



Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion bivis

Wiboon Lertwimolnun

► To cite this version:

Wiboon Lertwimolnun. Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion bivis. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : . pastel-00001873

HAL Id: pastel-00001873

<https://pastel.hal.science/pastel-00001873>

Submitted on 19 Sep 2006

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.



ECOLE DES MINES
DE PARIS

Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

M. Wiboon LERTWIMOLNUN

Soutenue le 16 mai 2006

**REALISATION DE NANOCOMPOSITES
POLYPROPYLENE/ARGILE PAR EXTRUSION BIVIS**

Jury :

M. Thierry AUBRY
M. Philippe CASSAGNAU
M. Jean-François AGASSANT
M. Jean-Jacques FLAT
M. Patrick PRELE
M. Bruno VERGNES

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

AVANT-PROPOS

Cette étude a été réalisée au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, à Sophia-Antipolis.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de Thèse, Monsieur Bruno VERGNES, maître de recherche à l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir dirigé ma thèse et tout particulièrement pour m'avoir permis de travailler dans le domaine des nanocomposites de polymère. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie également le professeur Jean-François AGASSANT, directeur adjoint du CEMEF et responsable du groupe EVE pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe. Je le remercie également d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe CASSAGNAU, Professeur à l'Université de Lyon 1 et Monsieur Thierry AUBRY, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et de faire partie du Jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jean-Jacques FLAT, Ingénieur de Recherches (ARKEMA) ainsi que Monsieur Patrick PRELE, Ingénieur Recherches et Développement (Multibase), pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je souhaite aussi remercier le Professeur Pierre J. CARREAU de l'Ecole Polytechnique de Montréal et Monsieur Gille AUSIAS de l'Université de Bretagne-Sud, pour ses conseils qui m'ont permis d'approfondir ce sujet.

Je remercie très sincèrement Monsieur Michel-Yves PERRIN, pour le temps qu'il a passé sur mes échantillons et les discussions sur les clichés MET. Je voudrais également remercier Monsieur Gabriel MONGE ainsi que Monsieur Christian PEITI pour ses conseils sur la diffraction des rayons X et les mesures rhéologiques.

Merci à tous mes amis, du laboratoire ou autre pour les bons moments passés tout le long de ces années. Je pense en particulier à mes collègues de bureau, mon petit Marco et mon grand Julien. Sans oublier bien entendu mon cher Eric.

Je remercie du fond du cœur toute ma famille pour leur soutien tout le long de cette thèse. Enfin, je voudrais dire merci à ma fiancée pour sa confiance, son amour, et son soutien constant.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I. Synthèse bibliographique	1
I.1 Structure et morphologie des argiles lamellaires	1
I.1.1 Morphologie des argiles	1
I.1.2 Structure cristallographique des argiles lamellaires	2
I.2 Caractéristiques physiques des argiles lamellaires	7
I.2.1 Charge des surfaces argileuses	8
I.2.2 Propriété de gonflement	9
I.2.3 Surface spécifique	10
I.3 Traitement des argiles	11
I.3.1 Tensioactif ou agent d'interface	11
I.3.2 Caractéristiques structurales des argiles organophiles	13
I.3.3 Caractéristiques thermiques des argiles organophiles	16
I.4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation	18
I.5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation	20
I.6 Nanocomposites à base de polypropylène	25
I.6.1 Influence des agents compatibilisants	25
I.6.2 Influence des paramètres de mise en œuvre	27
I.7 Comportement rhéologique des nanocomposites	31

Chapitre II. Présentation des matériaux et des techniques

expérimentales	35
II.1 Caractérisation rhéologique des polymères utilisés	35
II.2 Caractéristiques des argiles organophiles	40
II.3 Présentation des techniques expérimentales	46
II.3.1 Les outils de mise en œuvre	46
II.3.2 Techniques de caractérisation	51

Chapitre III. Influence des compatibilisants et des paramètres du procédé sur la formation des nanocomposites de polypropylène	53
III.1 Conditions expérimentales	54
III.1.1 Préparation des mélanges	54
III.1.2 Echantillonnage	55
III.2 Etude préliminaire des mélanges PP/20A et PP-g-MA/20A	55
III.2.1 Comportement lors du mélange	55
III.2.2 Caractérisation de l'état de dispersion	57
III.2.2.1 Diffraction des rayons X	57
III.2.2.2 Observation microscopique	58
III.2.3 Discussion	62
III.3 Etude préliminaire de l'influence des PP-g-MA sur la matrice polypropylène	63
III.3.1 Comportement lors du mélange	63
III.3.2 Comportement rhéologique des mélanges binaires	64
III.3.3 Loi de comportement rhéologique	71
III.4 Influence du PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène	73
III.4.1 Comportement lors du mélange	73
III.4.2 Caractérisation de l'état de dispersion	75
III.4.2.1 Diffraction des rayons X	75
III.4.2.2 Caractéristique du comportement rhéologique des nanocomposites	79
III.4.2.3 Modèle rhéologique des nanocomposites et indice de dispersion	85
III.4.2.4 Diffraction des rayons X et rhéologie	93
III.4.2.5 Observations morphologiques	96
III.4.3 Discussion de l'influence des PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène	108
III.5 Influence du procédé sur la formation des nanocomposites de polypropylène	111
III.5.1 Effet des paramètres du procédé	111
III.5.1.1 Effet de la vitesse de rotation des rotors	111
III.5.1.2 Effet de la température de régulation	119
III.5.1.3 Effet du temps de mélange	121
III.5.1.4 Discussion sur l'effet des paramètres opératoires	124

III.5.2	Cas des mélanges-maîtres	125
III.5.2.1	Préparation des nanocomposites à partir d'un mélange-maître	126
III.5.2.2	Influence de la préparation des mélanges-maîtres	127
III.5.2.3	Effet du rapport PP-g-MA/argile organophile	133
III.6	Propriétés mécaniques	139
III.7	Conclusion.....	143

Chapitre IV. Etude de la réalisation de nanocomposites

polypropylène/argile par extrusion bivis	145
--	-----

IV.1	Description globale de l'écoulement dans une extrudeuse	
	bivis corotative	146
IV.1.1	Généralités sur le procédé d'extrusion bivis.....	146
IV.1.2	Modélisation de l'extrusion bivis co-rotative : présentation du logiciel Ludovic®.....	148
IV.2	Formulation et méthodes expérimentales	150
IV.2.1	Conditions des essais	151
IV.2.2	Echantillonnage	151
IV.3	Influence des conditions opératoires et des profils de vis sur les paramètres de fonctionnement	153
IV.3.1	Influence du débit et de la vitesse de rotation.....	153
IV.3.2	Etude de l'influence des conditions opératoires par la simulation avec le logiciel Ludovic®.....	157
IV.4	Influence des conditions d'extrusion sur la formation des nanocomposites	162
IV.4.1	Influence du débit et de la vitesse sur l'état d'intercalation	162
IV.4.2	Influence du débit et de la vitesse sur l'état d'exfoliation.....	165
IV.5	Evolution de la morphologie le long des vis	172
IV.5.1	Diffraction des rayons X et mesures rhéologiques	172
IV.5.1.1	Profil n°1	172
IV.5.1.2	Profil n°2	177
IV.5.1.3	Profil n°3	181
IV.5.2	Comparaison de l'effet du profil de vis.....	184
IV.5.3	Observations morphologiques	187

IV.6	Relations entre les paramètres de fonctionnement et l'état de dispersion	194
IV.7	Cas des mélanges-mâtres	197
IV.8	Conclusion	200

Chapitre V. Etude du comportement rhéologique transitoire des nanocomposites de polypropylène.....201

V.1	Matériaux et protocole expérimental	201
V.1.1	Matériaux utilisés	201
V.1.2	Protocole expérimental.....	202
V.2	Résultats expérimentaux	204
V.3	Modélisation du comportement transitoire des nanocomposites	209
V.3.1	Modèle de suspension colloïdale	209
V.3.2	Modèle de suspension de sphéroïdes.....	211
V.3.3	Confrontation des modèles et des résultats expérimentaux	213
V.3.3.1	<i>Modèle de suspension colloïdale</i>	214
V.3.3.2	<i>Modèle de suspension de sphéroïdes</i>	217
V.4	Conclusion	222

Conclusions générales.....223

Références bibliographiques.....227

ANNEXES.....235

Introduction générale

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre les plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et parfois pour augmenter leur densité.

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ, qui sous-tend le développement des nanocomposites, consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final. De plus, certaines propriétés spécifiques ne peuvent être obtenues qu'à l'échelle du nanomètre, comme par exemple la transparence optique, parce que les nanoparticules ont des dimensions en-deça des longueurs d'onde de la lumière visible.

Il existe une multitude de nanocharges, telles que les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone, les nanofils ou les silices colloïdales. Parmi elles, les argiles lamellaires sont une des charges les plus attirantes, en raison de l'existence de ressources naturelles importantes et facilement exploitables¹. En outre, elles possèdent une structure en feuillet dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 nanomètre avec une dimension latérale de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques microns. Cette structure feuilletée augmente le potentiel en terme d'amélioration, en dehors des propriétés mécaniques, des propriétés barrières aux gaz (CO₂, O₂) ainsi que de la résistance au feu. A noter que ces deux dernières propriétés sont propres aux polymères nanocomposites à base d'argile lamellaire.

¹ Carbon Nanotechnologies Inc. commercialise des nanotubes de carbone à partir de la licence d'un procédé de fabrication de Rice University: le prix est situé entre 300 \$ et 2000 \$ par gramme.
Southern Clay Products commercialise des argiles traitées pour le prix de 0,015 \$ par gramme.

La difficulté principale pour réaliser des nanocomposites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein de la matrice. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement des matériaux hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques, le plus souvent des ammoniums quaternaires porteurs de groupements de type alkyle ou benzyle. Ces argiles modifiées, connues sous le nom générique anglais de "organoclay", sont commercialement accessibles en grande quantité. Toutefois, les traitements utilisés à l'heure actuelle posent le problème de la résistance thermique ainsi que de la compatibilité, qui sont parfois insuffisantes lors de la réalisation des nanocomposites. La modification des argiles, ainsi que leur impact sur les propriétés finales, sont l'un des sujets de recherche menés à l'heure actuelle.

Un autre aspect, aussi important que la modification des argiles, concerne les techniques de fabrication. On peut citer trois méthodes principales que l'on rencontre le plus souvent :

- la polymérisation *in situ*, où la séparation des feuillets se passe durant la polymérisation des monomères dans l'espace entre les feuillets, conduisant à la séparation de ces derniers.
- l'utilisation de solvants dans lesquels l'argile est dispersée avant l'introduction dans une solution de polymère. Le solvant est ensuite éliminé.
- l'intercalation à l'état fondu, lorsque l'argile est mélangée directement dans un polymère fondu à l'aide d'un outil de mélange.

Il existe bien d'autres techniques particulières, dont le but est de réduire le coût important dû au traitement de l'argile. Parmi les techniques citées ci-dessus, nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation de nanocomposites par mélange à l'état fondu. Cette technique revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en forme classiques des thermoplastiques. En outre, elle permet de travailler en l'absence de solvant et éventuellement de réaliser les nanocomposites en continu, ce qui offre un avantage non négligeable en matière de sécurité et de production de masse. En raison de sa flexibilité, de sa modularité ainsi que de sa capacité de mélange élevée, le procédé d'extrusion baxis co-rotative est l'un des premiers choix pour réaliser ce type d'opération.

Au-delà des problèmes de compatibilité entre l'argile et la matrice polymère, la façon de procéder pour réaliser les nanocomposites a également une influence importante sur l'établissement des morphologies et, par conséquent, sur les propriétés finales. Malgré de nombreuses études portant sur les nanocomposites, il existe relativement peu de travaux (bien souvent confidentiels) concernant les influences du procédé d'extrusion sur la dispersion des argiles. Ainsi, le travail de recherche que nous allons réaliser dans le cadre de cette thèse se consacre à la réalisation de nanocomposite par le procédé d'extrusion.

Notre objectif est de mieux comprendre les effets de diverses conditions opératoires sur la dispersion des argiles dans une extrudeuse baxis. En parallèle, des études sur le comportement rhéologique des nanocomposites seront menées dans le but de mieux caractériser l'état de dispersion.

Pour démarrer notre recherche, nous effectuons tout d'abord une étude bibliographique (Chapitre I), qui présentera les charges argileuses, les différentes techniques utilisées pour réaliser les nanocomposites, et plus particulièrement celle du mélange à l'état fondu, ainsi que les différents paramètres influençant la dispersion.

Dans un second temps (Chapitre II), nous présentons les caractéristiques des matériaux employés au cours de ces travaux, ainsi que les techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion.

Le Chapitre III est consacré aux études de la dispersion en mélangeur interne, qui permet de travailler en faible quantité de matière et avec un temps de mélange important. L'objectif est d'observer l'effet des différentes formulations, ainsi que des différents paramètres opératoires.

Nous présentons ensuite, dans le Chapitre IV, les études de la dispersion par extrusion baxis. Elles comprennent les influences des conditions opératoires, telles que la vitesse de rotation et le débit, ainsi que l'effet du profil de vis. L'évolution de la morphologie le long des vis est également présentée.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré au comportement rhéologique en régime transitoire des nanocomposites précédemment obtenus.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter une bibliographie générale concernant la réalisation de nanocomposites à base d'argile lamellaire. Pour démarrer, nous décrivons les caractéristiques morphologiques ainsi que certaines définitions structurales des charges argileuses. Le but est de mieux comprendre la différence entre les argiles utilisées comme un renfort dans les matériaux composites classiques et celles utilisées pour les nanocomposites. Nous présentons ensuite les principes de fabrication, en commençant par la modification de certaines propriétés des argiles naturelles. Puis, nous décrivons les techniques généralement utilisées pour parvenir à les disperser à l'échelle nanométrique et, en particulier, celle du mélange à l'état fondu. Par ailleurs, nous présentons les techniques communément utilisées pour caractériser l'état de dispersion. Nous montrons enfin quelques résultats concernant le comportement rhéologique des nanocomposites déjà obtenus dans la littérature.

I.1 Structure et morphologie des argiles lamellaires

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium). Toutefois, il faut noter que certaines argiles ne présentent pas une structure feuilletée, mais en forme de tubes (des plaquettes enroulées).

I.1.1 Morphologie des argiles

A l'oeil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelque micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [1]. Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "**agrégat**" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "**particules primaires**". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en

"**cristallites**" ou "**tactoïdes**". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur ≤ 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. Nous présenterons un peu plus de détails dans le paragraphe suivant. La Figure I.1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile. A noter que, dans ce manuscrit, le terme "**agglomérat**" sera utilisé pour des objets plus gros que les poudres d'argile initiales, qui pourront se former lors de l'élaboration des nanocomposites.

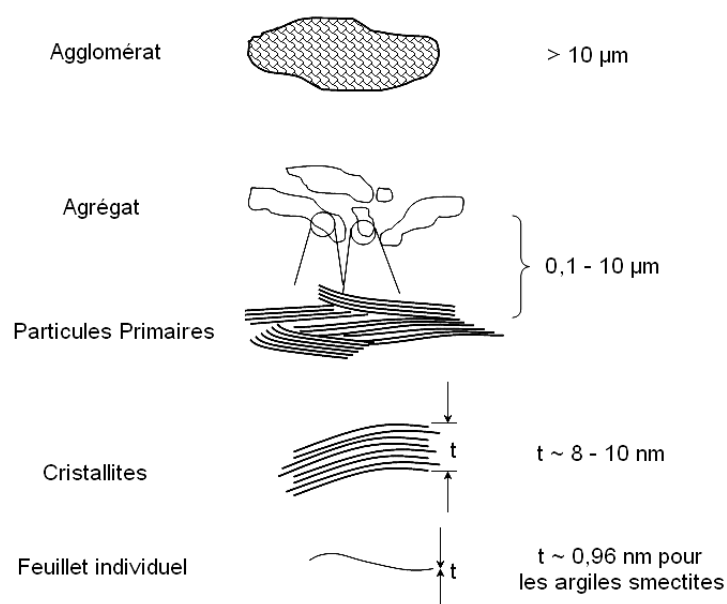


Figure I.1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile (après Vaia et al. [2]).

I.1.2 Structure cristallographique des argiles lamellaires

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH}_6)$), illustrés sur la Figure I.2.

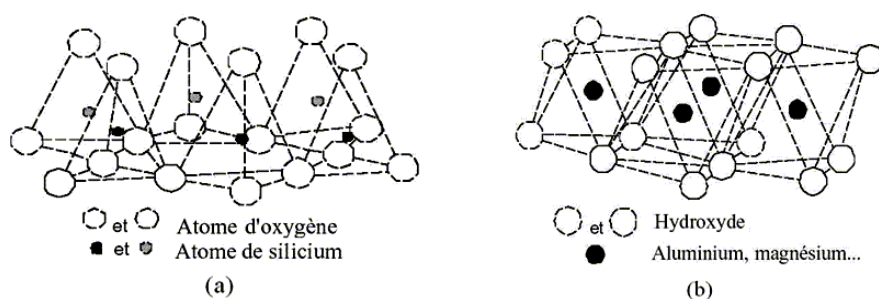


Figure I.2 : Éléments structuraux de bases des argiles lamellaires [3].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "**couches**", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe¹, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante [4] :

➤ *Minéraux argileux T-O ou 1/1*

Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH^- de la couche octaédrique (Figure I.3). Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O^- présents sur la surface supérieure et les atomes H^+ de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène $O-H$ forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. La structure cristallographique des minéraux argileux T-O est présentée à la Figure I.3. A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre accessible entre les feuillets.

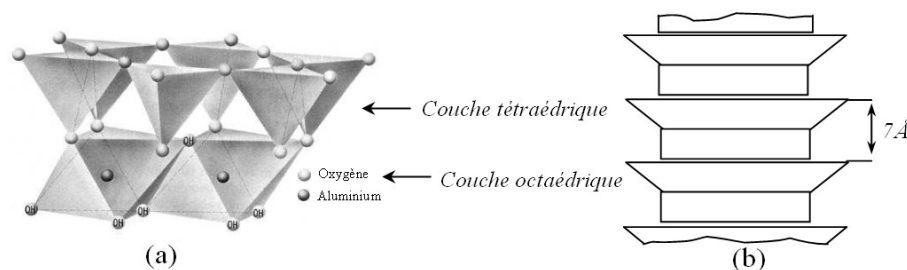


Figure I.3 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O.
(ex. kaolinite, $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) [4]

Dans ce groupement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Typiquement, une cristallite de kaolinite sera constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns.

¹ Substitution isomorphe : dans un réseau cristallin, substitution d'un atome par un autre de même taille, sans briser ni modifier la structure cristalline du minéral

La Figure I.4 regroupe les minéraux argileux T-O selon la structure des feuillets élémentaires.

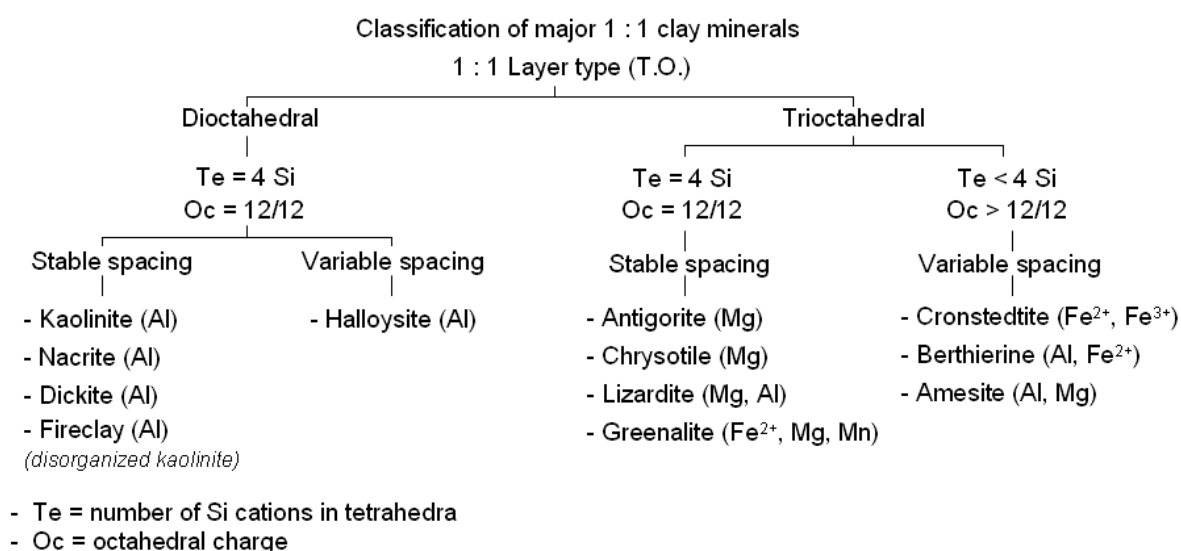


Figure I.4 : Classification des minéraux argileux T-O [5].

➤ Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première (Figure I.5). Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques, comme par exemple le mica (muscovite), le talc, etc. Naturellement, les argiles T-O-T peuvent se trouver dans trois situations différentes : (1) pas de substitution isomorphe, (2) substitutions octaédriques et (3) substitutions tétraédriques.

Dans la première situation (Figure I.5a), comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{3+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica (Figure I.5b), terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques : un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est

compensé par l'introduction d'ions potassium K^+ , qu'on appelle alors cation compensateur. L'espace créé entre les feuillets et occupé par la présence de K^+ induit un lien fort entre les feuillets (force électrostatique). Ceci traduit, comme pour la kaolinite et le talc, une grande stabilité de l'empilement des feuillets vis-à-vis de l'eau.

