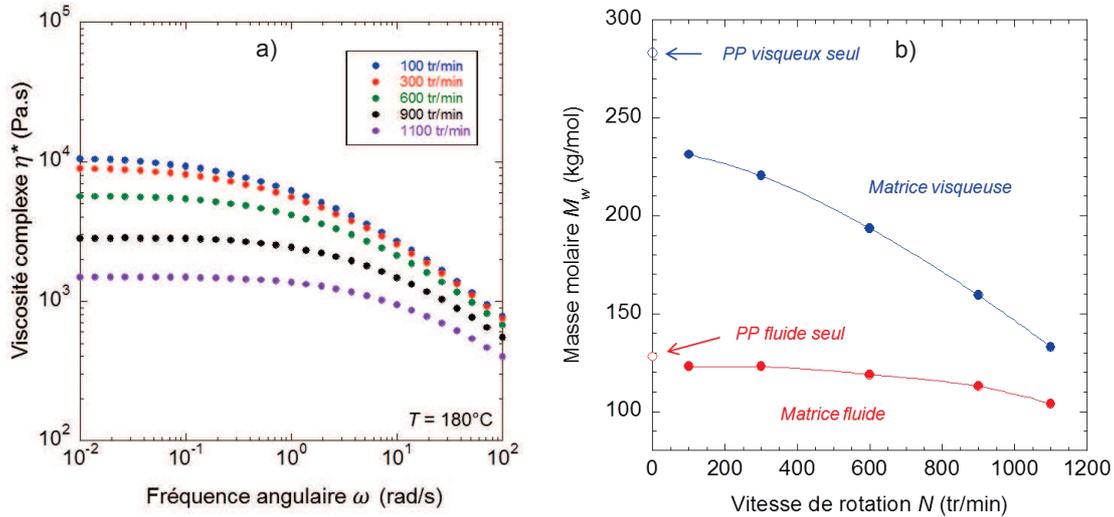


Figure 4.55 : Evolution de a) la viscosité complexe de la matrice visqueuse à $T = 180^\circ\text{C}$ aux cinq vitesses de rotation et b) de la masse molaire de la matrice correspondante

La Figure 4.56a montre la courbe maîtresse obtenue en faisant glisser les courbes de viscosité à l'aide des facteurs de glissement, comme pour la matrice fluide en début de chapitre (paragraphe 4.2.4). On voit que les courbes se superposent bien, ce qui valide notre démarche sur cette matrice également. La Figure 4.56b présente l'évolution des facteurs de glissement avec la vitesse. On voit que les facteurs utilisés pour la matrice visqueuse sont bien inférieurs à ceux utilisés pour la matrice fluide. A 1100 tr/min, le facteur utilisé pour la matrice visqueuse est inférieur à 0,2, indiquant une chute de la viscosité de la matrice de plus de 80%, tandis que celui utilisé pour la matrice fluide à même vitesse restait supérieur à 0,5.

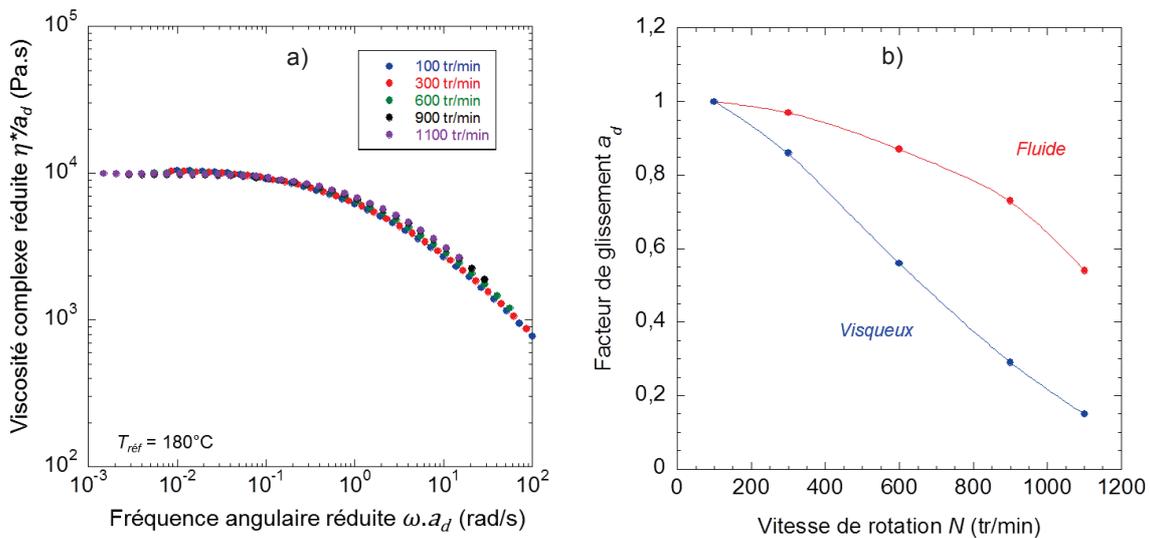


Figure 4.56 : a) Courbe maîtresse de la matrice et b) facteurs de glissement

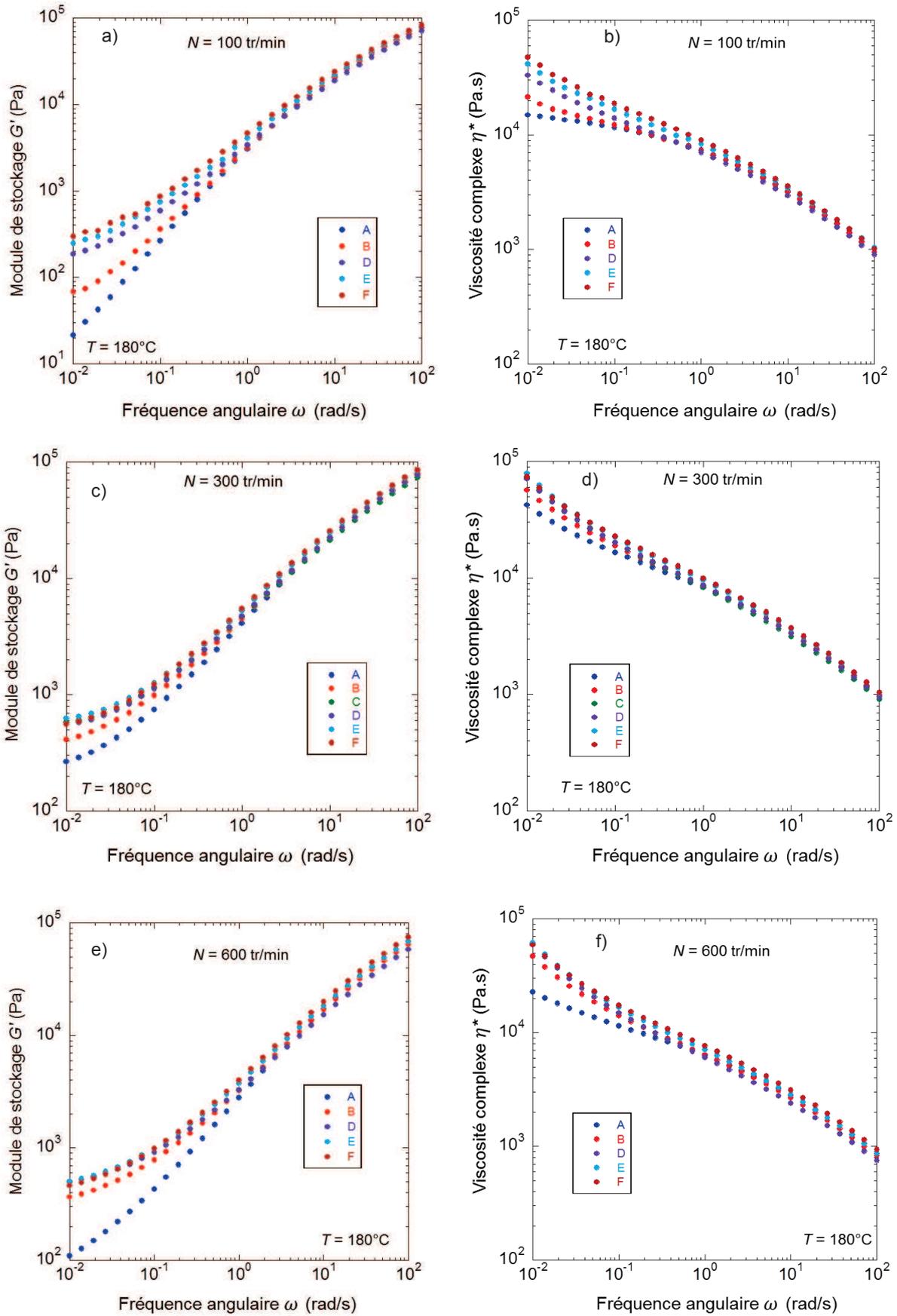


Figure 4.57 : Evolution en fréquence à $T = 180^\circ\text{C}$ a,c,e) du module de stockage et b,d,f) de la viscosité complexe des nanocomposites à matrice visqueuse prélevés le long de la vis à $N = 100, 300$ et 600 tr/min

Les analyses rhéologiques des différents nanocomposites à matrice visqueuse après extrusion sont présentées sur la Figure 4.57. Pour $N = 100$ tr/min, on voit que le plateau du module de stockage n'est pas atteint à basse fréquence pour la zone A, signifiant un faible niveau d'exfoliation. Pour la zone B, on voit un plateau apparaître à basse fréquence et de plus en plus nettement jusqu'à la sortie de l'extrudeuse. On observe le même comportement sur la mesure de la viscosité complexe, avec un seuil quasi-inexistant pour la zone A et de plus en plus affirmé pour les zones suivantes. On observe les mêmes tendances pour les vitesses de 300 et 600 tr/min, avec la courbe de la zone A bien en dessous des autres, que ce soit pour le module ou la viscosité complexe, et les courbes correspondant aux zones suivantes quasiment confondues.

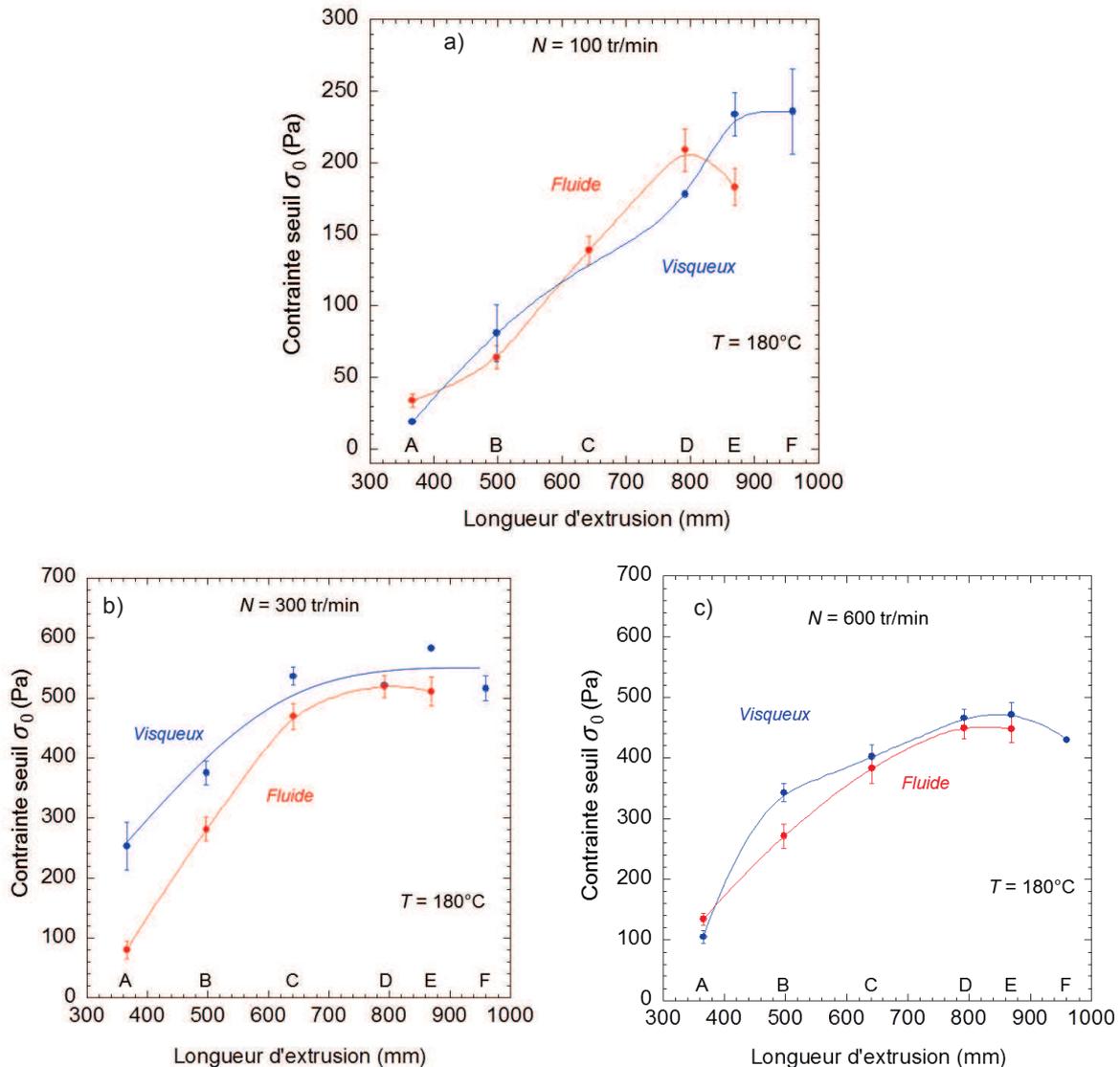


Figure 4.58 : Evolution de la contrainte seuil des nanocomposites à matrice visqueuse et à matrice fluide prélevés le long de la vis pour a) $N = 100$ tr/min, b) $N = 300$ tr/min, et c) $N = 600$ tr/min ($T_{\text{régul}} = 180^\circ\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

L'évolution de la contrainte seuil en fonction de la position pour chaque vitesse est présentée sur la Figure 4.58. Pour $N = 100$ tr/min, on voit que l'influence de la viscosité de la matrice sur la contrainte seuil est limitée, les courbes des nanocomposites fluides et visqueux présentant des valeurs très proches tout au long du profil de vis. Pour $N = 300$ tr/min, la contrainte seuil du nanocomposite visqueux est largement supérieure à celle du nanocomposite fluide pour la zone A (250 Pa contre 80 Pa). Puis, au fur et à mesure que l'échantillon avance dans l'extrudeuse, l'écart entre les contraintes seuil des deux nanocomposites se réduit, pour donner des valeurs proches sur les dernières zones. Pour $N = 600$ tr/min, les valeurs de contrainte seuil entre les deux nanocomposites sont très proches

tout au long du profil de vis, quoique légèrement supérieures pour le nanocomposite visqueux. Sur les dernières zones de prélèvement, on observe une exfoliation légèrement supérieure pour le nanocomposite visqueux.

Pour les vitesses de 300 et 600 tr/min, les contraintes de cisaillement supérieures amenées par la viscosité supérieure de la matrice pendant l'extrusion ont donc permis d'améliorer légèrement l'exfoliation de l'argile et ont même pu compenser la forte dégradation thermomécanique subie par la matrice, tandis qu'à 100 tr/min aucune amélioration n'est observée. Fornes et al. (2001) observent, pour une vitesse de rotation de 280 tr/min, que la matrice plus visqueuse permet une meilleure exfoliation qu'une matrice moins visqueuse, lors de la préparation de nanocomposites PA/argile. Les auteurs attribuent la meilleure exfoliation aux contraintes de cisaillement plus importantes amenées par la matrice plus visqueuse lors de l'extrusion, malgré la dégradation subie. Cette tendance a également été observée par Xu et al. (2009) sur des mélanges PP/argile à l'aide d'observations MET.

4.5.5 Conclusion

Au cours de cette section, nous avons étudié l'impact d'une matrice très visqueuse sur l'état de dispersion de l'argile à différentes échelles. Dans un premier temps, les observations au MEB nous ont indiqué que l'état de dispersion microscopique n'était globalement pas amélioré. C'est seulement à une vitesse de 300 tr/min que l'on a observé une légère diminution du rapport d'aires en sortie d'extrudeuse, ce qui n'était pas le cas pour des vitesses de 100 et 600 tr/min.

Les mesures par diffraction des rayons X n'indiquent pas de meilleurs résultats. Les diffractogrammes obtenus indiquent en effet que la matrice visqueuse ne permet pas d'améliorer l'état d'intercalation et produit même un effet inverse. Quelle que soit la vitesse de rotation utilisée et pour toutes les zones de prélèvement, la distance basale mesurée chez les nanocomposites visqueux est inférieure à celle des nanocomposites fluides. On attribue cela soit à la longueur des chaînes trop importante de la matrice visqueuse, qui ne peuvent pas pénétrer convenablement dans l'espace interfoliaire, soit aux températures trop élevées atteintes dans l'extrudeuse qui endommagent le tensioactif présent entre les feuillets d'argile.

Enfin, les mesures rhéologiques ont indiqué que l'état d'exfoliation n'est pas amélioré pour $N = 100$ tr/min. On observe une légère amélioration de la contrainte seuil le long de la vis pour $N = 300$ tr/min, mais pas sur l'échantillon récupéré en sortie d'extrudeuse. Enfin, pour $N = 600$ tr/min, on observe également une amélioration de l'état d'exfoliation le long de la vis. Globalement, l'utilisation d'une matrice plus visqueuse n'a pas eu les effets escomptés, n'améliorant ni l'état de dispersion microscopique ni l'état d'intercalation. L'état d'exfoliation a été amélioré pour des vitesses de 300 et 600 tr/min, mais dans des proportions peu intéressantes.

4.6 Synthèse et conclusion

On a donc vu au cours de ce chapitre la relation entre le procédé d'extrusion et l'état de dispersion de l'argile. Dans un premier temps, nous avons vu que la vitesse de rotation jouait un rôle primordial sur la dispersion. Nous avons expérimenté l'extrusion à grande vitesse. Nous avons vu que la vitesse optimale au regard de l'exfoliation de l'argile n'était pas forcément la plus grande vitesse, mais, pour le profil de vis considéré, plutôt 300 tr/min. Les vitesses trop importantes (900 et 1100 tr/min) ont pour effet de dégrader la matrice en cassant les chaînes, ce qui diminue la viscosité. Cela peut limiter l'intercalation et l'exfoliation. Les vitesses importantes induisent également des températures élevées au sein de l'extrudeuse, ce qui peut dégrader le tensioactif présent dans l'espace interfoliaire, et ainsi réduire la distance interlamellaire.

L'étude de l'évolution de l'état de dispersion le long du profil de vis nous a renseignés sur le rôle des différentes zones de malaxage sur la micro- et la nanostructure. On a ainsi observé une forte diminution de la taille des agrégats micrométriques sur les premières zones de malaxage, moins marquée sur la fin du profil de vis. L'intercalation est un phénomène qui prend place très rapidement sur le profil de vis et qui n'évolue pas de manière notable par la suite. Enfin, l'exfoliation de l'argile semble évoluer de manière progressive avant de stagner en fin de profil. L'augmentation de la vitesse de rotation a pour effet d'accélérer l'atteinte de l'état d'exfoliation final dans l'extrudeuse.

L'utilisation d'une température de régulation inférieure lors du procédé d'extrusion afin d'augmenter les contraintes a eu des effets mitigés sur l'état de dispersion. Les observations au MEB nous indiquent qu'il n'y a aucun effet d'une extrusion à basse température sur la microstructure, le rapport d'aires n'étant pas amélioré. Les mesures par diffraction des rayons X n'indiquent pas non plus d'amélioration de l'état d'intercalation. Enfin, les analyses rhéologiques rapportent une amélioration de l'état d'exfoliation à 300 tr/min, non confirmée à 600 tr/min.

Enfin, l'utilisation d'une matrice plus visqueuse dans le but d'apporter plus de contrainte pour la dispersion n'a pas eu les effets escomptés. Une légère amélioration de l'état de dispersion micrométrique a été observée pour une vitesse de 300 tr/min, mais pas pour les vitesses de 100 et 600 tr/min. L'état d'intercalation est globalement dégradé par rapport aux nanocomposites à matrice fluide, les chaînes polymères étant probablement d'une longueur trop importante pour pouvoir intercaler convenablement les feuillets d'argile. Enfin, la matrice visqueuse n'a pas d'effet sur l'état d'exfoliation aux vitesses de 100 et 300 tr/min, tandis qu'une légère amélioration est observée pour une vitesse de 600 tr/min. Globalement, les températures trop importantes induites par la forte viscosité de la matrice empêchent une dispersion optimale de l'argile.

Chapitre V : Simulation du procédé d'extrusion et interprétations

Table des matières

5	Simulation du procédé d'extrusion et interprétations	156
5.1	Validation des paramètres de simulation avec la matrice	156
5.2	Influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion.....	159
5.2.1	Paramètres procédé	159
5.2.2	Etat de dispersion final	164
5.2.3	Etat de dispersion le long des vis	166
5.3	Influence de la température de régulation.....	168
5.3.1	Paramètres procédé	169
5.3.2	Etat de dispersion	170
5.4	Influence de la viscosité de la matrice.....	172
5.4.1	Paramètres procédé	172
5.4.2	Etat de dispersion	174
5.5	Interprétation des résultats	178
5.5.1	Etat de dispersion final	178
5.5.2	Evolution de l'état de dispersion le long du profil de vis.....	180
5.6	Vers une optimisation du procédé	184
5.7	Conclusion et perspectives.....	188

5 Simulation du procédé d'extrusion et interprétations

Au cours du chapitre précédent, nous avons analysé l'impact de divers paramètres d'extrusion comme la vitesse de rotation ou la température de régulation sur l'état de dispersion final des nanocomposites. Nous avons également étudié l'évolution de la microstructure le long de la vis à l'aide de prélèvements d'échantillons. Nous avons pu mesurer divers paramètres, comme l'énergie fournie au mélange, le couple, la pression et la température matière en sortie d'extrudeuse. Toutefois, il est difficile d'avoir accès à l'évolution de ces paramètres le long du profil de vis de manière expérimentale. C'est pourquoi nous avons simulé nos essais d'extrusion à l'aide du logiciel Ludovic® (Logiciel pour l'Utilisation des Doubles Vis Corotatives), présenté dans le paragraphe 2.1.3. L'objectif est ici de corrélérer l'état de dispersion correspondant aux zones de prélèvement sur le profil de vis aux paramètres procédé locaux.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps comparer les valeurs fournies par le logiciel aux données expérimentales, afin de valider notre démarche. Ensuite, nous allons simuler les différents essais présentés dans le chapitre IV, notamment l'effet de la vitesse sur l'état de dispersion et l'évolution de la microstructure le long des vis, l'effet d'une température de régulation plus basse et d'une matrice plus visqueuse. L'objectif est d'analyser la microstructure à différentes échelles au regard des paramètres procédé locaux afin de déterminer lesquels régissent et limitent la dispersion.

5.1 Validation des paramètres de simulation avec la matrice

Dans un premier temps, les paramètres procédé relatifs à la matrice, c'est-à-dire au mélange PP fluide+PP-g-MA, sont étudiés. Pour rappel, ce mélange a été extrudé à cinq vitesses allant de 100 à 1100 tr/min, à un débit de 2,47 kg/h et une température de régulation de 180°C (Figure 5.1). Un modèle de Carreau-Yasuda a été utilisé pour modéliser le comportement rhéologique de la matrice. On voit sur la Figure 5.1 les courbes de viscosité complexe correspondant aux produits extrudés aux cinq vitesses, récupérés en sortie d'extrudeuse.

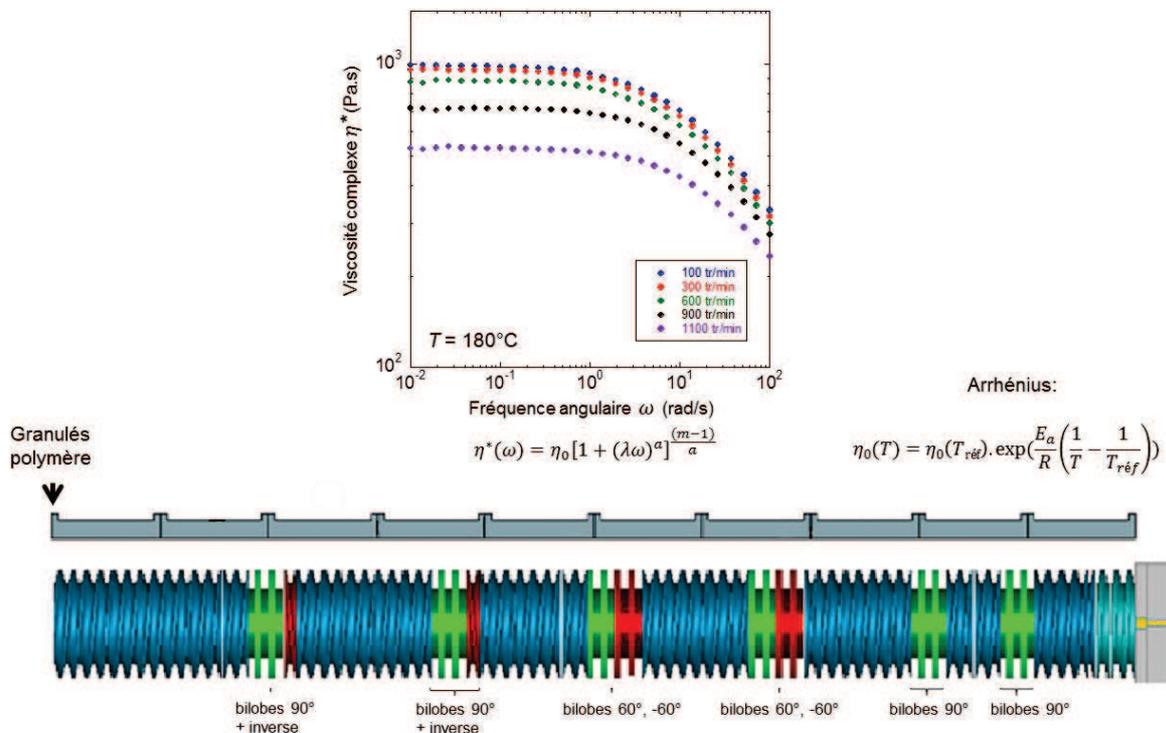


Figure 5.1 : Profil de vis et modèle rhéologique utilisés lors de la simulation de l'extrusion de la matrice

Nous utilisons également une loi d'Arrhénius pour le calcul, afin de simuler la thermodépendance de la viscosité de la matrice. Les caractéristiques physico-chimiques de la matrice utilisées pour le calcul sont rappelées dans le Tableau 5-1. L'énergie d'activation a été calculée à l'aide de mesures rhéologiques. La densité a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre dans de l'éthanol. La capacité calorifique a été mesurée par calorimétrie différentielle par la méthode du saphir. Les enthalpies de fusion des polypropylènes fluides et visqueux ont été déterminés par DSC à des vitesses de 10°C/min. La conductivité thermique est donnée par le fournisseur. Les paramètres procédé sont également indiqués dans le Tableau 5-1. Le nombre de Nusselt utilisé, caractérisant les échanges thermiques entre la matière et le fourreau, est ici de 40. C'est une valeur choisie de manière à donner les bons ordres de grandeur.