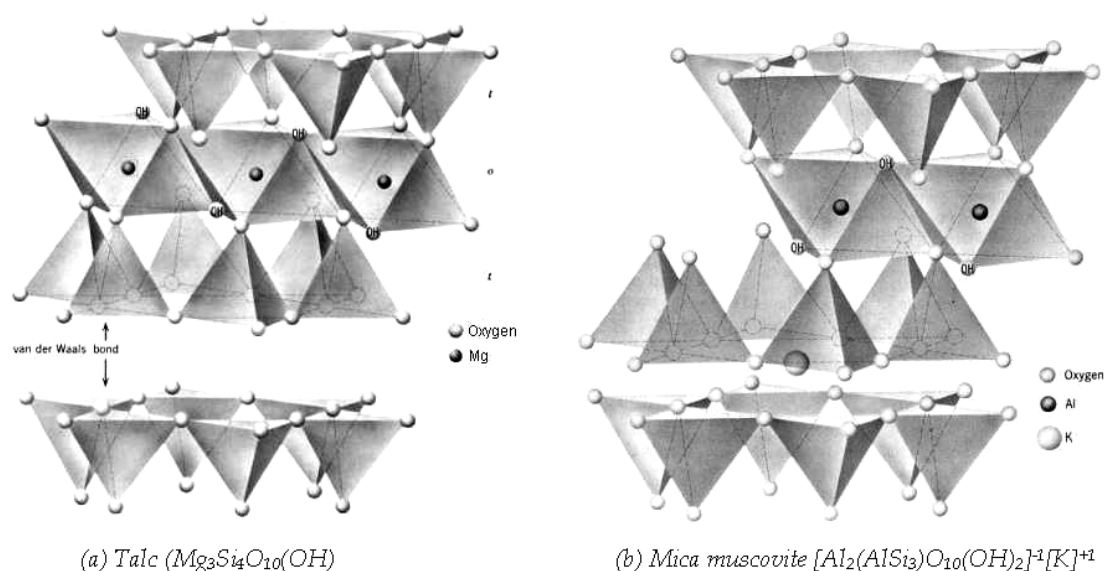
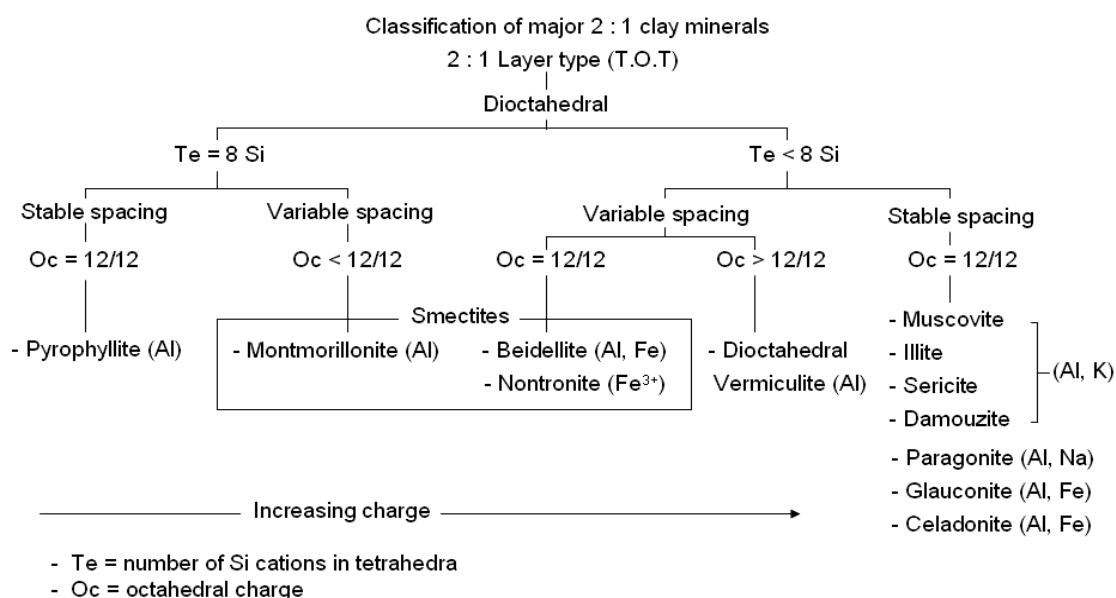
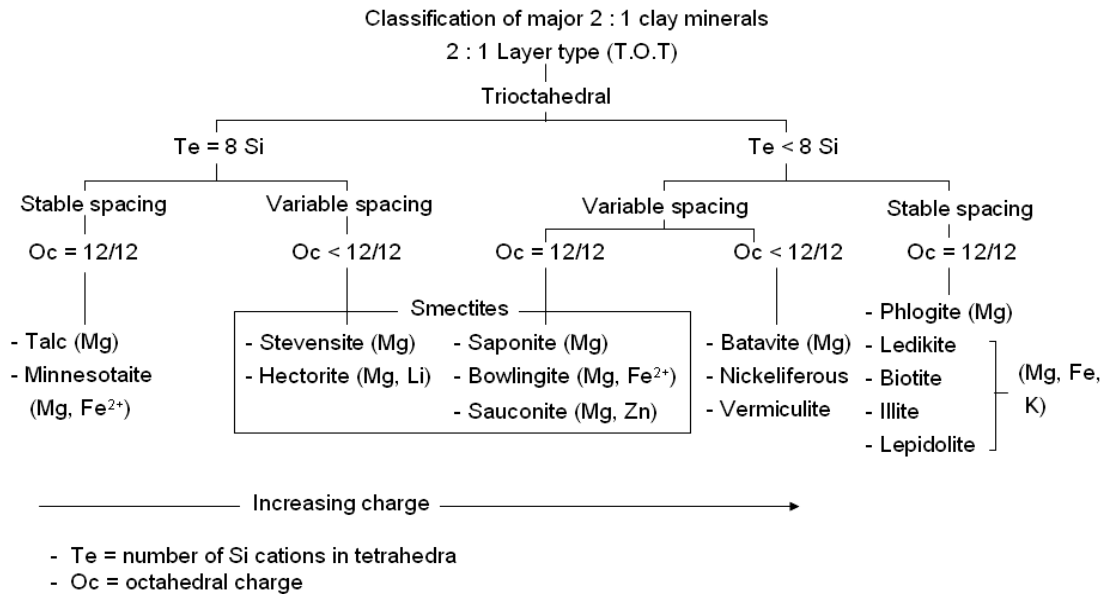


Figure I.5 : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [5].

Les différentes argiles classifiées selon la structure élémentaires $T-O-T$ sont présentées aux Figures I.6a et I.6b.



(a) Minéraux argileux T-O-T dioctaédriques



(b) Minéraux argileux T-O-T trioctaédriques

Figure I.6 : Classification des minéraux argileux T-O-T [5].

➤ Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1

Ce groupe d'argile représente en général les chlorites. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (Figure I.7).

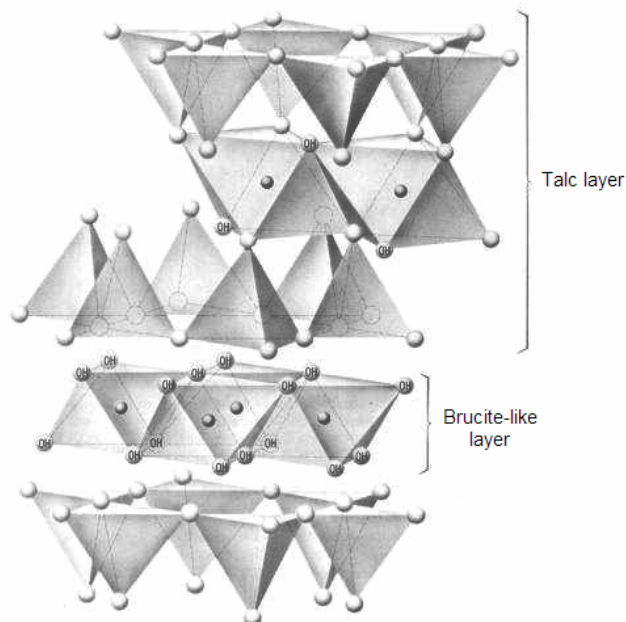


Figure I.7 : Représentation de la structure du feuillet de chlorite [5].

On voit donc que les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers matériels remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée la "**distance interlamellaire (d_{001})**", varie selon le classement. Elle dépend en général du type de cation compensateur qui est présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate. La distance interlamellaire de trois structures principales est présentée sur la Figure I.8. Ces valeurs sont désignées pour des argiles ayant une distance stable, donc indépendante de l'environnement, notamment l'humidité [4].

- Les minéraux argileux *T-O* ont une distance interlamellaire de 7 Å (kaolinite)
- Les minéraux argileux *T-O-T* ont une distance interlamellaire de :
 - 9,5 Å pour les argiles n'ayant aucune substitution isomorphe (talc, pyrophyllite) donc, aucune charge ni cations compensateurs.
 - 10 Å pour les argiles anhydres (présence principalement de cations K^+ dont la distance interlamellaire est stable).

Pour les argiles du groupe smectite ainsi que du groupe vermiculite, la distance interlamellaire varie selon l'environnement. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre (séchée), elle vaut environ 9,6 Å [6].

- Les minéraux argileux *T-O-T-O*, comme la chlorite, présentent une distance interlamellaire de 14 Å.

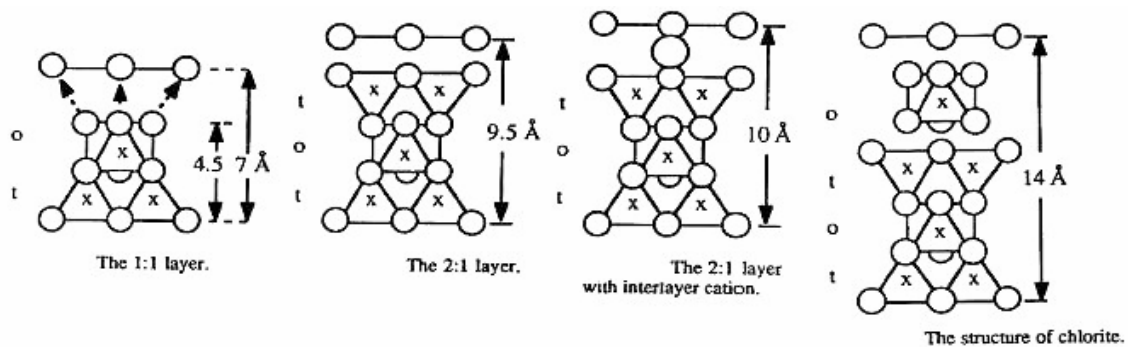


Figure I.8 : Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses [4].

I.2 Caractéristiques physiques des argiles lamellaires

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent des similitudes de structure cristalline (*T-O*, *T-O-T* ou *T-O-T-O*). Toutefois, pour une structure cristallographique identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physiques. Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives) à leur surface, compensées par la présence de cations compensateurs. La localisation des cations, le type et le nombre de

cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimique, notamment la capacité de gonfler en présence d'eau.

I.2.1 Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites (cf. Figure I.6b), se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [6] :

➤ *La charge permanente*

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

➤ *La charge variable*

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

➤ *Capacité d'échange cationique*

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na^+ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau I.1 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [5].

Tableau I.1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [5]

Cation Exchange Capacities (meq/100g) of clay Minerals	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

I.2.2 Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux *T-O* n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [4]. Cette propriété particulière rend les argiles *T-O* stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle l'on ne peut pas obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables.

Dans le cas des minéraux argileux *T-O-T*, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites (cf. Figure I.6). Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants [4] :

- la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$.
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement.

I.2.3 Surface spécifique

La Figure I.9 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [6].

Approximate Surface areas of Slected Clays			
Surface Area (m ² /g)			
Clay	Internal	External	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

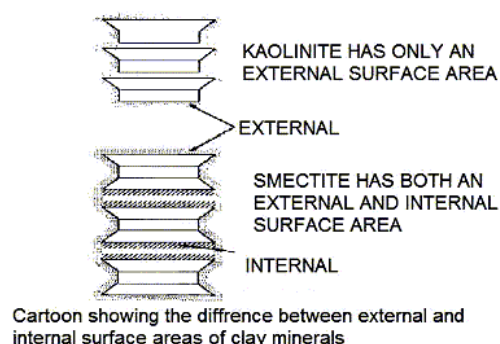


Figure I.9 : Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile [6].

On remarque que la surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est largement supérieure à celle des argiles non gonflantes.

L'ensemble des caractéristiques physiques et structurales des argiles lamellaires montre qu'il y a plusieurs types d'argile ayant une possibilité d'être employés pour la réalisation de nanocomposites. Le premier critère est la capacité de gonflement, pour que les feuillets soient séparables. Cependant, cela n'est pas suffisant car la capacité à gonfler en présence d'eau est due à la présence des cations compensateurs hydratables, ce qui rend les argiles trop hydrophiles pour permettre l'intercalation de molécules organiques comme les polymères. Il est donc nécessaire de modifier les propriétés de leur surface. A l'heure actuelle, il existe des argiles modifiées commercialisées pour la réalisation des nanocomposites. Elles sont majoritairement réalisées à partir de l'argile de type

montmorillonite, et c'est sans doute l'argile la plus utilisée dans ce domaine. En effet, le choix de l'argile de type montmorillonite est judicieux, car elle se situe dans le groupe smectite, l'un des groupements d'argile ayant la capacité de gonflement la plus élevée. En comparant aux autres argiles smectites, la montmorillonite présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible (substitution octaédrique), rendant la modification par échange cationique facile.

I.3 Traitement des argiles

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile. En effet, les argiles présentent une grande affinité pour l'eau, due à la présence de charges à leur surface. La séparation des feuillets d'argile en la dispersant dans un polymère fondu est donc très difficile. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. C'est avec cette technique que les argiles modifiées commercialisées que nous utiliserons ont été réalisées.

De fait, les cations compensateurs situés dans l'espace entre les feuillets sont remplacés par des argents de surface ou des tensioactifs. Par la suite, nous les appellerons ces argiles des "**argiles organophiles**".

I.3.1 Tensioactif ou agent d'interface

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils comportent deux parties de polarités différentes. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. Pour les tensioactifs commerciaux, la partie apolaire est souvent constituée par des mélanges de chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs. Ils sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales. Ces deux dernières donnent accès à des mélanges de chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires, de 8 à 18 atomes de carbone. Les groupements hydrocarbonés d'origine pétrochimique peuvent comporter des variations de longueur de chaîne ou de ramifications en fonction du procédé de synthèse [7].

Les tensioactifs utilisés pour modifier la surface des argiles dans le cas des nanocomposites sont les tensioactifs cationiques, caractérisés par une tête polaire chargée positivement en solution aqueuse. Pour la plupart des argiles organophiles commercialisées, on utilise fréquemment des sels d'ammoniums quaternaires, dont le contre-ion est l'halogène chlore. Leurs structures chimiques se distinguent par le nombre de chaînes hydrocarbonées (de 1 à 4 chaînes par molécule), la longueur de ces dernières (variant entre 8 et 18 atomes de carbone), et le groupement de tête polaire (2-hydroxyéthyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), méthyle (CH_3), benzyle ($\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), ...). La Figure I.10 présente un exemple de tensioactifs souvent utilisés pour modifier les argiles.

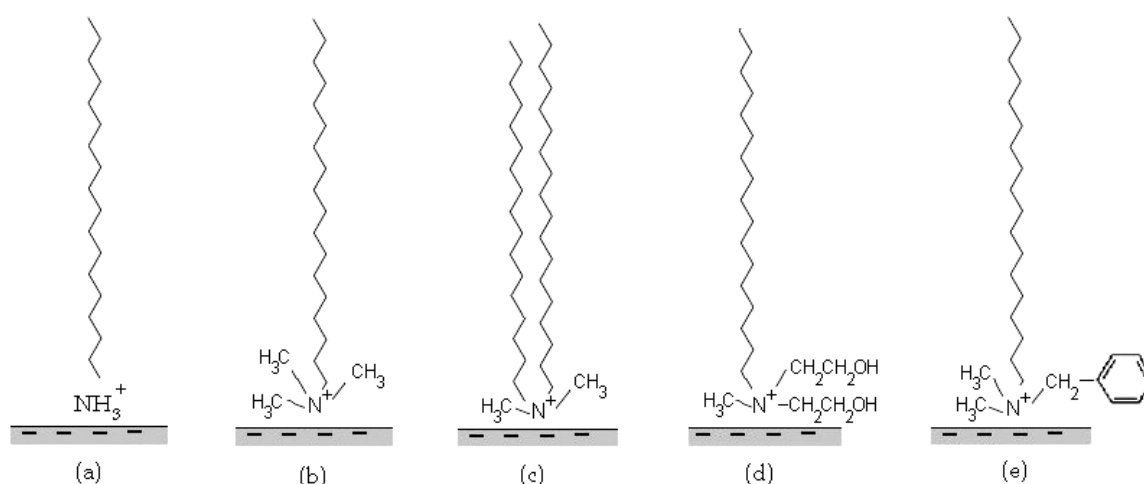


Figure I.10 : Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs.

(a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium
(d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyltriméthylammonium

(zigzag) représente la chaîne hydrocarbonée aliphatique dont la longueur est variable :
 $[(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3]$ pour (a) et $[\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3]$ pour ((b)-(e))

La méthode de modification se fait en général par la réaction d'échange cationique à l'état liquide. Les protocoles exacts utilisés dans la littérature ne sont pas tous identiques. Nous décrivons ici seulement quelques principes de base. Le mode opératoire consiste, en général, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délamainée (les feuillets sont séparés). Puis, on l'introduit dans une solution d'ions alkylammoniums, avec une certaine quantité d'ammoniums quaternaires, afin de réaliser l'échange. Les cations organiques, ainsi libérés, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface. Ce mécanisme d'adsorption est appelé "échange cationique". Une fois la réaction terminée, l'argile organophile est rincée, séchée et broyée pour l'obtenir sous forme de poudre.

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans le processus d'échange et influencer les caractéristiques finales des argiles organophiles, à savoir la température à laquelle est

réalisé l'échange, la concentration de tensioactif introduite par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile et la nature des argiles (valeur de CEC notamment).

I.3.2 Caractéristiques structurales des argiles organophiles

Après le processus d'échange cationique, les cations compensateurs ont été remplacés par les molécules de tensioactifs. La tête polaire des tensioactifs s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire, d_{001} , observable par la diffraction des rayons X¹. Cette augmentation dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets, résultant en grande partie de la longueur et la concentration de ces dernières.

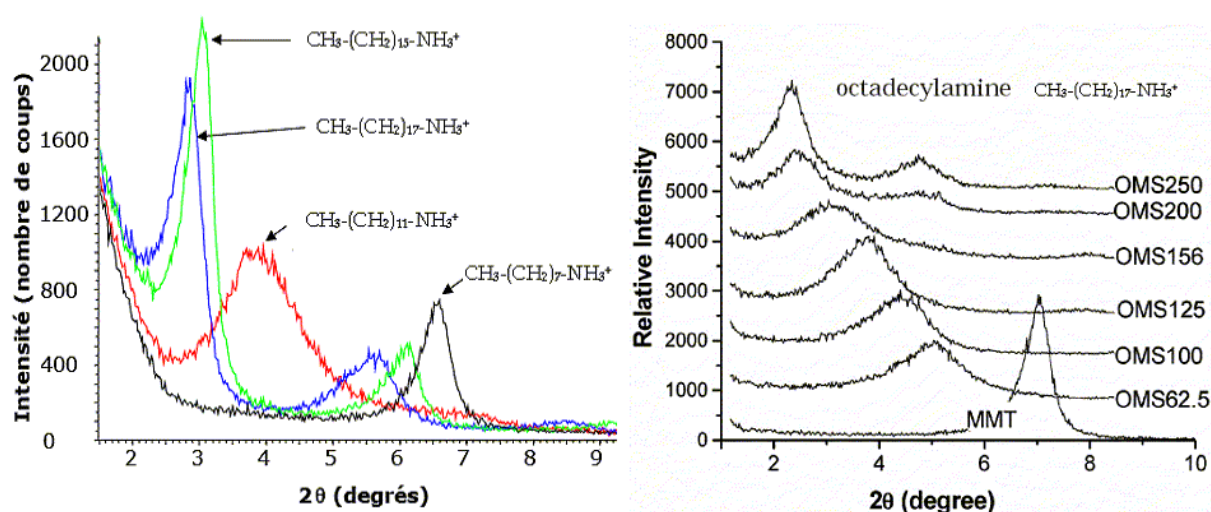


Figure I.11 : (a) Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la longueur de chaîne hydrocarbonée (variant entre 8 et 18 atomes de carbone, réalisé à 2 CEC) [8]
(b) Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la concentration de tensioactif (variant entre 0,625 et 2,5 CEC, réalisé avec la longueur de chaîne de 18 atomes de carbone) [9]

Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration de tensioactifs augmentent (Figure I.11) [8,9]. Par ailleurs, l'augmentation progressive de la distance interlamellaire avec la concentration en tensioactif indique que le tensioactif excédentaire peut se loger dans l'espace entre les feuillets, sans véritablement s'accrocher à la surface (physisorption). La partie polaire de ces molécules peut alors donner un caractère polaire aux argiles organophiles.

¹ Chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de la distance interlamellaire d_{001} . Elle est calculée en appliquant la loi de Bragg ($n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$). Le positionnement du pic indiquant la valeur " d_{001} " des argiles est situé à des angles de diffraction inférieurs à 10° . Le déplacement du pic de diffraction vers les petits angles se traduit alors par une augmentation de la distance interlamellaire, d_{001} .

La relation entre la distance interlamellaire et l'organisation des chaînes hydrocarbonées a été étudiée depuis de nombreuses années par Jordan [10] et Lagaly [11,12]. Ils ont proposé 4 modèles d'organisations des chaînes dans l'espace entre les feuillets, illustrés sur la Figure I.12.

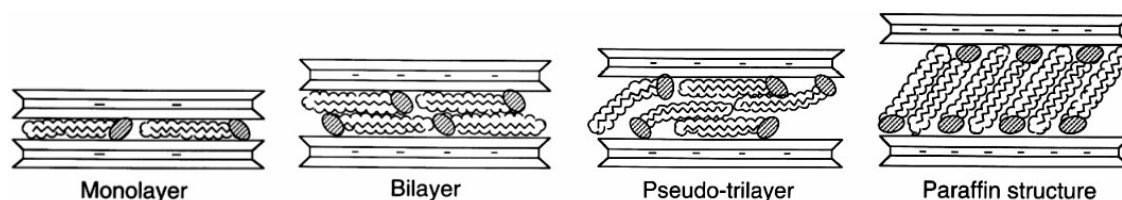


Figure I.12 : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [11].

- *Monocouche* : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- *Bicouche* : elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.
- *Pseudo-tricouche* : cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.
- *Paraffinique* : elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC (cf. paragraphe I.2).

Les modèles décrits ci-dessus supposent que les chaînes hydrocarbonées (liaisons carbone-carbone) sont toutes en conformation trans. Cela permet de calculer une distance interlamellaire approximative à partir de la caractéristique géométrique des molécules de tensioactif¹. Ces auteurs ont montré que la valeur de la distance interlamellaire d'une montmorillonite modifiée de 1,36 nm, 1,76 nm et 2,2 nm correspond à la configuration monocouche, bicouche et pseudo-tricouche, respectivement.

¹ La distance interlamellaire est calculée à partir de la caractéristique géométrique du tensioactif en prenant l'épaisseur de chaîne alkyle égale à 0,4 nm (l'épaisseur d'un CH₂). On obtient la valeur $d_{001} = 0,96 \text{ nm} + 0,4 \text{ nm} = 1,42 \text{ nm}$ pour la structure monocouche et $d_{001} = 0,96 \text{ nm} + (2 \times 0,4) \text{ nm}$ pour la structure bicouche, etc. A noter qu'en réalité il faut tenir compte de la dimension de la tête polaire de la molécule de tensioactif.

Les résultats récents de Hackett et al. [13], illustrés sur la Figure I.13, obtenus par simulation en dynamique moléculaire et expérimentalement, sont cohérents avec les modèles proposés par Lagaly. Ces auteurs obtiennent des valeurs de la distance interlamellaire de 1,32 nm, 1,80 nm et 2,27 nm, respectivement pour la structure monocouche, bicouche et pseudo-tricouche. Cependant, quelle que soit la structure obtenue, les chaînes hydrocarbonées n'ont pas seulement une conformation trans, comme supposé dans les modèles de Lagaly.

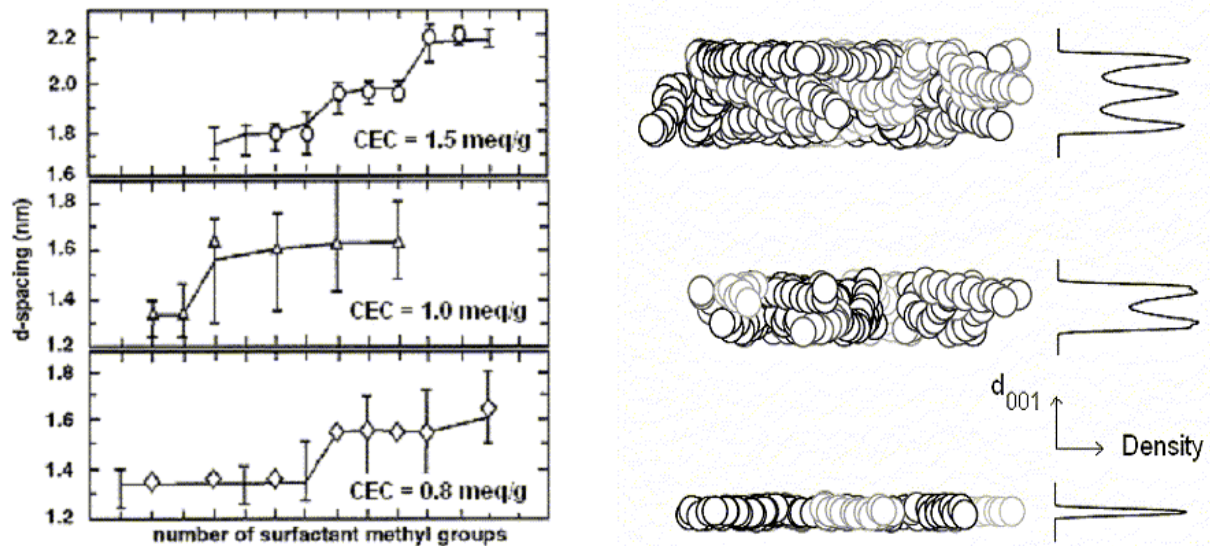


Figure I.13 : Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la longueur de chaîne hydrocarbonée pour des argiles ayant des valeurs de CEC différentes. (symbole = simulation, line = expérimental) [13]

Vaia et al. [14], par des mesures de spectrométrie infra-rouge et simulation dynamique moléculaire, ont observé la même conclusion. Ils ont démontré que les chaînes hydrocarbonées peuvent adopter une conformation gauche. La présence de la conformation gauche peut conduire les chaînes hydrocarbonées à un état plus ou moins désordonné, résultant du rapport de conformation gauche/trans (Figure I.14).



Figure I.14 : Deux type d'organisations des chaînes alkyles conduisant à la même distance interlamellaire (a) conformation trans et (b) conformation gauche [14].

Ces dernier travaux indiquent que les chaînes peuvent passer de l'état quasi-solide (toutes les chaînes ont une conformation trans) à l'état quasi-liquide, lorsque la longueur et la densité des chaînes ou la température augmentent. Cette transformation peut être également observée par des mesures de DSC [14,15].

I.3.3 Caractéristiques thermiques des argiles organophiles

Lors de la fabrication des nanocomposites, la température à laquelle on travaille est souvent élevée, notamment pour les techniques de mélange à l'état fondu. Si la température du procédé est supérieure à celle de la résistance thermique des tensioactifs, la dégradation de ces derniers peut éventuellement poser des problèmes. La caractéristique thermique des argiles organophiles est donc un paramètre important à prendre en compte. Les principales techniques utilisées dans la littérature pour étudier les caractéristiques thermiques sont l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse calorimétrique (DSC). Ces techniques permettent à de nombreux auteurs d'étudier les transformations de phase, évoquées dans le paragraphe précédent, la dégradation des tensioactifs ainsi que le changement des caractéristiques structurales des argiles organophiles dû à la température [8, 14-17]. Il faut noter que les argiles organophiles utilisées dans ces études sont essentiellement des argiles commercialisées¹ et certains résultats présentés ci-après correspondent aux produits que nous utiliserons dans notre étude.

Nous présentons tout d'abord la caractéristique de décomposition de l'argile naturelle de type montmorillonite (référence, Cloisite®Na⁺)², illustrée sur la Figure I.15. On peut distinguer trois zones de décomposition différentes [16]:

- $T < 100^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la perte de l'eau située entre les cristallites ou les particules primaires.
- $100^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la perte de l'eau qui se retrouve piégée dans l'espace entre les feuillets
- $T > 400^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la déshydroxylation des feuillets d'argile.

¹ Les argiles organophiles sont réalisées à partir de l'argile naturelle de type montmorillonite.

² Cloisite®Na⁺ est une montmorillonite purifiée commercialisée par la société Southern Clay Products.

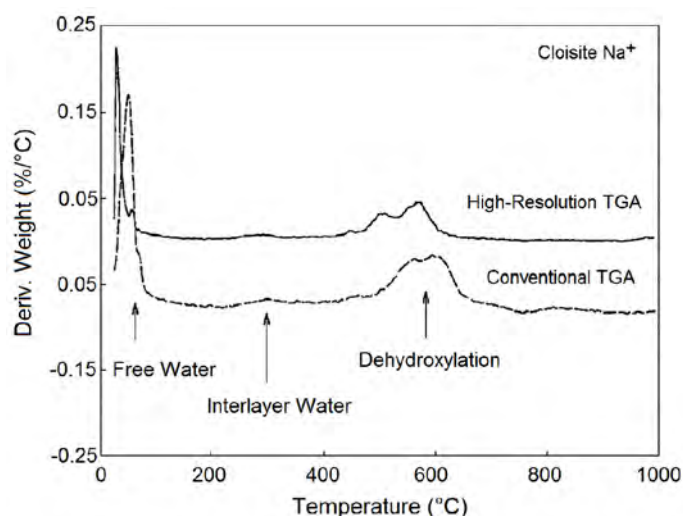


Figure I.15 : Décomposition de la montmorillonite naturelle, Cloisite Na⁺ [16].

Pour les argiles organophiles, la caractérisation thermique est assez complexe. On peut, néanmoins, distinguer deux comportements principaux : la transformation de phase et la dégradation des tensioactifs.

A base température ($T < 150^{\circ}\text{C}$), on observe en général la transformation de phase due au changement de conformation des chaînes hydrocarbonée. Il est observé, pour la plupart des argiles organophiles, à des températures comprises entre 50°C et 70°C [9,14,15].

Pour des températures plus élevées ($T > 180^{\circ}\text{C}$), la dégradation des molécules de tensioactifs peut se produire. Elle est généralement observée pour une température comprise entre 180°C et 400°C . Xie et al. [16] ont montré, pour de nombreuses argiles modifiées, que la température à laquelle la première perte de masse se manifeste ("onset temperature") est pratiquement indépendante de la nature et de la concentration de tensioactifs utilisées (Figure I.16). Elle se situe à une température d'environ 180°C . Cependant, contrairement à l'"onset temperature", l'évolution de la dégradation dépend des caractéristiques des tensioactifs. Le mécanisme de dégradation n'est, toutefois, pas encore élucidé. Certains auteurs [8,16,17] admettent que la première dégradation observée pour des températures comprises entre 200°C et 280°C est due aux molécules de tensioactifs excédentaires. Ces molécules ne sont pas liées ioniquement à la surface des feuillets et peuvent être éliminées par un simple rinçage ou une température élevée. La deuxième dégradation, observée à température plus importante ($280^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$), est attribuée aux molécules fortement liées à la surface par les forces électrostatiques.

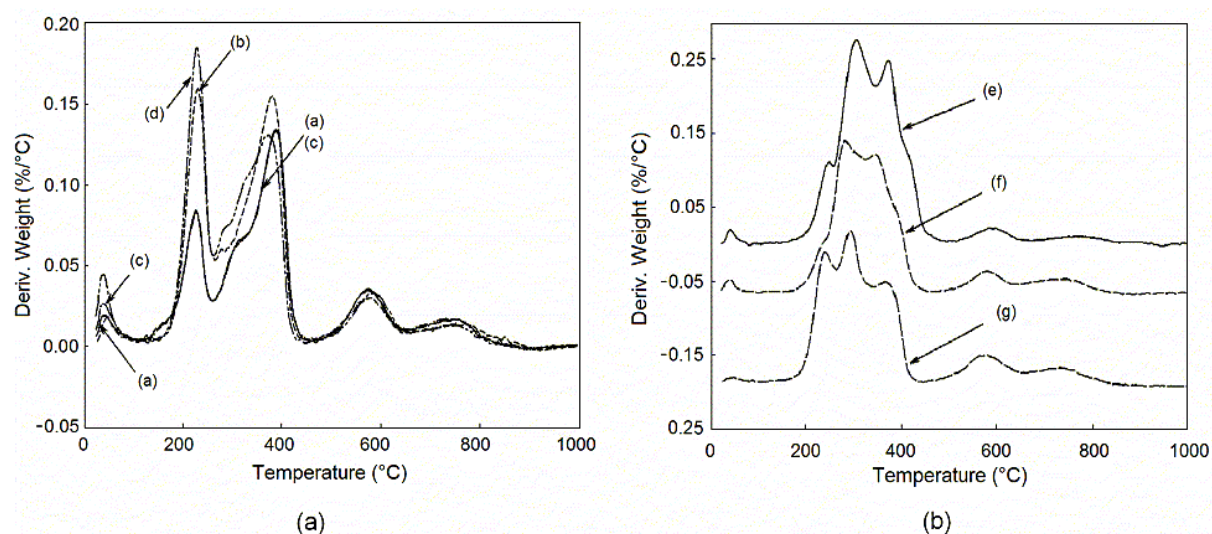


Figure I.16 : Degréation des différentes argiles organophiles sous environnement de N_2 très pur. (a) les tensioactifs portent une chaîne hydrocarbonée (b) les tensioactifs portent deux chaînes hydrocarbonées [16]

Toutefois, les résultats observés par Xie et al. [16] sont beaucoup plus complexes. La dégradation n'est pas présentée seulement en deux étapes. Ils évoquent aussi l'effet de confinement qui peut perturber le mécanisme de dégradation en protégeant l'évaporation des produits dégradés.

I.4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites.

Giannelis et al. [21] et Alexandre et Dubois [18] ont défini un système comme **"intercalé"** quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée. Le système est dit **"exfolié"** ou **"délaminé"** lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme **"immiscible"** ou **"microcomposite"** lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés. La Figure I.17 présente schématiquement les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.

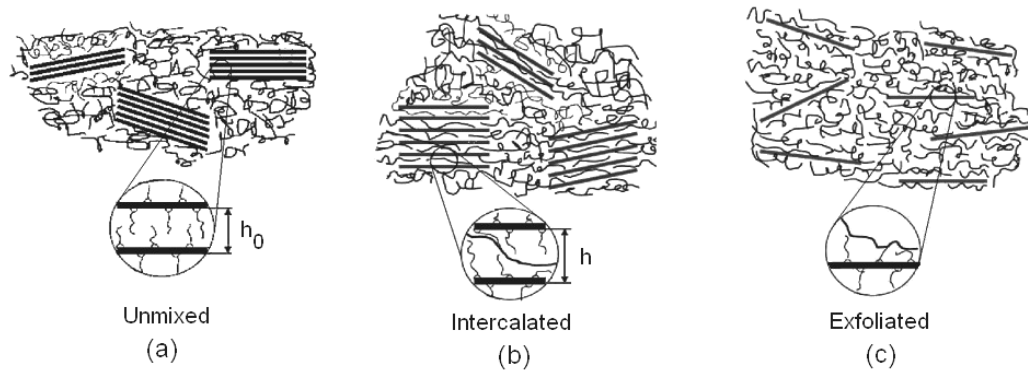


Figure I.17 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [22].

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'"**exfoliation partielle**". En outre, il existe également la notion de morphologie "**intercalée désordonnée**" et de morphologie "**exfoliée ordonnée**" [35]. La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques les plus communément utilisées, pour caractériser et évaluer l'état de dispersion des argiles au sein de la matrice. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. Elle peut être également utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation et l'évolution de la distance interlamellaire en temps réel [2]. La Figure I.18 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites, illustrées sur la Figure I.17.

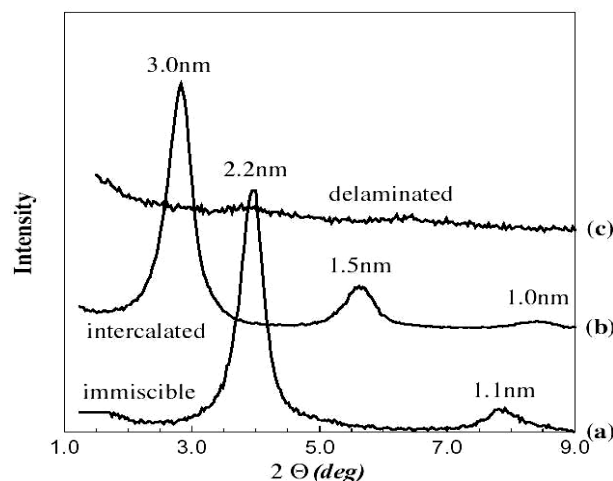


Figure I.18 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites [21].

Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles [31]. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction.

Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. En effet, le pic peut être indétectable aux très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité.

L'observation par MET est alors nécessaire, au moins pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'état exfoliation. Elle peut être utilisée pour observer la répartition des feuillets au sein de la matrice. Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, car la surface d'observation est très faible.

Les études sur le comportement rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion. Nous montrerons par la suite que les nanocomposites adoptent un comportement très particulier, comparé à celui de la matrice polymère, ce qui peut être éventuellement utilisé pour caractériser la différence d'état de dispersion.

I.5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [18-20]:

- polymérisation in situ ;
- utilisation de solvant ;
- mélange à l'état fondu.

➤ *Polymérisation in situ* :

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.19). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite [23,24], les nanocomposites époxydes [25], les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle [26,27].

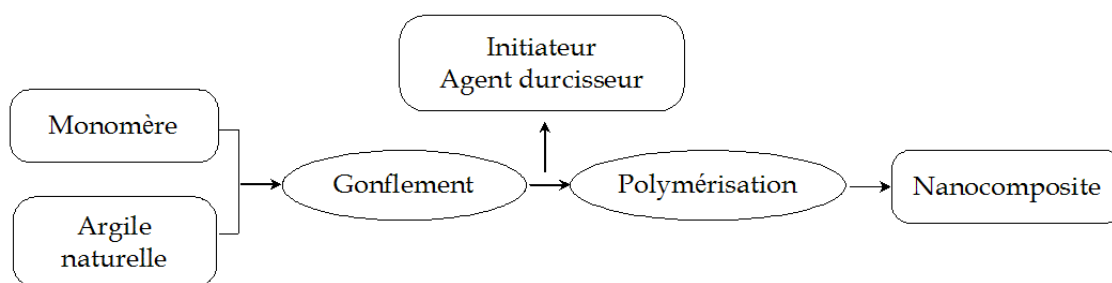


Figure I.19 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

➤ *Utilisation de solvant* :

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure I.20). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [28,29].

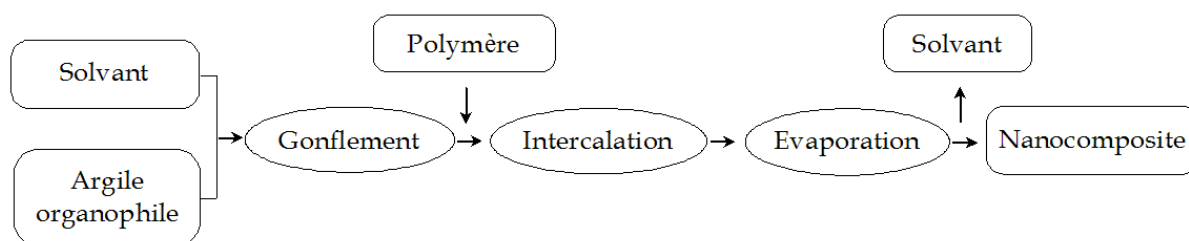


Figure I.20 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

➤ *Mélange à l'état fondu*

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure I.21). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion baxis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés essentiellement à cette technique. Nous la présentons donc par la suite un peu plus en détail.

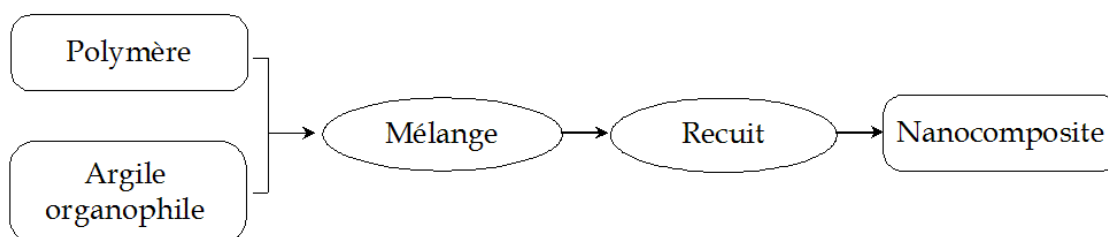


Figure I.21 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

Dans cette technique, les argiles utilisées sont essentiellement les argiles organophiles, même si des études récentes ont montré que l'utilisation d'argile non traitée pour la matrice polypropylène est possible [34]. Les premiers travaux concernant cette technique ont été réalisés par Vaia et al. [2,30-32]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène peuvent diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de l'ordre de 2,13 nm. La pénétration des chaînes de polystyrène conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm (Figure I.22). Ceci indique donc que la séparation des feuillets d'argile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu.

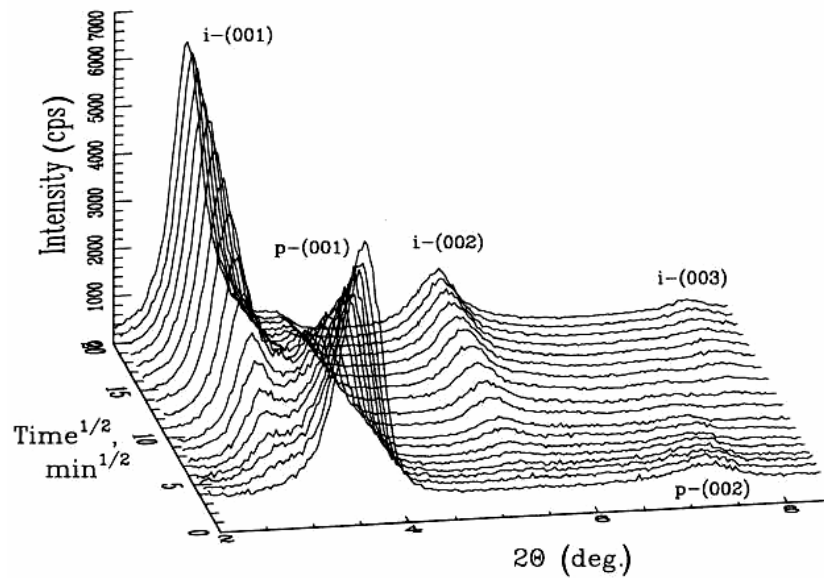


Figure I.22 : Evolution de la distance interlamellaire d'une argile (F18, fluorohectorite modifiée par l'octadecyl-ammonium, $d_{001}=2,18$ nm) par la matrice polystyrène (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) à 160°C pour une proportion de 1/3 (F18/PS) [2].

Vaia et Giannelis [31] ont expliqué le processus d'intercalation à travers un modèle énergétique, basé sur la théorie de Flory-Huggins. Leur modèle stipule que la différence d'énergie libre par unité de volume, ΔG , est égale à la différence d'énergie interne due aux différentes interactions entre les trois constituants (polymère/argile/surfactant) du système, moins la contribution entropique associée au changement de configuration : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Concernant l'entropie ΔS , lorsque les chaînes de polymère pénètrent dans l'espace entre les feuillets, cela entraîne une perte importante d'entropie, compensée en partie par l'augmentation de la liberté conformationnelle des chaînes de surfactants, due à l'augmentation de la distance interlamellaire. L'énergie libre dépend donc de la distance interlamellaire. Concernant l'énergie interne ΔH , elle est la somme des interactions des paires des différents constituants, multipliée par l'aire de contact entre ces mêmes constituants. Ce terme caractérise, en effet, les affinités respectives entre les différents constituants. L'énergie libre du système, $\Delta G < 0$, indique qu'une intercalation est favorable. Au contraire, $\Delta G > 0$ indique qu'un état initial non intercalé est favorable. Nous renvoyons le lecteur pour plus de détails aux références citées précédemment [30,31].

Le processus d'intercalation est un problème cinétique, c'est-à-dire qu'il nécessite un certain temps pour que les chaînes de polymère puissent s'intercaler complètement dans tout l'espace entre les feuillets. La cinétique dépend de la température et de la masse moléculaire de la matrice polymère : elle est accélérée en augmentant la température et en diminuant la masse moléculaire, comme le montre la Figure I.23.

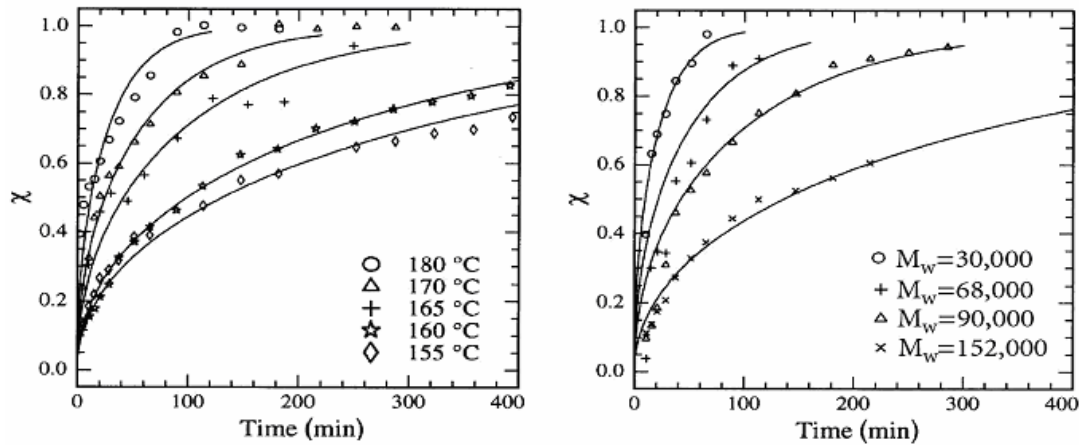


Figure I.23 : Evolution de la fraction d'argile organophile (χ) intercalée par les chaînes de polystyrène en fonction (a) du temps de recuit (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) et (b) de la masse moléculaire du polystyrène ($T = 180^\circ\text{C}$) [2].