Tableau 5-1 : Paramètres matériau et procédé utilisés pour le calcul numérique

Paramètres matériau		Paramètres procédé	
Densité (25°C)	850 kg/m ³	Débit	2,47 kg/h
Capacité calorifique C_p	3100 J/kg.m ³	Vitesse	100 à 1100 tr/min
Conductivité thermique k	0,22 W/m.K	Nusselt	40
Enthalpie de fusion PP fluide	89,2 J/g		
Enthalpie de fusion PP visqueux	98,7 J/g		
Energie d'activation matrice fluide	41 kJ/mol		
Energie d'activation matrice visqueuse	37 kJ/mol		

La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple plongé dans la matière en sortie de filière. Il faut noter que la dégradation thermomécanique de la matrice au cours du procédé n'est pas prise en compte dans le logiciel. Expérimentalement, nous introduisons dans l'extrudeuse un produit non dégradé et nous récupérons en sortie un produit dégradé dans certains cas. Afin de prendre ce phénomène en compte, nous avons simulé des essais en considérant soit le comportement rhéologique du produit initial, soit celui du produit dégradé, mesuré en sortie d'extrudeuse. Cela permet d'obtenir une « fourchette » de valeurs, au milieu de laquelle devraient se situer les valeurs expérimentales. Les valeurs de viscosité utilisées pour les simulations sont présentées dans le Tableau 5-2. C'est à forte vitesse que la différence sera la plus importante, avec des valeurs de 720 Pa.s pour une matrice dégradée à 900 tr/min contre 990 Pa.s pour une matrice non dégradée, puis 530 Pa.s à 1100 tr/min.

Tableau 5-2 : Valeurs de la viscosité newtonienne de la matrice avec prise en compte ou non du phénomène de dégradation ($T = 180^\circ\text{C}$)

Vitesse (tr/min)	Viscosité newtonienne de la matrice dégradée (Pa.s)	Viscosité newtonienne de la matrice non dégradée (Pa.s)
100	990	990
300	960	990
600	880	990
900	720	990
1100	530	990

La Figure 5.2 compare les températures expérimentales aux valeurs de température calculées avec Ludovic[®]. On voit qu'à faible vitesse les températures calculées se situent en dessous des valeurs expérimentales et l'on note une différence d'environ 10°C (193°C contre 181°C à 100 tr/min, puis 203°C contre 192°C à 300 tr/min). Lorsque la vitesse augmente, l'écart entre les températures mesurées et calculées diminue. Pour les plus fortes vitesses, les températures expérimentales sont plus proches des valeurs calculées considérant le produit dégradé que de celles considérant le produit non dégradé. On considère que les valeurs numériques sont en accord avec les valeurs

expérimentales (différence d'environ 8% à faible vitesse). Par abus de langage, nous parlerons par la suite de viscosité dégradée pour évoquer la viscosité de la matrice dégradée.

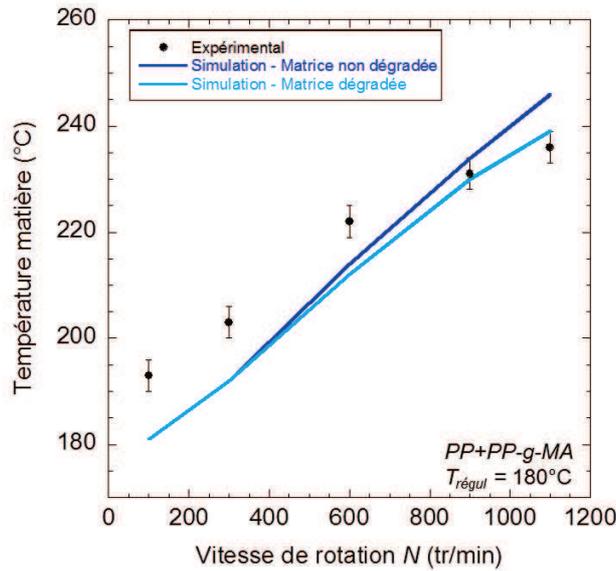


Figure 5.2 : Evolution de la température mesurée en sortie de vis sur la matrice – Comparaison des résultats numériques et expérimentaux ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,47 \text{ kg/h}$)

La Figure 5.3 montre la comparaison de la pression mesurée à celle calculée dans la filière. On remarque que la pression diminue avec la vitesse de rotation. Cela est dû au fait que la température augmente lorsque la vitesse de rotation augmente, diminuant ainsi la viscosité du produit. On voit que l'influence de la viscosité de la matrice sur la pression est limitée, car les valeurs de simulation considérant ou non la dégradation de la matrice sont très proches, ce qui s'explique par les faibles valeurs obtenues. On voit également que la simulation fournit des valeurs proches des valeurs expérimentales.

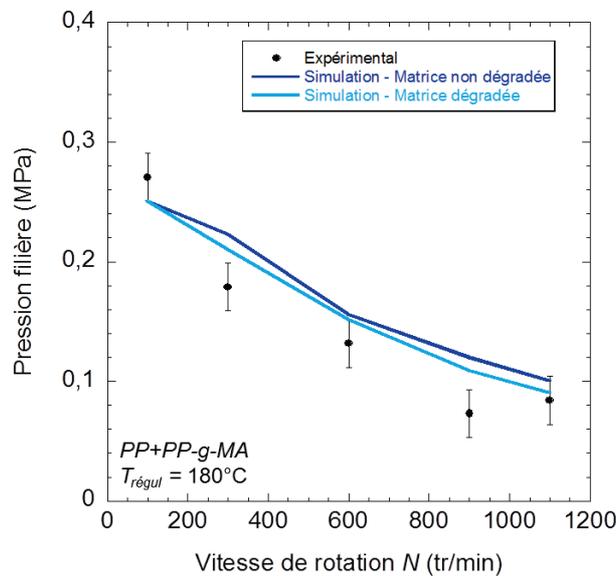


Figure 5.3 : Evolution de la pression mesurée dans la filière de la matrice – Comparaison des résultats numériques et expérimentaux ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,47 \text{ kg/h}$)

Enfin, la Figure 5.4 compare les valeurs d'énergie mécanique spécifique données par la simulation aux valeurs expérimentales pour chaque vitesse de rotation. On remarque tout d'abord l'effet de la dégradation de la matrice pour les vitesses supérieures à 600 tr/min sur les valeurs numériques. Pour les plus fortes vitesses, les valeurs d'énergie mécanique spécifique sont bien inférieures lorsque l'on

utilise la viscosité dégradée. Les valeurs expérimentales sont très proches des valeurs simulées avec la viscosité dégradée pour toutes les vitesses de rotation. Cela laisse à penser que la dégradation pourrait s'effectuer dès les premières zones de mélange du profil de vis. Dans la suite de l'étude, nous utiliserons les valeurs de viscosité dégradée, correspondant à chaque vitesse de rotation, afin de se rapprocher le plus possible des valeurs expérimentales.

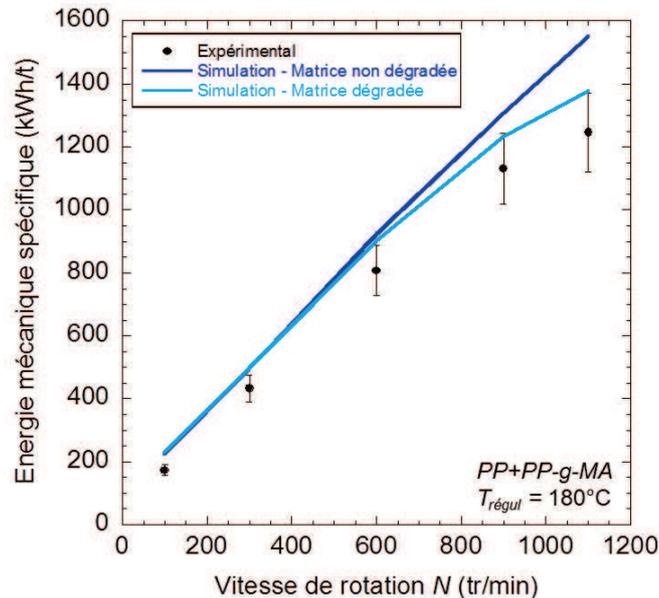


Figure 5.4 : Evolution de l'énergie mécanique spécifique totale de la matrice – Comparaison des résultats numériques et expérimentaux ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$, $Q = 2,47$ kg/h)

5.2 Influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion

Nous avons vu que les paramètres utilisés pour la simulation donnent des valeurs cohérentes avec les valeurs expérimentales pour la matrice. Il convient maintenant de vérifier la validité de ces paramètres par rapport au comportement des nanocomposites. Nous vérifierons ensuite comment évoluent les paramètres procédé le long du profil de vis en fonction de la vitesse de rotation, puis essaierons de corréler l'état de dispersion de l'argile observé le long du profil de vis à ces paramètres.

5.2.1 Paramètres procédé

Pour simuler l'extrusion des nanocomposites, nous avons utilisé deux comportements rhéologiques différents (Figure 5.5). On remarque que l'introduction de l'argile se fait juste après la première zone restrictive permettant la fusion de la matrice. Sur cette première partie de l'extrudeuse, nous utilisons le comportement de la matrice, avec les mêmes données pour toutes les vitesses de rotation, en considérant que la matrice ne se dégrade pas dans la zone de fusion précédant l'introduction de l'argile. Une fois l'argile introduite, nous utilisons une loi de Carreau-Yasuda à seuil, avec la viscosité correspondant à la vitesse de rotation utilisée, afin de prendre en compte la dégradation de la matrice. Pour la matrice, l'équivalence Cox-Merz est applicable, ce qui nous permet d'utiliser les données rhéologiques en régime dynamique. Pour le nanocomposite, Domenech et al. (2014) ont montré que les données obtenues en régime dynamique étaient très proches des données obtenues en cisaillement continu pour des mélanges similaires, notamment à taux de cisaillement importants, ce qui correspond à la plage d'utilisation de l'extrudeuse. Cela nous permet donc également d'utiliser les données rhéologiques obtenues en régime dynamique pour les nanocomposites.

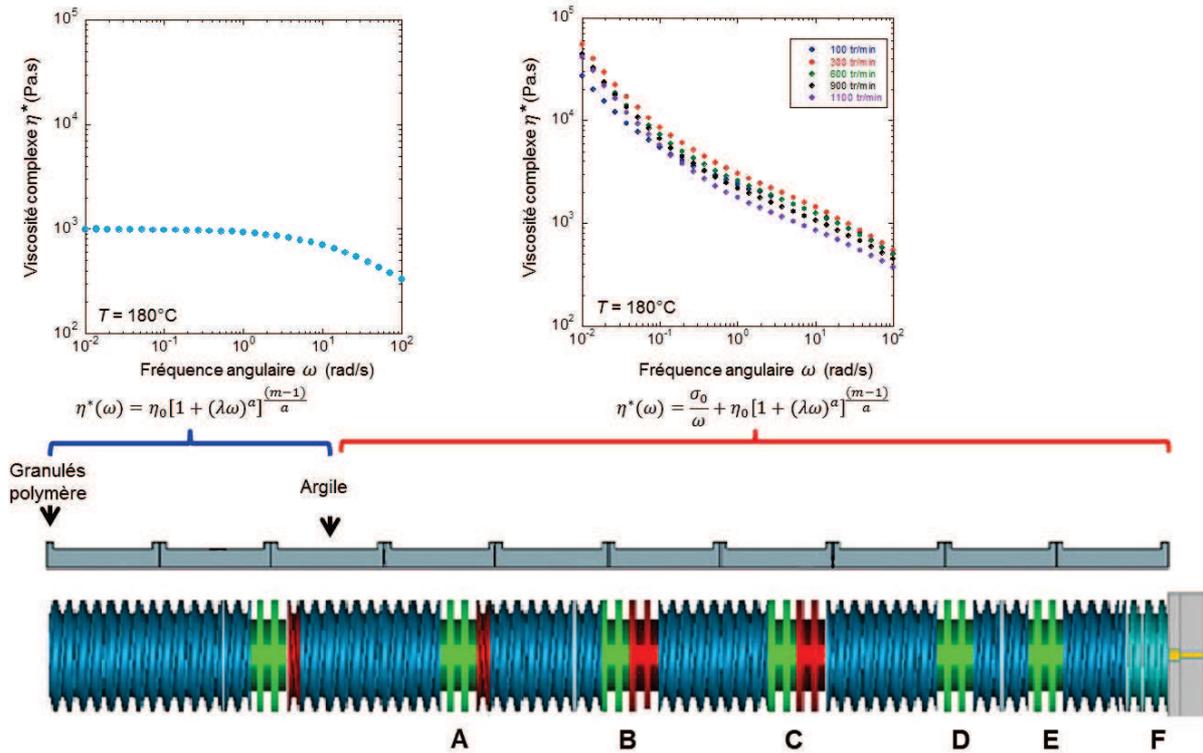


Figure 5.5 : Profil de vis et comportements rhéologiques

Le Tableau 5-3 présente les caractéristiques des nanocomposites utilisées pour le calcul numérique dans la deuxième zone de l'extrudeuse, après l'introduction de l'argile.

Tableau 5-3 : Paramètres matériau et procédé utilisés pour le calcul numérique

Paramètres matériau		Paramètres procédé	
Densité	880 kg/m ³	Débit	2,6 kg/h
Capacité calorifique C _p	3100 J/kg.m ³	Vitesse	100 à 1100 tr/min
Conductivité thermique k	0,22 W/m.K	Nusselt	40

▪ **Validation des paramètres procédé**

Dans un premier temps, comme pour la matrice, nous commençons par comparer les paramètres procédé calculés aux données expérimentales (Figure 5.6). On voit tout d'abord que la corrélation entre les températures de simulation et les températures expérimentales est très bonne à basse vitesse (Figure 5.6a). Lorsque la vitesse augmente, un écart apparaît, qui reste toutefois faible puisqu'il vaut respectivement 5% et 10% pour les vitesses de 900 tr/min et 1100 tr/min. La Figure 5.6b montre l'évolution de la pression avec la vitesse de rotation. Comme pour la matrice, on voit que la pression diminue de manière régulière avec la vitesse de rotation. La corrélation entre les valeurs numériques et expérimentales est encore une fois très bonne, avec un écart très faible quelle que soit la vitesse de rotation. Enfin, la Figure 5.6c montre l'évolution de l'énergie mécanique spécifique. On voit que, pour une vitesse de 100 tr/min, les valeurs sont très proches. Au fur et à mesure que la vitesse augmente, on remarque un écart croissant entre la simulation et l'expérimental, pour atteindre environ 30% aux vitesses de 900 tr/min et 1100 tr/min. Cet écart peut venir du fait que la modélisation ne prend pas en compte l'évolution progressive de la viscosité au cours du procédé. En effet, dès l'introduction de l'argile, nous considérons que le nanocomposite possède la viscosité mesurée expérimentalement sur l'échantillon prélevé dans la filière. En réalité, ce n'est pas le cas et l'argile

s'exfolie le long du profil de vis. La viscosité du nanocomposite évolue donc progressivement au cours du procédé, ce que l'on ne peut modéliser ici. Le logiciel surévalue peut-être l'énergie fournie au système en surévaluant la viscosité du produit.

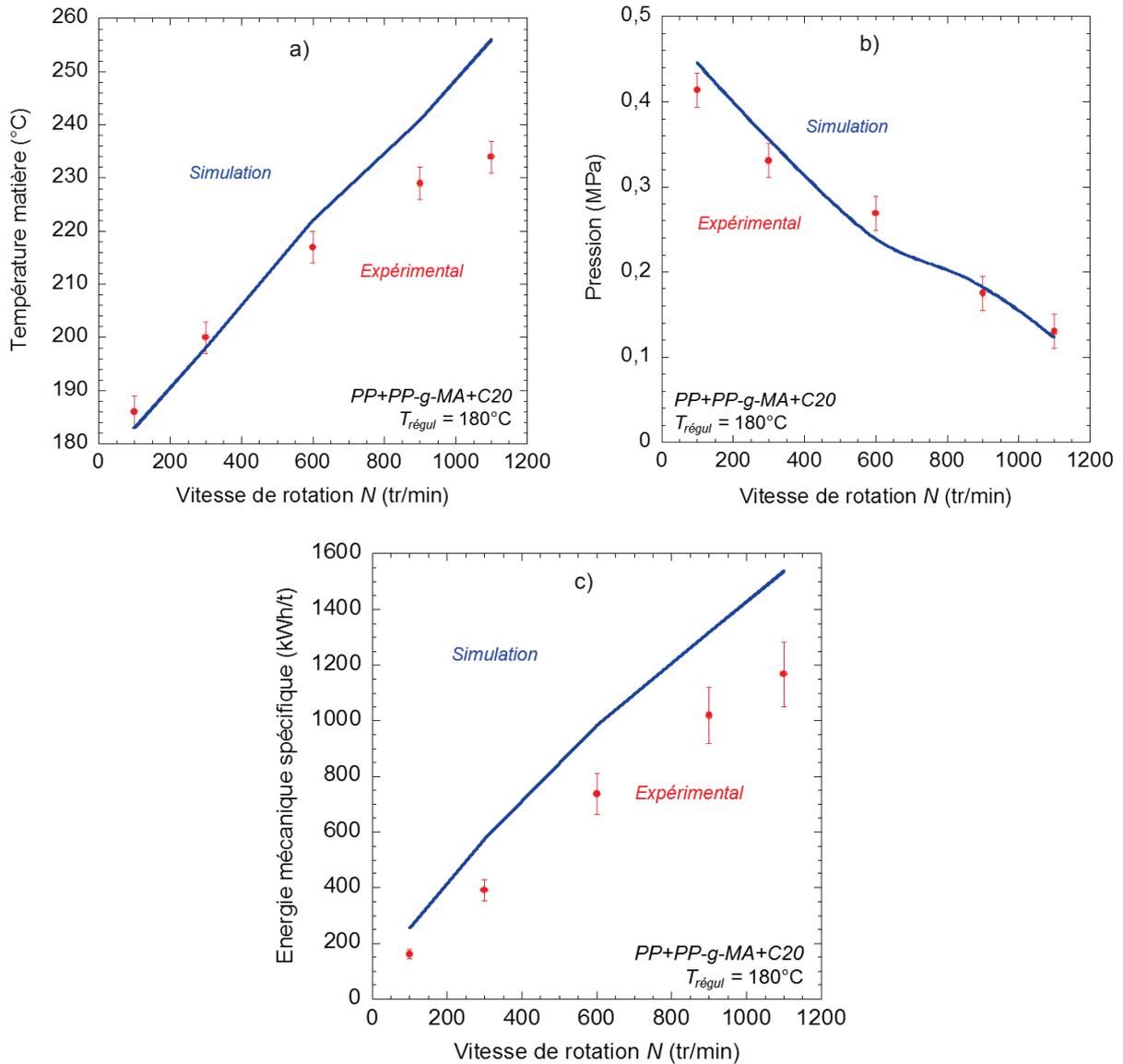


Figure 5.6 : Evolution de a) la température, b) la pression et c) l'énergie mécanique spécifique totale avec la vitesse pour les échantillons de sortie ($T_{regul} = 180^\circ C$, $Q = 2,6$ kg/h)

Jusqu'à présent, nous avons considéré l'énergie mécanique spécifique totale fournie au mélange. Or, pour interpréter les résultats, il nous faut considérer seulement la partie de l'énergie dissipée après l'introduction de l'argile. Le logiciel de simulation Ludovic[®] nous permet d'avoir accès à cette information.

▪ Evolution des paramètres procédé le long de la vis

L'un des atouts principaux du logiciel Ludovic[®] est la possibilité de connaître l'évolution des différents paramètres procédé le long du profil de vis, c'est-à-dire pendant l'extrusion. C'est ce dont nous allons discuter ici, en focalisant notamment sur l'influence de la vitesse de rotation.

La Figure 5.7a présente l'évolution de la température du nanocomposite le long du profil de vis pour les différentes vitesses de rotation. On voit que, pour chaque vitesse, l'évolution est similaire. On

observe au moment de la fusion une augmentation forte de la température, de plus en plus importante au fur et à mesure que la vitesse augmente. La température diminue ensuite puis se stabilise jusqu'à la zone restrictive suivante. On observe alors de nouveau une augmentation de la température et ainsi de suite à chaque zone restrictive jusqu'à la sortie de l'extrudeuse. On voit donc que la température mesurée en sortie d'extrudeuse est inférieure à la température maximale atteinte dans l'extrudeuse. C'est un phénomène à prendre en compte pour considérer l'éventuelle dégradation des composants.

La Figure 5.7b présente l'évolution de la pression le long du profil de vis pour les différentes vitesses de rotation. On voit sur cette figure que la fusion des granulés polymères sur la première zone restrictive provoque une première élévation de pression, d'autant plus importante que la vitesse de rotation augmente. La zone restrictive A, correspondant à la première zone permettant le mélange de l'argile à la matrice polymère, provoque un nouveau pic de pression. En effet, les zones restrictives, sont remplies de matière, ce qui provoque l'élévation de pression, tandis que les zones de convoyage ne sont que partiellement remplies, d'où la pression nulle calculée. La pression est également importante dans la zone F, correspondant à la filière, afin de permettre à la matière de la traverser.

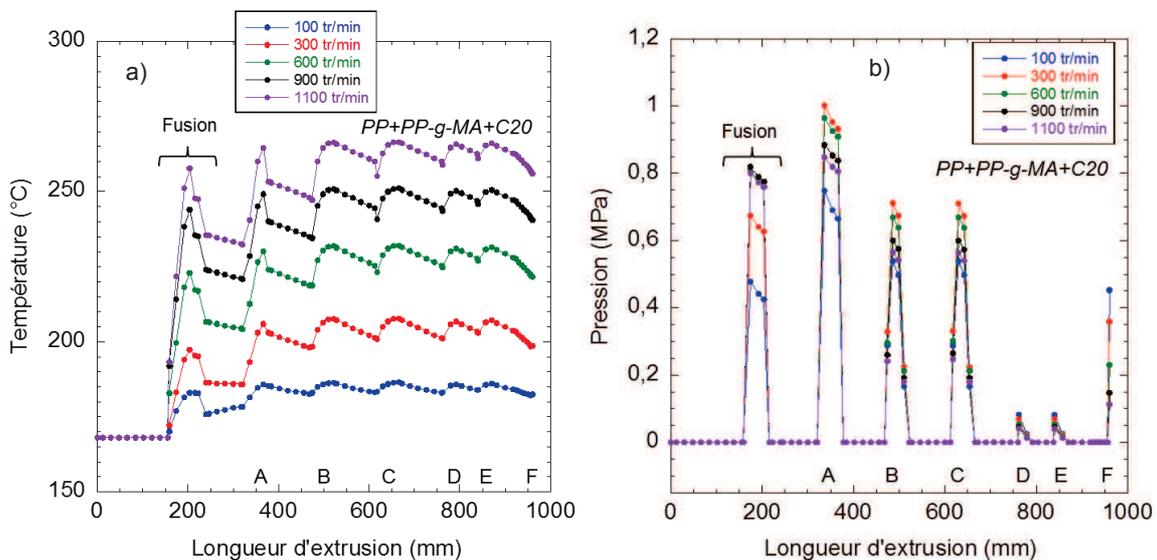


Figure 5.7 : Evolution de a) la température et b) de la pression le long du profil de vis en fonction de la vitesse pour le nanocomposite ($T_{regul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La Figure 5.8a présente l'évolution du temps de séjour cumulé des nanocomposites dans l'extrudeuse en fonction de la vitesse de rotation. A noter que le temps de séjour est calculé ici à partir de l'introduction de l'argile, tout comme la déformation cumulée et l'énergie dissipée. On voit globalement que les zones de convoyage permettent une avancée rapide du produit tandis que les zones restrictives le ralentissent. Pour $N = 100 \text{ tr/min}$, le temps de séjour total est d'environ 140 secondes. On note une baisse marquée du temps de séjour lorsque la vitesse passe à 300 tr/min, avec un temps de séjour de 112 secondes, soit une accélération de 20%. Ensuite, pour les vitesses supérieures comprises entre 600 tr/min et 1100 tr/min, le temps de séjour ne diminue presque plus et vaut environ 105 secondes. Globalement, on note que la vitesse de rotation n'a qu'un effet limité sur le temps de séjour du produit dans l'extrudeuse, celui-ci étant principalement gouverné par le débit d'alimentation.

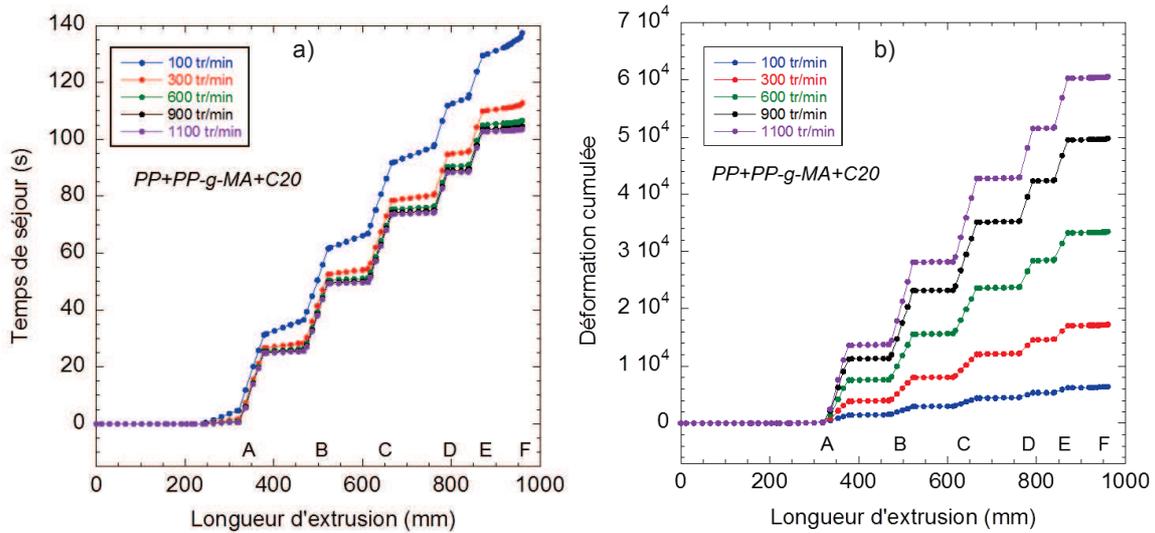


Figure 5.8 : Evolution a) du temps de séjour et b) de la déformation cumulée en fonction de la vitesse pour le nanocomposite ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

Un autre paramètre important est la déformation cumulée subie par le matériau. La déformation est égale au taux de cisaillement que multiplie le temps de séjour correspondant. La Figure 5.8b présente l'évolution de ce paramètre pour les nanocomposites en fonction de la vitesse de rotation. On voit que chaque zone restrictive amène une certaine déformation. Globalement ce sont les zones B et C qui déforment le plus le matériau, étant donné que ce sont les deux zones restrictives les plus « longues », donc dans lesquelles le matériau reste le plus de temps. La déformation augmente logiquement avec la vitesse de rotation, du fait de l'augmentation parallèle du taux de cisaillement.

Enfin, nous nous intéressons à l'évolution de l'énergie dissipée par l'écoulement des nanocomposites le long du profil de vis en fonction de la vitesse de rotation (Figure 5.9). C'est à partir de l'introduction de l'argile que l'on commence à calculer ce paramètre. Ensuite, chaque zone restrictive amène une certaine quantité d'énergie, au contraire des zones de convoyage. On note que l'apport d'énergie à chaque zone restrictive augmente logiquement lorsque la vitesse de rotation augmente, entre 100 tr/min et 1100 tr/min.

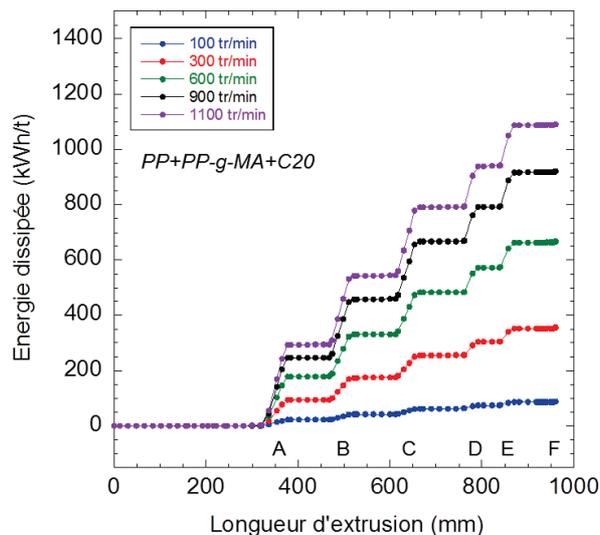


Figure 5.9 : Evolution de l'énergie dissipée le long du profil de vis en fonction de la vitesse pour le nanocomposite ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

5.2.2 Etat de dispersion final

Nous nous intéressons à présent à la corrélation entre les paramètres procédé présentés, tels que l'énergie dissipée, la déformation cumulée, ou encore le temps de séjour, et les paramètres permettant de caractériser la dispersion en sortie de machine, notamment le rapport d'aires et la contrainte seuil. Nous comparons également la dispersion des échantillons extrudés à ceux préparés en mélangeur interne, l'objectif étant de trouver un paramètre descriptif global représentatif des différents modes de préparation. La Figure 5.10a présente l'évolution du rapport d'aires argile/matrice en fonction de l'énergie dissipée. A noter que l'énergie dissipée est mesurée pour le mélangeur interne et calculée pour l'extrusion. On voit que les échantillons préparés au mélangeur interne présentent des niveaux d'énergie dissipée faibles, tous inférieurs à 300 kWh/t. Au contraire, les nanocomposites extrudés présentent des niveaux d'énergie situés entre 400 et 1200 kWh/t, excepté pour la vitesse de 100 tr/min dont le niveau d'énergie dissipée vaut 80 kWh/t. On observe une tendance globale, avec des rapports d'aires importants aux faibles niveaux d'énergie. Puis, lorsque le niveau d'énergie dissipée augmente, une diminution brutale des rapports d'aires, dont la valeur se stabilise à partir de 500 kWh/t. On retrouve une évolution classique du rapport d'aires, une tendance déjà observée sur des nanocomposites polycaprolactone/nanotubes de carbones (Villmow et al., 2010), puis plus récemment sur des nanocomposites polypropylène/argile (Domenech, 2012).

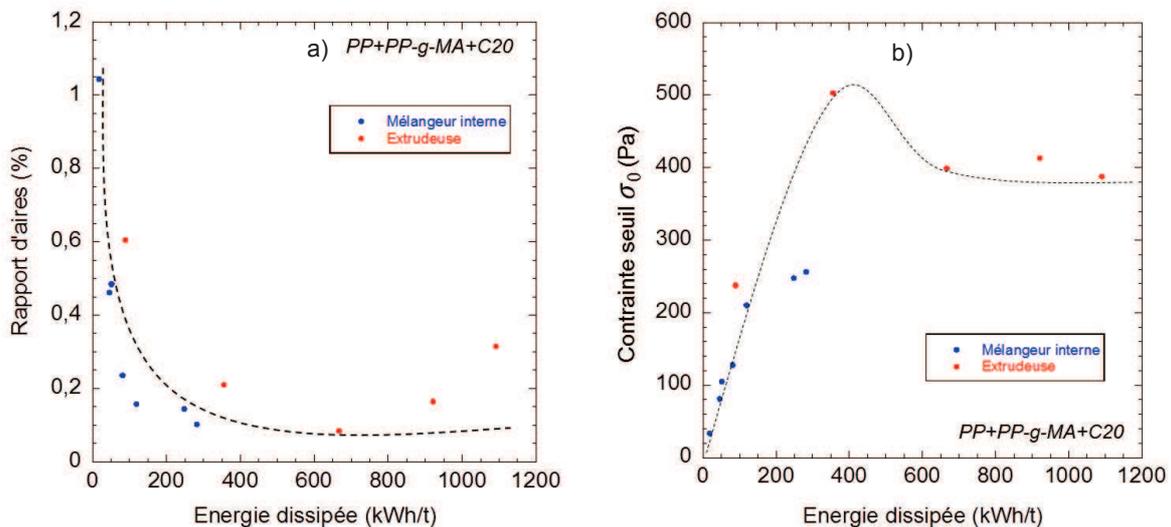


Figure 5.10 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée pour les nanocomposites préparés en extrudeuse et au mélangeur interne

La Figure 5.10b présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée pour les échantillons préparés en extrudeuse et au mélangeur interne. On voit que l'on retrouve logiquement la tendance observée au paragraphe 4.2.4 pour les échantillons extrudés avec les énergies totales mesurées, avec une contrainte seuil qui augmente fortement aux faibles niveaux d'énergie dissipée, entre 0 et 400 kWh/t. Elle atteint alors une valeur de 500 Pa. Au-delà de ce seuil, la contrainte seuil n'augmente plus et se stabilise à une valeur plus faible, située autour de 400 Pa. On note que les contraintes seuil calculées pour les échantillons préparés au mélangeur interne suivent bien cette tendance (valeurs situées dans la partie où la contrainte seuil évolue de manière linéaire avec l'énergie). Domenech et al. (2013) observent également une énergie de transition de 400 kWh/t pour des mélanges similaires, au-delà de laquelle la contrainte seuil n'évolue plus. La contrainte seuil atteinte à ce seuil est de 700 Pa, contre 500 Pa dans notre cas, mais cette valeur concerne des nanocomposites préparés à partir d'un mélange maître, ce qui peut expliquer cette différence. Lertwimolnun et Vergnes (2007) constatent une énergie de transition qui varie en fonction du profil de vis, située autour de 300 kWh/t pour le profil le moins sévère, et atteignant une contrainte seuil de 1000 Pa environ pour des mélanges similaires. L'énergie de transition augmente ensuite avec la sévérité du profil et la contrainte seuil atteinte diminue. Médéric et al. (2009) observent également une énergie de transition de 140 kWh/t pour des nanocomposites PA/argile préparés au mélangeur

interne. L'affinité entre l'argile et la matrice peut influencer la valeur de l'énergie de transition et expliquer la faible valeur d'énergie trouvée dans le cas des mélanges PA/argile. L'énergie dissipée apparaît donc ici comme un bon paramètre afin de décrire la dispersion de l'argile à l'échelle microscopique et nanoscopique.

La Figure 5.11 présente l'évolution du rapport d'aires et de la contrainte seuil en fonction de la déformation cumulée. On voit que les évolutions de ces deux paramètres en fonction de l'énergie ou de la déformation cumulée sont très similaires. Cela est logique lorsque l'on regarde l'évolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation cumulée pour l'extrudeuse et le mélangeur interne (Figure 5.12). A noter que, pour le mélangeur interne, la déformation cumulée est estimée à l'aide de la relation présentée dans le paragraphe 2.1.3, qui relie la vitesse de rotation au taux de cisaillement moyen dans le mélangeur, tandis qu'elle est calculée dans le cas de l'extrudeuse. On observe une évolution linéaire entre les deux paramètres et cohérente entre les échantillons préparés au mélangeur interne et en extrudeuse. Cela explique donc les tendances similaires observées pour les paramètres de dispersion, qu'ils soient tracés en fonction de l'énergie dissipée (Figure 5.10) ou de la déformation cumulée (Figure 5.11).

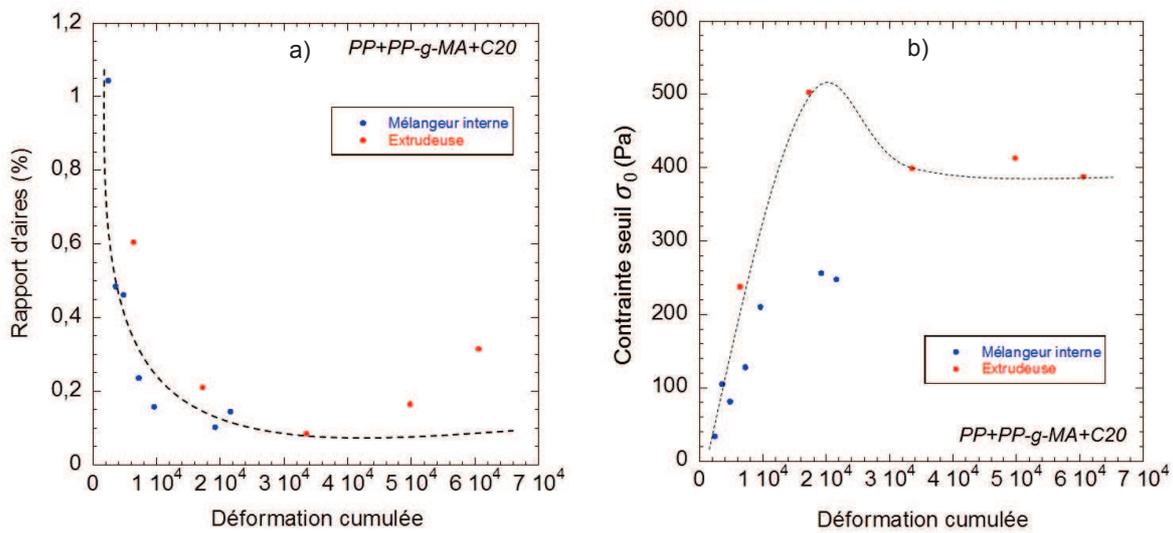


Figure 5.11 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de la déformation cumulée pour les nanocomposites préparés en extrudeuse et en mélangeur interne

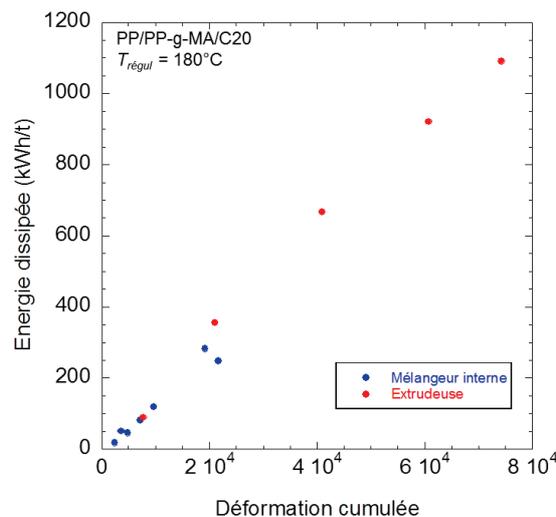


Figure 5.12 : Evolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation cumulée pour les nanocomposites préparés au mélangeur interne et en extrudeuse ($T_{rég} = 180^\circ\text{C}$)

5.2.3 Etat de dispersion le long des vis

Nous avons vu que le logiciel Ludovic[®] nous permettait d'avoir accès à l'évolution de différents paramètres procédé le long du profil de vis tels que la température, le temps de séjour ou la déformation cumulée. Nous cherchons ici les paramètres les mieux adaptés afin de décrire l'évolution de la microstructure le long du profil de vis. Tout d'abord, l'évolution du rapport d'aires et de la contrainte seuil en fonction de la température est analysée (Figure 5.13). Nous remarquons immédiatement que ce paramètre est quasiment constant pour une vitesse donnée et qu'il ne permet pas de décrire correctement l'évolution de la microstructure. Dorénavant, nous n'utiliserons donc pas la température comme seul paramètre descriptif. Toutefois, elle sera utilisée en complément dans nos analyses, de trop hautes températures pouvant jouer sur la dispersion de l'argile au cours du mélange.

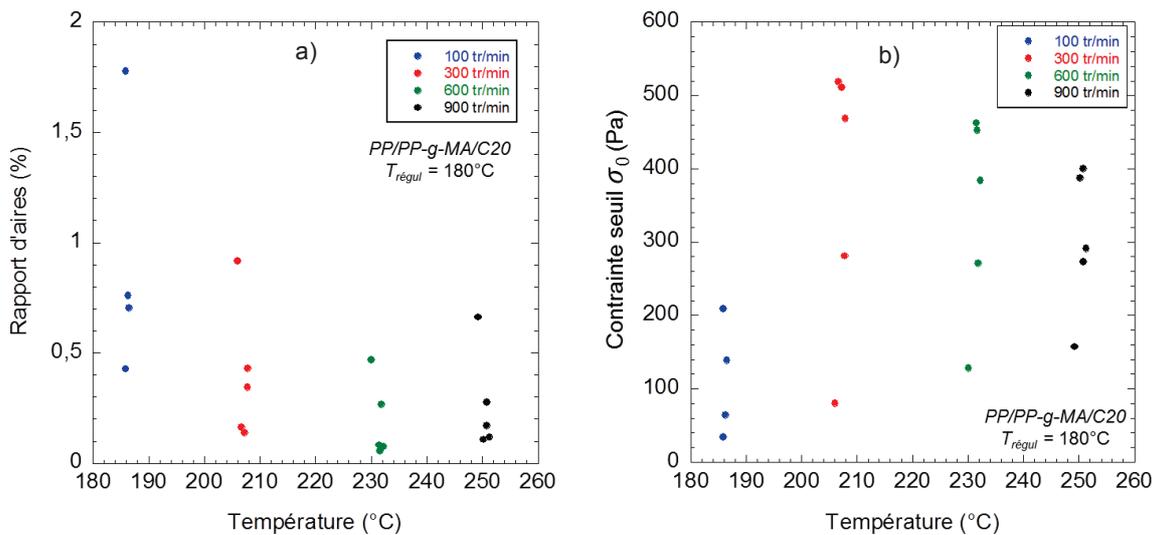


Figure 5.13 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de la température des nanocomposites fluides extrudés à 180°C

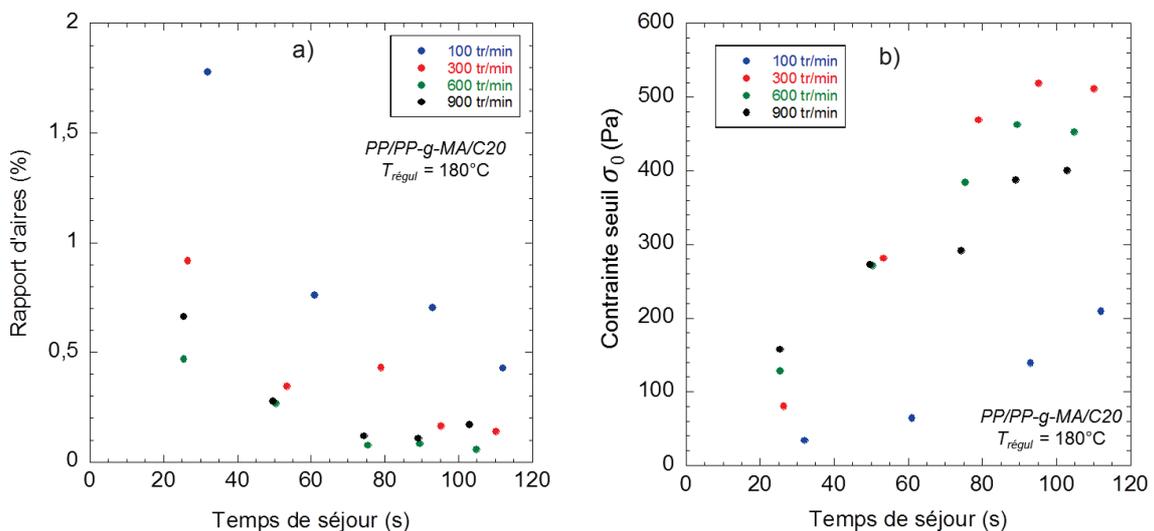


Figure 5.14 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction du temps de séjour des nanocomposites fluides extrudés à 180°C

Un paramètre déterminant lors de la préparation de nanocomposites à l'état fondu est le temps de séjour. La Figure 5.14a présente l'évolution des paramètres de dispersion en fonction du temps de séjour moyen. On voit tout de suite sur les graphes du rapport d'aires et de la contrainte seuil que le temps de séjour ne permet pas de rassembler les différents échantillons sur une unique courbe. On

observe distinctement les tendances propres à chaque vitesse. En effet, la vitesse de rotation n'a qu'un effet limité sur le temps de séjour, c'est pourquoi il ne peut à lui seul décrire l'état de dispersion, que ce soit à l'échelle microscopique ou nanoscopique.

Les paramètres les plus couramment utilisés dans la littérature pour décrire la microstructure des nanocomposites extrudés sont la déformation et l'énergie (Fasulo et al., 2004 ; Lertwimolnun et Vergnes, 2007 ; Médéric et al., 2009 ; Villmow et al., 2010 ; Domenech et al., 2013). On voit dans un premier temps que, pour les échantillons récupérés en sortie d'extrudeuse et ceux préparés au mélangeur interne, la déformation permet de décrire correctement la microstructure, avec l'apparition d'une courbe maîtresse qui rassemble les échantillons préparés à différentes vitesses (Figure 5.15a). Au contraire, il semble que l'on ne puisse obtenir le même genre de courbe maîtresse pour la contrainte seuil (Figure 5.15b). En effet, les points correspondant aux échantillons préparés à 100 tr/min et 300 tr/min sont bien alignés, la contrainte seuil évoluant linéairement avec la déformation sur ce domaine. Toutefois, l'évolution de la contrainte seuil le long de la vis semble plus lente pour les échantillons préparés à 600 tr/min et 900 tr/min. Il semble donc que la déformation seule n'est pas suffisante pour décrire le phénomène d'exfoliation et que d'autres paramètres soient nécessaires à l'interprétation. Les températures moyennes correspondant à chaque vitesse d'extrusion sont indiquées sur le graphe. On voit que, pour les échantillons préparés à 100 tr/min et 300 tr/min, les températures moyennes sont relativement faibles, de 185°C et 205°C respectivement. Les hautes températures induites par les vitesses de rotation de 600 tr/min et 900 tr/min, supérieures à 230°C, peuvent provoquer la dégradation de la matrice ou de l'intercalant, ce qui limiterait alors l'exfoliation. Les fortes températures induites par les fortes vitesses peuvent également induire une baisse notable de la viscosité de la matrice, ce qui réduit alors les contraintes de cisaillement au sein de l'extrudeuse et ne permettrait donc pas une exfoliation optimale, comme suggéré par Barbas et al. (2013).

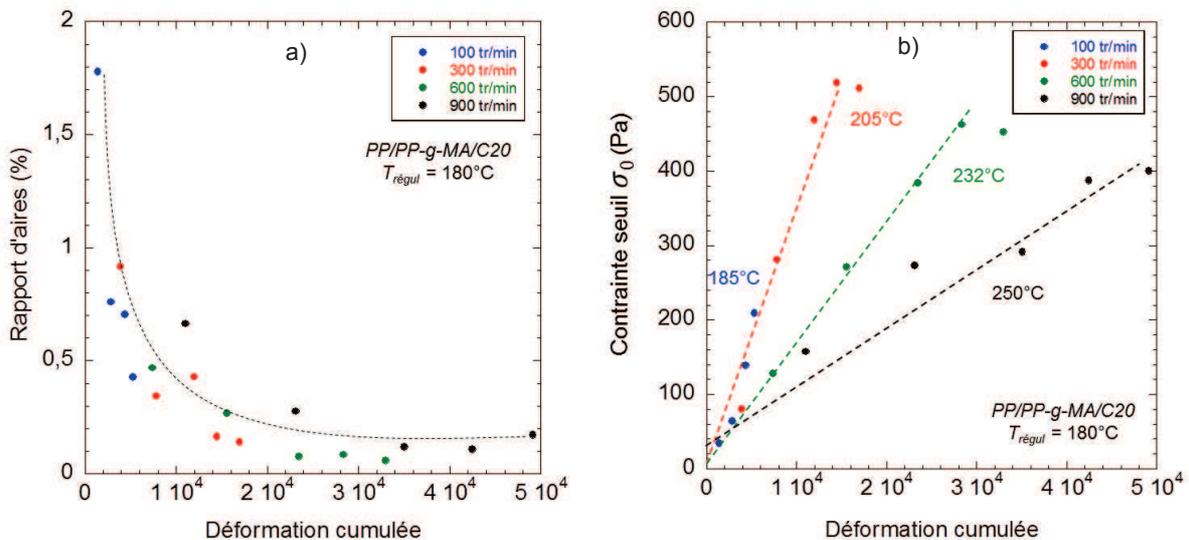


Figure 5.15 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de la déformation cumulée des nanocomposites fluides extrudés à 180°C

Nous analysons à présent l'évolution de la microstructure en fonction de l'énergie dissipée. Comme la déformation cumulée, on voit que l'énergie permet de décrire convenablement l'évolution du rapport d'aires (Figure 5.16a). On observe également la même tendance sur l'évolution de la contrainte seuil. La relation est linéaire pour les échantillons préparés à 100 tr/min et à 300 tr/min, tandis que la pente est différente pour les nanocomposites préparés à plus haute vitesse (Figure 5.16b). Globalement, on voit que la déformation et l'énergie dissipée décrivent la micro- et la nanostructure de manière similaire. La Figure 5.17 montre que l'énergie dissipée évolue de manière linéaire avec la déformation cumulée, et ce pour tous les échantillons prélevés le long de la vis et préparés aux différentes vitesses de rotation. C'est pourquoi les paramètres d'analyse sont décrits de la même manière par ces deux

paramètres procédé. Par la suite, nous n'utiliserons que l'énergie dissipée afin de décrire l'état de dispersion, excepté en cas d'écart net avec la description par la déformation cumulée.

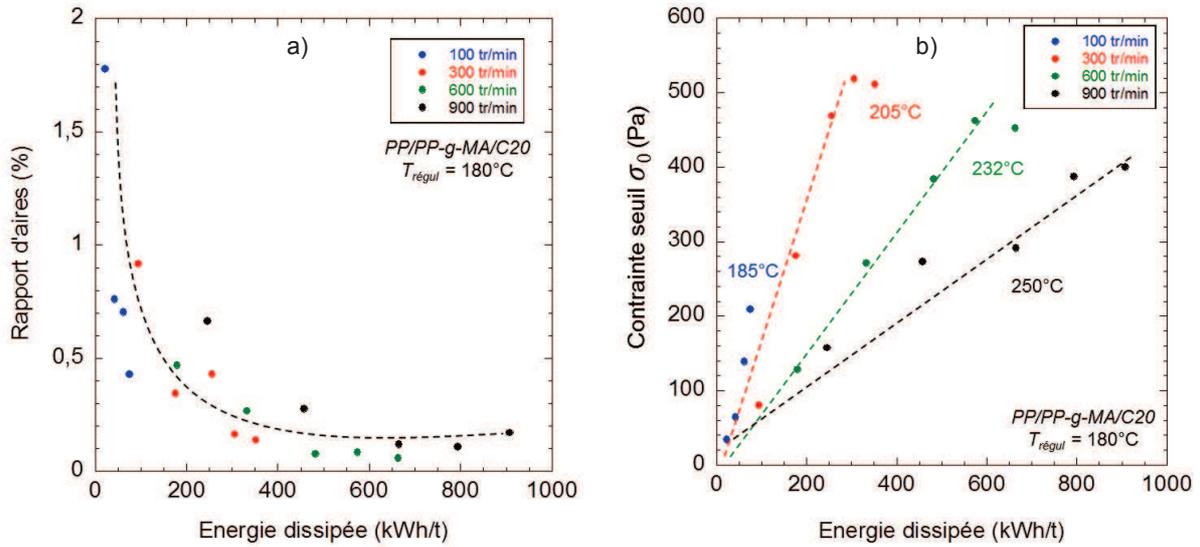


Figure 5.16 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée des nanocomposites fluides extrudés à 180°C

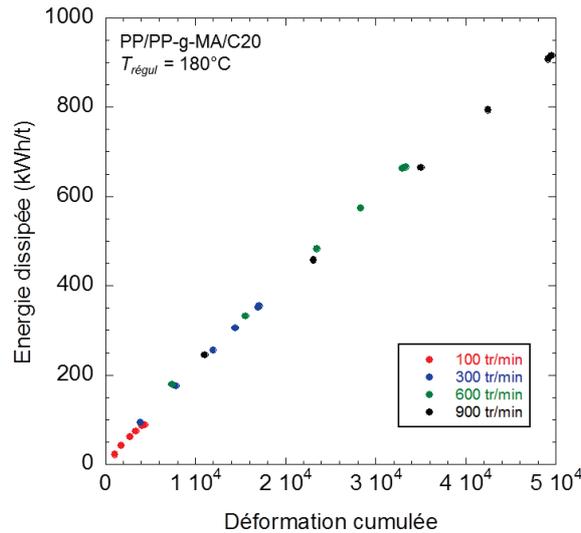


Figure 5.17 : Evolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation cumulée pour les nanocomposites fluides préparés à 180°C ($Q = 2,6$ kg/h)

5.3 Influence de la température de régulation

Au cours de cette section, nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de la température de régulation sur les paramètres procédé. Ensuite, nous verrons son influence sur l'état de dispersion, d'une part sur les échantillons récupérés en sortie d'extrudeuse, mais aussi le long de la vis. Comme expliqué dans le chapitre IV, la baisse de la température de régulation a pour objectif d'une part d'éviter la dégradation des composants, notamment la matrice polymère et le tensioactif présent entre les feuillets d'argile, et d'autre part d'augmenter le niveau de contrainte au sein de l'extrudeuse et éventuellement d'améliorer l'état de dispersion à différentes échelles.

5.3.1 Paramètres procédé

Dans un premier temps, nous comparons les paramètres procédé obtenus de manière expérimentale à ceux fournis par le logiciel de simulation numérique. Que ce soit pour la matrice (Figure 5.18a) ou les nanocomposites (Figure 5.18b), la corrélation entre les calculs numériques et les valeurs expérimentales est tout à fait correcte, ce qui valide les paramètres de simulation sur ces essais.