Fort heureusement, la cinétique d'intercalation est également dépendante de la taille des particules d'argile. Ceci signifie que, en diminuant la taille des particules, on peut accélérer le processus d'intercalation. La Figure I.24 présente l'importance de la taille des particules d'argile sur la cinétique d'intercalation réalisée par Vaia et al. [2]. Après recuit, dans une matrice polystyrène à 170°C pendant 40 min, de deux argiles organophiles, l'une de moins de $100\ \mu\text{m}$ et l'autre de plus de $200\ \mu\text{m}$, l'argile ayant une taille plus petite est complètement intercalée ($i\text{-}d_{001}$) par les chaînes de polystyrène, alors que celle ayant une taille plus importante ne présente qu'une intercalation partielle, montrant le pic de diffraction caractéristique de l'argile non intercalée ($p\text{-}d_{001}$). Toutefois, il faut noter également que les argiles organophiles commercialisées ont en général une taille moyenne de particules bien inférieure ($< 10\ \mu\text{m}$) à celle utilisée dans les travaux de Vaia et al.

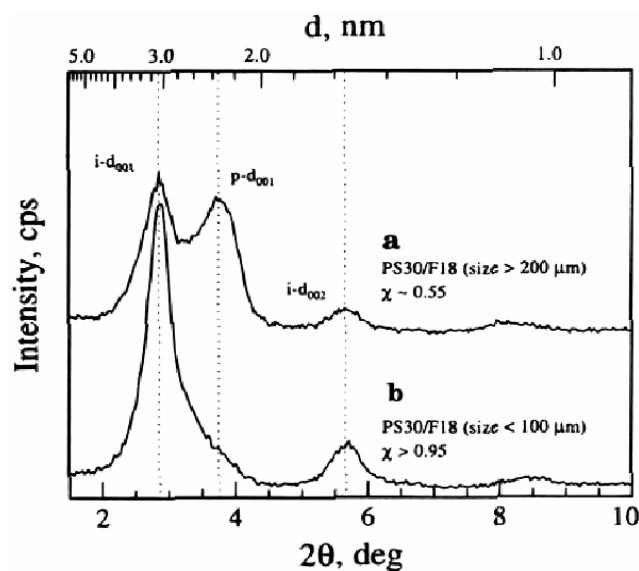


Figure I.24 : Comparaison des spectres de diffraction des nanocomposites obtenus avec des argiles organophiles de tailles différentes [2].

I.6 Nanocomposites à base de polypropylène

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la réalisation de nanocomposites de polypropylène par la technique de mélange à l'état fondu. La première étape est de parvenir à intercaler les chaînes de polypropylène dans l'espace entre les feuillets, puis la séparation des feuillets se réalise grâce au cisaillement. Comme montré par Vaia et Giannelis [31,32], le processus d'intercalation peut être expliqué par la contribution de l'énergie interne et de l'entropie du système. Cette dernière résulte d'une compétition entre une perte d'entropie des macromolécules (matrice) et un gain d'entropie pour les chaînes de surfactant, résultant en un changement d'entropie du système, soit proche de zéro, soit avec une valeur négative. En conséquence, c'est l'énergie interne qui déterminera si l'intercalation est possible ou non ($\Delta G < 0$ ou $\Delta G > 0$). Cette énergie interne dépend des interactions entre les composants (polymère/surfactant, polymère/argile et surfactant/argile), qui peuvent être déterminées par l'énergie de l'interface entre les composants. Pour que l'intercalation se produise, il faut (1) diminuer au maximum les interactions favorables entre les surfactants et l'argile et/ou (2) maximiser les interactions favorables entre l'argile et le polymère (matrice) [36]. Les polymères polaires sont en général en mesure de créer des interactions polymère/argile plus favorables que les interactions surfactants/argile, qui sont typiquement très faibles. Cependant, le polypropylène a la même nature que les surfactants (apolaire) et donc le même potentiel d'interaction. En conséquence, l'intercalation est difficilement obtenue dans le cas du polypropylène ou des polymères apolaires. Pour remédier à cette difficulté, on emploie très souvent un compatibilisant, qui se distingue par sa structure chimique, sa polarité et sa masse moléculaire. L'état de dispersion va dépendre par conséquent des caractéristiques des compatibilisants utilisés. Il dépend par ailleurs de la formulation ainsi que des conditions de mise en œuvre.

I.6.1 Influence des agents compatibilisants

Kato et al. [37-39] sont les premiers à avoir utilisé des agents compatibilisants pour réaliser des nanocomposites de polypropylène par mélange à l'état fondu. Ils comparent deux compatibilisants, le polypropylène modifié anhydride maléique (PP-MA1, $M_w = 30000$ g/mol, indice d'acide¹ = 52 mg KOH/g) et le polypropylène modifié par hydroxyde (PP-OH, $M_w = 40000$ g/mol, valeur d'OH = 54 mg KOH/g), en utilisant une argile modifiée par l'amine stéaryle (compatibilisant/argile). Ils obtiennent relativement le même niveau

¹Indice d'acide : c'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 g de l'échantillon. S'il n'y a pas de fonction acide libre, l'indice d'acide est égal à zéro.

d'intercalation, indiquant l'indépendance du type de fonction. Par contre, le niveau d'intercalation augmente lorsque le rapport compatibilisant/argile augmente. Cependant, en utilisant un autre PP-MA à faible teneur en anhydride maléique (PP-MA2, $M_w = 12000$ g/mol, indice d'acide = 7 mg KOH/g), l'intercalation n'est pas achevée, ce qui montre qu'il y a une valeur minimum sur la polarité pour que l'intercalation se produise. Par la suite, ils ont étudié la miscibilité entre le PP-MA et la matrice polypropylène en comparant le PP-MA1 avec un autre PP-MA (PP-MA3, $M_w = 12000$, indice d'acide = 26 mg KOH/g). En dispersant l'argile organophile dans les deux PP-MA, ils obtiennent relativement le même résultat. Par contre, lors de la réalisation du nanocomposite avec une formulation PP/PP-MA/argile, ils observent un meilleur résultat avec le PP-MA à faible teneur en MA (26 mg KOH/g). Ils expliquent ce résultat par le fait que le PP-MA à fort teneur en MA peut diminuer la miscibilité entre le PP-MA et la matrice polypropylène.

En résumant ces premiers travaux, l'intercalation est observée lorsque l'agent compatibilisant a une polarité suffisante ; par conséquent, la teneur en anhydride maléique doit être suffisamment élevée. Toutefois, elle ne peut pas dépasser une certaine limite, afin de garder la miscibilité entre l'agent compatibilisant et la matrice polypropylène. Ces auteurs ont expliqué par ailleurs que la force motrice conduisant à l'intercalation est à l'origine de l'interaction entre le groupement anhydride maléique et les oxygènes en surface des feuillets d'argile, sans pour autant avoir montré l'existence d'une telle interaction.

Très récemment, Szasdi et al. [40] ont abordé ce sujet et étudié l'interaction entre le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA, 3,5% d'anhydride maléique) et l'argile modifiée par hexadécylamine et N-cetylpyridinium. Ils ont observé par spectroscopie infrarouge que le PP-g-MA peut créer des interactions avec l'hexadécylamine, mais pas avec le N-cetylpyridinium. Ceci signifie que le rôle du PP-g-MA dépend également de la modification des argiles, et que l'interaction a lieu avec le surfactant et non pas avec la surface d'argile, contrairement à ce qui est proposé par Kato et al. [37-39].

La concentration en agent compatibilisant a également un impact important sur l'état de dispersion. Xu et al. [41] ont étudié l'influence de la concentration de deux PP-g-MA avec respectivement des taux de greffage de 0,6 et 0,9 %. Ils ont observé que le niveau d'intercalation est amélioré lorsque le PP-g-MA à fort taux de greffage (0,9 %) est utilisé et cet effet se manifeste à faible pourcentage de PP-g-MA ajouté. Marchant et Jayaraman [42] ont étudié également l'influence du taux de PP-g-MA ajouté avec des PP-g-MA ayant un taux de greffage différent. Ils ont proposé d'utiliser le rapport molaire d'anhydride maléique sur les chaînes de compatibilisant pour décrire l'efficacité des agents compatibilisants. Ils ont constaté qu'une faible concentration en PP-g-MA est nécessaire pour obtenir une exfoliation significative si ce rapport molaire est élevé.

Boucard [43] a étudié l'effet de la masse moléculaire, ainsi que du taux de greffage d'anhydride maléique des agents compatibilisants de type PP-g-MA. Il a observé que l'utilisation d'un PP-g-MA fortement greffé (2,9 % d'anhydride maléique) et donc de faible masse moléculaire ($M_w = 9100$ g/mol) ne permet pas la dispersion des argiles organophiles dans la matrice. Il explique ce résultat par une éventuelle séparation de phase entre le PP-g-MA et la matrice polypropylène. En revanche, pour des PP-g-MA de masse moléculaire équivalente (88500 g/mol, 1,4 % MA et 95000 g/mol, 0,55 % MA) et miscibles avec la matrice PP, le meilleur résultat est obtenu avec le PP-g-MA ayant le taux de greffage le plus important (1,4 % d'anhydride maléique).

A travers ces quelques exemples de la littérature, on constate l'importance de l'agent compatibilisant sur la formation des nanocomposites de polypropylène. Toutefois, les caractéristiques nécessaires du compatibilisant, essentiellement le PP-g-MA, ne sont pas encore bien définies. Néanmoins, on peut remarquer que, dans la plupart des cas, le meilleur résultat est obtenu avec un PP-g-MA fortement greffé, en respectant la miscibilité avec la matrice. Cependant, la connaissance exacte du rôle du compatibilisant, notamment les interactions qui peuvent se développer avec l'argile organophile, reste beaucoup moins évidente.

I.6.2 Influence des paramètres de mise en œuvre

Au-delà des affinités entre la matrice polypropylène et l'argile organophile qui conditionnent l'état d'intercalation, l'exfoliation des feuillets nécessite en outre l'application de cisaillement afin de séparer ceux-ci. La plupart des nanocomposites ont été réalisés en extrusion baxis. Le premier travail qui montre l'importance de cette étape est celui de Dennis et al. [44]. Ils ont réalisé des nanocomposites de polyamide en utilisant différentes extrudeuses (monovis et baxis), équipées de différents profils de vis. Leurs résultats montrent effectivement l'effet des différentes machines utilisées. Ils ont tenté de relier l'état de dispersion au temps de séjour, ainsi qu'à la variance de la distribution. Mais, en raison de résultats expérimentaux très limités, la relation obtenue reste incertaine. Kwak et al. [45] ont étudié l'effet des conditions opératoires, en mélangeur interne, sur l'état de dispersion de nanocomposites de polyéthylène en ajoutant 25 % de PE-g-MA. Ils constatent que l'état de dispersion est amélioré en augmentant le taux de cisaillement, la température et le temps de mélange. Toutefois, il faut noter que ces résultats sont basés seulement sur la diffraction des rayons X.

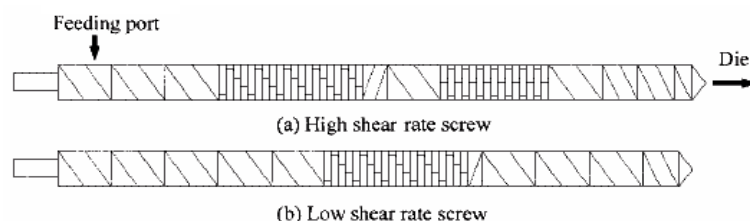


Figure I.25 : Géométrie des profils de vis utilisés par Zhu et Xanthos. $L/D = 16,2$ Le temps de séjour pour le profil "a" est de l'ordre de 60 secondes et pour le profil "b" de l'ordre de 20 secondes [46].

Récemment, Zhu et Xanthos [46] ont effectué une étude sur l'effet du profil de vis ("high shear" et "low shear"), illustrés sur la Figure I.25), de la vitesse de rotation (débit constant = 4,5 kg/h) ainsi que du nombre de passages, sur la formation de nanocomposites de polypropylène (PP/Polybond®3200/Cloisite®15A, d'une formulation de 90/5/5, Polybond®3200, 1 % d'anhydride maléique). La température de régulation est fixée à 160/180/180°C. Ils ont constaté qu'en préparant un mélange-maître, puis en le diluant dans le polypropylène, on obtient un meilleur résultat par rapport à l'introduction de tous les composants en même temps. Toutefois, en diluant dans le profil *a* ("high shear") à forte vitesse de rotation (300 tr/min), le niveau d'intercalation déjà obtenu peut être diminué.

Wang et al. [47] ont récemment étudié l'effet du procédé d'extrusion sur la formation de nanocomposites de polypropylène, en utilisant une extrudeuse co-rotative avec $L/D = 45$ et $D = 31,5$ mm. Le profil de vis est illustré sur la Figure I.26. Leurs études se sont focalisées sur la position de l'alimentation du polypropylène (en tête d'extrudeuse ou après la fusion) et la voie mélange-maître. La formulation de PP/PP-g-MA/Nanomer®I.30P, avec différents types de PP-g-MA (le taux d'anhydride maléique variant de 0,5 à 4 %), et les conditions opératoires sont fixées ($N = 200$ tr/min, $Q = 3,5$ kg/h et $T_{reg} = 165^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$).

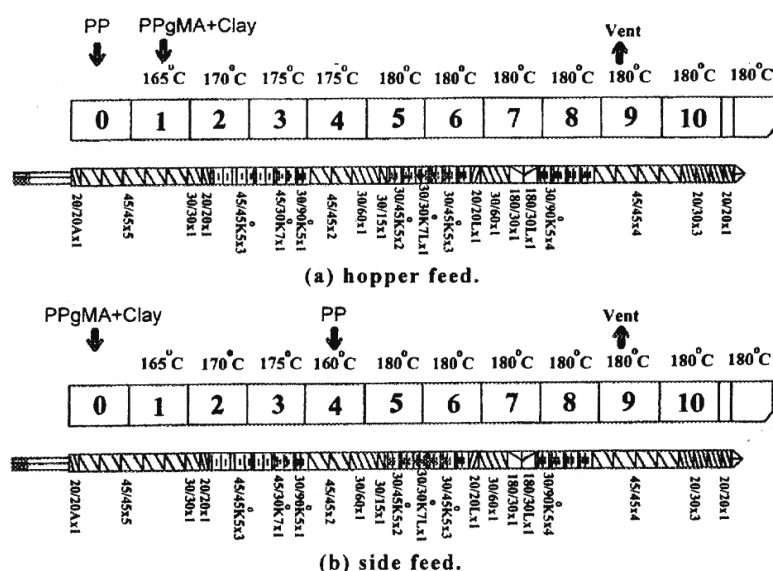


Figure I.26 : Géométrie du profil de vis utilisé par Wang et al. [47] et position de l'introduction des composants.

Les résultats, caractérisés par MET, DRX et mesures rhéologiques, ont révélé que la voie mélange-maître donne le meilleur résultat. La moins bonne dispersion est observée dans le cas de l'introduction simultanée de tous les composants. Les propriétés mécaniques évoluent dans le même sens. Des résultats similaires sont observés quel que soit le PP-g-MA utilisé, sauf celui ayant le taux de greffage le plus élevé (4 % d'anhydride maléique). Selon les auteurs, l'argile se disperse plus facilement dans le PP-g-MA que dans le PP. La voie mélange-maître et l'introduction du PP après la fusion autorisent la dispersion de l'argile dans le PP-g-MA pur, ce qui est à l'origine de l'amélioration de l'état de dispersion.

Modesti et al. [48] ont étudié l'effet des conditions opératoires (vitesse de rotation et température de régulation) sur les propriétés de nanocomposites de polypropylène, à la fois en dispersant l'argile organophile dans le PP et dans le PP-g-MA. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques sont améliorées pour les nanocomposites réalisés à basse température et à vitesse de rotation élevée.

Très récemment, Hasegawa et al. [49,50] ont proposé une nouvelle technique réduisant le coût en éliminant plusieurs étapes, notamment celle de la modification des argiles. Elle consiste à disperser des argiles naturelles dans de l'eau, formant ainsi une pâte. Ensuite, on l'introduit dans une extrudeuse baxis dans un polymère fondu, comme le montre la Figure I.27. Les auteurs ont utilisé cette technique pour réaliser un nanocomposite de polyamide 6. Ils sont parvenus à obtenir une morphologie intercalée, confirmée par MET, DRX et à plus grande échelle par microscopie optique. Le point clé de cette technique est que les argiles exfoliées dans l'eau sont fixées au sein de la matrice polymère, sans plus avoir de problèmes de dispersion. Selon les auteurs, la morphologie obtenue est relativement stable et sans agrégation lors du passage par la suite dans un procédé de mise en forme comme l'injection.

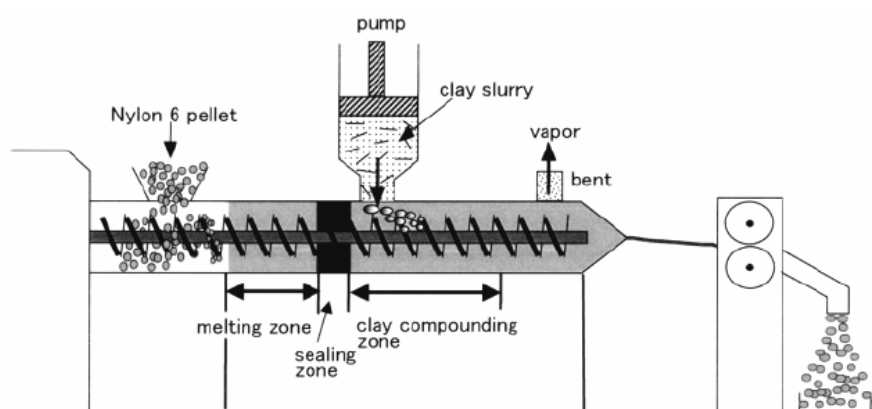


Figure I.27 : Technique de la réalisation de nanocomposites à partir de pâtes d'argile [49].

Cette technique a ensuite été utilisée pour réaliser des nanocomposites à base de polypropylène [49]. Une extrudeuse relativement longue ($D = 32 \text{ mm}$, $L/D = 77$) a été utilisée. Le profil de vis est divisé en quatre zones : la première comporte des blocs de malaxeurs et des éléments de vis. Le polypropylène, l'argile naturelle, le tensioactif (octadecyl triméthyl ammonium chloride) et le PP-g-MA ont été préalablement mélangés dans cette zone, après fusion du polypropylène. Dans la deuxième zone, l'eau est injectée dans l'extrudeuse. Cette zone comporte principalement des blocs malaxeurs pour le mélange. La troisième et la quatrième zone ont pour objectif d'évacuer l'eau. Une légère différence dans ce cas, par rapport au précédent (Figure I.27), consiste à introduire l'argile et l'eau séparément, ce qui permet de minimiser la quantité d'eau nécessaire. La Figure I.28 compare la morphologie obtenue par la nouvelle technique (a et b) et la technique classique (c et d), qui consiste à utiliser l'argile organophile. L'état de dispersion obtenu par les deux techniques est très proche. Les propriétés obtenues par cette nouvelle technique sont également du même niveau que celles obtenues par la technique classique. Toutefois, on peut remarquer que la concentration en PP-g-MA utilisée par les auteurs pour stabiliser la morphologie est quand même importante, de l'ordre de 30 %.

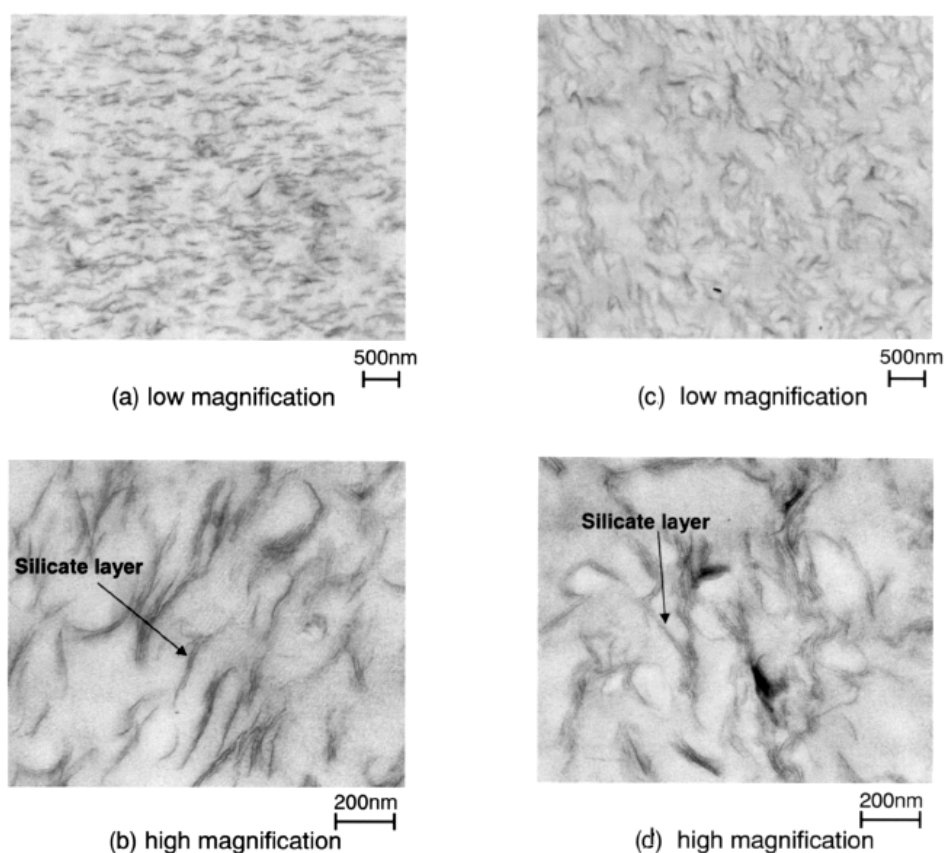


Figure I.28 : Comparaison de l'état de dispersion des nanocomposites obtenus par (a,b) la nouvelle technique (PP/PP-g-MA/argile naturelle/tensioactif, 70phr/30phr/5phr/1CEC) avec un débit de matériaux de 10 kg/h et un débit d'eau de 2 kg/h (c,d) la technique classique (PP/PP-g-MA/org-MMT, 70/30/7) avec un débit de 10 kg/h. La vitesse de rotation des vis est fixée à 300 tr/min [50].

I.7 Comportement rhéologique des nanocomposites

Le comportement rhéologique des polymères chargés dépend de nombreux paramètres, comme par exemple la nature des charges (taille, forme), la concentration, les interactions entre les charges et entre le polymère et la charge. Ces paramètres provoquent non seulement une augmentation de la viscosité, mais aussi des phénomènes particuliers comme, par exemple, l'existence d'un seuil d'écoulement, un comportement thixotrope, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans le cas des nanocomposites, on observe en général toutes les caractéristiques rhéologiques des polymères chargés classiques. Cependant, du fait que la taille des charges est extrêmement petite, la surface développée avec la matrice polymère est donc très grande. Des phénomènes particuliers peuvent être observés dès les très faibles concentrations en argile.