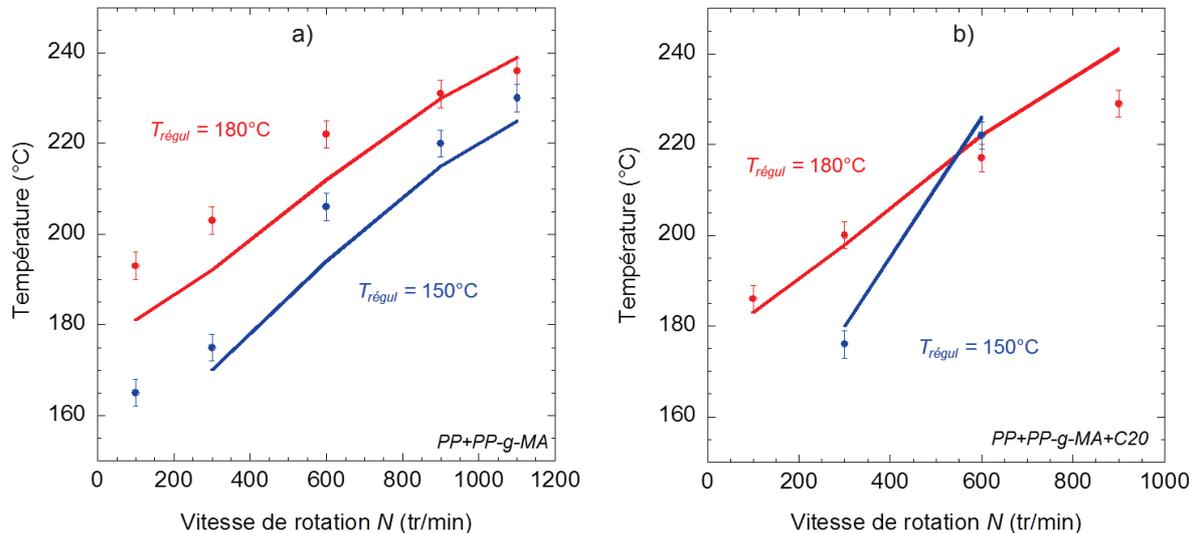


Figure 5.18 : Evolution de la température en fonction de la vitesse pour a) la matrice et b) les nanocomposites de sortie préparés à haute et basse température ($Q = 2,6$ kg/h)

La Figure 5.19a présente l'évolution de l'énergie mécanique spécifique de la matrice en fonction de la vitesse de rotation pour les mélanges préparés à haute et basse température. L'écart entre le numérique et l'expérimental est légèrement plus marqué pour les échantillons préparés à basse température, mais reste toutefois acceptable. Pour les nanocomposites en revanche, l'écart est conséquent (Figure 5.19b). Pour l'échantillon préparé à 300 tr/min, on note déjà un écart marqué entre la valeur expérimentale et la valeur numérique (465 kWh/t contre 766 kWh/t en numérique). Toutefois, pour $N = 600$ tr/min, on voit que l'écart est cette fois plus important (700 kWh/t expérimentalement contre 1500 kWh/t numériquement). Les valeurs plus éloignées pour la vitesse de 600 tr/min à 150°C sont dues aux difficultés que nous avons rencontrées lors de cet essai. Comme expliqué dans le chapitre précédent, il fallait partir d'une régulation à 180°C afin d'assurer la fusion de la matrice et de stabiliser le procédé. La régulation à 150°C se fait dans un deuxième temps. Si cet essai a été correct à 300 tr/min, nous n'avons pas réussi à bien réguler à une aussi basse température pour une vitesse de 600 tr/min, l'auto-échauffement provoqué par la vitesse étant trop important. Ainsi, si le logiciel considère une régulation de 150°C tout le long du profil de vis, cela est loin de la réalité, d'où la différence d'énergie importante notée entre le calcul et l'expérimental. On voit également que, de manière expérimentale, le même niveau d'énergie est fourni au mélange, que la température de régulation soit de 180°C ou de 150°C à cette vitesse, tandis que la simulation considère logiquement que l'apport énergétique est plus important à basse température. Nous avons donc simulé un essai à 600 tr/min en laissant les premières zones de régulation à 180°C , celles-ci étant les plus difficiles à réguler à basse température. Le calcul numérique donne ici une énergie d'environ 1100 kWh/t (point bleu vide sur la Figure 5.19b), ce qui est encore loin du résultat expérimental, mais correspond plus à la tendance observée lors des essais effectués. Pour la suite, nous serons prudents lors de l'analyse des essais effectués à basse température à 600 tr/min du fait des difficultés expérimentales rencontrées.

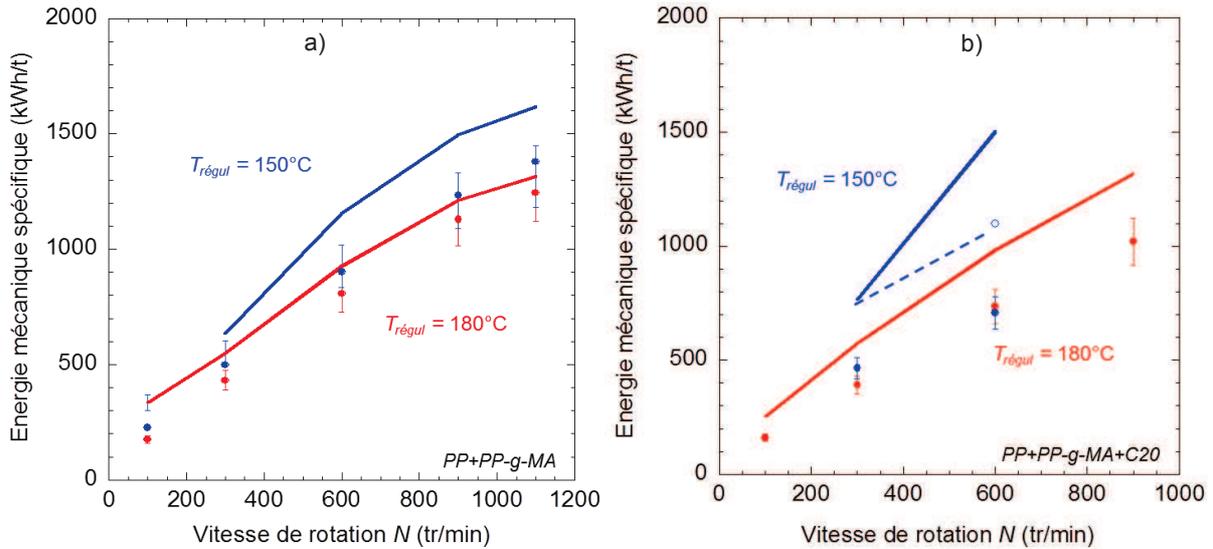


Figure 5.19 : Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse pour a) la matrice et b) les nanocomposites en sortie de filière préparés à haute et basse température

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la température de régulation sur l'évolution des paramètres procédé le long du profil de vis. Tout d'abord, la Figure 5.20a montre l'évolution de la température le long de la vis pour la vitesse de 300 tr/min. On constate globalement une température matière inférieure d'une vingtaine de degrés à celle obtenue avec une régulation de $180^{\circ}C$.

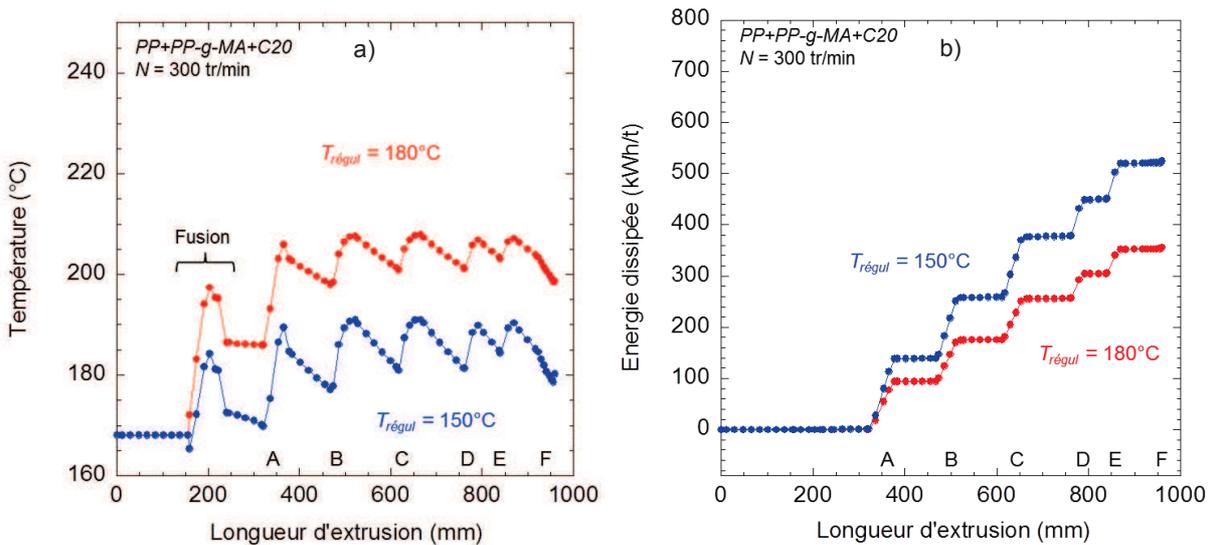


Figure 5.20 : Evolution de a) la température, b) la pression et c) l'énergie dissipée le long de la vis pour les nanocomposites préparés à haute et basse température ($Q = 2,6$ kg/h et $N = 300$ tr/min)

En conséquence, l'énergie dissipée est supérieure pour la température de régulation plus faible et ce dès la zone restrictive A (Figure 5.20b). L'écart d'énergie se creuse entre les deux températures de régulation au fur et à mesure que le produit avance le long de la vis, on note une différence d'environ 160 kWh/t en sortie de vis (520 kWh/t à $150^{\circ}C$ contre 360 kWh/t à $180^{\circ}C$).

5.3.2 Etat de dispersion

L'évolution de la microstructure en fonction des paramètres procédé est à présent analysée. L'objectif est de trouver le paramètre qui décrit l'état de dispersion des échantillons préparés à haute et basse température.

▪ **Echantillons de sortie**

Dans un premier temps, la microstructure des échantillons récupérés en sortie d'extrudeuse est analysée. L'évolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie dissipée montre que les points correspondants aux échantillons préparés à basse température suivent la tendance des échantillons préparés à haute température (Figure 5.21a). On retrouve la forte chute du rapport d'aires aux faibles énergies suivie d'une stabilisation à partir de 500 kWh/t environ. Seuls les échantillons préparés à 900 tr/min et 1100 tr/min à 180°C s'éloignent de cette tendance. L'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée montre également une courbe commune pour les deux séries d'échantillons (Figure 5.21b). On retrouve l'évolution rapide de la valeur de la contrainte seuil entre 0 et 600 kWh/t, suivie d'une baisse puis stabilisation de sa valeur. L'énergie dissipée permet donc de décrire correctement ici l'évolution de la microstructure des échantillons en sortie, qu'ils soient préparés à haute ou basse température.

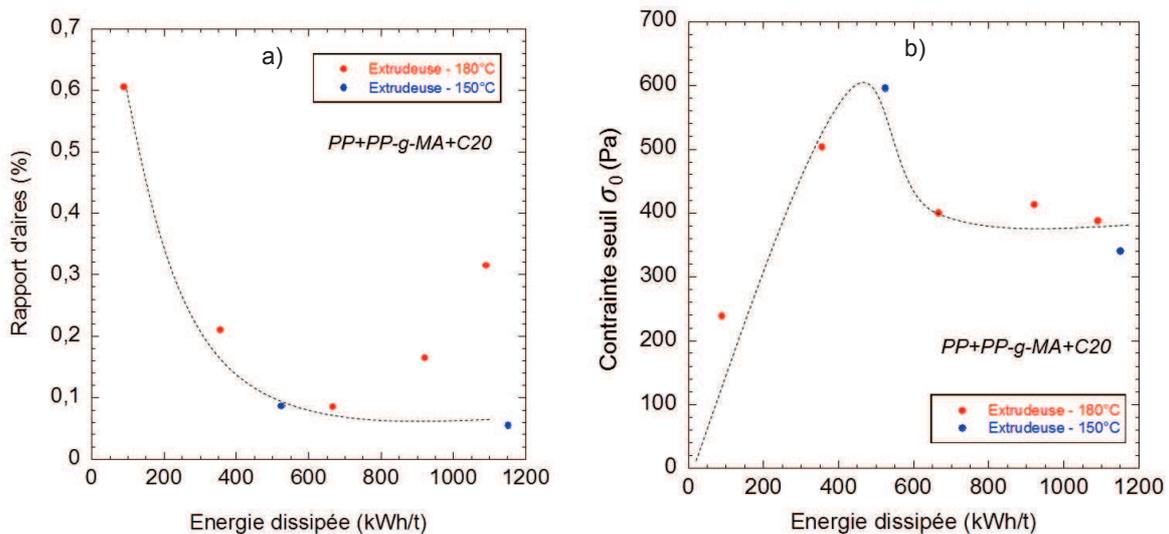


Figure 5.21 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée pour les nanocomposites de sortie préparés à haute et basse température ($Q = 2,6$ kg/h)

▪ **Echantillons prélevés le long des vis**

Il convient maintenant d'observer l'évolution de la microstructure le long du profil de vis pour les séries d'échantillons préparés à haute et basse température. L'évolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie dissipée montre des valeurs assez dispersées (Figure 5.22a). Certains points correspondants aux échantillons préparés à basse température semblent s'éloigner de la courbe maîtresse tracée pour les échantillons préparés à haute température, mais globalement l'énergie dissipée apparaît comme un bon paramètre descriptif de la microstructure. La courbe maîtresse de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée est quant à elle bien meilleure (Figure 5.22b). Tous les points sont plus ou moins sur la courbe ou très proches. On retrouve l'allure de la courbe déjà observée, avec une évolution linéaire de la contrainte seuil pour de faibles niveaux d'énergie, puis une stabilisation à partir d'environ 400 kWh/t. Cela confirme que l'exfoliation est un phénomène gouverné par l'énergie, du moins pour de faibles valeurs. La saturation observée à partir d'un certain seuil est plus difficile à expliquer : on n'observe pas ici la chute de contrainte seuil présentée par les échantillons prélevés à la sortie.

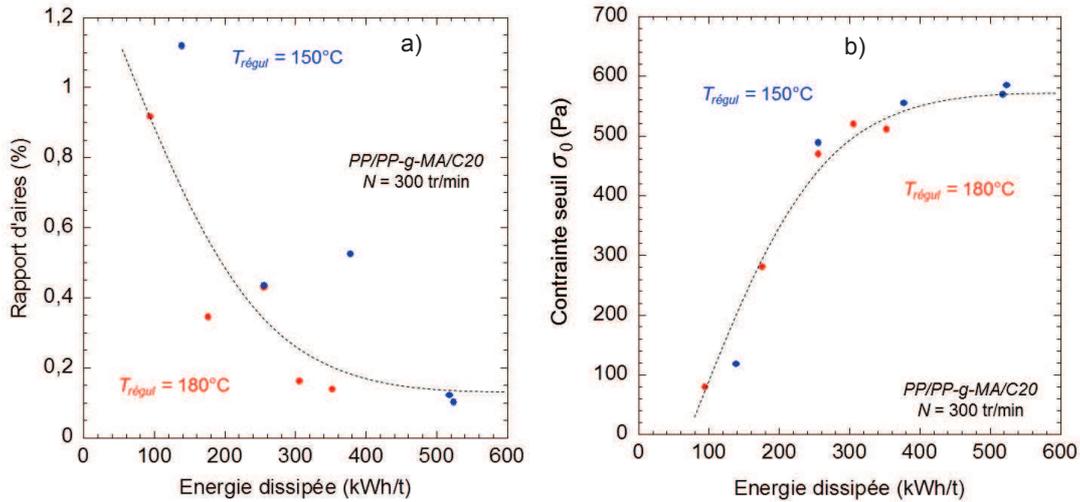


Figure 5.22 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée pour les nanocomposites prélevés le long de la vis préparés à haute et basse température ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

5.4 Influence de la viscosité de la matrice

Nous avons vu au cours de la section précédente l'influence d'une température de régulation inférieure sur les différents paramètres procédé. Nous avons mis en évidence le niveau d'énergie supérieur apporté par une température de régulation plus faible, qui permettait également de prévenir la dégradation des composants. Une autre manière d'augmenter le niveau de contrainte au sein de la matière est d'utiliser une matrice plus visqueuse. Nous allons donc présenter dans cette section l'effet d'une viscosité supérieure de la matrice sur les paramètres procédé.

5.4.1 Paramètres procédé

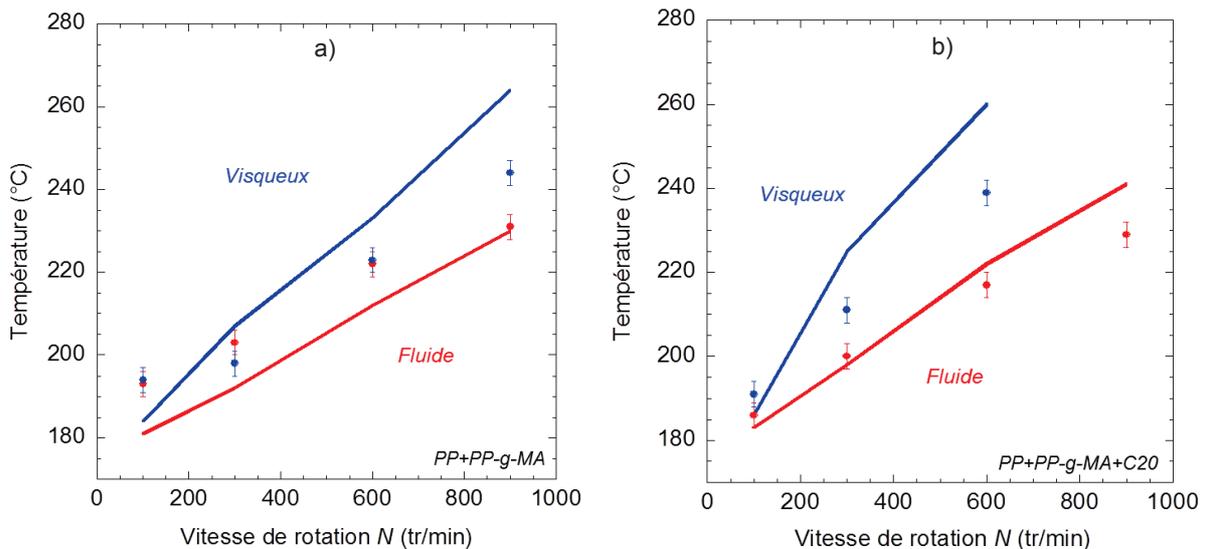


Figure 5.23 : Evolution de la température matière a) de la matrice et b) du nanocomposite en fonction de la vitesse de rotation pour les nanocomposites visqueux et fluides ($T_{regul} = 180^\circ\text{C}$)

La Figure 5.23a présente l'évolution de la température finale des matrices « fluides » et « visqueuses », en comparant les valeurs mesurées expérimentalement et calculées numériquement. L'adéquation est tout à fait correcte pour les vitesses de rotation comprises entre 100 tr/min et 600

tr/min. On observe un écart de 20°C à 900 tr/min pour la matrice visqueuse entre le calcul et l'expérimental, l'auto-échauffement de la matrice étant apparemment surestimé par le calcul. On considère toutefois cette différence comme acceptable. On observe le même phénomène pour les nanocomposites (Figure 5.23b). Concernant l'énergie mécanique spécifique, on voit que l'on observe également un écart entre le calcul et l'expérimental, qui augmente avec la vitesse de rotation (Figure 5.24a). Cet écart est encore plus marqué avec les nanocomposites (Figure 5.24b). On observe toutefois les mêmes tendances entre les valeurs expérimentales et calculées pour les échantillons fluides et visqueux, que ce soit avec les matrices ou les nanocomposites.

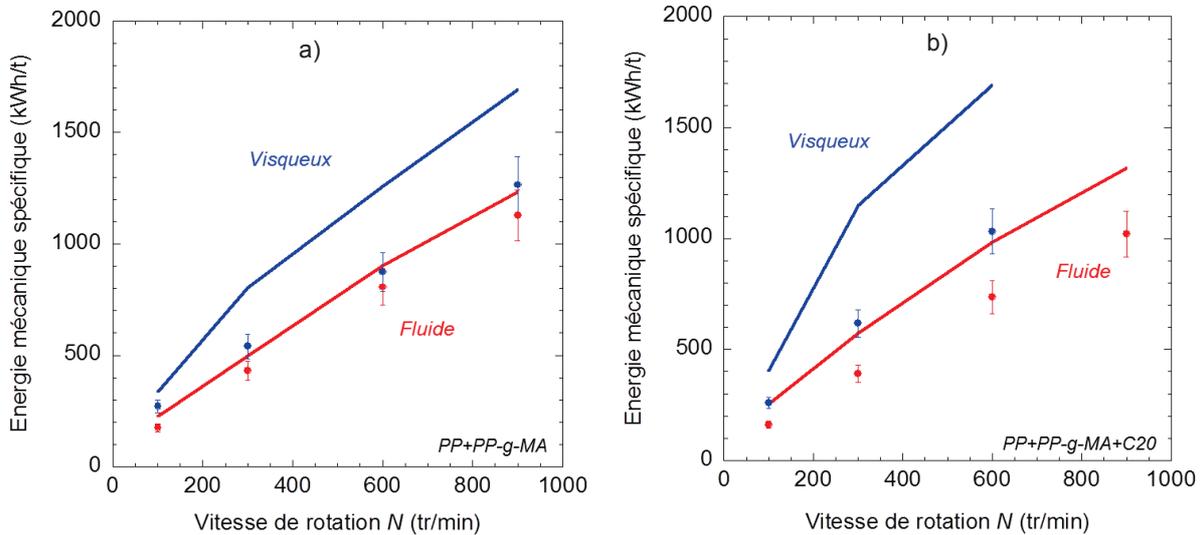


Figure 5.24 : Evolution de l'énergie mécanique spécifique a) de la matrice et b) du nanocomposite en fonction de la vitesse de rotation pour les nanocomposites visqueux et fluides ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

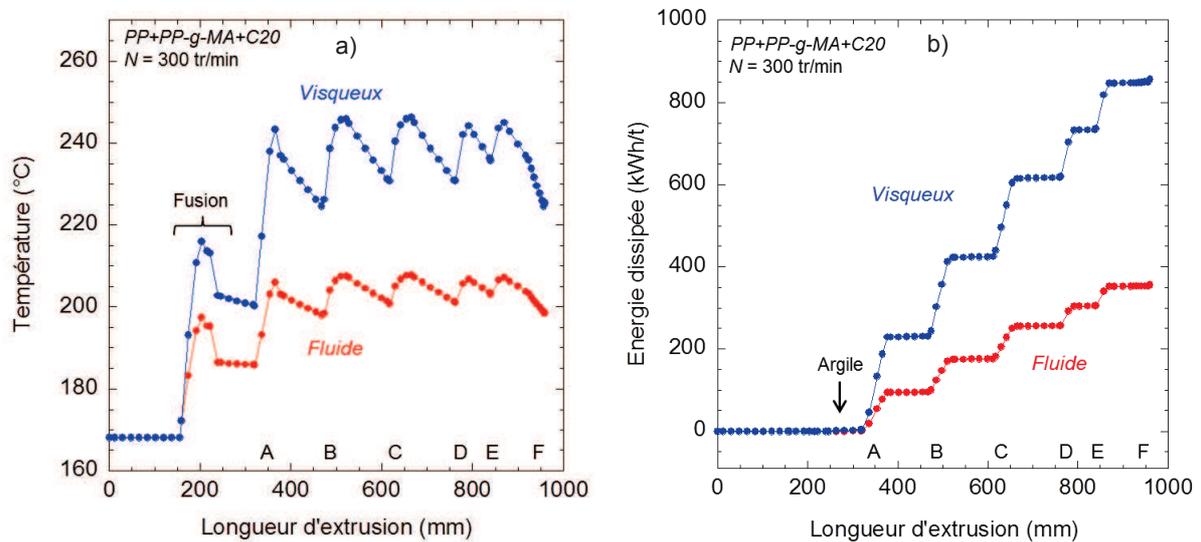


Figure 5.25 : Evolution de a) la température et b) l'énergie dissipée le long du profil de vis pour les nanocomposites fluides et visqueux préparés à une vitesse de 300 tr/min ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$, $T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Après avoir discuté des valeurs des paramètres procédé récupérés en sortie d'extrudeuse, il convient maintenant de discuter de l'évolution de ces paramètres le long du profil de vis. La Figure 5.25a montre l'évolution de la température pour l'échantillon préparé à 300 tr/min. On note une évolution de la température similaire entre les nanocomposites fluides et visqueux, avec une température en moyenne supérieure de 30 à 40°C pour le nanocomposite visqueux.

La Figure 5.25b présente l'évolution de l'énergie mécanique dissipée le long de la vis par les nanocomposites fluides et visqueux pour la même vitesse de rotation (300 tr/min). On voit que dès la

zone A, l'extrudeuse fournit plus d'énergie dissipée au nanocomposite visqueux par rapport au nanocomposite fluide. En effet, malgré les températures plus importantes calculées pour la matrice visqueuse, l'énergie fournie est plus importante par rapport à la matrice fluide. Cela est dû à l'importante différence de viscosité entre les deux nanocomposites. La viscosité du nanocomposite visqueux est d'environ 1200 Pa.s dans les conditions du procédé, contre 400 Pa.s pour le nanocomposite fluide, ce qui explique l'écart d'énergie. Cet écart augmente au fur et à mesure que la matière avance le long de la vis. En sortie d'extrudeuse, on remarque que le niveau d'énergie fournie au nanocomposite visqueux est théoriquement plus de deux fois supérieur à celui fourni au nanocomposite fluide.

5.4.2 Etat de dispersion

Nous venons de voir l'influence de la viscosité de la matrice sur les paramètres procédé en sortie d'extrudeuse et sur leur évolution le long de la vis. Nous allons maintenant analyser l'effet de ces paramètres procédé sur l'état de dispersion de l'argile au sein des nanocomposites.

▪ Echantillons de sortie

Tout d'abord, la Figure 5.26a présente l'évolution du rapport d'aires en fonction de l'énergie dissipée pour les échantillons fluides et visqueux récupérés en sortie d'extrudeuse. On remarque que les points correspondants aux nanocomposites visqueux suivent bien la courbe maîtresse tracée pour les échantillons fluides, ce qui prouve que l'énergie permet de correctement décrire l'évolution de l'état de dispersion à cette échelle, pour les deux séries de nanocomposites de viscosité différente. Concernant l'état de dispersion nanométrique, l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée semble également montrer une évolution similaire pour les deux séries de nanocomposites (Figure 5.26b). On retrouve encore une fois l'évolution linéaire de la contrainte seuil avec l'énergie pour de faibles niveaux d'énergie, suivie d'une stabilisation de sa valeur.

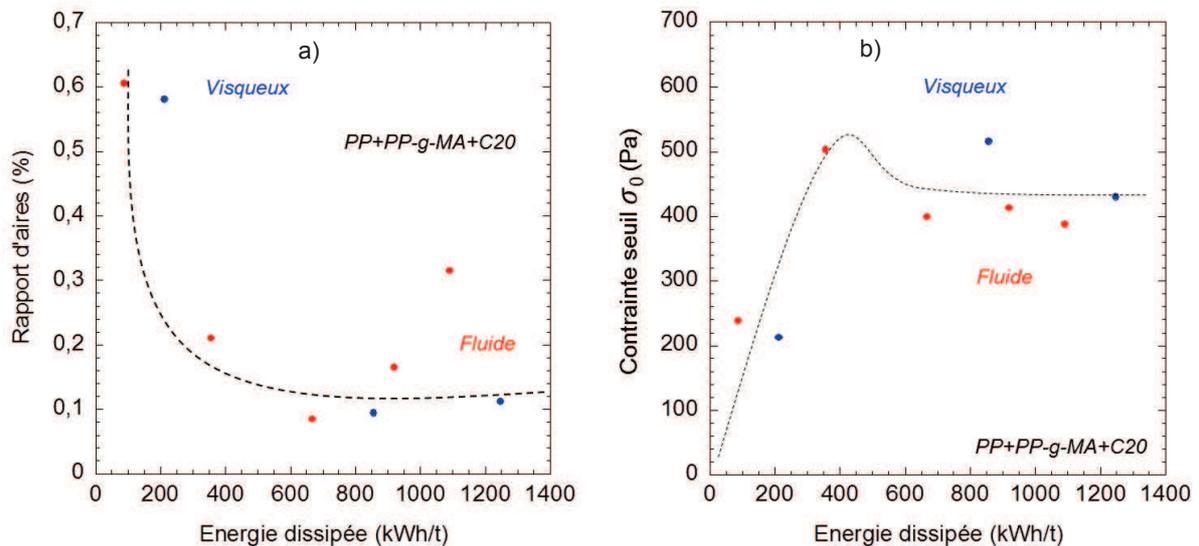


Figure 5.26 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux récupérés en sortie d'extrudeuse en fonction de l'énergie dissipée ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

▪ Echantillons prélevés le long des vis

Nous allons à présent vérifier si l'énergie permet également de décrire la microstructure des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de la vis, et ce pour les différentes vitesses de rotation utilisées.

- $N = 100 \text{ tr/min}$

Nous nous intéressons tout d'abord aux échantillons préparés à une vitesse de 100 tr/min. L'évolution du rapport d'aires montre dans un premier temps que l'énergie dissipée seule ne permet pas de décrire la microstructure (Figure 5.27a). En effet, pour des niveaux d'énergie similaires, on obtient des rapports d'aires nettement différents entre les nanocomposites fluides et visqueux. Paradoxalement, les rapports d'aires présentés par les nanocomposites visqueux sont nettement supérieurs à niveau d'énergie équivalent. L'évolution de la contrainte seuil montre également des différences importantes entre les nanocomposites fluides et visqueux, avec le même paradoxe. La contrainte seuil semble augmenter plus rapidement avec l'énergie dissipée pour les nanocomposites fluides, les pentes des droites étant très différentes entre les deux séries d'échantillons. Que ce soit à l'échelle microscopique ou nanoscopique, les nanocomposites fluides présentent des niveaux de dispersion plus intéressants que les nanocomposites visqueux. L'état de dispersion final semble être le même pour les deux séries d'échantillons, mais il semble être atteint pour des niveaux d'énergie plus faibles pour les nanocomposites fluides. Cela va à l'encontre des résultats trouvés par Fornes et al. (2001) qui observent une meilleure dispersion avec une matrice plus visqueuse, expliquant cela par les contraintes mécaniques supérieures dans l'extrudeuse. Toutefois, Nassar et al. (2005) observent un meilleur état de dispersion pour une matrice moins visqueuse, tout comme Gianelli et al. (2005), qui expliquent que la pénétration des chaînes entre les feuillets d'argile est facilitée avec des chaînes plus courtes. Le logiciel Ludovic[®] permet de calculer les températures en chaque endroit de la vis. Comme la température ne varie pas beaucoup le long de la vis pour un échantillon donné, c'est la température moyenne qui est indiquée sur les deux graphes. Si l'énergie dissipée ne permet pas de décrire à elle seule l'évolution de la contrainte seuil entre les nanocomposites fluides et visqueux, cela ne peut être dû à la différence de température observée entre les deux séries d'échantillons, celle-ci étant trop faible (186°C pour les échantillons fluides et 192°C pour les échantillons visqueux). On note toutefois que le domaine d'énergie des graphes est faible (entre 0 et 250 kWh/t), ce qui contribue à exacerber les différences d'évolution observées.

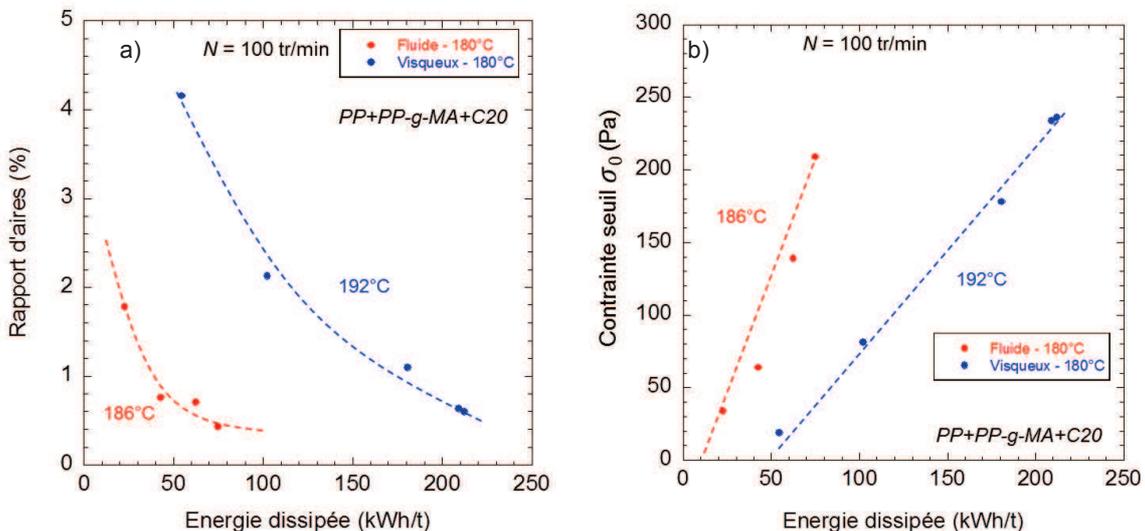


Figure 5.27 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 100 tr/min en fonction de l'énergie dissipée ($T_{\text{régul}} = 180^\circ\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

Si l'on trace l'évolution de ces mêmes paramètres de dispersion, c'est-à-dire le rapport d'aires et la contrainte seuil, en fonction de la déformation cumulée, on obtient des courbes plus homogènes (Figure 5.28). On voit que la contrainte seuil évolue linéairement avec la déformation cumulée sur le domaine étudié et que les points correspondants aux nanocomposites fluides et visqueux sont très proches de la droite maîtresse (Figure 5.28b). On voit toutefois que la déformation cumulée ne permet pas non plus de décrire l'évolution du rapport d'aires, les deux séries d'échantillons présentant des évolutions distinctes, bien que plus rapprochées qu'avec l'énergie (Figure 5.28a). On voit que la

viscosité de la matrice n'a que peu d'influence sur la déformation reçue par le nanocomposite pour une zone de prélèvement donnée, alors que l'influence sur l'énergie dissipée est marquée. Cela peut expliquer que la déformation décrive mieux l'état de dispersion nanométrique dans ces conditions que l'énergie.

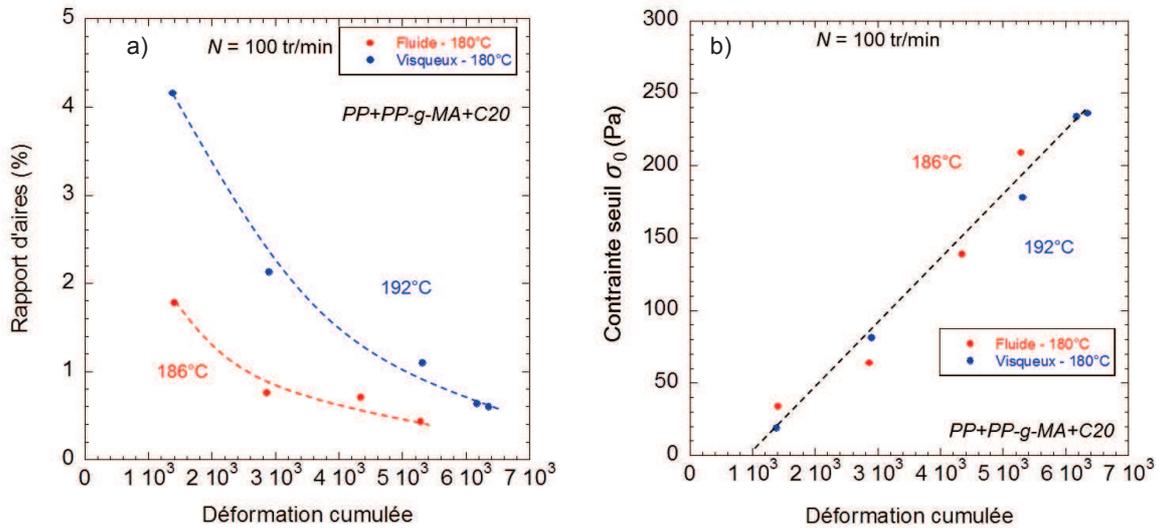


Figure 5.28 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 100 tr/min en fonction de la déformation cumulée ($T_{régul} = 180^\circ\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

▪ $N = 300$ tr/min

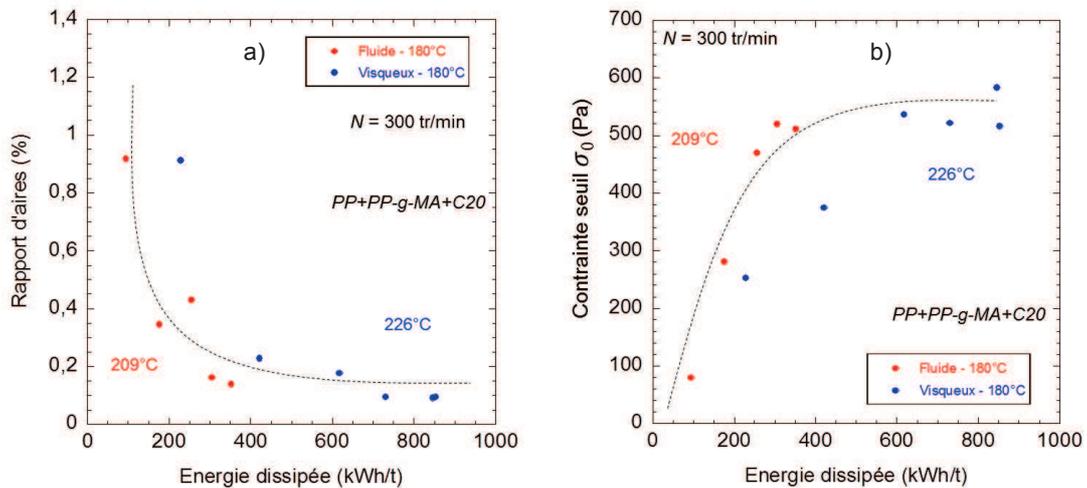


Figure 5.29 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 300 tr/min en fonction de l'énergie dissipée ($T_{régul} = 180^\circ\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

L'évolution de l'état de dispersion des nanocomposites fluides et visqueux préparés à 300 tr/min est présentée ci-après. On voit dans un premier temps que l'énergie dissipée permet à nouveau de décrire correctement l'évolution de la microstructure (Figure 5.29a). L'évolution du rapport d'aires avec l'énergie est équivalente pour les deux séries d'échantillons, avec une stabilisation à partir d'environ 400 kWh/t. Contrairement aux échantillons préparés à 100 tr/min, on voit que l'énergie permet également de décrire convenablement l'évolution de la contrainte seuil pour les deux séries d'échantillons (Figure 5.29b).

On voit sur la Figure 5.30 que la déformation cumulée permet de décrire l'évolution de l'état de dispersion de la même manière que l'énergie, alors qu'une différence marquée était observée pour les échantillons préparés à 100 tr/min.

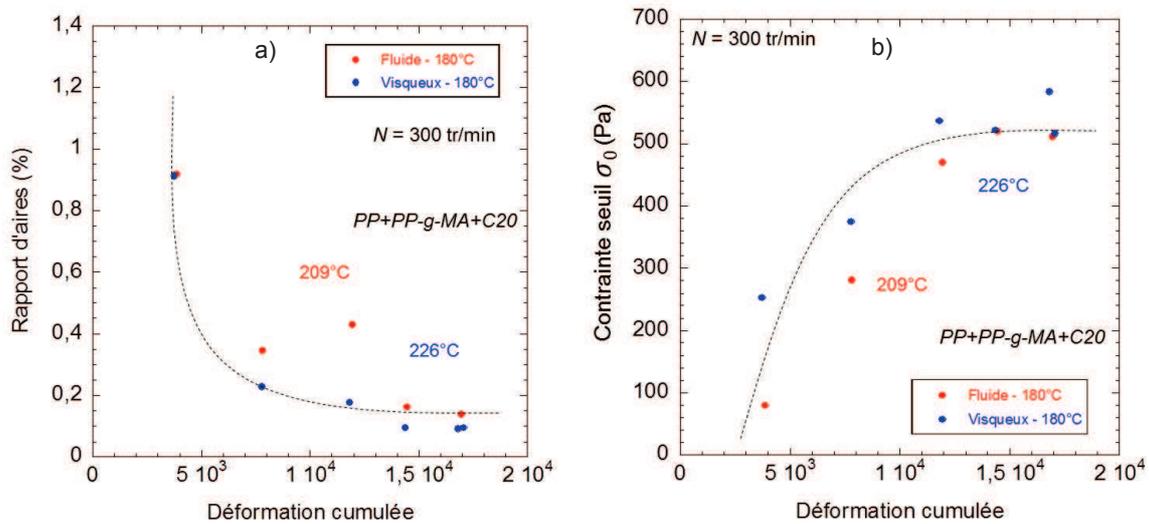
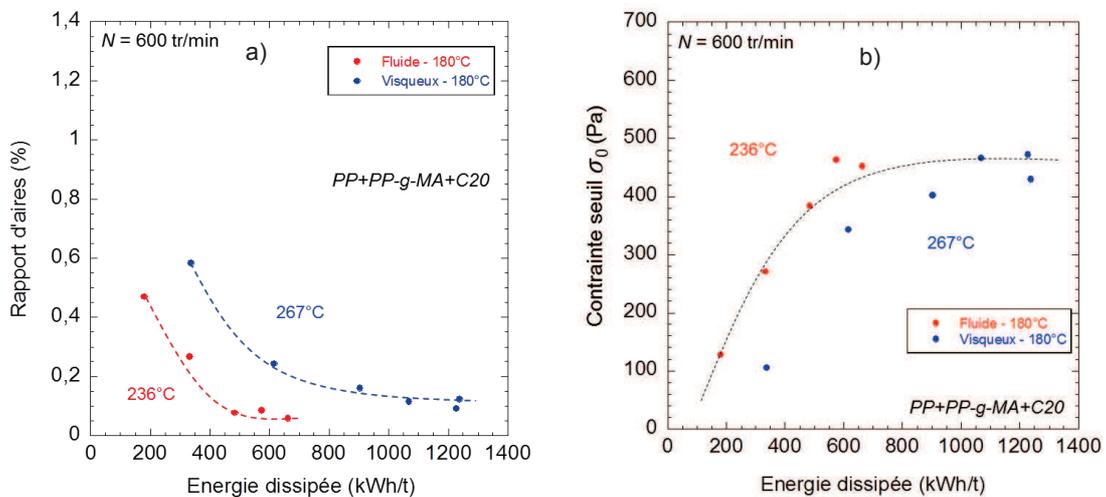


Figure 5.30 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 300 tr/min en fonction de la déformation cumulée ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

▪ $N = 600 \text{ tr/min}$



▪ Figure 5.31 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 600 tr/min en fonction de l'énergie dissipée ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$ et $Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

Enfin, la Figure 5.31 présente l'évolution des paramètres de dispersion en fonction de l'énergie dissipée pour une vitesse de 600 tr/min. Comme à 100 tr/min, l'évolution du rapport d'aires des nanocomposites fluides et visqueux n'est pas correctement décrite par l'énergie et l'on observe des évolutions distinctes pour les deux séries d'échantillons (Figure 5.31a). Cela peut être dû à la forte différence de température relevée entre les échantillons fluides (236°C) et visqueux (267°C), mais aussi à l'échelle très réduite de variation des rapports d'aires. L'évolution de la contrainte seuil montre au contraire une bonne homogénéité entre les nanocomposites fluides et visqueux. On observe une évolution linéaire jusqu'à un seuil d'énergie d'environ 600 kWh/t, puis une stabilisation à une

contrainte située entre 400 Pa et 500 Pa. Les différences de température relevées ici ne semblent donc pas impacter l'état de dispersion nanométrique.

Comme pour les vitesses précédentes, l'évolution des paramètres de dispersion semble mieux décrite par la déformation que par l'énergie spécifique (Figure 5.32).

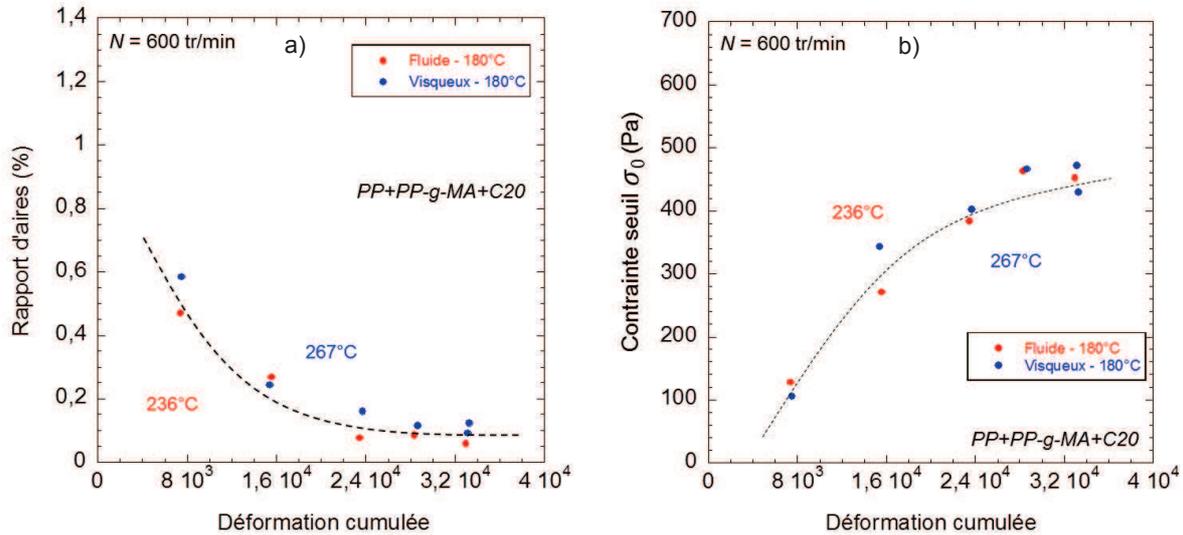


Figure 5.32 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons fluides et visqueux prélevés le long de l'extrudeuse à 300 tr/min en fonction de la déformation cumulée ($T_{régul} = 180^\circ\text{C}$ et $Q = 2,6$ kg/h)

Au cours de cette section, nous avons donc vu que l'énergie ou la déformation permettent de décrire correctement l'évolution des paramètres de dispersion pour les nanocomposites fluides et visqueux. La déformation cumulée a toutefois permis de mieux rassembler les deux séries de mesures que l'énergie dissipée.

5.5 Interprétation des résultats

Nous avons donc vu au cours des sections précédentes l'effet de la vitesse de rotation sur l'évolution des paramètres procédé le long du profil de vis. Nous avons également analysé l'effet de la température de régulation et de la viscosité de la matrice sur la température matière ainsi que l'énergie fournie au matériau pendant le mélange. Nous avons pu voir l'effet de ces paramètres procédé sur l'évolution de l'état de dispersion le long du profil de vis et sur la dispersion finale. Au cours de cette section, nous allons analyser les paramètres de dispersion de tous les échantillons, c'est-à-dire ceux préparés en mélangeur interne et en extrudeuse, à haute et basse température de régulation, avec une matrice plus ou moins visqueuse. Nous allons voir si certains paramètres permettent de décrire l'évolution de la microstructure, quelles que soient les conditions de préparation.

5.5.1 Etat de dispersion final

Le rapport d'aires des différents échantillons récupérés en sortie d'extrudeuse et des échantillons préparés au mélangeur interne a été analysé dans un premier temps (Figure 5.33a). On voit que tous les échantillons suivent la même tendance, avec des valeurs élevées pour de faibles niveaux d'énergie dissipée, traduisant la présence de gros agglomérats. Le rapport d'aires diminue ensuite rapidement dès que l'énergie dissipée augmente. A partir d'environ 300-400 kWh/t, le rapport d'aires n'évolue quasiment plus et atteint un plateau, montrant ainsi la difficulté à disperser plus finement les

particules d'argile à l'échelle microscopique. Tous les points présentés sur ce graphe semblent suivre la même tendance, et sont correctement décrits par la courbe tracée en pointillés. Cela confirme que l'utilisation de l'énergie comme paramètre descriptif de la microstructure est valide, du moins pour l'état de dispersion final.

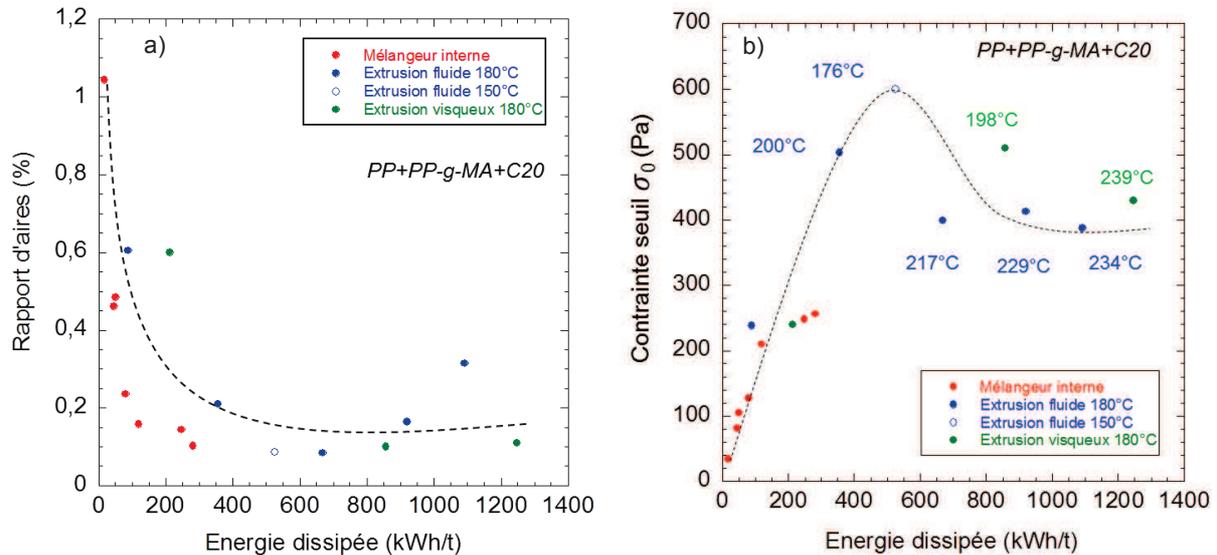


Figure 5.33 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil des échantillons de sortie préparés en mélangeur interne et en extrudeuse sous différentes conditions en fonction de l'énergie dissipée ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Si l'on regarde l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée, on remarque une évolution quasi-linéaire pour des niveaux d'énergie dissipée compris entre 0 et 450 kWh/t (Figure 5.33b). Sur cette plage d'énergie, la contrainte seuil évolue de 0 à 600 Pa, sa valeur maximale. Au-delà de ce seuil d'énergie, on observe une légère diminution de la contrainte seuil, qui se stabilise ensuite à une valeur d'environ 400 Pa. Cette baisse de la contrainte seuil au-delà de 450 kWh/t est toutefois difficile à expliquer. Médéric et al. (2009) observent une augmentation linéaire de l'état de dispersion de nanocomposites PA/argile jusqu'à un seuil d'énergie d'environ 150 kWh/t. Au-delà, ils expliquent que l'éventuelle augmentation de l'exfoliation est compensée par l'affaiblissement de l'interface entre l'argile et la matrice, dû à un auto-échauffement trop important, d'où l'observation d'une saturation du niveau de dispersion. Cette explication a également été avancée par Domenech (2012) puis Barbas et al. (2014). A partir de 400 kWh/t, nous avons noté les températures mesurées en sortie d'extrudeuse pour chaque échantillon. On voit que le niveau de dispersion nanométrique optimal est atteint à la plus basse température, c'est-à-dire 176°C. Pour des niveaux de contrainte seuil légèrement inférieurs, la température se situe autour de 200°C. Toutefois, dès que la température atteint et dépasse 220°C, la contrainte se stabilise à 400 Pa et n'augmente plus. Au-delà du seuil de 400 kWh/t, des niveaux d'énergie plus importants semblent résulter en une exfoliation similaire, voire inférieure. Il semble donc que la température soit un élément clé concernant l'exfoliation de l'argile. Il faut en effet fournir des niveaux d'énergie assez importants pour permettre la dispersion nanométrique, tout en essayant de garder la température la plus basse possible. Toutefois, il est difficile de découpler l'effet de la température de celui de l'énergie mécanique, ceux-ci étant directement reliés. Une autre hypothèse potentielle serait qu'une énergie trop élevée entraîne une rupture des feuillets d'argile. Il semblerait en effet sur les observations MET réalisées (Figures 4.7, 4.8 et 4.51) que la dimension des feuillets est plus faible en sortie d'extrudeuse à forte vitesse, ce qui pourrait limiter les interactions entre feuillets exfoliés, et donc se traduire par un seuil plus faible, à niveau d'exfoliation équivalent. Les évolutions de ces paramètres en fonction de la déformation cumulée sont similaires à celles en fonction de l'énergie dissipée, c'est pourquoi les figures n'apparaissent pas ici mais sont présentées en Annexe II. Cela permet également de considérer la déformation cumulée comme un paramètre adéquat pour décrire l'état de dispersion des échantillons de sortie à différentes échelles.

5.5.2 Evolution de l'état de dispersion le long du profil de vis

Nous nous intéressons à présent à l'évolution de l'état de dispersion le long de la vis, pour tous les échantillons prélevés le long de celle-ci, dans toutes les conditions testées expérimentalement. Les paramètres de dispersion sont analysés dans un premier temps en fonction de l'énergie dissipée (Figures 5.34 et 5.35). L'évolution du rapport d'aires semble être cohérente pour les différents échantillons, quelle que soit la vitesse de rotation et les conditions de préparation (Figure 5.34). Les valeurs les plus importantes de rapport d'aires sont observées pour les échantillons préparés à 100 tr/min. Puis, dès que la vitesse de rotation augmente et qu'un seuil d'énergie d'environ 200 kWh/t est atteint, l'évolution du rapport d'aires est moins rapide. Il n'évolue que très peu lorsque l'énergie dissipée augmente de 200 kWh/t à 1100 kWh/t, et reste inférieure à 0,2% lorsque l'énergie dissipée dépasse 400 kWh/t.