Le comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites, à base d'argiles lamellaires a été étudié par de nombreux auteurs sur plusieurs polymères. On peut citer par exemple, la poly (ϵ -caprolactone) [52,53], le polypropylène [54,55], le polystyrène [56-58], le nylon [51,59] et les copolymères blocs polystyrène-polyisoprène (PS-PI) [60].

Pour les nanocomposites sans intercalation, ni exfoliation, Lepoittevin et al. [53], Hoffmann et al. [57] et Lortie et Mascosko [61] ont observé que le comportement des nanocomposites est similaire à celui de la matrice, en raison du faible taux de charge (Figure I.29).

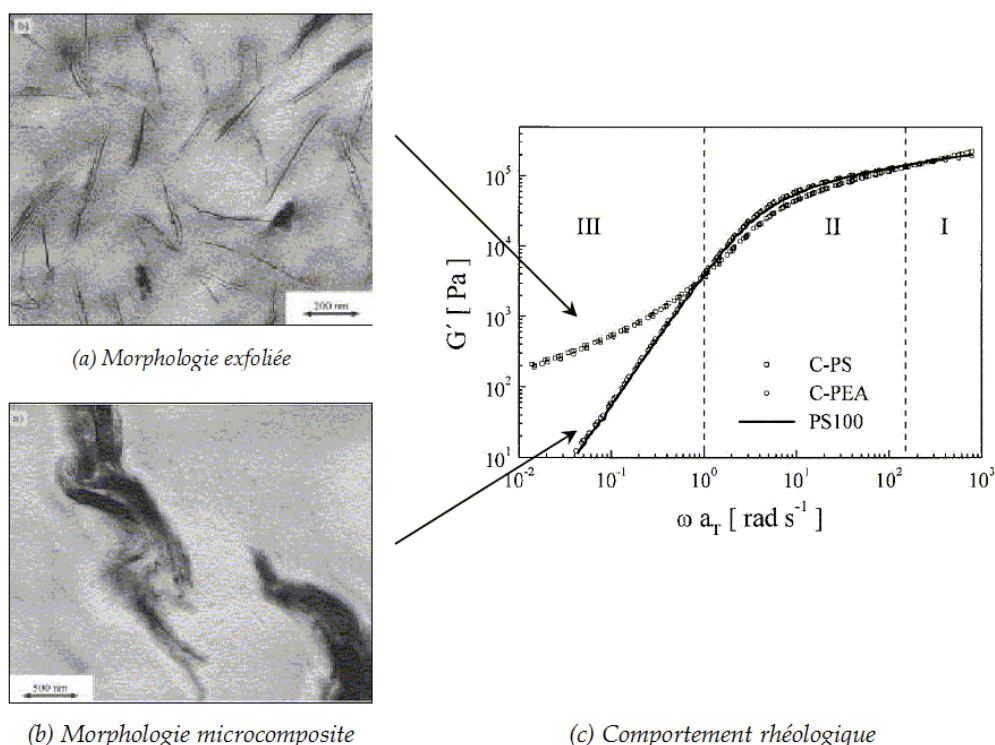


Figure I.29 : Relation entre l'état de dispersion et le comportement rhéologique [57].

Par contre, pour la morphologie intercalée et exfoliée, les nanocomposites développent principalement le comportement particulier suivant [63]:

- Une transition entre un comportement quasi-liquide à quasi-solide est observée avec un taux de charge très faible (typiquement $< 5\%$). Cette transition se traduit par une augmentation significative du module G' à basse fréquence.
- L'application prolongée d'une déformation importante provoque une diminution significative du module viscoélastique linéaire et la destruction de l'état quasi-solide du nanocomposite.

Plusieurs auteurs ont expliqué le changement entre un comportement quasi-liquide et quasi-solide par la formation d'un réseau de percolation. Ce dernier peut être formé à faible taux d'argile, grâce à la forte anisotropie des particules [53-59].

Wagener et Reisinger [66] ont utilisé la pente à basse fréquence de l'évolution de G' avec la fréquence pour quantifier l'état de dispersion des feuillets d'argile. Ils observent par analyse d'image que le degré de dispersion augmente avec la pente de la viscosité complexe à faible fréquence.

Galgali et al. [55], par des mesures de fluage, ont montré qu'à faible contrainte, le nanocomposite présente un comportement newtonien avec une viscosité très élevée. Lorsque la contrainte augmente, la viscosité chute rapidement, de l'ordre de deux décades dans une gamme de contraintes très étroite, ce qui caractérise un comportement de fluide à seuil [62].

Par application d'une grande déformation en mode dynamique, Krishnamoorti et Giannelis [52] et Ren et al. [97] ont observé une diminution significative des modules (principalement de G'), ce qui peut être attribué à l'orientation des feuillets dans le sens de l'écoulement. Cependant, l'expérience type dans ce domaine consiste à appliquer au matériau, initialement au repos, une vitesse de déformation pendant un certain temps et à mesurer l'évolution correspondante de la contrainte (écoulement "aller"). On stoppe ensuite la déformation et, après un temps de repos déterminé, on recommence l'expérience, mais en direction opposé (écoulement "retour").

Solomon et al. [54] ont ainsi mis en évidence sur des nanocomposites polypropylène/montmorillonite un dépassement de contrainte (stress overshoot) avant stabilisation (Figure I.30). L'amplitude de ce dépassement est, pour l'écoulement "retour", fonction du temps de repos imposé entre les deux écoulements, du taux de charge et de la vitesse de déformation. Par contre, le pic de contrainte se produit toujours pour une même valeur de la déformation, voisine de 1. Les auteurs attribuent l'existence de ce pic de contrainte à l'orientation des feuillets et à la rupture de la structure de réseau initiale. Au repos, la "reconstruction" de cette structure n'est pas due au mouvement brownien, mais plutôt à une attraction entre les feuillets d'argile.

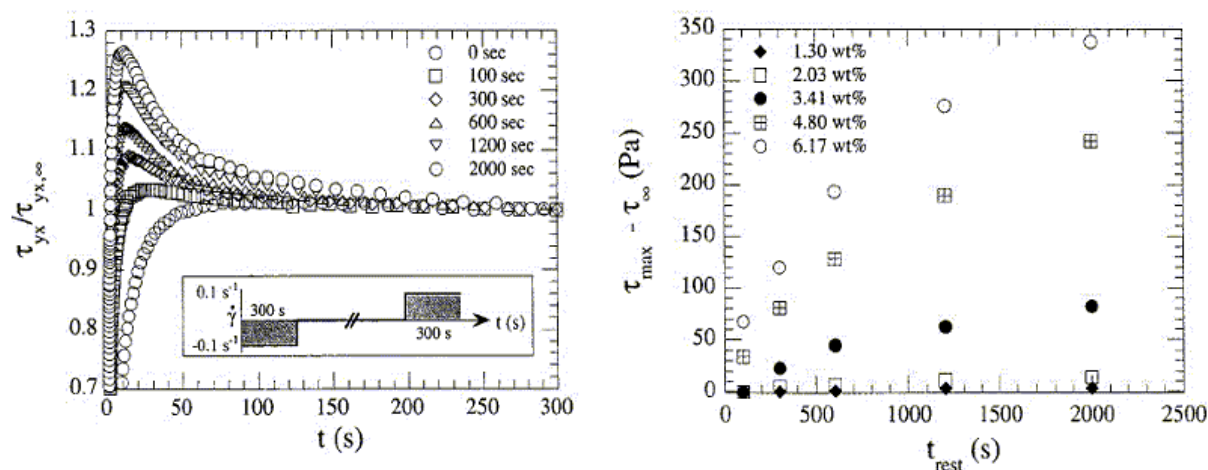


Figure I.30 : Evolution de la contrainte de cisaillement lors du démarrage en fonction du temps de repos pour des nanocomposites de polypropylène (PP/PP-g-MA/org-MMT, morphologie intercalée) [54].

Lee et Han [64] ont aussi observé des pics de contrainte lors de démarrages avec des nanocomposites polycarbonate/argile organophile. Selon les auteurs, ces pics sont attribués à la présence d'interactions fortes (liaisons hydrogène) entre le polycarbonate et les surfactants présents à la surface de l'argile.

Lele et al. [65] ont étudié l'orientation de nanocomposites sous écoulement en utilisant la diffraction X in-situ. Après arrêt de l'écoulement, ils observent une diminution rapide de l'orientation, qui reste ensuite identique au-delà de 1000 s. Ils suggèrent que cette décroissance rapide est due au couplage entre les chaînes polymère et les plaquettes d'argile : la relaxation de la matrice accélérerait la relaxation d'orientation des plaquettes.

A travers ces quelques exemples du comportement rhéologique des nanocomposites observé dans la littérature, nous constatons qu'il est extrêmement sensible à la structure ainsi qu'à l'état de dispersion. Il peut évoluer d'un comportement très simple, comparable à celui de la matrice, à un comportement très complexe. La sensibilité des propriétés rhéologiques avec la structure va permettre de différencier les différentes morphologies que les techniques classiques de caractérisation ont du mal à distinguer, même s'il reste encore de nombreux points qui ne sont pas élucidés sur la relation entre la structure et le comportement observé.

Chapitre II : Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

Chapitre II. Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion.

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les effets du procédé d'extrusion bivis sur la dispersion des particules d'argile organophile. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le polypropylène. En effet, le polypropylène est l'un des polymères les plus utilisés. L'amélioration que pourrait éventuellement apporter l'incorporation de nanocharges présente un très grand intérêt. En outre, le polypropylène offre des facilités pour récupérer la matière lors des démontages pour étudier l'évolution de la morphologie le long des vis. Il présente en effet l'avantage de ne pas adhérer aux vis et de se rompre facilement.

Tous les matériaux utilisés dans cette étude sont des matériaux commercialisés. La première partie présente les principales caractéristiques rhéologiques des polymères, ainsi que certaines caractéristiques des argiles organophiles utilisées.

II.1 Caractérisation rhéologique des polymères utilisés

➤ Polypropylène

Le polypropylène utilisé est un polypropylène homopolymère isotactique de grade extrusion, fourni par la société ATOFINA. Il est commercialisé sous la référence PPH5060. Le Tableau II.1 présente les caractéristiques physiques données par le fabricant ou, à défaut, des valeurs moyennes tirées du Polymer Handbook (1989).

Le comportement rhéologique du polypropylène a été caractérisé dans un rhéomètre à contrainte imposée (Stress-Tech) en mode oscillatoire, pour des fréquences allant de 0,02 à 100 rad.s⁻¹ et à des températures comprises entre 180°C et 240°C. La géométrie utilisée est un plan-plan de diamètre 25 mm et d'entrefer 1 mm. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule thermostaté à 200°C. La contrainte imposée varie de 2,5 Pa pour la plus faible fréquence à 180 Pa pour la plus forte fréquence, pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire et pour que la déformation soit mesurable par le capteur. Ceci conduit à une déformation mesurée comprise entre 0,6% et 5%. L'échantillon a été renouvelé à chaque température.

Tableau II.1 : Propriétés physiques du polypropylène utilisé

Température de fusion T_f :	164 °C
Indice de fluidité (230°C/2,61kg) :	6 g/10min
Etat physique :	granulé
Masse volumique du solide à 20°C :	0,905 g/cm ³
Conductivité thermique du fondu k_l :	0,2 W/m.K
Capacité calorifique massique du fondu C_l :	2 kJ/kg.K

Les Figures II.1 et II.2 présentent les modules complexes (G' et G'') ainsi que la viscosité complexe $|\eta^*|$ associée, à une température de 180°C, en utilisant le principe de superposition temps/température.

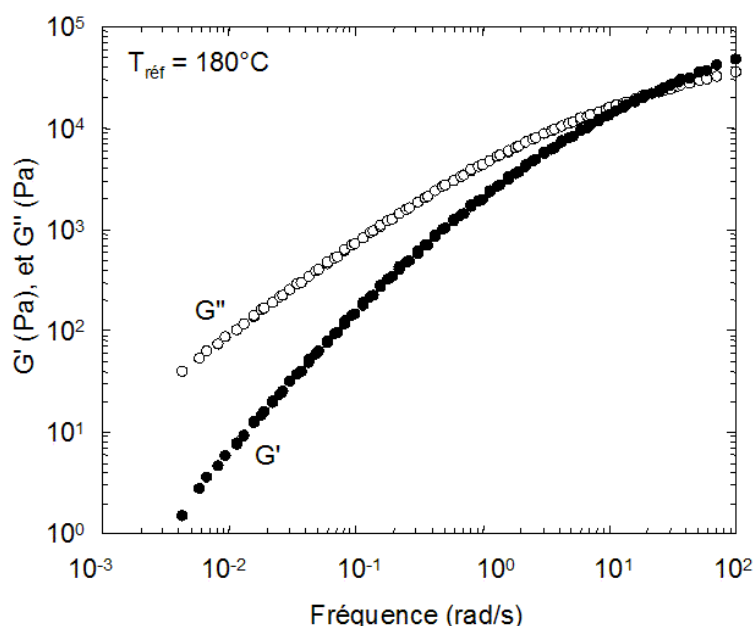


Figure II.1 : Module élastique G' et visqueux G'' du polypropylène en fonction de la fréquence ($T_{ref} = 180^\circ$).

Les études réalisées permettent de déterminer les constantes rhéologiques qui seront nécessaires au niveau de la simulation des produits par le logiciel LUDOVIC®. Le facteur de glissement a_T , spécifique à chaque température, exprimant la thermodépendance de la viscosité, peut être représenté par une loi de type Arrhenius:

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

E_a est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (8,32 J.mol⁻¹.K⁻¹) et $T_{réf}$ est la température de référence exprimée en Kelvin. L'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente de la courbe $\ln(a_T)$ en fonction de $1/T$. On obtient ainsi la valeur $E_a/R = 5788$ K. La valeur correspondante de l'énergie d'activation est égale 48,2 kJ/mole.

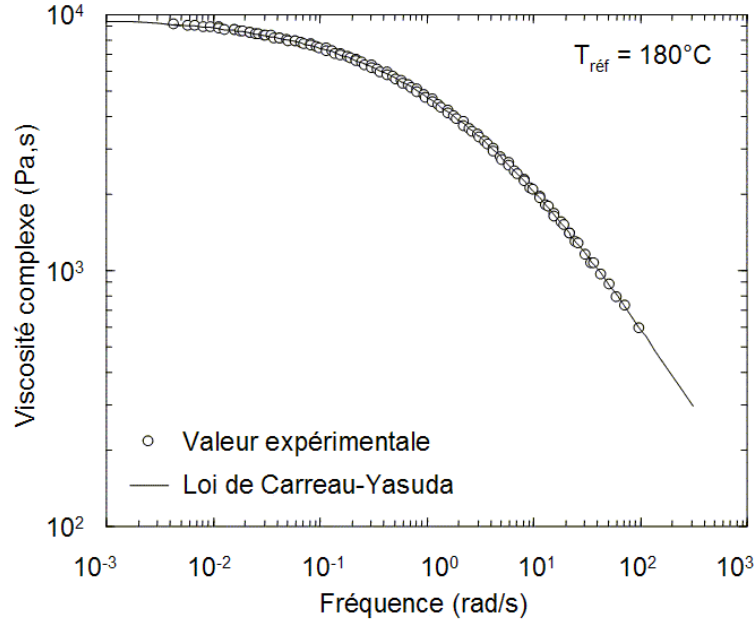


Figure II.2 : Viscosité complexe $|\eta^*|$ du polypropylène en fonction de la fréquence ($T_{réf} = 180^\circ\text{C}$).

Nous supposons que le polymère obéit à la loi de Cox-Merz et nous décrivons son comportement rhéologique par une loi de Carreau-Yasuda, qui permet de prendre en compte le comportement du système à faible taux de cisaillement :

$$\frac{\eta^*(\omega)}{a_T} = \eta_0 \left[1 + (\lambda \omega \times a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{II.2})$$

où λ est un temps caractéristique, η_0 la viscosité du plateau newtonien à faible taux de cisaillement, m l'indice de pseudoplasticité et a un paramètre permettant d'ajuster la transition plus ou moins rapide entre le plateau newtonien et la partie en loi puissance. La détermination des paramètres (λ , η_0 , m et a) se fait numériquement. Ces paramètres ont été calculés à partir des courbes maîtresses de la viscosité complexe obtenues à $T_{réf} = 180^\circ\text{C}$. L'ensemble des paramètres est présenté sur le Tableau II.2. Le résultat de superposition de courbe calculée à la courbe expérimentale est présenté sur la Figure II.2. Il montre que la loi de Carreau-Yasuda décrit parfaitement le comportement du polypropylène sur tout le domaine de fréquence mesuré.

Tableau II.2 : Paramètres rhéologiques de la loi Carreau Yasuda pour le polypropylène utilisé

	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	m	a	E_a/R (K)
Polypropylène	9753	0,38	0,29	0,48	5788

➤ *Compatibilisants*

Nous disposons de trois compatibilisants différents, basés sur le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Ils sont également fournis par la société ATOFINA. Leur dénomination est respectivement m-PP1, m-PP2 et m-PP3. Les caractéristiques physiques données par le fabricant sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés physiques des compatibilisants utilisés

	m-PP1	m-PP2	m-PP3
Température de fusion T_f :	-	161 °C	150°C- 170°C
Indice de fluidité (190°C/325g) :	-	10 g/10min	-
Taux de greffage en anhydride maléique :	0,7% en poids	1% en poids	3% en poids
Etat physique :	granulé	granulé	poudre
Masse volumique du solide à 20°C	-	0,909 g/cm ³	0,900 g/cm ³

Le m-PP1 et le m-PP2 se présentent sous forme de granulés et le m-PP3 sous forme de poudre. Le comportement rhéologique de ces compatibilisants a été mesuré à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Stress-Tech). La géométrie utilisée est le cône-plan avec un diamètre de 40 mm et un angle de 2°. Les mesures ont été effectuées à une seule température de 180°C, pour des fréquences allant de 0,02 à 100 rad/s.

Les résultats des modules complexes (G' et G'') ainsi que la viscosité complexe $|\eta^*|$ sont présentés sur les Figures II.3 et II.4. La courbe de viscosité du polypropylène a également été ajoutée pour la comparaison. On constate, pour tous les compatibilisants, que la viscosité est largement inférieure à celle du polypropylène. Les courbes obtenues révèlent que les trois compatibilisants présentent un comportement singulier, notamment à basse fréquence. Le m-PP1 et le m-PP3 ont des caractéristiques rhéologiques quasi similaires. Ils présentent un comportement pratiquement newtonien, avec une viscosité située autour de 35-40 Pa.s, pour une fréquence entre 3 et 100 rad/s. On observe ensuite la remontée du module élastique et de la viscosité complexe à basse fréquence. Pour le m-PP2, la remontée de la viscosité a été observée sur toute la gamme de fréquence, aucun plateau newtonien n'a pu être observé.

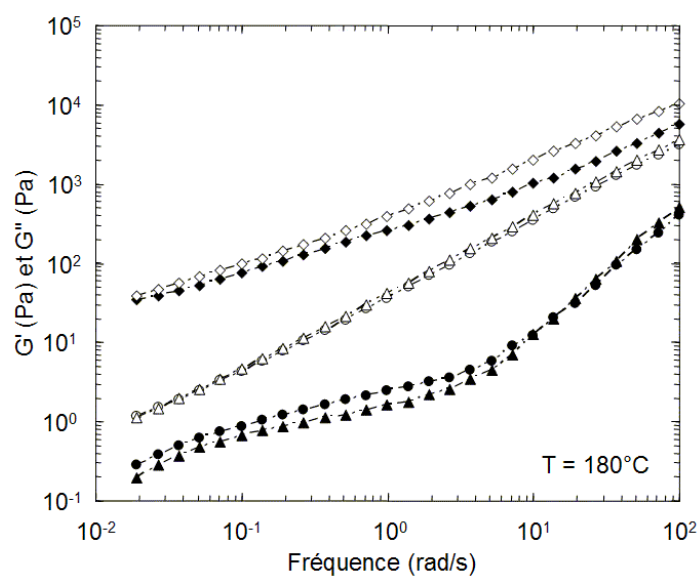


Figure II.3 : Comparaison des modules complexes G' et G'' des trois compatibilisants utilisés, mesurés à 180°C. (●,○) m-PP1 ; (◆,◇) m-PP2 ; (▲,△) m-PP3 ; symbole plein G' , symbole vide G''

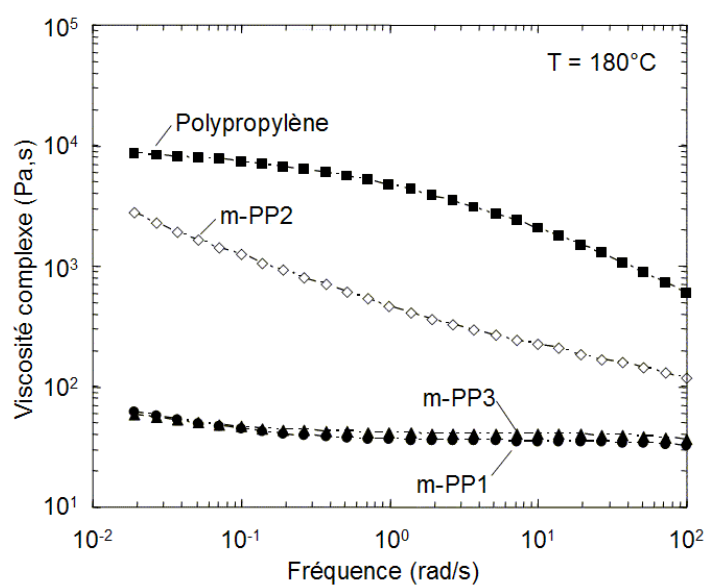


Figure II.4 : Comparaison des viscosités $|\eta^*|$ en mode dynamique des trois compatibilisants et de la matrice polypropylène, mesurés à 180°C.

La Figure II.5 montre les courbes de balayage en temps effectués à une température de 180°C pour une durée de 30 minutes. On constate que les compatibilisants sont relativement stables, ce qui indique qu'il n'y a aucune évolution du comportement de l'échantillon lors de la mesure. Les comportements précédents ne peuvent donc être expliqués par des problèmes de dégradation. En fait, ces résultats ressemblent à ceux observés par Berzin et al. [67] sur des polypropylènes copolymères dégradés par les peroxydes. La réalisation des PP-g-MA par extrusion réactive, en utilisant des peroxydes, est sûrement à l'origine de ces comportements singuliers.