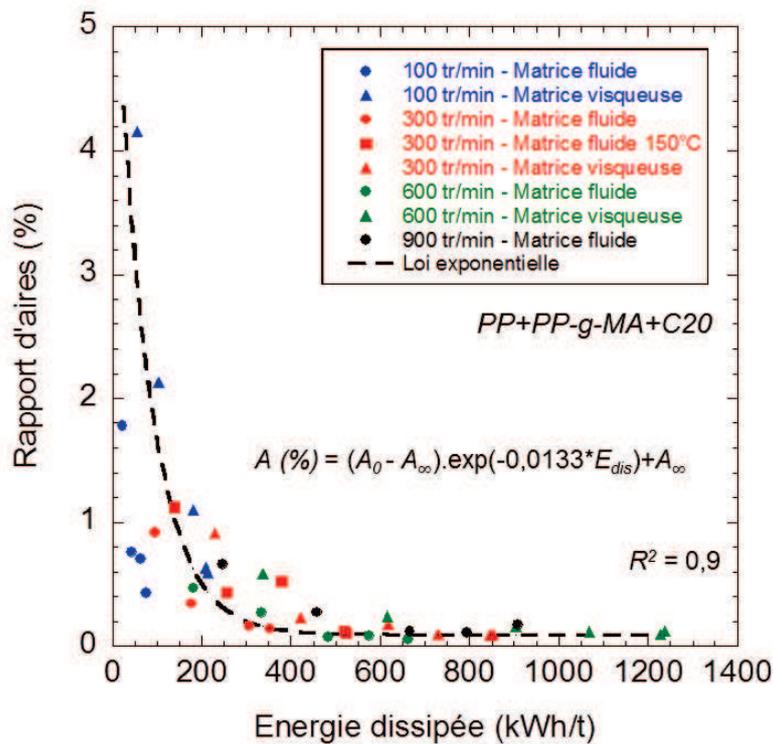


Figure 5.34 : Evolution du rapport d'aires des échantillons prélevés le long de la vis en fonction de l'énergie dissipée pour toutes les vitesses ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La bonne homogénéité entre les différents points nous permet d'établir une relation en loi exponentielle décroissante entre les deux paramètres, de la forme suivante :

$$A(\%) = (A_0 - A_\infty) \cdot \exp(-k \cdot E_{dis}) + A_\infty \quad (1)$$

avec A_0 le rapport d'aires initial, A_∞ la valeur du rapport d'aires aux niveaux d'énergie importants, k un coefficient de proportionnalité et E_{dis} l'énergie dissipée en kWh/t.

Nous imposons les valeurs de $A_0 = 6\%$ et $A_\infty = 0,08$, et, pour une énergie dissipée exprimée en kilowattheure par tonne, nous obtenons une valeur de k de 0,0133. L'évolution du rapport d'aires est alors correctement décrite par cette loi, puisque nous obtenons un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9$).

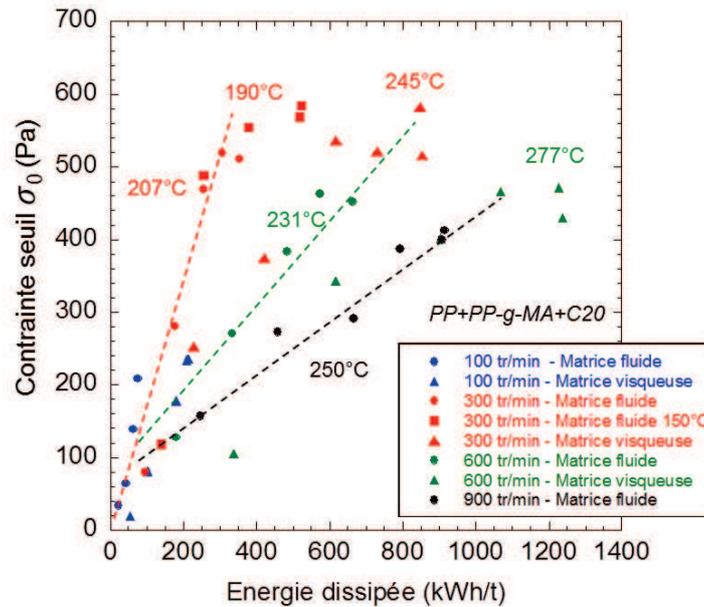


Figure 5.35 : Evolution de la contrainte seuil des échantillons prélevés le long de la vis en fonction de l'énergie dissipée pour toutes les vitesses ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

L'évolution de la contrainte seuil semble au contraire plus complexe (Figure 5.35). On observe dans un premier temps une évolution linéaire pour la gamme d'énergie entre 0 et 300 kWh/t, qui correspond aux échantillons préparés à 100 tr/min et 300 tr/min. Dans cette gamme, la contrainte seuil atteint environ 550 Pa. On observe ensuite un « décrochage » de cette partie linéaire, avec une évolution plus lente et/ou une stabilisation de la contrainte seuil. Ce « décrochage » est d'autant plus précoce que la vitesse (et donc la température) est élevée. En effet on voit sur le graphe que tous les points qui ne correspondent pas à l'évolution linéaire entre la contrainte seuil et l'énergie présentent des températures supérieures à 230°C. Shah et Paul (2006) ont extrudé des mélanges PE/argile à des températures allant de 150°C à 240°C. Ils observent une diminution progressive de la distance interlamellaire lorsque la température de régulation augmente et confirment une importante perte du tensioactif aux plus hautes températures. Ce n'est pas une explication plausible dans notre cas, aucune diminution de la distance interlamellaire n'ayant été observée pour les plus fortes vitesses (Figure 4.26). Modesti et al. (2005) confirment qu'une plus faible température est globalement meilleure pour l'état de dispersion. Une dégradation de la matrice est également à envisager, comme nous l'avons vu sur la Figure 4.12. Cette baisse de viscosité peut venir de la dégradation du polypropylène, qui entraînerait alors une baisse des contraintes au sein de l'extrudeuse et empêcherait la matrice de pouvoir séparer convenablement les feuillets d'argile. L'endommagement de la matrice peut également provenir de la dégradation du PP-g-MA. L'analyse thermogravimétrique du compatibilisant, présentée en Annexe III, montre que le produit commence à se dégrader à partir de 220°C, c'est donc une explication plausible dans notre cas, les températures pouvant monter jusqu'à 270°C. La dégradation du compatibilisant gênerait les interactions entre le polypropylène et l'argile et limiterait alors la dispersion. Il faudrait alors des niveaux d'énergie plus importants pour obtenir le même niveau d'exfoliation, ce qui expliquerait les évolutions observées sur la Figure 5.35. On voit donc que l'énergie se présente comme un bon paramètre pour décrire la plupart des phénomènes permettant la dispersion de l'argile, notamment la rupture des agglomérats, l'intercalation puis l'exfoliation de l'argile, mais que ce paramètre n'est pas suffisant à lui seul. La température semble également être un paramètre clé, qu'il faut maîtriser à tout moment au cours de la préparation à l'état fondu.

Nous regardons à présent l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'énergie dissipée dans la gamme où la relation semble linéaire entre les deux paramètres, c'est-à-dire entre 0 et 300 kWh/t

(Figure 5.36). Malgré une légère dispersion des points autour de la droite maîtresse, la relation linéaire obtenue est la suivante :

$$\sigma_0 = 1,46.E_{dis} \quad (2)$$

où σ_0 est exprimé en Pa et E_{dis} en kWh/t.

Pour des mélanges similaires, mais préparés à partir de mélanges maîtres, Domenech (2012) obtenait un facteur de proportionnalité de 4,78 entre les deux paramètres sur une gamme d'énergie dissipée similaire, entre 0 et 400 kWh/t, avec des contraintes seuil variant entre 0 et 2000 Pa. Le facteur de proportionnalité de Domenech (2012) étant environ 3 fois supérieur au nôtre, il traduit une meilleure efficacité d'exfoliation pour les nanocomposites préparés à partir de mélanges maîtres. Dans notre cas, il semble donc que l'énergie dissipée optimale se situe à 300 kWh/t. Au-delà, les températures atteintes sont supérieures à 210°C ce qui semble affecter l'état de dispersion nanométrique.

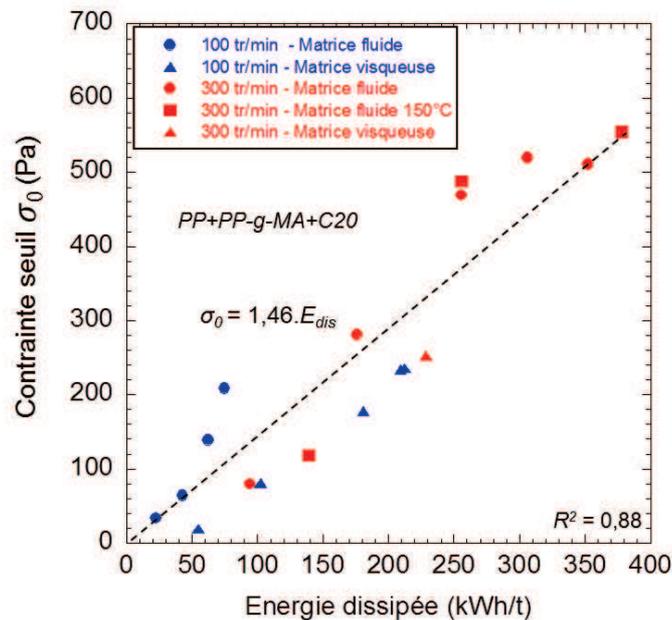


Figure 5.36 : Evolution de la contrainte seuil des échantillons prélevés le long de la vis pour toutes les vitesses avec loi linéaire entre la contrainte seuil et l'énergie ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

Les Figures 5.37 et Figure 5.38 présentent l'évolution des paramètres de dispersion des mêmes échantillons en fonction de la déformation cumulée. On observe une évolution en loi exponentielle décroissante du rapport d'aires, qui regroupe bien tous les échantillons extrudés, de la même manière qu'avec l'énergie dissipée (Figure 5.34). Nous imposons les mêmes valeurs de A_0 (0,6%) et A_∞ (0,08%), et nous obtenons un facteur de proportionnalité de $3,7 \cdot 10^{-4}$, avec un coefficient de corrélation de 0,92, soit équivalent à celui obtenu avec l'énergie dissipée.

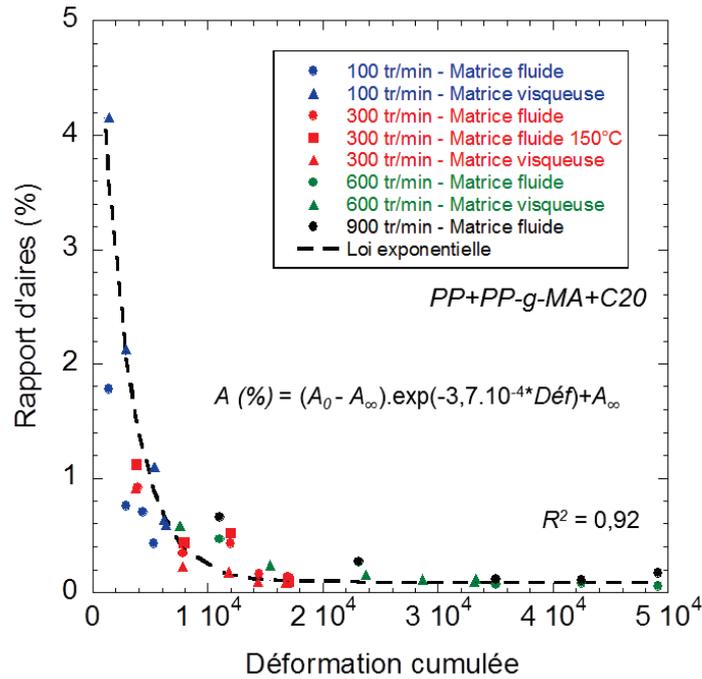


Figure 5.37 : Evolution du rapport d'aires des échantillons prélevés le long de la vis en fonction de la déformation cumulée pour toutes les vitesses ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

L'évolution de la contrainte seuil montre également une évolution linéaire pour les échantillons préparés à 100 tr/min et 300 tr/min, puis un décrochage pour les plus fortes vitesses (Figure 5.38). Si l'énergie dissipée semble regrouper les échantillons en fonction de la température atteinte au sein de l'extrudeuse, la déformation cumulée semble plutôt les regrouper en fonction de la vitesse à laquelle ont été préparés les échantillons.

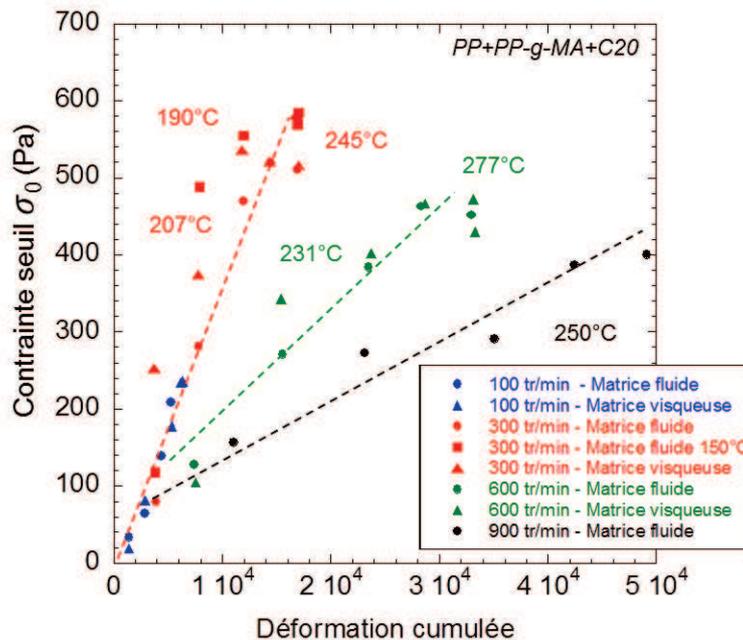


Figure 5.38 : Evolution de la contrainte seuil des échantillons prélevés le long de la vis en fonction de la déformation cumulée pour toutes les vitesses ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

La Figure 5.39 permet de focaliser sur la gamme de déformation cumulée sur laquelle il existe une relation linéaire avec la contrainte seuil. On observe ainsi des points proches de la courbe pour des

déformations comprises entre 0 et 10 000, puis des points un peu plus dispersés ensuite. A l'aide d'une régression linéaire, nous obtenons un facteur de proportionnalité de 0,034 entre les deux paramètres, avec un bon coefficient de corrélation (0,86), encore une fois assez proche de celui obtenu avec l'énergie dissipée.

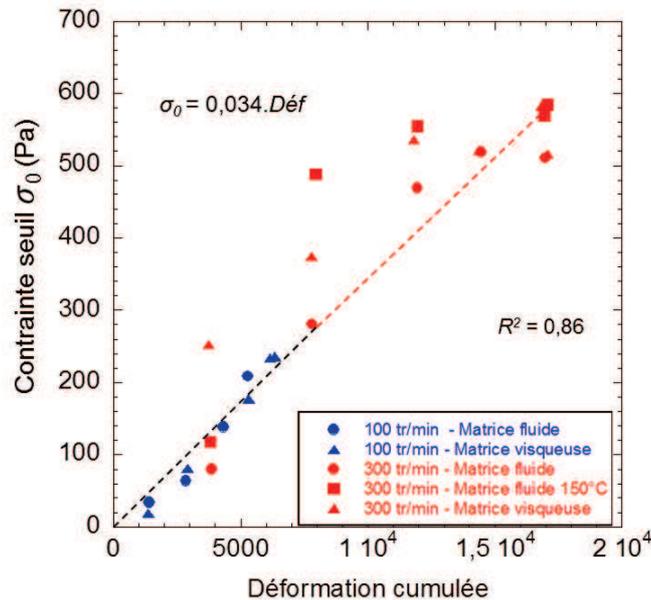


Figure 5.39 : Evolution de la contrainte seuil des échantillons prélevés le long de la vis pour toutes les vitesses avec loi linéaire entre la contrainte seuil et l'énergie ($Q = 2,6 \text{ kg/h}$)

5.6 Vers une optimisation du procédé

Nous avons vu que le profil de vis utilisé jusqu'ici permettait d'obtenir de bons niveaux d'exfoliation, mais avec des hautes températures du fait des nombreuses zones restrictives. Dans cette partie, nous proposons de montrer comment l'on pourrait utiliser la simulation pour une optimisation du procédé d'élaboration de ces nanocomposites. Nous considérons deux nouveaux profils de vis présentant une répartition différente des zones restrictives, dont le but est de fournir des niveaux d'énergie importants tout en limitant au maximum l'élévation de température.

▪ Profils de vis

La Figure 5.40 présente les deux nouveaux profils de vis proposés, que l'on compare au profil de vis initial. On voit que le profil initial, numéroté 1, était composé de cinq zones restrictives à partir de l'introduction de l'argile. Le profil numéro 2 ne présente plus que trois zones restrictives. Les trois zones sont plus « longues » que sur le profil initial et sont donc plus sévères. La première zone restrictive est composée de malaxeurs bilobes neutres (90°C) suivis d'un élément inverse. Les deux zones suivantes sont composées d'une alternance de malaxeurs bilobes décalés en sens positif à 60°C puis en sens inverse à -60°C . L'objectif est de limiter le nombre de zones restrictives afin de limiter la montée en température. Le profil numéro 3 n'est quant à lui composé que d'une seule zone restrictive. Cette unique zone restrictive est composée seulement de malaxeurs bilobes, orientés successivement en sens direct à 45° , puis en sens inverse à -45° , puis en sens direct à 60° et enfin en sens inverse à -60° . Cette unique zone restrictive est donc relativement sévère.

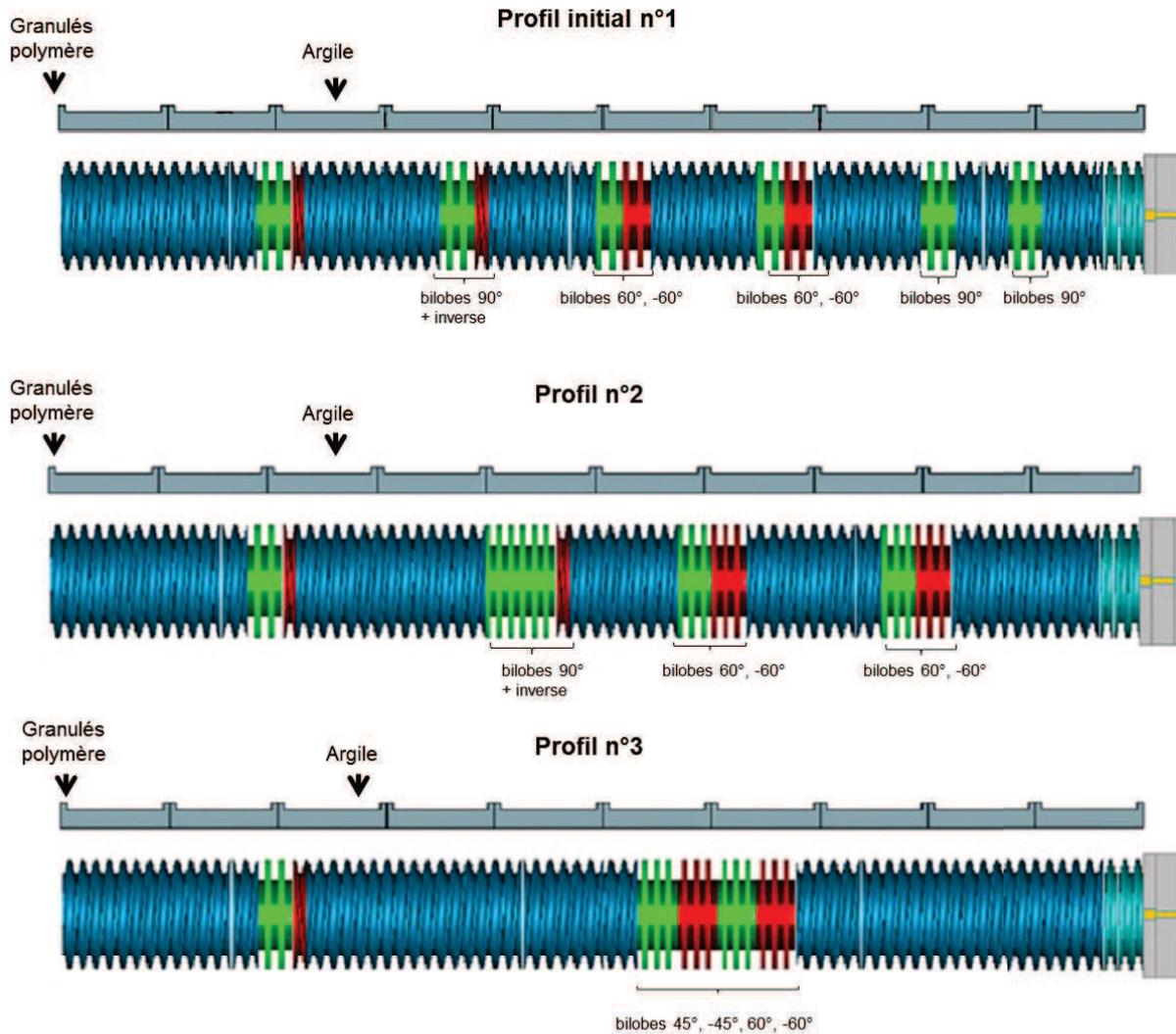


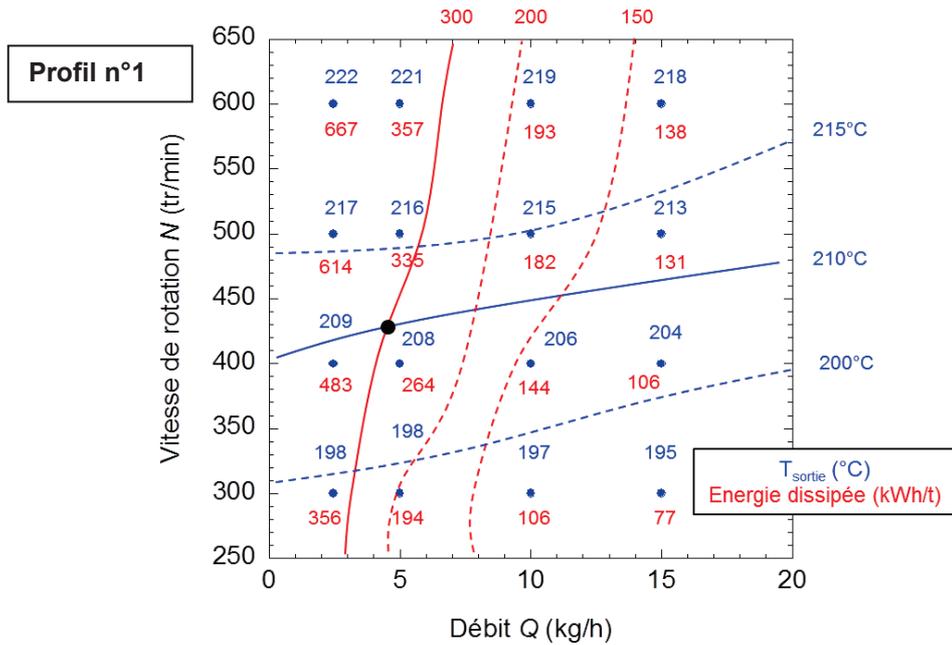
Figure 5.40 : Détail des nouveaux profils de vis par rapport au profil initial

Pour le calcul, nous utilisons les mêmes données procédé que précédemment, à savoir un nombre de Nusselt de 40 et une température de régulation de 180°C. Notre objectif ici est d'optimiser le procédé en terme de rendement, c'est-à-dire calculer le débit maximal permis par les différents profils de vis proposés sans dégrader le produit. Nous avons vu dans la section précédente que l'énergie dissipée optimale se situait autour de 300 kWh/t, une énergie supérieure semblant dégrader l'état de dispersion. De plus, nous avons noté qu'une température supérieure à 210°C n'était pas bénéfique pour la dispersion de l'argile. En faisant varier la vitesse entre 300 et 600 tr/min, ainsi que le débit entre 2,6 et 15 kg/h, et en utilisant les critères sur l'énergie et la température définis précédemment, nous allons calculer pour chaque profil de vis le débit maximal possible. Nous nous focalisons ici sur les critères d'énergie afin de ne pas alourdir le texte. Les critères de déformation cumulée étant tout autant pertinents, les analyses se situent en Annexe IV.

▪ **Paramètres procédé**

La Figure 5.41 présente l'évolution de l'énergie dissipée et de la température de sortie en fonction de la vitesse de rotation et du débit d'alimentation pour le profil initial n°1. Pour chaque vitesse et débit utilisé, la température de sortie (en bleu) et l'énergie dissipée (en rouge) sont indiquées sur le graphe. A partir de ces données, nous pouvons tracer dans un premier temps une courbe iso-énergie de 300 kWh/t, qui correspond à l'énergie de dispersion optimale, et une courbe iso-température de 210°C,

température au-delà de laquelle la dispersion de l'argile est limitée. La courbe iso-température nous indique que la vitesse de rotation optimale est située entre 400 et 500 tr/min. L'intersection de cette courbe avec la courbe iso-énergie de 300 kWh/t montre que le débit maximal possible avec ces critères et ce profil de vis est de 4,2 kg/h (point noir sur le graphique), ce qui reste un débit faible. Toutefois, si l'on change les critères restrictifs sur l'énergie et la température, en considérant que des températures plus importantes peuvent être atteintes sans endommager les composants, ou bien que des niveaux d'énergie moindres permettent une dispersion suffisante, on remarque que l'on peut atteindre des débits plus importants. Ces variations seront commentées en fin de section sur un graphe récapitulatif.



Si l'on regarde les courbes iso-énergie et iso-température pour le profil n°2, on observe des tendances similaires au profil n°1 (Figure 5.42). L'intersection de la courbe iso-énergie de 300 kWh/t et de la courbe iso-température de 210°C indique un débit maximal de 5,7 kg/h, ce qui marque une légère amélioration par rapport au profil initial.

Enfin, la Figure 5.43 présente les données procédé du profil n°3. On remarque que ce profil est moins sévère que les deux autres en termes de température. Cela va évidemment de pair avec des niveaux d'énergie moins importants. Ainsi, le débit maximal calculé pour les critères de 300 kWh/t et de 210°C est de 4,2 kg/h, ce qui en fait le profil le moins intéressant du point de vue de la productivité dans ces conditions de préparation.

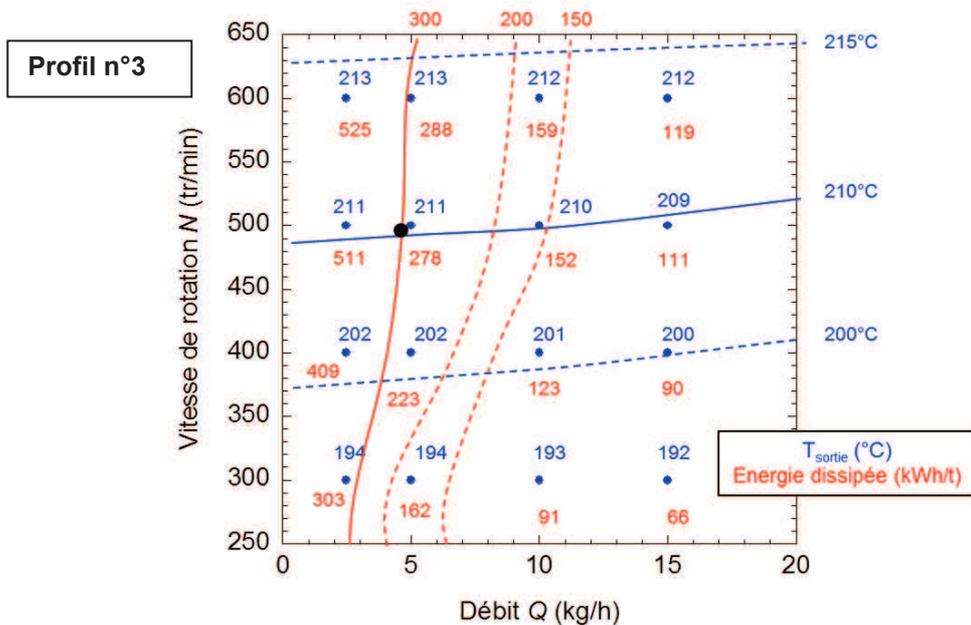


Figure 5.43 : Evolutions de la température de sortie et de l'énergie dissipée en fonction de la vitesse de rotation et du débit pour le profil de vis n°3 ($T_{régul} = 180^{\circ}\text{C}$)

Nous avons proposé en début de section une énergie optimale de 300 kWh/t et une température maximale de 210°C. Toutefois, ces critères peuvent être modifiés. La Figure 5.44 montre les différents débits maximaux calculés si l'on modifie les critères de préparation pour les différents profils de vis. Dans un premier temps, on fixe une température maximale de 210°C, mais en considérant que des niveaux d'énergie dissipée moindres (200 kWh/t et 150 kWh/t) permettent une dispersion suffisante (Figure 5.44a). On remarque que de manière générale, le débit augmente lorsque le critère d'énergie diminue. On atteint ainsi des débits autour de 8 kg/h pour une énergie de 200 kWh/t, puis compris entre 10 kg/h et 12 kg/h pour un critère d'énergie de 150 kWh/t. Le profil n°2 semble à chaque fois permettre le débit le plus important. Le profil n°3, ne comprenant qu'une seule zone restrictive, semble le moins adapté. Dans un deuxième temps, on fixe le critère d'énergie à 300 kWh/t, en faisant varier la température de sortie maximale entre 200°C et 215°C (Figure 5.44b). On remarque que globalement, des critères de températures plus importants permettent des débits maximaux supérieurs. On remarque toutefois que la température de sortie a un effet moins marqué sur les débits maximaux calculés que l'énergie dissipée, les débits présentés ici ne variant qu'entre 3 kg/h et 6 kg/h. Encore une fois, c'est le profil de vis n°2 qui permet les débits maximaux les plus importants, notamment aux critères de température de 210°C et 215°C.

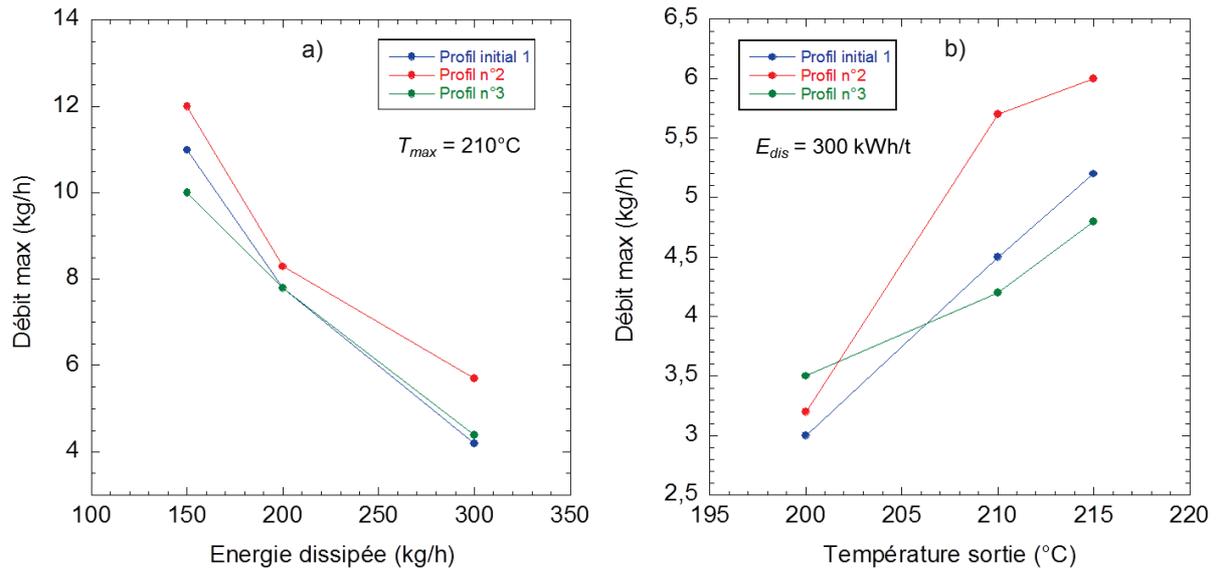


Figure 5.44 : Evolution du débit maximum calculé en fonction de a) l'énergie dissipée et b) la température de sortie sur les trois profils de vis étudiés

La réduction du nombre de zones restrictives sur le profil n°2 semble être bénéfique pour la préparation de nanocomposites. Nous avons vu qu'il permettait ainsi d'atteindre de bons niveaux d'énergie, similaires à ceux atteints avec le profil n°1, tout en restant à des températures évitant l'endommagement de la matrice. Les données procédé sont toutefois très proches de celles du profil initial. Le profil n°3, ne comprenant qu'une seule zone restrictive, permet de garder des températures assez basses mais ne permet pas de fournir des niveaux d'énergie assez importants. Ainsi, les débits maximaux calculés selon nos critères ne sont pas satisfaisants.

5.7 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons vu les possibilités qu'offrait la simulation numérique pour appréhender l'extrusion de nanocomposites. La bonne adéquation entre les paramètres calculés numériquement et ceux mesurés expérimentalement a été démontrée. Nous avons notamment vu que la température, la pression ainsi que l'énergie mécanique spécifique pouvaient être estimées avec une bonne précision grâce au logiciel Ludovic[®].

Nous avons ainsi pu déterminer les paramètres procédé pendant le procédé d'extrusion, ce qui n'est pas possible de manière expérimentale. De cette manière, la corrélation entre procédé et microstructure est possible le long du profil de vis. Nous avons donc noté que l'énergie mécanique spécifique dissipée ainsi que la déformation cumulée étaient des paramètres très utiles dans la préparation d'échantillons à l'état fondu, permettant de décrire l'évolution de la microstructure pour des échantillons préparés au mélangeur interne ou en extrusion, et ce dans différentes conditions et avec différents produits. Toutefois, ces paramètres ne suffisent pas à décrire complètement l'intercalation ou l'exfoliation de l'argile. D'autres paramètres entrent en compte, notamment le temps de séjour, mais aussi et surtout la température matière. En effet, nous avons noté que, dès que les températures étaient trop importantes au sein de l'extrudeuse, l'état de dispersion était dégradé. La dégradation de la matrice peut expliquer ce résultat. En effet, la baisse de la viscosité explique la baisse de contrainte de cisaillement pendant le procédé, et ainsi la baisse du niveau d'exfoliation.

Ainsi, si le logiciel Ludovic[®] permet d'avoir accès à tous ces paramètres procédé, il montre également des limites. Il ne prend pas en compte par exemple la dégradation thermomécanique de la matrice, qui on l'a vu au chapitre précédent est un phénomène pouvant influencer fortement le niveau de

dispersion observé. Il ne peut également pas modéliser l'exfoliation de l'argile au cours du procédé, qui a une influence directe sur la viscosité du produit et donc sur les paramètres procédé calculés. Il reste toutefois un outil très puissant et très utile dans la compréhension des phénomènes thermomécaniques mis en jeu pendant le procédé d'extrusion.

Afin d'améliorer la dispersion d'argile lors de l'extrusion de nanocomposites à matrice polypropylène, plusieurs voies peuvent être explorées. Nous avons notamment vu que les états de dispersion micrométriques et nanométriques sont atteints de manière générale avant la fin de la vis, notamment avant les dernières zones restrictives. Des profils de vis moins sévères ont été proposés, comprenant moins de zones restrictives. A l'aide du logiciel Ludovic[®], nous avons simulé des essais en faisant varier les conditions de préparation sur les différents profils de vis. A l'aide de critères déterminés sur le profil de vis initial, nous avons pu vérifier quel profil permettrait la meilleure productivité. Nous avons ainsi vu qu'un profil moins sévère devrait permettre d'atteindre de bons niveaux d'énergie tout en limitant l'élévation de température, mais qu'un profil trop peu sévère serait limité en termes d'énergie. Ces profils de vis doivent être testés de manière expérimentale afin de valider ces hypothèses et mesurer l'impact sur la dispersion.

Nous avons vu que la température était un paramètre crucial. L'idée d'extruder à plus basse température pourrait être améliorée par un système de refroidissement plus performant permettant de garder des températures faibles tout au long du procédé et ce en atteignant des niveaux d'énergie supérieurs à 300 kWh/t.

Enfin, l'idée d'utiliser une matrice plus visqueuse n'a pas donné les résultats espérés, celle-ci se dégradant plus rapidement avec la température que la matrice fluide, impactant ainsi la dispersion de l'argile. Encore une fois, un système de refroidissement plus performant pourrait permettre d'augmenter le niveau de contraintes au sein de l'extrudeuse sans subir la dégradation des composants à haute température.

Conclusion générale

Cette étude a permis de mettre en évidence la complexité de la préparation de nanocomposites à l'état fondu et les nombreux paramètres qui pouvaient intervenir. Dans un premier temps, nous avons analysé les nanocomposites préparés au mélangeur interne. Tout d'abord, nous avons comparé la dispersion de trois argiles organophiles. La Cloisite 20 et la Dellite 67G ont pu être correctement dispersées dans la matrice polypropylène, et ce à toutes les échelles : la microscopie électronique a montré qu'il ne restait que de petits agglomérats, la diffraction des rayons X a confirmé une bonne intercalation des feuillets d'argile et la rhéologie a mis en évidence une bonne exfoliation à l'échelle nanométrique. Toutefois, la Cloisite 30B a montré des résultats bien différents. Aucune des analyses ne laisse à penser que l'argile a pu être dispersée dans la matrice, et ce à toutes les échelles. Cela est attribué au manque de compatibilité de l'argile avec le polypropylène, et ce malgré la présence du compatibilisant. En effet, la Cloisite 30B semble de manière générale plutôt compatible avec les matrices polaires comme le polyamide.

Nous avons ensuite mis en évidence l'influence des paramètres procédé comme la vitesse de rotation et le temps de mélange sur l'état de dispersion des nanocomposites préparés au mélangeur interne. Tout d'abord, nous avons vu que la vitesse de rotation présentait un impact notable sur la dispersion de l'argile aux différentes échelles. Globalement, en augmentant la vitesse, les contraintes de cisaillement au sein du mélange augmentent et la dispersion est améliorée. Toutefois, l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation de la température du mélange, du fait de l'auto-échauffement de la matière. Cela peut entraîner la dégradation des composants, notamment de la matrice ou de l'agent tensioactif présent entre les feuillets d'argile, et ainsi limiter la dispersion. L'augmentation du temps de mélange permet également d'améliorer l'état de dispersion à toutes les échelles. Nous avons toutefois remarqué que si l'exfoliation de l'argile est un phénomène qui augmente de manière progressive pendant le mélange, l'intercalation est quant à elle atteinte très rapidement, en moins de 5 minutes de mélange, et n'évolue plus ensuite.

L'étude suivante nous a permis d'évaluer l'influence du taux d'argile sur la structure du réseau formé par les feuillets d'argile après le mélange. Dans un premier temps, nous avons déterminé le seuil de percolation de l'argile dans la matrice, au-delà duquel un réseau est formé par les feuillets. Nous avons ainsi pu caractériser le réseau tridimensionnel obtenu, en reliant différents paramètres comme la déformation critique et la contrainte seuil au taux volumique d'argile. Les lois d'échelle obtenues nous ont permis de caractériser le réseau obtenu comme ouvert et caractéristique d'une bonne exfoliation de l'argile.

Le comportement cristallin des nanocomposites a ensuite été analysé. L'impact de l'argile sur la morphologie cristalline du polypropylène a été mis en évidence. Nous avons notamment noté la diminution de la taille des sphérolites en présence d'argile, qu'elle soit exfoliée ou non. L'argile n'a toutefois montré aucun effet marqué sur les mesures de fraction cristalline. Enfin, les analyses de cinétique de cristallisation ont montré des résultats inattendus. Il a été montré que le PP-g-MA ou la Cloisite 20 seuls permettaient d'accélérer la cinétique de cristallisation. Aucun impact de l'exfoliation ou non de l'argile sur la cinétique de cristallisation n'a pu être mis en évidence.

Les nanocomposites préparés par extrusion baxis ont ensuite été analysés. Dans un premier temps, l'impact de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion de l'argile a été étudié. Nous avons ainsi montré que l'augmentation de la vitesse de rotation permettait d'améliorer l'exfoliation de l'argile. Toutefois, au-delà d'une certaine vitesse, une baisse de la viscosité de la matrice était observée. De plus, nous avons noté une diminution de la distance interlamellaire lorsque la vitesse de rotation augmentait, traduisant une dégradation de l'état d'intercalation. Ces deux phénomènes mettent en évidence une dégradation des composants lorsque la vitesse de rotation est trop importante, qui peut être due aux températures importantes au sein de l'extrudeuse. Un compromis est alors nécessaire,

avec une vitesse de rotation qui permet une bonne exfoliation de l'argile tout en évitant la dégradation thermomécanique des composants.

L'évolution de l'état de dispersion le long du profil de vis a ensuite été étudiée. Il a été montré que, pour des vitesses faibles, l'exfoliation augmentait de manière progressive le long de la vis. Plus la vitesse augmente, plus l'état d'exfoliation final est atteint rapidement sur le profil de vis, puis n'évolue plus ensuite. L'état d'intercalation, au contraire, semble être atteint dès les premières zones de malaxage et n'évolue plus de manière notable ensuite, quelle que soit la vitesse de rotation.

Nous avons ensuite étudié l'effet d'une température de régulation plus faible sur l'état de dispersion de l'argile. L'objectif était d'augmenter les contraintes permettant l'exfoliation au sein de l'extrudeuse tout en limitant la dégradation des composants. Aucun effet de la température de régulation n'a été observé sur la dispersion microscopique et sur l'état d'intercalation. Nous avons toutefois noté une légère amélioration de l'état d'exfoliation. Nous avons ensuite étudié l'effet d'une matrice plus visqueuse sur l'état de dispersion, l'objectif étant encore une fois d'augmenter les contraintes de cisaillement pendant le mélange. Cela n'a pourtant pas eu les effets escomptés, l'état de dispersion étant globalement dégradé avec une matrice plus visqueuse. Nous avons notamment observé que le polypropylène plus visqueux était très sensible à la température, sa viscosité diminuant fortement avec les vitesses de rotation (et les températures) importantes. Il apparaît donc que la température est un paramètre fondamental lors de la préparation de nanocomposites à l'état fondu qu'il faut contrôler à tout moment.

Enfin, nous avons simulé les différents essais d'extrusion à l'aide du logiciel Ludovic[®]. L'objectif était ici de reprendre les essais effectués avec l'extrudeuse et de calculer les différents paramètres procédé comme l'énergie, la température, le temps de séjour et la déformation, auxquels on ne peut avoir accès de manière expérimentale. Nous les avons ensuite corrélés aux paramètres caractérisant l'état de dispersion de l'argile, notamment le rapport d'aires et la contrainte seuil. Il apparaît ainsi que l'énergie dissipée ainsi que la déformation permettent de correctement décrire l'état de dispersion aux différentes échelles. Toutefois, il semble qu'à partir d'un certain seuil d'énergie ou de déformation, la température soit trop importante et que l'état de dispersion ne soit alors plus correctement décrit par l'énergie seule, ou la déformation seule. Nous proposons également l'éventualité d'une rupture des feuillettes d'argile aux niveaux d'énergie trop importants. Ainsi, les feuillettes d'argile continueraient de s'exfolier avec l'augmentation de l'énergie ou de la déformation, mais la contrainte seuil mesurée n'augmenterait plus, du fait de la diminution des interactions entre les feuillettes.

Différentes perspectives peuvent être envisagées à la fin de cette étude. Tout d'abord, nous avons vu que de manière générale, la température était le paramètre limitant lors des essais d'extrusion. En effet, si l'utilisation d'une matrice plus visqueuse n'a pas permis d'obtenir de meilleurs états de dispersion, cela est dû aux températures trop hautes générées par la viscosité importante de la matrice, ce qui limite alors la dispersion. Il apparaît donc nécessaire d'optimiser le système de refroidissement de l'extrudeuse afin de limiter au maximum l'auto-échauffement de la matière. L'objectif est ainsi de pouvoir atteindre des niveaux d'énergie importants sans atteindre les températures de dégradation des composants. Ensuite, nous avons vu que le profil de vis utilisé lors des essais expérimentaux n'était pas optimal, apparaissant trop sévère. Il est donc nécessaire de proposer de nouveaux profils de vis, comme nous l'avons fait en fin d'étude, afin d'optimiser au maximum le niveau d'énergie fourni aux nanocomposites pendant le mélange tout en obtenant le débit maximal. La simulation permettra alors d'optimiser les paramètres procédé et il faudra alors tester de manière expérimentale ces nouveaux profils de vis et vérifier la légitimité des critères d'énergie et de températures définis auparavant.

Bibliographie

- Alexandre, M., et P. Dubois. 2000. "Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials." *Materials Science and Engineering* 28: 1–63.
- Al-Malaika, S., H. Sheena, D. Fischer, et E. Masarati. 2013. "Influence of processing and clay type on nanostructure and stability of polypropylene–clay nanocomposites." *Polymer Degradation and Stability* 98: 2400–2410.
- Aubry, T., T. Razafinimaro, et P. Médéric. 2005. "Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite." *Journal of Rheology* 49: 425.
- Avella, M., S. Cosco, G. Della Volpe, et M. Errico. 2005. "Crystallization behavior and properties of exfoliated isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites." *Advances in Polymer Technology* 24: 132–44.
- Avrami, M. 1940. "Kinetics of phase change. II. transformation-time relations for random distribution of nuclei." *Journal of Chemical Physics* 8: 212–224.
- Balazs, A.C., C. Singh, et E. Zhulina. 1998. "Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory." *Macromolecules* 31: 8370–8381.
- Barbas, J.M., A.V. Machado, et J.A. Covas. 2013. "Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer–organoclay nanocomposites." *Chemical Engineering Science* 98: 77–87.
- Barbas, J.M., A.V. Machado, et J.A. Covas. 2014. "Processing conditions effect on dispersion evolution in a twin-screw extruder: polypropylene-clay nanocomposites." *Chemical Engineering & Technology* 37: 257–66.
- Berzin, F., B. Vergnes, et L. Delamare. 2001. "Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: comparison between homopolymer and copolymer." *Journal of Applied Polymer Science* 80: 1243–1252.
- Billingham, J., C. Breen, et J. Yarwood. 1997. "Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using ATR-FTIR." *Vibrational Spectroscopy* 14: 19–34.
- Blumstein, A. 1965. "Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers." *Journal of Polymer Science* 3: 2665–2672.
- Borse, N.K., et M.R. Kamal. 2006. "Melt processing effects on the structure and mechanical properties of PA-6/clay nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 46: 1094–1103.
- Bousmina, M., A. Ait-Kadi, et J.B. Faisant. 1999. "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data." *Journal of Rheology* 43: 415–33.
- Brisset, F. 2008. "Microscopie électronique à balayage et microanalyses". EDP Sciences, Paris.
- Bultel, F. 2001. "Prise en compte du gonflement des terrains dans le dimensionnement des revêtements des tunnels". Thèse de doctorat, Ecole National des Ponts et Chaussées.
- Burggraeve, J. 2015. *Influence of the Dispersion State on the Crystallization Behavior of Polypropylene-organoclay Nanocomposites*. Rapport de stage. Master en génie chimique, Katholieke Universiteit Leuven, 107 p.
- Burnside, S.D., et E.P. Giannelis. 1995. "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites." *Chemistry of Materials* 7: 1597–1600.
- Causin, V., C. Marega, R. Saini, A. Marigo, et G. Ferrara. 2007. "Crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90: 849–57.
- Cassagnau, P. 2008. "Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites." *Polymer* 49: 2183–96.

- Chafidz, A., M. Kaavessina, S. Al-Zahrani, et M.N. Al-Otaibi. 2014. "Polypropylene/organoclay nanocomposites prepared using a laboratory mixing extruder (LME): crystallization, thermal stability and dynamic mechanical properties." *Journal of Polymer Research* 21: 483.
- Challa, G., P.H. Hermans, et A. Weidinger. 1962. "On the determination of the crystalline fraction in isotactic polystyrene from X-ray diffraction." *Macromolecular Chemistry and Physics* 56: 169–78.
- Cho, J.W., et D.R. Paul. 2001. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding." *Polymer* 42: 1089–1094.
- Collin, V., I. Boudimbou, et E. Peuvrel-Disdier. 2013. "New insights in dispersion mechanisms of carbon black in a polymer matrix under shear by rheo-optics." *Journal of Applied Polymer Science* 127: 2121–31.
- Damour, A., et D. Salvétat. 1847. "Notice et analyses sur un hydrosilicate trouvé à Montmorillon." *Annales de Physique et de Chimie* 21: 376–383.
- Della Valle, G., C. Barrès, J. Plewa, J. Tayeb, et B. Vergnes. 1993. "Computer simulation of starchy products' transformation by twin-screw extrusion." *Journal of Food Engineering* 19: 1–31.
- Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, et D.R. Paul. 2001. "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites." *Polymer* 42: 9513–9522.
- Di Lorenzo, M.L., et C. Silvestre. 1999. "Non-isothermal crystallization of polymers." *Progress in Polymer Science* 24: 917–950.
- Doh, J.G., et I. Cho. 1998. "Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid." *Polymer Bulletin* 41: 511–518.
- Domenech, T. 2012. "Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier, et B. Vergnes. 2012. "Influence of twin-screw processing conditions on structure and properties of polypropylene–organoclay nanocomposites." *International Polymer Processing* 27: 517–526.
- Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier, et B. Vergnes. 2013. "The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites." *Composites Science and Technology* 75: 7–14.
- Domenech, T., R. Zouari, B. Vergnes et E. Peuvrel-Disdier. 2014. "Formation of fractal-like structure in organoclay based nanocomposites." *Macromolecules* 47: 3417–3427.
- Durmus, A., A. Kasgoz, et C.W. Macosko. 2007. "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology." *Polymer* 48: 4492–4502.
- Duval, C. 2004. "Polypropylènes (PP)" *Techniques de l'ingénieur*, référence AM3320 : 1-16.
- Evans, U.R. 1945. "The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals." *Transactions of the Faraday Society* 41: 365–375.
- Fasulo, P.D., W.R. Rodgers, R.A. Ottaviani, et D.L. Hunter. 2004. "Extrusion processing of TPO nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 44: 1036–1045.
- Fornes, T.D., P.J. Yoon, H. Keskkula, et D.R. Paul. 2001. "Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight." *Polymer* 42: 9929–9940.
- Gianelli, W., G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegatti, J. Rosenthal, et R.C. Trombini. 2005. "Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites." *Polymer* 46: 7037–7046.
- Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, et E. Manias. 1999. "Polymer-silicate nanocomposites : model systems for confined polymers and polymer brushes." *Advances in Polymer Science* 138: 107–147.
- Gilman, J.W. 1999. "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites." *Applied Clay Science* 15: 31–49.

- Gilman, J.W., C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, et S.H. Phillips. 2000. "Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites . polypropylene and polystyrene nanocomposites." *Chemistry of Materials* 12: 1866–1873.
- Giraldi, A.L.F. De M., M.T.M. Bizarria, A.A. Silva, J.I. Velasco, M.A. D'Avila, et L.H.I. Mei. 2008. "Effects of extrusion conditions on the properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/nanoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder." *Journal of Applied Polymer Science* 108: 2252–2259.
- Gloaguen, J.M., et J.M. Lefebvre. 2001. "Plastic deformation behaviour of thermoplastic / clay nanocomposites." *Polymer* 42: 5841–5847.
- Gloaguen, J.-M., et J.-M. Lefebvre. 2007. "Nanocomposites polymères/silicates en feuillets." *Techniques de l'ingénieur*, référence AM5205: 1–19
- Greenland, D.J. 1963. "Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite." *Journal of Colloid Science* 18: 647–664.
- Grim, R.E. 1953. "Clay mineralogy" McGraw-Hill Inc., New York
- Hackett, E., E. Manias, et E.P. Giannelis. 1998. "Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates." *Journal of Chemical Physics* 108: 7410–7415.
- Hambir, S., N. Bulakh, et J.P. Jog. 2002. "Polypropylene/clay nanocomposites: effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior." *Polymer Engineering and Science* 42: 1800–1807.
- Haudin, J.M. 2015. "Développement de structures dans les polymères concepts généraux." *Techniques de l'ingénieur*, référence AM3120: 1–22.
- Haudin, J.M., et B. Monasse. 2000. "Structure and morphology of semicrystalline polymers." NATO-ASI Conference on the Structure development in processing for polymer property enhancement, 1999, Caminha, Portugal. 370: 47-67
- Hegde, R.R., G.S. Bhat, J.E. Spruiell, et R. Benson. 2013. "Structure and properties of polypropylene-nanoclay composites." *Journal of Polymer Research* 20: 323.
- Hermans, P.H., et A. Weidinger. 1960. "On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction." *Macromolecular Chemistry and Physics* 44: 24–36.
- Hoffmann, B., C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, et R. Mu. 2000. "Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay." *Macromolecules Rapid Communications* 21: 57–61.
- Homminga, D., B. Goderis, I. Dolbnya, H. Reynaers, et G. Groeninckx. 2005. "Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites." *Polymer* 46: 11359–65.
- Hong, C.H., Y.B. Lee, J.W. Bae, J.Y. Jho, B.U. Nam, et T.W. Hwang. 2005. "Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application." *Journal of Applied Polymer Science* 98: 427–433.
- Incarinato, L., P. Scarfato, G.M. Russo, L. Di Maio, P. Iannelli, et D. Acierno. 2003. "Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposites." *Polymer* 44: 4625–4634.
- Jeon, H.S., J.K. Rameshwaram, et G. Kim. 2003. "Structure – property relationships in exfoliated polyisoprene/clay nanocomposites." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 42: 1000–1009.
- Kasaliwal, G.R., A. Gödel, P. Pötschke, et G. Heinrich. 2011. "Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion." *Polymer* 52: 1027–36.
- Kato, M., A. Usuki, et A. Okada. 1997. "Synthesis of polypropylene oligomer–clay intercalation." *Journal of Applied Polymer Science*: 1781–1785.
- Kawasumi, M., N. Hasegawa, M. Kato, et A. Usuki. 1997. "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids." *Macromolecules* 30: 6333–6338.