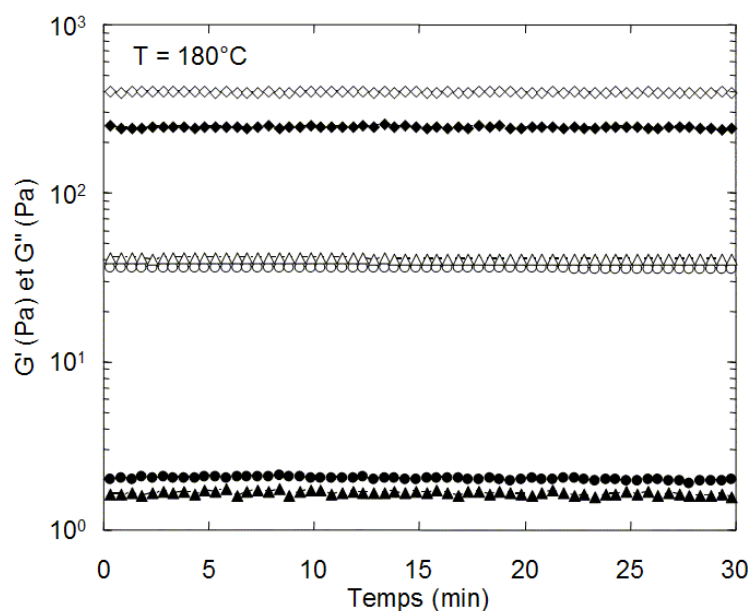


Figure II.5 : Evolution des modules complexes pour les trois compatibilisants – Balayage en temps effectué à 1 rad/s et à 180°C. (●,○) m-PP1 ; (◆,◇) m-PP2 ; (▲,△) m-PP3 ; symbole plein G' , symbole vide G''

II.2 Caractéristiques des argiles organophiles

Les nanocharges utilisées dans cette étude sont des argiles organophiles commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA), connues sous le nom de "Cloisite®". Nous avons choisi d'utiliser la Cloisite®15A et la Cloisite®20A car, selon le fabricant, le traitement de surface est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophobe, tels que les polyoléfines.

Ces deux argiles organophiles sont obtenues à partir de l'argile naturelle de type montmorillonite, ayant une capacité d'échange cationique (CEC) de l'ordre de 92,6 meq/100g (d'après Southern Clay Products, Inc.). La formule de cette montmorillonite est $Na_{0.65}[Al,Fe]_4Si_8O_{20}(OH)_2$, avec des cations compensateurs présents sur la surface des feuillets de type Na^+ (cf. Chapitre I.2.1). Leur caractéristique surfacique a été modifiée par des ions ammoniums quaternaires, porteurs de groupements de type alkyle; les cations compensateurs de sodium, présents à la surface des feuillets, ont été substitués par des ions diméthyl-dihydrogénétallowalkyl ammonium. La modification se fait par la technique de l'échange cationique.

La Figure II.6 présente schématiquement la structure en feuillet de la montmorillonite, l'agent de surface et la structure des argiles organophiles utilisées. Sur la Figure II.6, la tête polaire de l'agent de surface, N^+ , comporte deux groupements méthyle (CH_3) et deux chaînes hydrocarbonées, noté HT. Le Tableau II.4 présente la composition en pourcentage des chaînes hydrocarbonées, possédant entre 14 et 18 atomes de carbone. Le nombre moyen d'atomes de carbone par chaîne est de l'ordre de 17 unités.

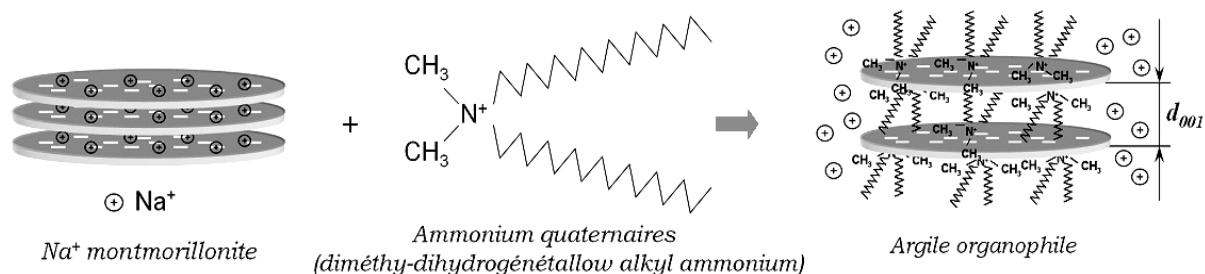


Figure II.6 : Représentation schématique de la montmorillonite, de l'agent de surface et de l'argile organophile

Tableau II.4 : Distribution de chaînes hydrocarbonées aliphatiques (d'après Southern Clay Product)

Chaînes hydrocarbonées aliphatiques (HT)	%
C ₁₈ H ₃₇	~ 65
C ₁₆ H ₃₃	~ 30
C ₁₄ H ₂₉	~ 5

La Figure II.7 présente les clichés, observés par microscopie électronique à transmission (MET), de la structure en feuillet pour la Cloisite®20A. On constate que les amas d'argile se composent de plusieurs particules primaires. Ces particules primaires regroupent des dizaines de feuillets bien organisés. Les propriétés physiques des deux argiles organophiles données par le fabricant sont présentées dans le Tableau II.5.

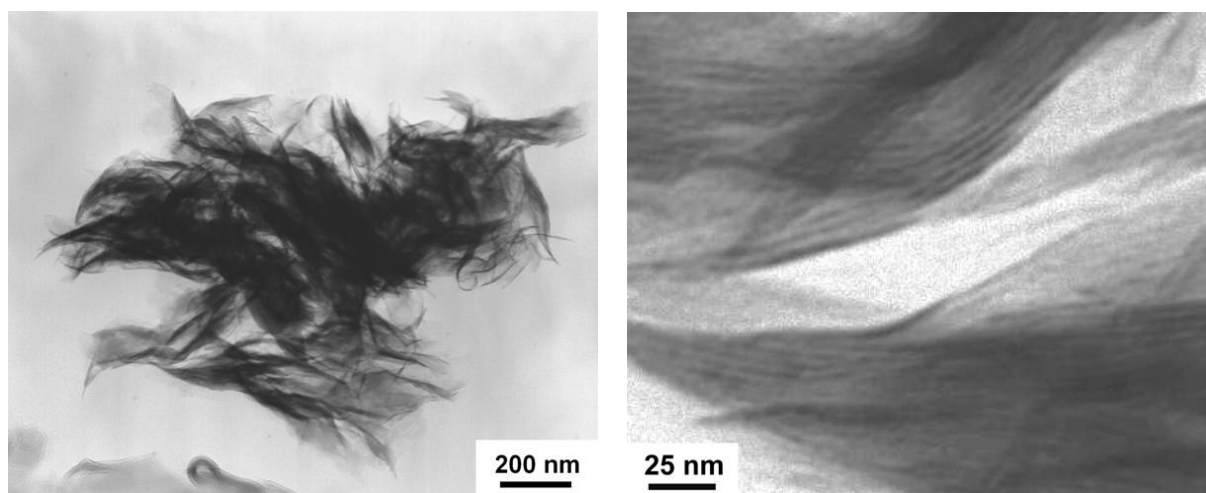


Figure II.7 : Observation de la structure en feuillet de la Cloisite®20A par MET.

Tableau II.5 : Caractéristiques des argiles organophiles utilisées (d'après Southern Clay Products)

	Cloisite®15A	Cloisite®20A
Organique modifiant :	diméthyl-di-hydrogéné-tallow alkyl	
Concentration modifiant :	125 meq/100g	95 meq/100g
Masse volumique de L'argile modifiée :	1,66 g/cm³	1,77 g/cm³
Pourcentage massique d'organique modifiant :	43 %	38 %
Taille des particules :	10% < 2 µm, 50% < 6 µm, 90 % < 13 µm	
Na+-Montmorillonite : Capacité d'échange cationique (CEC) = 92,5 meq/100g, d ₀₀₁ = 11,7 Å		

Du point de vue de la microstructure et de la composition chimique, la Cloisite®15A et la Cloisite®20A sont identiques. Seule, la quantité d'ammonium quaternaire employée lors du traitement est différente. Pour la Cloisite®15A, cette quantité est supérieure à la capacité d'échange cationique, elle vaut 125 meq/100g tandis qu'elle vaut 95 meq/100g pour la Cloisite®20A. Cela conduit à l'obtention d'une différence de la distance entre les feuillets, notée distance interlamellaire (d_{001}).

Les Figures II.8 et II.9 présentent les diffractogrammes de la Cloisite®15A et de la Cloisite®20A. Ils ont été réalisés à l'aide d'un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Sur les Figures II.8 et II.9, les spectres de diffraction des rayons X montrent les pics caractéristiques de la montmorillonite, correspondant à des distances réticulaires de 4,50 Å, 2,55 Å et 1,69 Å. Les autres pics situés aux angles supérieurs à 20° sont attribués à la présence d'impuretés comme, par exemple, le pic caractéristique du quartz ($d = 3,34 \text{ \AA}$). Du fait que nous ne possédons pas la montmorillonite naturelle utilisée pour la fabrication des Cloisites®, nous présentons sur la Figure II.10 une montmorillonite naturelle de grande pureté trouvée dans la littérature [68], afin de mieux comprendre ce qui s'est passé après le traitement.

Nous constatons tout d'abord que la position des pics caractéristiques de la montmorillonite référence aux angles supérieurs à 20° est relativement identique à celle des argiles modifiées. Ceci indique l'indépendance des autres plans cristallographiques par rapport au plan {001} situé aux angles inférieurs à 20°, comme souligné par Kornmann et al. [69]. La montmorillonite référence présente un seul pic $2\theta < 20^\circ$ ($d = 6,29 \text{ \AA}$ est un deuxième ordre de diffraction), indiquant la distance entre les feuillets. La Cloisite®15 et la Cloisite®20A, cependant, présentent respectivement trois pics et deux pics.

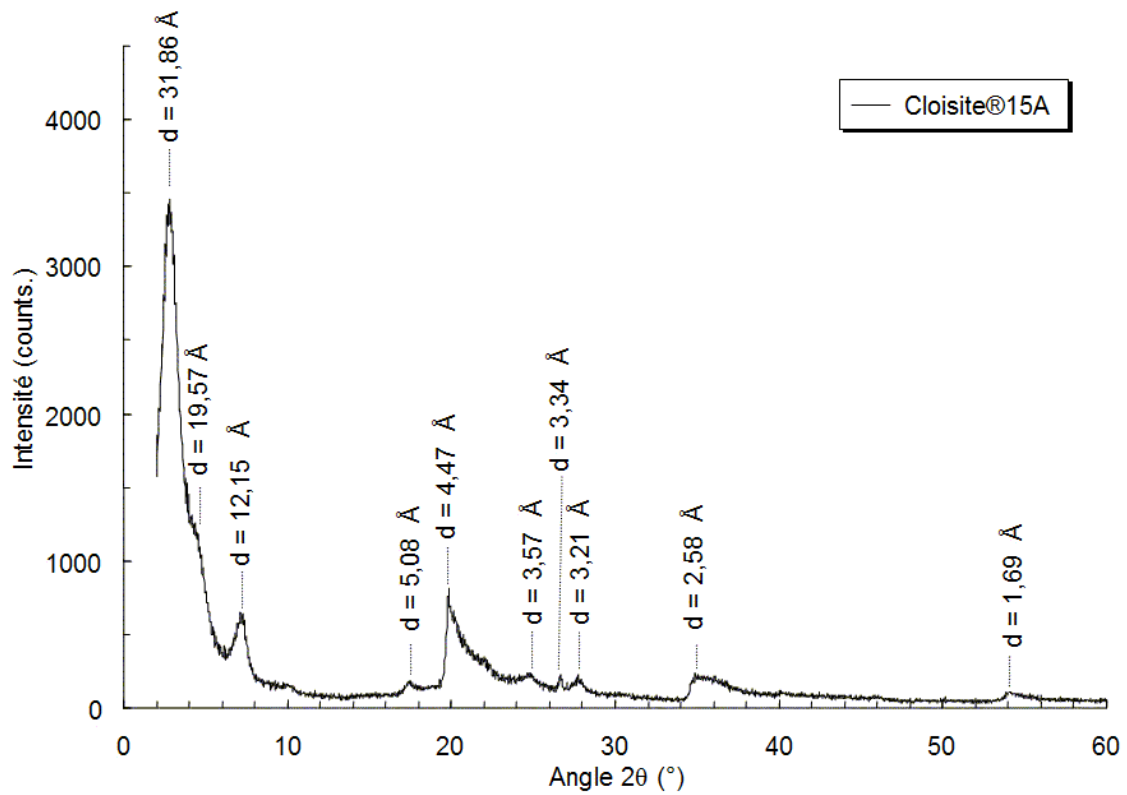


Figure II.8 : Spectre de diffraction des rayons X de la Cloisite®15A.

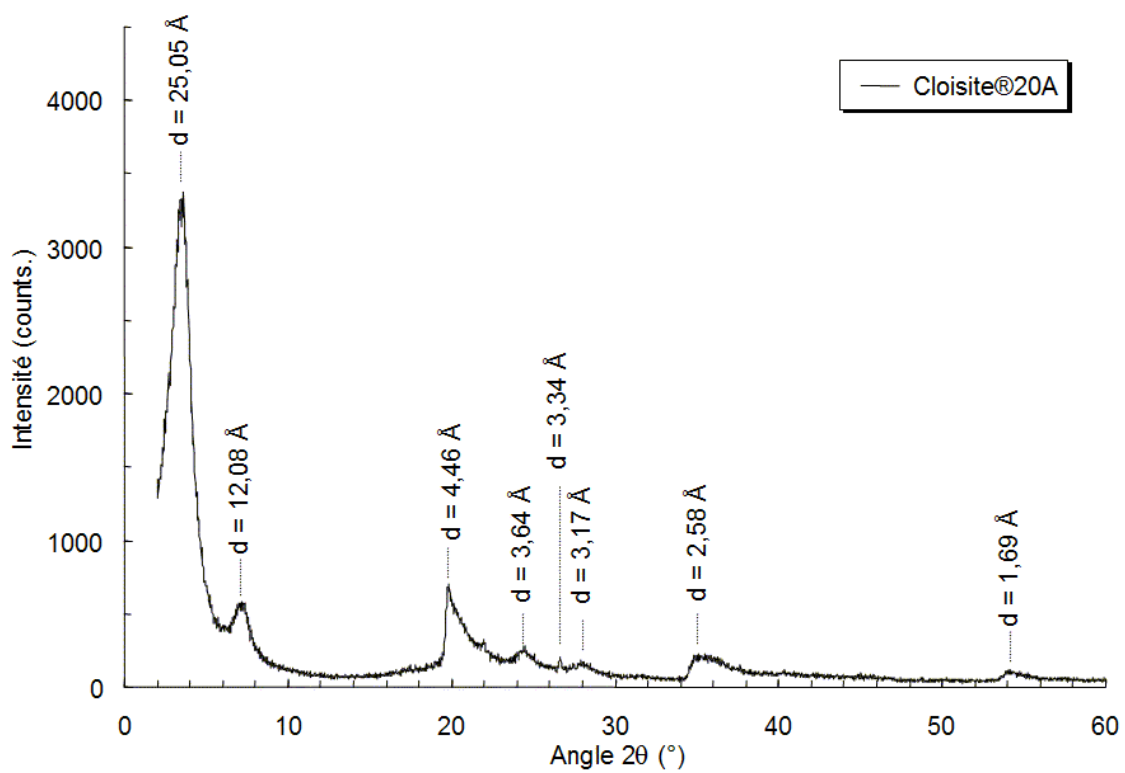


Figure II.9 : Spectre de diffraction des rayons X de la Cloisite®20A.

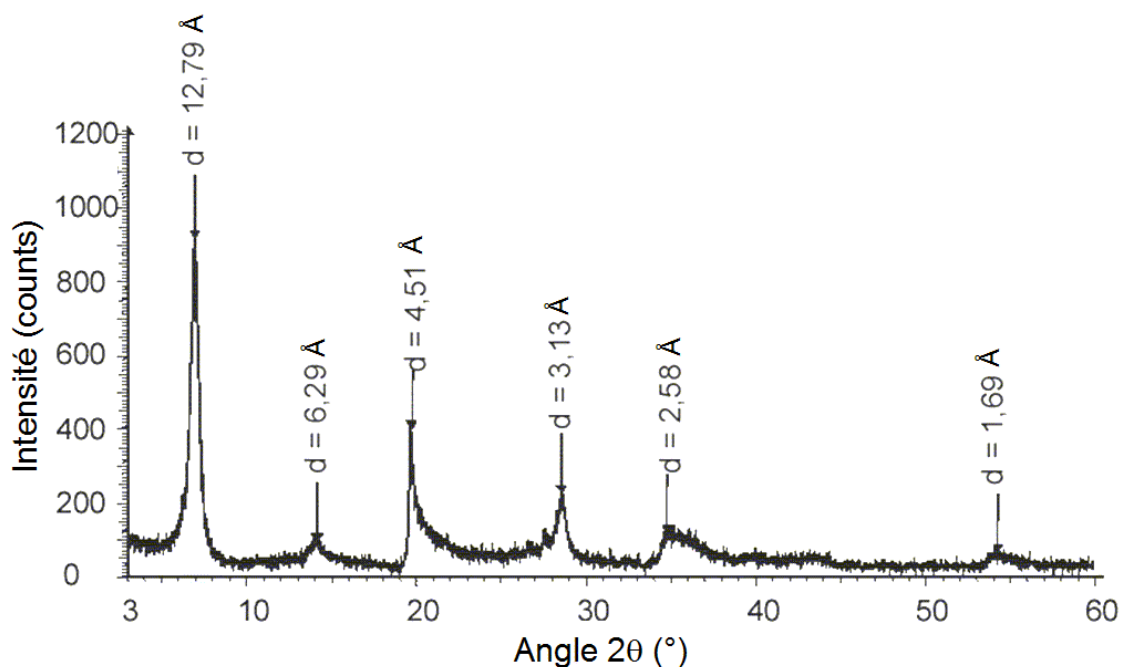


Figure II.10 : Spectre de diffraction des rayons X de montmorillonite référence (non traitée) [68].

L'existence du deuxième et du troisième pic après le traitement n'est pas élucidée. La plupart des publications ont négligé cette existence, en ne prenant en compte que le premier pic. Certains auteurs ont expliqué que ce sont des pics de second ou de troisième ordre de diffraction. D'autres ont essayé de les expliquer par la différence d'organisation des chaînes alkyls dans l'espace interfoliaire [68]. Dans notre cas, l'explication par l'existence de second ordre de diffraction semble applicable à la Cloisite®20A (deuxième pic avec une valeur de d deux fois moindre) mais pas à la Cloisite®15A. L'explication liée à la différence d'organisation de l'agent de surface semble d'être la plus plausible.

La Figure II.11 présente la superposition des spectres de diffractions des rayons X entre la Cloisite®15A et la Cloisite®20A. On constate que la différence apparaît au niveau du plan cristallographique {001}. La Cloisite®15A présente trois valeurs distinctes de 31,86 Å, 19,97 Å et 12,15 Å et la Cloisite®20A deux valeurs de 25,05 Å et 12,08 Å. Les résultats d'analyse thermogravimétrique de la Cloisite®15A et de la Cloisite®20A, donnés par le fabricant, sont présentés sur la Figure II.12. Les deux argiles organophiles se dégradent de la même manière. Sur les courbes dérivées des pertes de masse par rapport à la température, le premier pic ($T < 100^{\circ}\text{C}$) correspond à la vaporisation de l'eau présente dans l'argile. La dégradation des ions alkylammoniums est observée pour une température comprise entre 190°C et 400°C . On remarque que l'aire contenue sous la courbe dérivée de la Cloisite®15A est plus importante que celle de la Cloisite®20A. Ceci confirme que la quantité d'ions alkylammoniums utilisée est plus importante dans le cas de la Cloisite®15A que pour la Cloisite®20A.

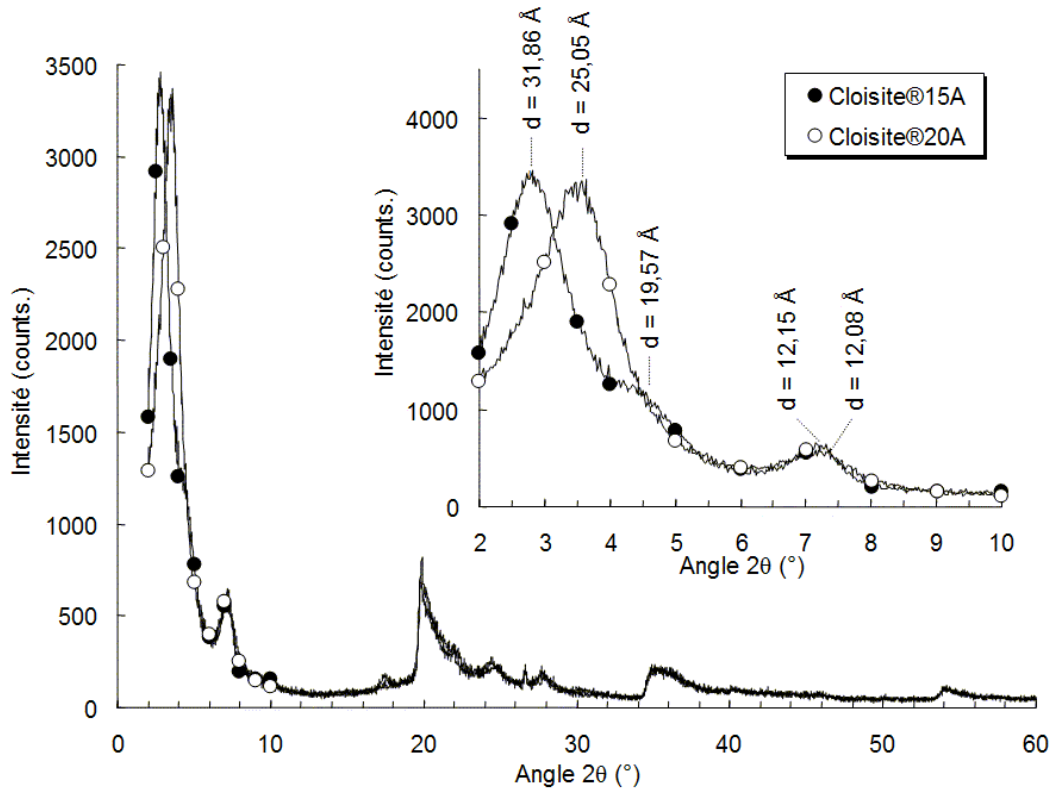


Figure II.11 : Comparaison des spectres de diffraction de rayons X pour la Cloisite®15A et la Cloisite®20A.