- Kim, D.H., P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, et D.R. Paul. 2007. "Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio." *Polymer* 48: 5308–5323.
- Kim, K.-N., H. Kim, et J.-W. Lee. 2001. "Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 41: 1963–1969.
- Krikorian, V., et D.J. Pochan. 2004. "Unusual crystallization behavior of organoclay reinforced poly (L-lactic acid) nanocomposites." *Macromolecules* 37: 6480–91.
- Krishnamoorti, R., et E.P. Giannelis. 1997. "Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites." *Macromolecules* 30: 4097–4102.
- Krishnamoorti, R., et K. Yurekli. 2001. "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6: 464–470.
- Kubisova, H., D. Merinska, et P. Svoboda. 2010. "PP/clay nanocomposite: optimization of mixing conditions with respect to mechanical properties." *Polymer Bulletin* 65: 533–41.
- Kurokawa, Y., H. Yasuda, et A. Oya. 1996. "Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite." *Journal of Material Science Letters* 15: 1481–1483.
- Lagaly, G. 1986. "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds." *Solid State Ionics* 22: 43–51.
- Lebaron, P.C., Z. Wang, et T.J. Pinnavaia. 1999. "Polymer-layered silicate nanocomposites : an overview." *Applied Clay Science* 15: 11–29.
- Leonardi, F. 1999. "Détermination de la distribution des masses molaires d'homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique." Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Lertwimolnun, W. 2006. "Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivio." Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Lertwimolnun, W., et B. Vergnes. 2005. "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix." *Polymer* 46: 3462–3471.
- Lertwimolnun, W., et B. Vergnes. 2006. "Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder." *Polymer Engineering and Science*: 314–323.
- Lertwimolnun, W., et B. Vergnes. 2007. "Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites." *Polymer* 46: 3462–71.
- Levy, R., et C.W. Francis. 1975. "Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite." *Journal of Colloid and Interface Science* 50: 442–450.
- Li, J., M.-T. Ton-That, W. Leelapornpisit, et L.A. Utracki. 2007. "Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 47: 1447–58.
- Lin, B., A. Thu, H.-P. Heim, G. Scheel, et U. Sundararaj. 2009. "Nylon 66/clay nanocomposite structure development in a twin screw extruder." *Polymer Engineering and Science* 66: 824–834.
- Ma, J., Z. Qi, et Y. Hu. 2001. "Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 82: 3611–3617.
- Maiti, P., P.H. Nam, et M. Okamoto. 2002. "Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites." *Advanced Polymeric Materials Engineering* 35: 2042–49.
- Manias, E., A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, et T.C. Chung. 2001. "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties." *Chemistry of Materials* 13: 3516–3523.
- Manas-Zloczower, I., A. Nir, Z. Tadmor. 1982. "Dispersive mixing in internal mixers. A theoretical model based on agglomerate rupture." *Rubber Chemistry and Technology* 55: 1250-85.
- Massam, J., et T.J. Pinnavaia. 1998. "Clay nanolayer reinforcement of a glassy epoxy polymer." *Materials Research Society* 520: 223–232.

- Medellin-Rodriguez, F.J., J.M. Mata-Padilla, B.S. Hsiao, M.A. Waldo-Mendoza, E. Ramirez-Vargas, et S. Sanchez-Valdes. 2007. "The effect of nanoclays on the nucleation, crystallization, and melting mechanisms of isotactic polypropylene." *Polymer Engineering and Science* 47: 1889–1897.
- Médéric, P., T. Aubry, et T. Razafinimaro. 2009. "Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites." *International Polymer Processing* 24: 261–266.
- Médéric, P., T. Razafinimaro, et T. Aubry. 2006. "Influence of melt-blending conditions on structural, rheological, and interfacial properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 46: 986–994.
- Mehrabzadeh, M., et M.R. Kamal. 2004. "Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites." *Polymer Engineering and Science* 44: 1152–1161.
- Messersmith, P.B., et E.P. Giannelis. 1994. "Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites." *Chemistry of Materials* 6: 1719–1725.
- Messersmith, P.B., et E.P. Giannelis. 1995. "Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites." *Journal of Polymer Science* 33: 1047–1057.
- Mobuchon, C., P.J. Carreau, et M.-C. Heuzey. 2009. "Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow." *Journal of Rheology* 53: 1025–1048.
- Modesti, M., A. Lorenzetti, D. Bon, et S. Besco. 2005. "Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites." *Polymer* 46: 10237–10245.
- Modesti, M., A. Lorenzetti, D. Bon, et S. Besco. 2006. "Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions." *Polymer Degradation and Stability* 91: 672–680.
- Monasse, B., J. Smirnova, J.-M. Haudin et J.-L. Chenot. 2004. "Numerical and physical modeling of polymer crystallization." *International Polymer Processing* 19: 275–286
- Morawiec, J., A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, et N. Krasnikowa. 2005. "Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites." *European Polymer Journal* 41: 1115–1122.
- Morgan, A.B., et J.W. Gilman. 2003. "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study." *Journal of Applied Polymer Science* 87: 1329–1338.
- Müller, J., S. Grosse, S. Kummer, E. Masarati, M. Consalvi, et D. Fischer. 2012. "Scale-up of an on-line process monitoring system to an industrial extruder to determine the concentration and the dispersion of polymer nanocomposites." *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* 8: 21–26.
- Na, B., K. Wang, Q. Zhang, R. Du, et Q. Fu. 2005. "Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding." *Polymer* 46: 3190–98
- Nassar, N., L.A. Utracki, et M.R. Kamal. 2005. "Melt intercalation in montmorillonite/polystyrene nanocomposites." *International Polymer Processing* 20: 423–431.
- Ning, N.-Y., Q.-J. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, et Q. Fu. 2007. "Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites." *Polymer* 48: 7374–7384.
- Nowacki, R., B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, et J.M. Haudin. 2004. "Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear." *Polymer* 45: 4877–4892.
- Ogata, N., S. Kawakage, et T. Ogihara. 1997. "Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent." *Journal of Applied Polymer Science* 66: 573–581.
- Peltola, P., E. Va, J. Vuorinen, S. Syrja, et K. Hanhi. 2006. "Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene." *Polymer Engineering and Science*: 995–1000.

- Perez, C.J., et V.A. Alvarez. 2009. "Overall crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites ; Effect of clay content and polymer/clay compatibility on the bulk crystallization and spherulitic growth." *Journal of Applied Polymer Science* 114: 3248–3260.
- Perrin-Sarazin, F., M.-T. Ton-That, M.N. Bureau, et J. Denault. 2005. "Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites." *Polymer* 46: 11624–34.
- Plazek, D.L. et D.J. Plazek. 1983. "Viscoelastic behavior of atactic polypropylene." *Macromolecules* 16: 1469-1475.
- Pluta, M., A. Galeski, M. Alexandre, M. Paul, et P. Dubois. 2002. "Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties." *Journal of Applied Polymer Science* 86: 1497–1506.
- Porter, D., E. Metcalfe, et M.J.K. Thomas. 2000. "Nanocomposite fire retardants - a review." *Fire and Materials* 24: 45–52.
- Ren, J., A.S. Silva, et R. Krishnamoorti. 2000. "Linear viscoelasticity of disordered polystyrene - polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites." *Macromolecules* 33: 3739–3746.
- Rodriguez-Llamazares, S., B.L. Rivas, M. Pérez, F. Perrin-Sarazin, A. Maldonado, et C. Venegas. 2011. "The effect of clay type and of clay – masterbatch product in the preparation of polypropylene / clay nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 122: 2013–25.
- Rohlmann, C.O., M.F. Horst, L.M. Quinzani, et M.D. Failla. 2008. "Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites." *European Polymer Journal* 44: 2749–60.
- Scatteia, L., P. Scarfato, et D. Acierno. 2006. "Processing, rheology and structure of melt compounded PBT- clay nanocomposites having different chemical composition ." *e-Polymers* 23: 1–15.
- Shah, R.K., et D.R. Paul. 2006. "Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites." *Polymer* 47: 4075–4084.
- Shiga, S., M. Furuta. 1985. "Processability of EPR in an internal mixer. II. Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing." *Rubber Chemistry and Technology* 58: 1-22.
- Shih, W.H., W.Y. Shih, S.I. Kim, J. Liu et I.A. Aksay. 1990. "Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels", *Physical Review A* 42: 4772-4779.
- Solomon, M.J., A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, et P. Varadan. 2001. "Rheology of polypropylene/clay hybrid materials." *Macromolecules* 34: 1864–1872.
- Svoboda, P., C. Zeng, H. Wang, L. J. Lee, et D.L. Tomasko. 2002. "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 85: 1562–1570.
- Usuki, A., Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, et O. Kamigaito. 1992. "Synthesis of nylon 6-clay hybrid." *Journal of Material Research* 8: 1179–1184.
- Vaia, R.A, H. Ishii, et E.P Giannelis. 1993. "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates." *Chemistry of Materials* 5: 1694–1696.
- Vaia, R.A, K.D. Jandt, E.J. Kramer, et E.P. Giannelis. 1995. "Kinetics of polymer melt intercalation." *Macromolecules* 28: 8080–8085.
- Vergnes, B. 2011. "The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites." *International Polymer Processing* 26: 229-232.
- Vergnes, B., G. Della Valle, et L. Delamare. 1998. "A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders." *Polymer Engineering and Science* 38: 1781–1972.
- Vermant, J., S. Ceccia, M. K. Dolgovskij, P. L. Maffettone, et C. W. Macosko. 2007. "Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology." *Journal of Rheology* 51: 429-450.

- Villmow, T., B. Kretschmar, et P. Pötschke. 2010. "Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites." *Composites Science and Technology* 70: 2045–2055.
- Wagener, R., et T.J.G. Reisinger. 2003. "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites." *Polymer* 44: 7513–7518.
- Wang, H., C. Zeng, M. Elkovitch, L.J. Lee, et K.W. Koelling. 2001. "Processing and properties of polymeric nano-composites." *Polymer Engineering and Science* 41: 2036–2046.
- Wang, N., N. Gao, S. Jiang, Q. Fang, et E. Chen. 2011. "Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene." *Composites Part B: Engineering* 42: 1571–1577.
- Wang, Y., F.-B. Chen, et K.-C. Wu. 2004. "Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes." *Journal of Applied Polymer Science* 93: 100–112.
- Wang, Z., et T.J. Pinnavaia. 1998. "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane." *Chemistry of Materials* 10: 3769–3771.
- Witten, T., L. Leibler, et P. Pincus. 1990. "Stress relaxation in the lamellar copolymer phase." *Macromolecules* 23: 824–829.
- Wu, J., et M. Lerner. 1993. "Structural, thermal and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers." *Chemistry of Materials* 5: 835–838.
- Xie, W., Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, et R. Vaia. 2001. "Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite." *Chemistry of Materials* 13: 2979–2990.
- Xu, L., H. Nakajima, et E. Manias. 2009. "Tailored nanocomposites of polypropylene with layered silicates." *Macromolecules* 42: 3795–3803.
- Yano, K., A. Usuki, et A. Okada. 1997. "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films." *Journal of Polymer Science* 35: 2289–2294.
- Zhao, J., A.B. Morgan, et J.D. Harris. 2005. "Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion." *Polymer* 46: 8641–8660.
- Zhu, L. et M. Xanthos. 2004. "Effects of process conditions and mixing protocol on structure of extruded polypropylene nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 93: 1891–1899.
- Zouari, R., T. Domenech, B. Vergnes et E. Peuvrel-Disdier. 2012. "Time evolution of the structure of organoclay/polypropylene nanocomposites and application of the time-temperature superposition principle." *Journal of Rheology* 56: 725-742.

Annexes

Annexe I : Mise en place du modèle thermique pour le mélangeur interne

Bilan thermique dans le mélangeur interne

Equation de départ :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} V = \eta \dot{\gamma}^2 V + h(T_p - \bar{T})S$$

avec ρ masse volumique, C_p capacité calorifique, η viscosité, $\dot{\gamma}$ taux de cisaillement, h coefficient d'échange thermique entre la matière et la paroi du mélangeur, T la température matière, T_p la température de la paroi (température de régulation), V le volume de matière mélangé et S la surface d'échange entre la matière et la paroi du mélangeur.

Hypothèses

On considère que :

- la variation de la température est la même dans tout le volume
- la dissipation visqueuse est la même dans toute la matière
- l'échange entre la paroi et la matière est constant sur toute la surface de contact
- la température moyenne est la même dans toute la matière
- le fluide est incompressible
- ρ et C_p sont constants
- la viscosité ne varie pas avec la température

Résolution de l'équation

On définit 3 constantes :

$$A = \rho C_p V$$

$$B = \eta \dot{\gamma}^2 V + h T_p S$$

$$C = -h S$$

On obtient :

$$A \frac{dT}{dt} = B + C \times T$$

Soit

$$\frac{dT}{dt} = \frac{B}{A} + \frac{C}{A} \times T \quad (1)$$

Equation différentielle du premier ordre, avec une solution de la forme :

$$T(t) = k \cdot \exp\left(\frac{C}{A} \times t\right) + k' \quad (2)$$

Pour trouver k et k' , premièrement, les conditions aux limites :

à $t = 0$, $T = T_{init} (\neq T_p)$ d'où

$$k+k' = T_{init} \quad (3)$$

Deuxièmement, on réinjecte la solution de l'équation (2) dans l'équation différentielle de départ (1), et on résout l'équation :

$$\frac{C}{A} \times k \cdot \exp^{\frac{C}{A} \times t} = \frac{C}{A} \times \left(k \cdot \exp^{\frac{C}{A} \times t} + k' \right) + \frac{B}{A} \quad (4)$$

En injectant la relation (3) dans l'équation (4), on peut définir k' :

$$k' = -\frac{B}{C}$$

Puis k :

$$k = T_{init} + \frac{B}{C}$$

On obtient donc une solution finale de la forme :

$$T(t) = \left(T_{init} + \frac{B}{C} \right) \times \left(\exp^{\frac{C}{A} \times t} \right) - \frac{B}{C} \quad (5)$$

Soit en remplaçant A, B et C :

$$T(t) = \left(T_{init} - T_p - \frac{\eta \dot{\gamma}^2 V}{h \cdot S} \right) \times \left(\exp^{\frac{-h \cdot S}{\rho C_p V} \times t} \right) + \left(\frac{\eta \dot{\gamma}^2 V}{h \cdot S} + T_p \right) \quad (6)$$

Application numérique :

$T_{init} = 170^\circ\text{C}$ (soit la température dans le mélangeur après introduction des granulés)

$T_p = 180^\circ\text{C}$

$\eta = 970 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$\dot{\gamma} = 1,2$, $N \text{ (tr/min)} = 120 \text{ s}^{-1}$ pour $N = 100 \text{ tr/min}$ (d'après la calibration effectuée sur le mélangeur)

$V = 55 \text{ cm}^3$ (remplissage à 80% du mélangeur interne, dont la chambre a un volume de 69 cm^3)

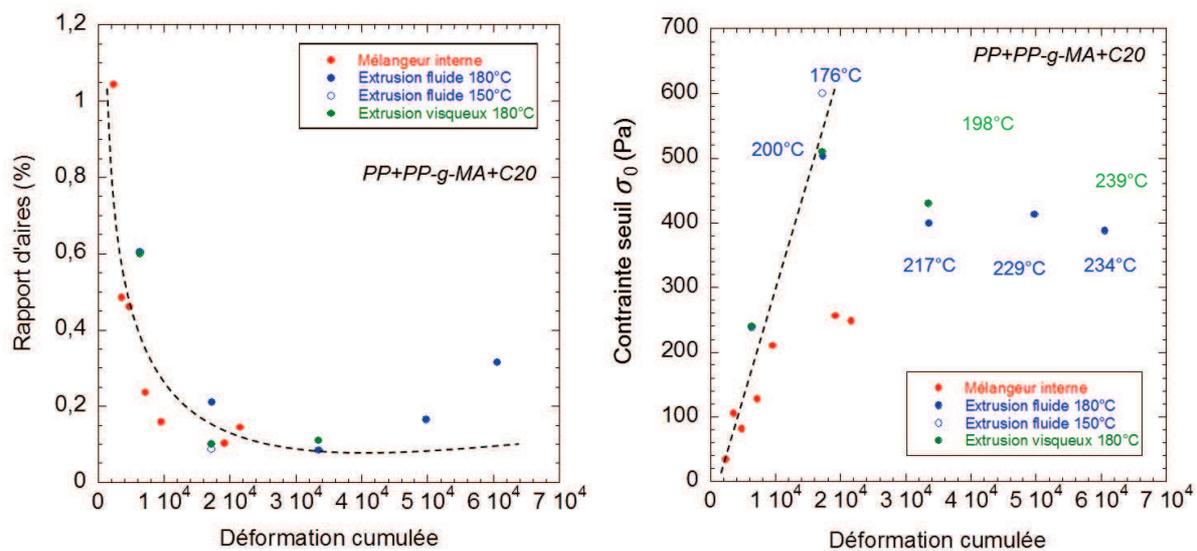
$h = 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

$S = \frac{7\pi}{4} \times 0,02 \times 0,05 \times 2 = 0,011 \text{ m}^2$ (2 cylindres auxquels on enlève $\frac{\pi}{4}$ en angle de rayon de 2 cm et de profondeur 5 cm)

$\rho = 840 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

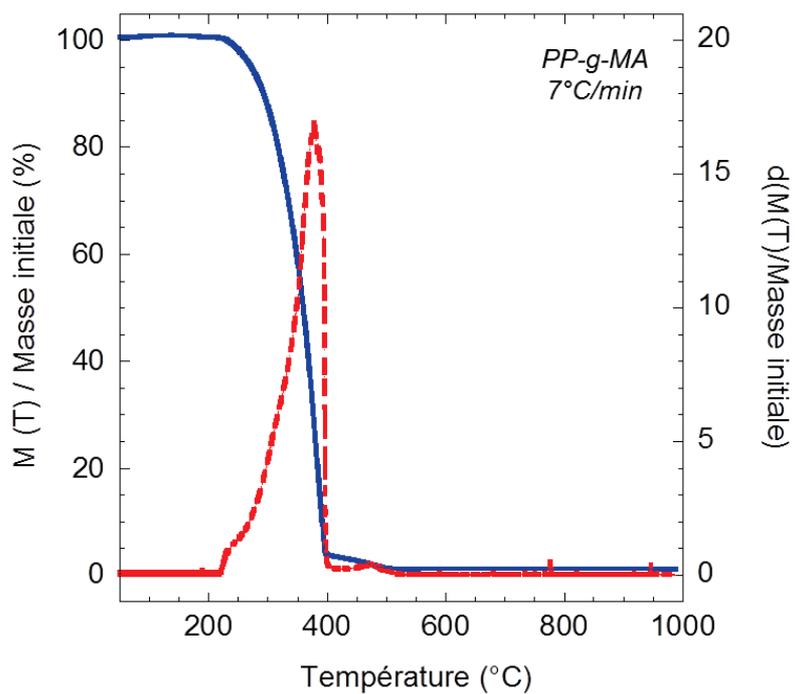
$C_p = 3300 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Annexe II : Evolution des paramètres de dispersion en fonction de la déformation cumulée pour les échantillons de sortie en extrudeuse et ceux préparés au mélangeur interne



Annexe II.1 : Evolution a) du rapport d'aires et b) de la contrainte seuil en fonction de la déformation cumulée pour tous les échantillons de sortie de l'extrudeuse et ceux préparés en mélangeur interne

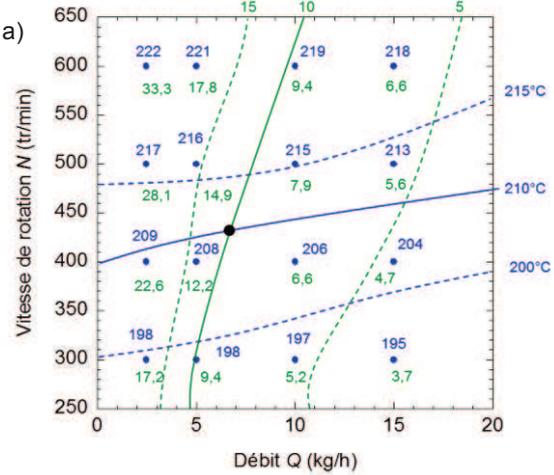
Annexe III : Analyse thermogravimétrique du PP-g-MA



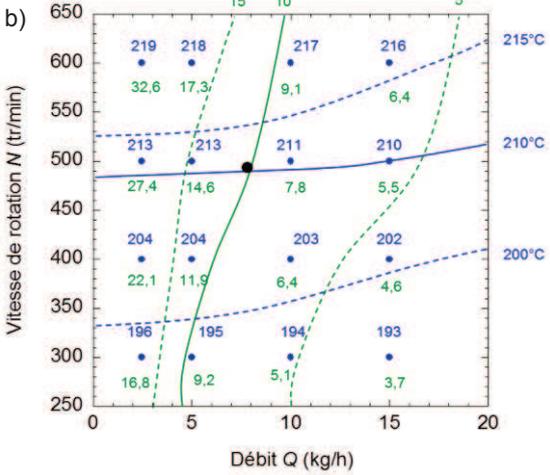
Annexe III.1 : Analyse thermogravimétrique du PP-g-MA à 7°C/min

Annexe IV : Critères de sélection du profil de vis – Déformation cumulée

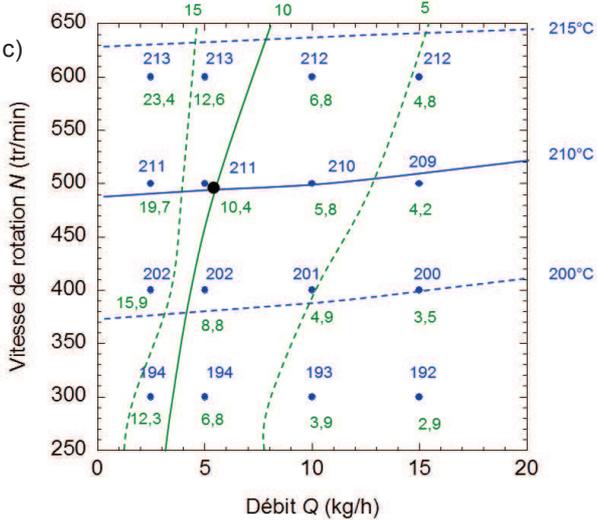
Profil 1



Profil 2

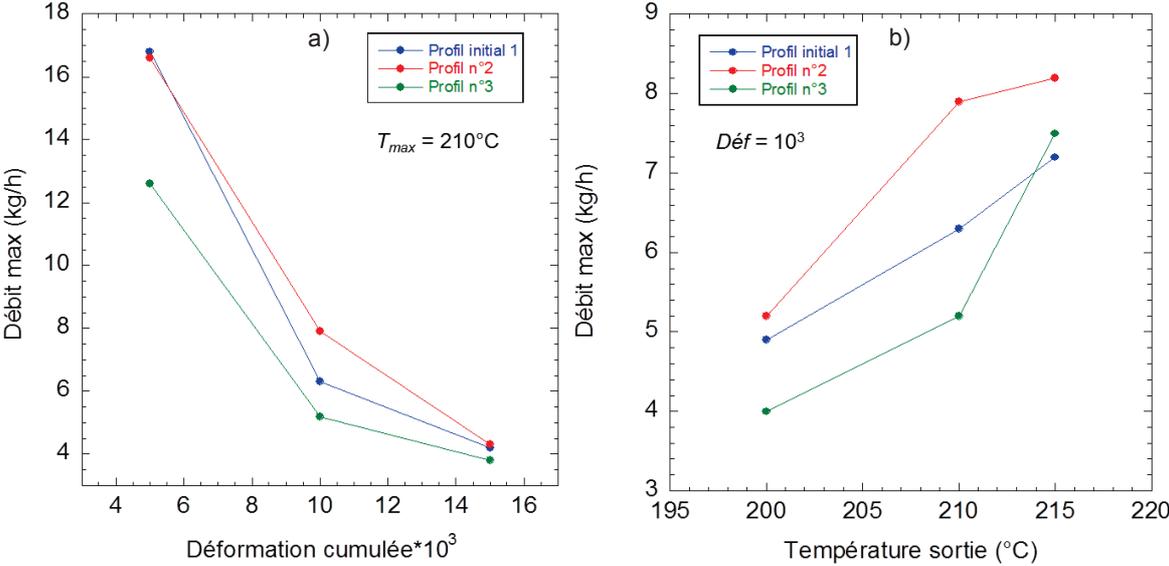


Profil 3



$T_{\text{sortie}} (^{\circ}\text{C})$
Déformation cumulée *10³

Annexe IV.1 : Evolutions de la température de sortie et de l'énergie dissipée en fonction de la vitesse de rotation et du débit pour les profils de vis a) n°1, b) n°2 et c) n°3 ($T_{\text{régul}} = 180^{\circ}\text{C}$)



Annexe IV.2 : Evolution du débit maximum calculé en fonction de a) la déformation cumulée et b) la température de sortie sur les trois profils de vis étudiés

Résumé

Cette thèse porte sur la relation entre le procédé de préparation et la structure des nanocomposites polypropylène/argile. Les échantillons ont été préparés au mélangeur interne dans un premier temps. Des observations au microscope électronique à balayage, complétées par des analyses en diffraction des rayons X ainsi que des mesures rhéologiques ont permis de caractériser l'état de dispersion de l'argile à différentes échelles au sein du matériau. Nous avons comparé trois argiles organophiles et montré que la compatibilité chimique entre l'argile et la matrice est un facteur primordial afin d'obtenir une bonne dispersion : la Cloisite 20 et la Dellite 67G montrent de bons états de dispersion à toutes les échelles au contraire de la Cloisite 30B. Nous avons ensuite mis en évidence l'influence de la vitesse de rotation ainsi que du temps de mélange sur l'état de dispersion de l'argile. Le seuil de percolation de l'argile dans le polypropylène a été déterminé. Le lien entre état de dispersion et cristallinité du polypropylène a également été étudié.

Les échantillons ont ensuite été préparés par extrusion bivis. L'influence de la vitesse de rotation sur l'état de dispersion de l'argile a été mise en évidence, tout autant que la dégradation de la matrice aux plus fortes vitesses. L'évolution de l'état de dispersion le long de la vis a montré que si l'intercalation était rapidement atteinte sur la vis, l'exfoliation progressait linéairement avant de saturer sur les dernières zones. L'utilisation d'une température de régulation plus faible ou d'une matrice plus visqueuse n'ont pas permis d'améliorer l'état de dispersion de l'argile ni d'éviter la dégradation de la matrice. Enfin, l'utilisation du logiciel Ludovic[®] a permis de mieux appréhender les phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de l'extrusion, mais également d'optimiser le procédé.

Mots Clés

Extrusion bivis, mélangeur interne, polypropylène, argile lamellaire, procédé, dispersion, rhéologie, intercalation, exfoliation, cristallinité

Abstract

This PhD focuses on the relationship between the preparation process and the structure of polypropylene/clay nanocomposites. First, the samples were prepared via an internal mixer. Scanning electron microscopy observations, completed by X-ray diffraction analyses and rheology measurements enabled us to characterize the clay dispersion state in the nanocomposite at different scales. Three organoclays were compared. It was shown that the chemical compatibility between the clay and the matrix was essential to ensure a good dispersion: Cloisite 20 and Dellite 67G showed good dispersion states at all scales, whereas Cloisite 30B did not. The influence of rotor speed and mixing time on the clay dispersion state was shown. The percolation threshold of the clay was determined. The link between dispersion state and crystallinity was also studied.

The samples were then prepared via a twin-screw extruder. The influence of screw speed on the clay dispersion state was demonstrated, as well as the matrix degradation at high screw speed. The evolution of the dispersion state along the screw profile showed that intercalation was reached early in the screw profile, whereas exfoliation evolved linearly until the last mixing elements. A lower barrel temperature, as well as a more viscous matrix did not improve the clay dispersion state, and did not prevent the matrix degradation. Finally, the Ludovic[®] software allowed us to apprehend the thermomechanical phenomena involved during extrusion, but also to optimize the process.

Keywords

Twin-screw extrusion, internal mixer, polypropylene, lamellar clay, process, dispersion, rheology, intercalation, exfoliation, crystallinity