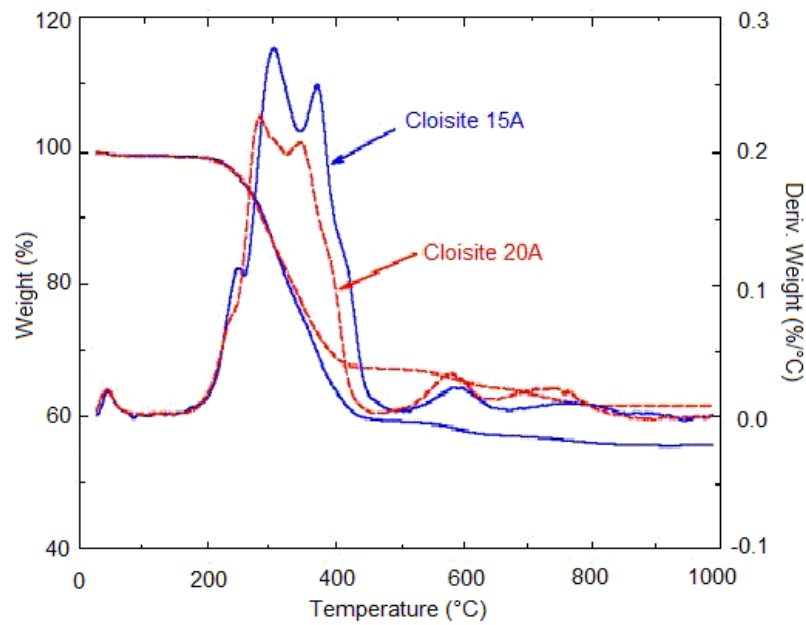


Figure II.12 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la Cloisite®15A et de la Cloisite®20A (d'après Southern Clay Product).

II.3 Présentation des techniques expérimentales

Cette partie est consacrée aux outils employés pour préparer les nanocomposites polypropylène/argile, ainsi qu'aux techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion. Nous avons réalisé les nanocomposites à l'aide d'un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) et d'une extrudeuse baxis corotative (Clextral BC45). L'avantage d'utiliser le mélangeur interne est qu'il permet d'étudier les influences des paramètres qui pourraient se rencontrer dans un procédé d'extrusion (taux de cisaillement, température, temps de mélange, ...) avec peu de matière. De plus, la composition du mélange est facilement contrôlée. C'est pour cette raison que l'influence de la formulation sera étudiée sur le mélangeur interne. En l'occurrence, la notation PP/PP-g-MA/Argile, exprimée en % massique, sera utilisée pour définir la composition des mélanges tout au long de cette étude. Quelles que soient les techniques utilisées (mélangeur ou extrusion baxis), les compatibilisants et les argiles organophiles ont été séchés sous vide à une température de 80°C pendant une nuit avant l'utilisation.

II.3.1 Les outils de mise en œuvre

➤ *Mélangeur interne*

Les caractéristiques du mélangeur interne sont présentées à la Figure II.13 et dans le Tableau II.6. Ce type d'appareil est constitué d'une cuve régulée en température et de deux rotors non interpénétrés, tournant en sens inverse, avec un rapport de vitesse de 3/2. Le rotor utilisé est de type "**roller rotor**", conçu pour les thermoplastiques.

Sur le mélangeur, nous avons tout d'abord étudié l'influence des compatibilisants, en faisant varier la concentration dans des conditions fixées. Nous allons ensuite nous attacher à étudier l'influence des conditions opératoires. Les paramètres examinés sont la vitesse de rotation (N), le temps de mélange (t_m) et la température de régulation (T_r).

Tableau II.6 : Caractéristiques du mélangeur interne 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
Vitesse de rotation :	0-200 tr/min
Vitesse relative des rotors :	3/2 (gauche/droite)

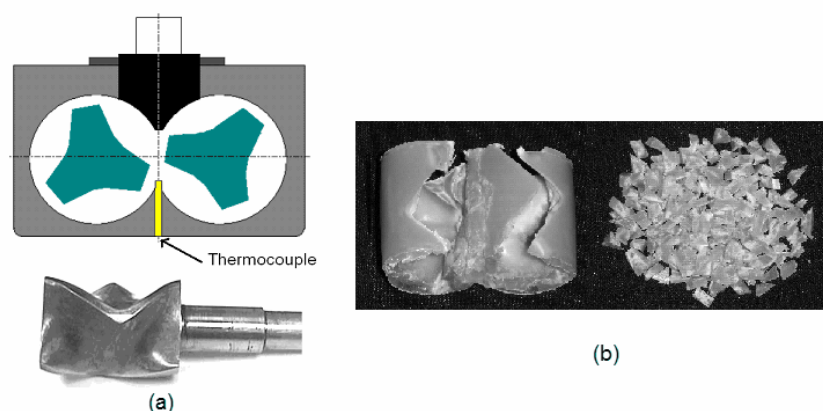


Figure II.13 : (a) Schéma du mélangeur interne et géométrie du rotor utilisé et (b) Extraction de l'échantillon

Dans tous les essais réalisés avec le mélangeur interne, le coefficient de remplissage a été fixé à 80 %. Le polypropylène, le compatibilisant et l'argile ont été pré-mélangés avant introduction dans le mélangeur. Une fois l'essai terminé, la chambre du mélangeur est tout de suite refroidie par un système d'injection d'air à la température régulée de 120°C, ce qui permet de figer le polymère en contact avec la surface de la chambre. Le refroidissement de la chambre à la température de 120°C prend environ 2-3 min. La chambre est ensuite enlevée et l'échantillon est laissé à refroidir à l'air libre jusqu'à être totalement solide (environ 15 min), avant d'être extrait des rotors (Figure II.13b), puis découpé.

Calibration

Un étalonnage de l'appareil s'avère utile, permettant de connaître l'ordre de grandeur du taux de cisaillement ainsi que de la contrainte lors de la réalisation des nanocomposites. Pour cela, des essais de malaxage en mélangeur interne ont été réalisés avec le polypropylène à plusieurs vitesses de rotation à une température de régulation de 180°C pour un volume effectif de 80%. En supposant que la règle de Cox-Mez est applicable à notre polypropylène, nous utilisons le comportement rhéologique défini par l'Eq. II.2 pour la calibration. Nous utilisons l'approche proposée par Bousmina et al. [100] afin de faire correspondre :

une valeur de contrainte τ à chaque valeur M de couple

une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à chaque vitesse N de rotation des rotors.

Cette approche assimile les roller rotors à des cylindres et le mélangeur interne à un double système Couette. Bousmina et al. calculent ainsi, de façon théorique, des coefficients de calibration :

$$\bar{\gamma} = \frac{16}{60} \pi N \frac{\beta^2}{(\beta^2 - 1)(\beta + 1)^2} \quad (\text{II.3})$$

et

$$\tau = \frac{2M}{\pi L (R_i + R_e)^2 (1 + \nu^{m+1})} \quad (\text{II.4})$$

où : R_e est le rayon extérieur,

β est le rapport du rayon extérieur R_e sur le rayon intérieur équivalent R_i de la cuve,

L est la longueur des rotors,

m est l'indice de pseudoplasticité,

ν est la différence de vitesse de rotation entre les rotors (2/3 pour ce mélangeur)

En utilisant les équations II.3 et II.4, nous obtenons les relations suivantes :

$$\bar{\gamma} = 0,72N \quad (\text{II.5})$$

$$\tau = 6289M \quad (\text{II.6})$$

La Figure II.14 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement (ou la fréquence) pour le polypropylène obtenue par le rhéomètre plan-plan (Eq. II.2) et par les équations II.5 et II.6.

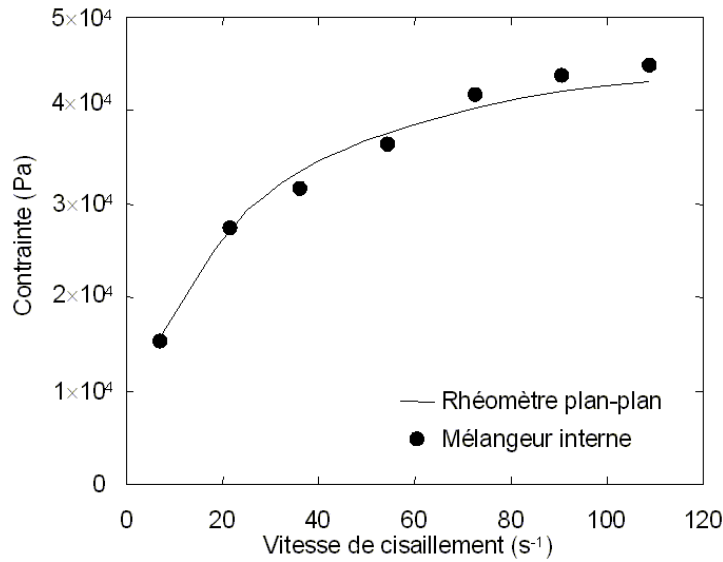


Figure II.14 : Comparaison des données obtenues par la loi de comportement du polypropylène (Eq. II.2) et avec le mélangeur interne.

➤ *Extrudeuse bivis*

Il s'agit d'une extrudeuse bivis corotative interpénétrée à profil conjugué de marque CLEXTRAL BC45 (Figure II.15a). Elle possède un dispositif d'ouverture du fourreau permettant un accès direct et rapide aux vis. L'alimentation du produit au niveau de la trémie est faite par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique. Le fourreau est réglé en température par l'association d'un chauffage électrique avec un système de refroidissement par circulation d'eau. Les caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau 7.

La filière utilisée est schématisée en Figure II.15b : au niveau des têtes de vis, l'écoulement se sépare en deux canaux tubulaires, qui se rejoignent ensuite pour ne former qu'un seul tube. La dernière partie de la filière est constituée d'un convergent et le diamètre final est de 5 mm.

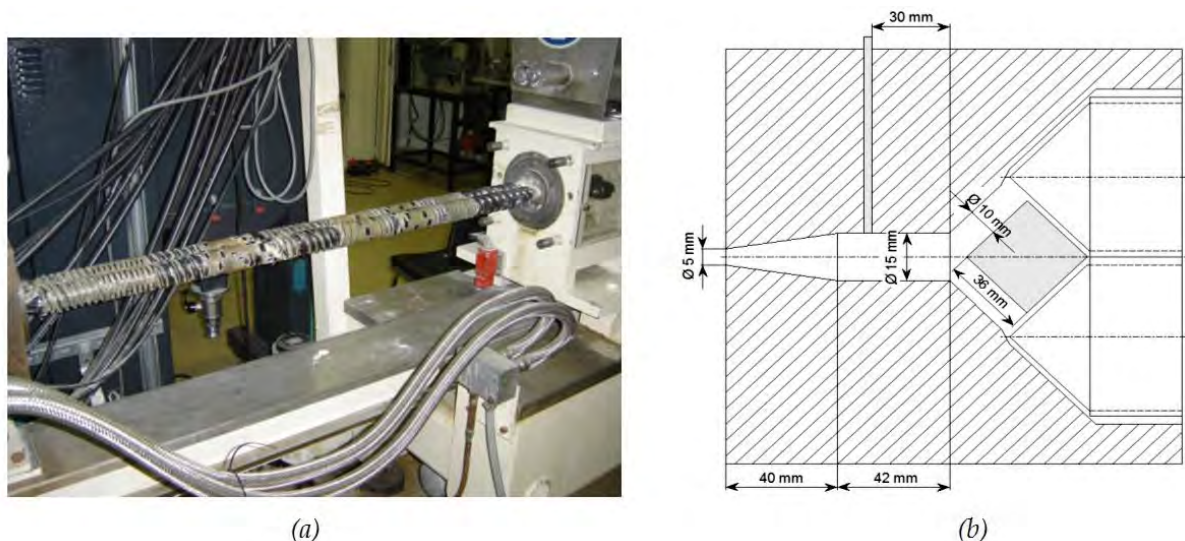


Figure II.15 : Extrudeuse bivis corotative Clextral BC45 et géométrie de la filière utilisée.

Tableau II.7 : Caractéristiques de l'extrudeuse bivis corotative Clextral BC45

Diamètre intérieur du fourreau :	50 mm
Longueur totale :	1200 mm
Entraxe :	45 mm
6 zones de régulation (200 mm chacun)	
Vitesse de rotation disponible :	0 – 317 tr/min
Intensité maximum du moteur :	70 Amp.
Pression butée maximum :	150 bars

Sur l'extrudeuse bivis, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires ainsi que celle des profils de vis. Plusieurs géométries de vis sont considérées. Pour chacune d'elles, nous avons fait varier les conditions opératoires telles que la vitesse de rotation (N) et le débit (Q), de manière à étudier leur influence sur la dispersion des nanocharges.

La vis utilisée est une vis modulaire constituée d'éléments indépendants que l'on peut agencer le long des axes de vis pour constituer un profil, suivant les fonctionnalités que l'on désire obtenir. Trois profils, nommés n°1, n°2 et n°3, ont été conçus et testés dans le cadre de cette étude. Les détails de la configuration des vis sont présentés sur la Figure II.16. Il est intéressant de détailler le rôle des différentes sections qui composent la vis. On commence tout d'abord par la zone de convoyage solide et de fusion. Dans cette zone, les profils n°1 et n°3 présentent des configurations identiques. La fusion du polymère est assurée par la présence d'un élément de vis à pas inverse. Sur le profil n°2, l'élément de vis à pas inverse est remplacé par une série de 9 éléments malaxeurs, décalés de 45° en sens inverse, qui va assurer la fusion du polymère.

Le mélange distributif et dispersif est assuré par les blocs malaxeurs répartis le long des vis. Le profil n°1 et le profil n°2 comportent trois zones de mélange ayant des géométries différentes. Le profil n°3, quant à lui, comprend quatre zones de mélange.

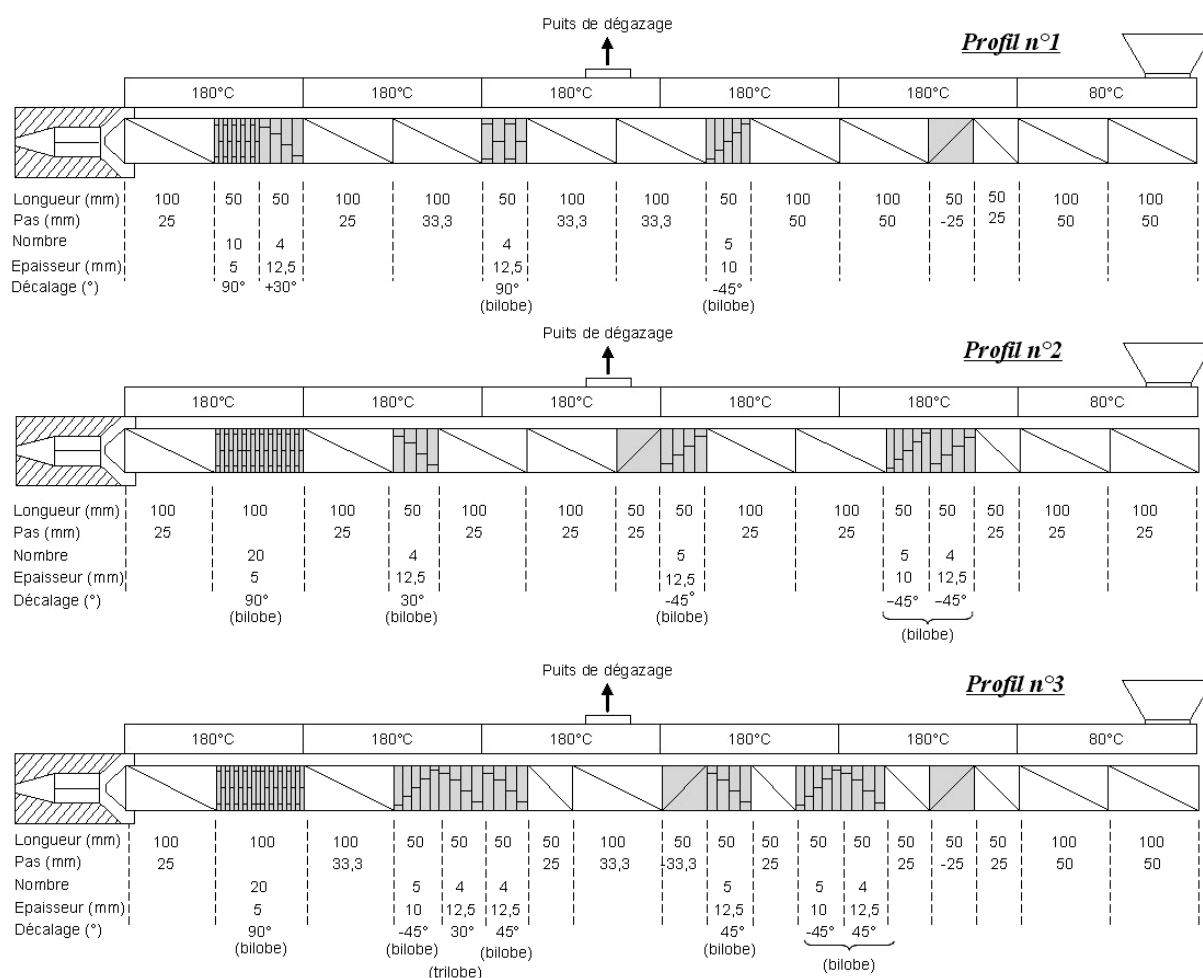


Figure II.16 : Géométrie des profils de vis utilisés.

II.3.2 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été choisies, comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) pour caractériser l'état de dispersion. Nous avons également étudié le comportement rhéologique des nanocomposites. L'analyse rhéologique des nanocomposites en petites déformations nous permet d'obtenir des informations sur l'état de dispersion globale des nanocharges dans la matrice.

➤ Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie $Cu-K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayon X est un tube céramique muni d'une anode de cuivre et alimentée par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA. Chaque balayage a été effectué avec un pas de 0,02 degré et un temps de mesure de 2 secondes/pas. Pour les nanocomposites, la plage d'angle balayée est comprise entre 2° et 10° . Notons qu'il n'y a aucun pic caractéristique des cristaux de polypropylène dans cette plage d'angles balayée.

Les échantillons ont été préparés sous la forme de disques de diamètre de 50 mm et d'épaisseur environ 1 mm, par compression dans un moule thermostaté à 180°C . Les mesures ont été effectuées sur deux surfaces d'échantillons, afin d'obtenir les valeurs moyennes de la distance entre les feuillets. Cette distance est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

où d représente la distance interréticulaire des plans $\{h \ k \ l\}$, θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, et n est un nombre entier positif, appelé ordre de la diffraction.

Une autre information qui peut être obtenue par la diffraction des rayons X est la dimension des cristallites dans la direction normale aux plans $\{h \ k \ l\}$. Elle peut être déterminée, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction $\{h \ k \ l\}$, par la formule de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

où L est la taille moyenne des cristaux dans la direction normale aux plans $\{h\ k\ l\}$, exprimée en Angstrom, K est une constante fonction de la forme des cristallites. Pour les argiles, la valeur $K = 0,91$ est communément utilisée [4]. λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés. Enfin, β correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, mesurée sur l'échelle 2θ en degré et multipliée ensuite par $\pi/180$. Théoriquement, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction dans le plan $\{0\ 0\ 1\}$ permet d'accéder au nombre moyen de feuillets par cristallites par la relation $N = \frac{L_{001}}{d_{001}}$. Cependant, l'application directe de la formule de Scherrer n'est pas simple, car d'autres causes d'élargissement du pic de diffraction se superposent à l'effet de taille des cristaux. Il s'agit d'une part des aberrations instrumentales et, d'autre part, des désordres et des distorsions des feuillets d'argile [4].

➤ *Microscopie électronique à transmission (MET)*

La microscopie électronique à transmission est utilisée afin de visualiser la répartition et la dispersion des feuillets. L'appareil utilisé est un Philips CM12 opérant à 120kV. Les observations ont été effectuées sur des coupes très fines (~ 80 nm) préparées par ultramicrotomie à froid ($\sim -80^\circ\text{C}$). Les coupes ont été réalisées à partir des échantillons extraits directement du mélangeur interne ou de l'extrudeuse bivis. Pour chaque observation, deux coupes minimum ont été réalisées et observées pour s'assurer de la reproductibilité des morphologies présentes.

➤ *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats. L'appareil utilisé est un Philips XL 30 ESEM. La surface des échantillons a été préparée à partir des échantillons découpés extraits du mélangeur ou de l'extrudeuse bivis. Elle est réalisée par polissage en utilisant des papiers de verre à différentes tailles de grains (de 50 à 5 μm). Elle est ensuite recouverte par une mince couche conductrice de carbone. Les images ont été observées en utilisant le mode électrons rétrodiffusés, avec une tension d'accélération de 20kV.

Chapitre III : Influence des compatibilisants et des paramètres du procédé sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Chapitre III. Influence des compatibilisants et des paramètres du procédé sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Ce chapitre est consacré aux études de l'influence de différents compatibilisants (de type PP-g-MA) ainsi que des paramètres du procédé sur la formation des nanocomposites polypropylène/argile organophile. La réalisation des nanocomposites est principalement effectuée à l'aide du mélangeur interne Haake Rheomix 600. Le mélangeur interne est souvent utilisé pour réaliser les études préliminaires, notamment celles concernant la formulation du mélange. Il permet de travailler avec une faible quantité de matière, ainsi que de contrôler facilement la composition du mélange, tout en se plaçant dans des conditions assez proches de celles rencontrées dans une extrudeuse baxis (température élevée, polymère à l'état fondu, cisaillement important...). Il permet également de faire varier les paramètres tels que le temps de mélange, la température et le taux de cisaillement, de manière plus indépendante que dans le cas de l'extrudeuse baxis.

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, la modification de la surface des argiles semble insuffisante pour permettre la formation de nanocomposites de polypropylène, notamment par la méthode simple de mélange à l'état fondu. Il est donc nécessaire d'incorporer un agent compatibilisant, afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile organophile. Ceci a mené à plusieurs questions telles que : quelles sont les caractéristiques de l'agent compatibilisant ? Combien faut-il en ajouter ? Afin de répondre à ces interrogations, nous allons étudier, dans une première partie de ce chapitre, l'influence de différents PP-g-MA, ainsi que celle de leur concentration dans le système.

Trois PP-g-MA de différentes caractéristiques, nommés m-PP1, m-PP2 et m-PP3, ont donc été testés en faisant varier les concentrations lors de la réalisation de nanocomposites. Cependant, avant de rentrer dans le système complet des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile organophile, nous avons effectué des études préliminaires concernant la dispersion de l'argile organophile dans chaque polymère, pour mieux comprendre le rôle et l'efficacité des trois PP-g-MA employés vis-à-vis de la compatibilité avec la charge. D'autre part, nous avons quantifié l'effet de l'incorporation des PP-g-MA sur la matrice polypropylène, particulièrement l'impact sur les propriétés rhéologiques.

La deuxième partie de ce chapitre est focalisée sur l'influence du procédé et notamment des conditions opératoires, telles que le taux de cisaillement, le temps de mélange et la température. Ceci nous permettra de savoir quels sont les paramètres mis en jeu lors de la formation des nanocomposites de polypropylène, avant le passage à la réalisation de ces nanocomposites par le procédé d'extrusion baxis.

III.1 Conditions expérimentales

III.1.1 Préparation des mélanges

Dans ce chapitre, tous les nanocomposites ont été réalisés à l'aide du mélangeur interne Haake Rheomix 600. Les caractéristiques de cet appareil sont décrites dans le Chapitre II. Les conditions opératoires utilisées, lors des études préliminaires et de l'étude de l'influence de PP-g-MA sur la formation des nanocomposites, sont fixées et données dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Conditions de mélangeage utilisées pour les études préliminaires et l'étude de l'influence des PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Vitesse de rotation (N) :	100 tr/min
Température de consigne (T_{reg}) :	180 °C
Temps de mélange (t_m) :	10 min

Les caractéristiques de la matrice polypropylène (PP), des trois PP-g-MA (m-PP1, m-PP2 et m-PP3) ainsi que des argiles organophiles (Cloisite®15A et Cloisite®20A) ont été présentées dans le Chapitre II. L'argile organophile utilisée dans ce chapitre est principalement la Cloisite®20A. Quant à la Cloisite®15A, elle sera étudiée à titre comparatif. Ces deux argiles seront notées par la suite, 20A et 15A, respectivement. Le taux des argiles ajoutées est fixé à 5 % dans tous les cas. Les PP-g-MA et les argiles organophiles ont été séchés dans une étuve sous vide à une température de 80°C pendant une durée supérieure à 12h, avant l'opération de mélange. Pour tous les essais, les polymères et les argiles ont été préalablement mélangés à sec avant l'introduction dans le mélangeur interne.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des études préliminaires qui consistent tout d'abord à étudier la dispersion de la Cloisite®20A dans les différents polymères. Les mélanges étudiés sont donc le PP/20A, le m-PP1/20A, le m-PP2/20A et le m-PP3/20A, avec la formulation de 95/5. Ensuite, nous avons préparé trois séries de mélanges binaires, sans ajout de la charge. Il s'agit des mélanges PP/m-PP1, PP/m-PP2 et PP/m-PP3, avec une concentration en PP-g-MA variant de 0 à 40 %. La notation utilisée pour définir les mélanges binaires est PP/PP-g-MA, exprimée en pourcentage massique.

Les nanocomposites de polypropylène ont été réalisés avec les trois PP-g-MA, avec une concentration en PP-g-MA variant de 0 à 40 %. La notation utilisée pour définir les nanocomposites est PP/PP-g-MA/20A et PP/PP-g-MA/15A, exprimée en pourcentage massique. A noter que la concentration en PP-g-MA dans les mélanges binaires est identique, en masse, à celle que l'on a utilisée pour les mélanges PP/PP-g-MA/argile organophile. Par exemple, la proportion de 84,2 % de PP et 15,8 % de m-PP1 pour le mélange binaire équivaut

à une proportion de 80 % de PP et 15 % de m-PP1 lors du mélange PP/m-PP1/argile, les 5 % restant correspondant à la proportion d'argile.

III.1.2 Echantillonnage

Les échantillons récupérés après le mélange sont ensuite découpés et compressés dans un moule thermostaté à 180°C pour former des disques de diamètres 25 et 50 mm, avec une épaisseur d'environ 1,5 mm et 1 mm respectivement. Le disque de diamètre 25 mm est utilisé pour les mesures rhéologiques et celui de 50 mm est utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X.

III.2 Etude préliminaire des mélanges PP/20A et PP-g-MA/20A

Nous présentons dans cette partie les résultats de la dispersion de la Cloisite®20A dans la matrice polypropylène et les PP-g-MA (m-PP1, m-PP2 et m-PP3). Les analyses de ces résultats vont nous permettre de mieux comprendre la dispersion dans chacun des constituants, vis-à-vis de la compatibilité entre les polymères et la charge.

III.2.1 Comportement lors du mélange

La Figure III.1 présente l'évolution du couple et de la température lors du mélange dans le mélangeur interne de la Cloisite®20A avec chacun des polymères. On observe initialement une augmentation du couple qui correspond à la fermeture de la chambre. Les polymères fondent peu à peu et le couple diminue jusqu'à atteindre une valeur stable au bout de 4 minutes environ. Aucune différence concernant l'évolution au cours du temps n'a été constatée, à l'exception du mélange m-PP3/20A pour lequel nous n'avons pas observé le pic du couple lors de la fermeture de la chambre. L'absence de pic s'explique probablement par l'état physique du m-PP3 qui se trouve sous forme de poudre. En effet, le polymère sous forme de poudre se disperse mieux et donc induit moins de résistance sur le couple.

Les résultats ne montrent aucune augmentation de la viscosité lors du mélange, alors que dans la plupart des cas de mélanges réactifs, on a généralement une augmentation de la viscosité au cours du temps [70,71]. S'il existe une réaction quelconque, elle est probablement trop rapide et se manifeste pendant la phase de plastification.

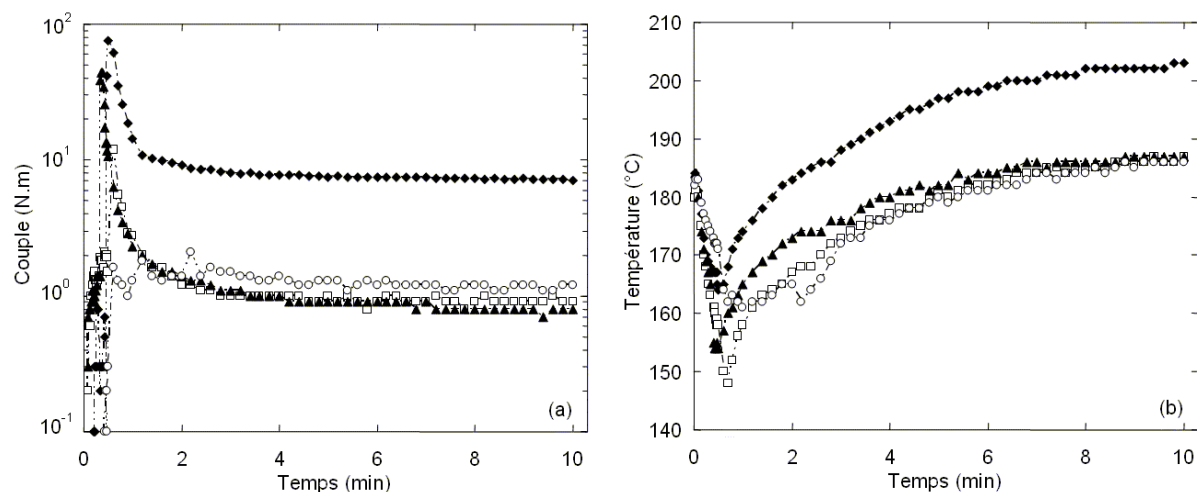


Figure III.1 : Evolution du couple (a) et de la température (b) au cours du mélange de Cloisite®20A avec différents polymères, ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$).
 (◆) PP/20A; (□) m-PP1/20A; (▲) m-PP2/20A; (○) m-PP3/20A

Le Tableau III.2 regroupe les valeurs du couple et de la température, mesurés pour les deux dernières minutes, ainsi que l'énergie totale fournie à la matière (celle utilisée pour la plastification et la mastication). Les valeurs plus importantes observées pour le mélange PP/20A sont sans doute dues à la forte viscosité du polypropylène par rapport à celle des PP-g-MA (voir Chapitre II). Pour le mélange de l'argile 20A dans les différents PP-g-MA, les différences des couples sont trop faibles pour que l'on puisse en tirer des conclusions. Néanmoins, on remarque que la valeur du couple du mélange m-PP2/20A est la plus faible alors que la viscosité du m-PP2 est la plus importante parmi les trois PP-g-MA.

Tableau III.2 : Valeurs du couple et de la température

Mélange	Couple (N.m)	Température (°C)	Energie totale (kJ)
PP/20A	$7,3 \pm 0,2$	203	57,50
m-PP1/20A	$0,9 \pm 0,1$	186	7,89
m-PP2/20A	$0,8 \pm 0,1$	185	9,93
m-PP3/20A	$1,2 \pm 0,1$	186	7,77

III.2.2 Caractérisation de l'état de dispersion

III.2.2.1 Diffraction des rayons X

La Figure III.2 compare les spectres de diffraction des rayons X entre la Cloisite®20A de départ et les mélanges PP/20A, m-PP1/20A, m-PP2/20A, m-PP3/20A.

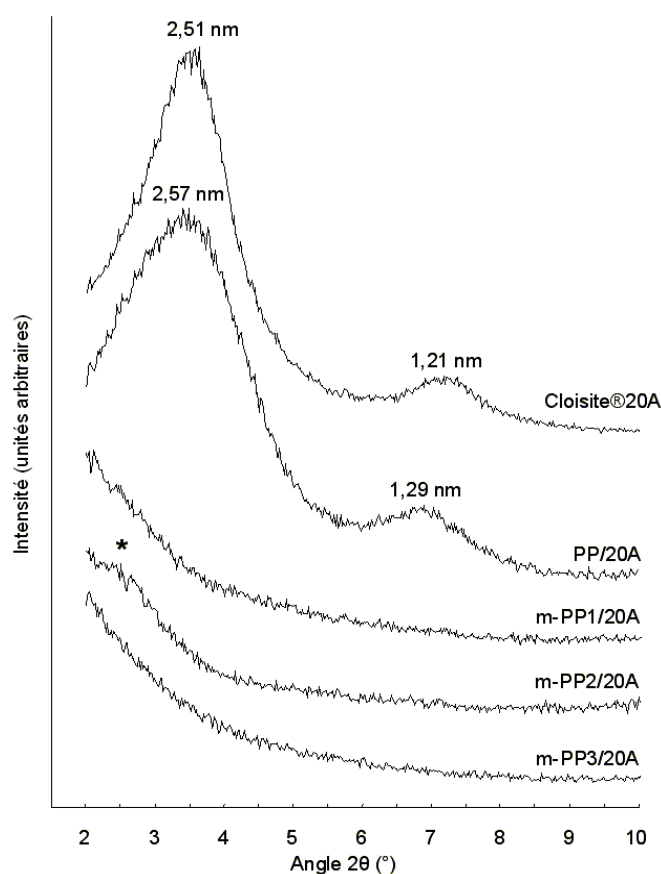


Figure III.2 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges PP/20A et PP-g-MA/20A réalisés en mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) avec une formulation de 95/5.

On constate qu'il existe bien une différence concernant les caractéristiques des polymères utilisés. Dans le cas du mélange avec le polypropylène pur, on observe nettement le spectre de diffraction provenant de la Cloisite®20A. Le spectre obtenu montre une position du pic caractéristique de la distance interlamellaire, d_{001} , similaire à celle obtenue pour la Cloisite®20A seule. On obtient une valeur de d_{001} qui est de $2,57 \pm 0,03 \text{ nm}$ pour le mélange PP/20A et de $2,51 \text{ nm}$ pour la Cloisite®20A. Ceci indique qu'il n'y a ni intercalation, ni exfoliation : les chaînes de polypropylène seul ne peuvent pas pénétrer dans l'espace entre les feuillets, en tout cas dans les conditions de mélange utilisées. On note par ailleurs que la température pour laquelle est réalisé le mélange est de 203°C , voisine de la température de début de dégradation du tensioactif utilisé ($\sim 190^\circ\text{C}$, cf. Chapitre II). Toutefois, aucun

phénomène indiquant la dégradation (par exemple le resserrement des feuillets) n'a été observé.

Dans le cas du mélange de la Cloisite®20A avec les PP-g-MA purs, les résultats obtenus sont différents. La diffraction des rayons X ne montre aucun pic caractéristique de la Cloisite®20A pour les mélanges m-PP1/20A et m-PP3/20A. Cependant, on observe une bosse de diffraction qui subsiste dans le cas du mélange m-PP2/20A. Toutefois, le signal est trop faible pour qu'on puisse déterminer la valeur de la distance interlamellaire. Généralement, la disparition du pic correspond soit à l'état de dispersion exfoliée, soit simplement au faible taux d'argile utilisé. Toutefois, le résultat obtenu dans le cas du mélange PP/20A indique qu'une concentration en argile 20A de 5 % est suffisamment importante pour que l'on puisse la détecter par XRD dans le cas où il existe un arrangement périodique des feuillets. L'absence de pic de diffraction peut donc traduire une forte proportion de feuillets qui ont été complètement dispersés dans la matrice. C'est le cas des mélanges m-PP1/20A et m-PP3/20A. Pour le mélange m-PP2/20A, la bosse de diffraction observée laisse à penser qu'il existe encore des cristallites à l'état désordonné.

III.2.2.2 Observation microscopique

Afin de confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (MET). La Figure III.3 présente les clichés microscopiques obtenus au MET pour le mélange PP/20A à différentes échelles.

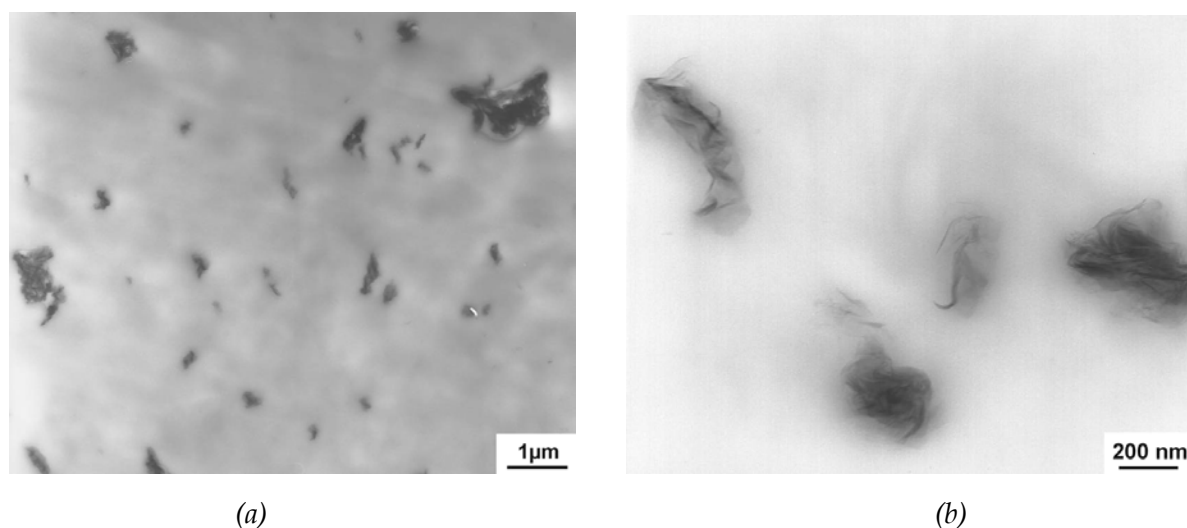


Figure III.3 : Clichés de microscopie électronique à transmission du mélange PP/20A réalisé avec le mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement (a) de 10000 et (b) de 45000

A faible grossissement, nous pouvons constater l'existence de particules de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs microns. Il s'agit donc principalement de particules primaires. Ces particules semblent rester indépendantes les unes des autres, en présentant une distance entre particules assez importante. A plus fort grossissement, les clichés MET montrent que les particules constituent une structure sous la forme d'agrégats bien compactés. Aucune séparation à l'intérieur des particules, suggérant une intercalation ou un gonflement par les chaînes de polypropylène, n'a pu être observée. Par ailleurs, nous n'observons pas de feuillets isolés dispersés dans la matrice polypropylène. Ces résultats sont en cohérence avec la présence sur cet échantillon de pics de diffraction avec une intensité très importante.

La morphologie du mélange m-PP1/20A observée par MET est présentée sur la Figure III.4. Les clichés révèlent clairement la différence de l'état de dispersion par rapport au mélange PP/20A.

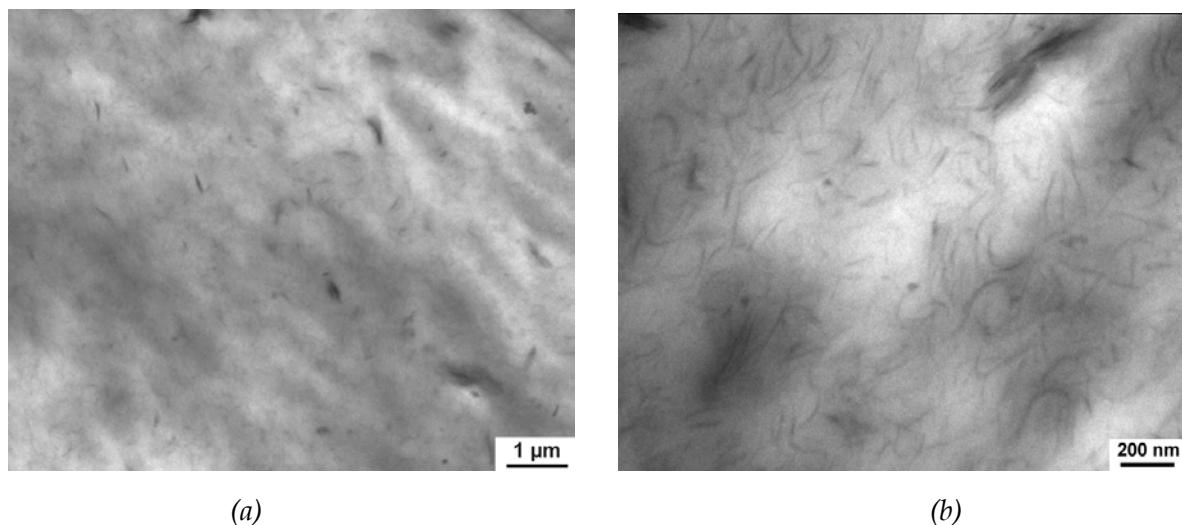


Figure III.4 : Clichés de microscopie électronique à transmission du mélange m-PP1/20A réalisé avec le mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement. (a) de 10000 et (b) de 45000

A faible grossissement ($\times 10000$), nous n'observons presque rien, à part quelques particules extrêmement petites et isolées. En revanche, à plus fort grossissement ($\times 45000$), on observe nettement les feuillets individualisés et distribués au sein de la matrice du m-PP1, ce qui correspond effectivement à une morphologie exfoliée. Nous constatons, par ailleurs, qu'il existe des cristallites qui contiennent quelques feuillets mais avec une distance de séparation entre les feuillets très importante. Cette observation confirme que la disparition du pic de diffraction, caractéristique d'un empilement des feuillets, est bien due à l'exfoliation.

La Figure III.5 présente les clichés de microscopie électronique à transmission du mélange m-PP2/20A pour différents grossissements. Ils nous indiquent d'une part la

morphologie de la matrice m-PP2 et d'autre part l'état de dispersion de la charge. Concernant la matrice, les clichés MET montrent que le m-PP2 est un matériau hétérogène. Il présente une séparation de phase, avec la phase dispersée représentée sous forme de nodules d'une taille de plusieurs centaines de nanomètre à quelques microns.

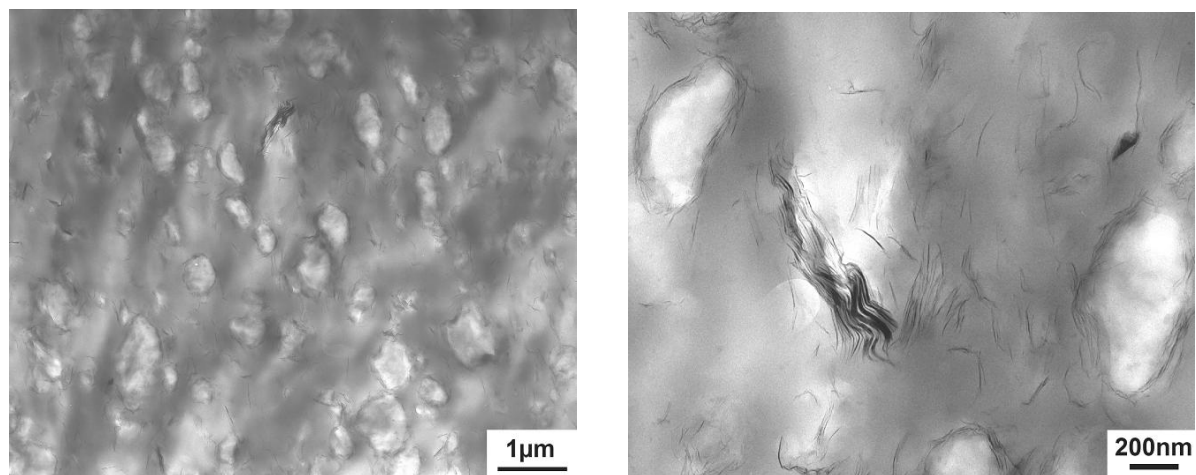


Figure III.5 : Clichés de microscopie électronique à transmission du mélange m-PP2/20A réalisé avec le mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement (a) de 10000 et (b) de 45000

Concernant l'état de dispersion de la charge, nous pouvons constater qu'il n'existe pas d'agrégats (Figure III.5a), comme dans le cas du mélange PP/20A. Toutefois, quelques particules primaires sont observées, mais qui n'ont pas la même structure que celle du mélange PP/20A. La microscopie électronique à transmission révèle nettement l'état d'intercalation de ces particules primaires (Figure III.5b). Les cristallites, ainsi que les feuillets situés à l'intérieur des cristallites, sont bien séparés, avec une distance plus ou moins variable. Ceci peut expliquer la bosse de diffraction observée sur cet échantillon. On observe, par ailleurs, un nombre important de feuillets individualisés, correspondant à une morphologie exfoliée partielle de l'argile.

La séparation de phase existant dans la matrice m-PP2 semble avoir un effet sur l'état de dispersion. Sur la Figure III.6, on constate que les feuillets se situent dans la phase continue et ne sont pas présents à l'intérieur des nodules. La phase représentée par les nodules semble avoir une certaine caractéristique, empêchant l'argile d'y être dispersée. Ceci mène à penser que les nodules sont constitués par des chaînes de polymère non greffées, qui ont peu d'affinité avec l'argile organophile comme dans le cas du mélange PP/20A. Ceci signifierait que la séparation de phase du m-PP2 peut être provoquée par un greffage d'anhydride maléique non homogène.

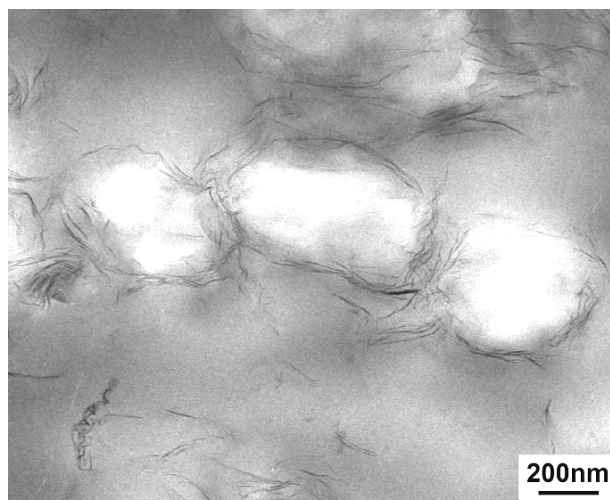


Figure III.6 : Mise en évidence de la position des feuillets d'argile au sein de la matrice m-PP2.

La Figure III.7 présente la morphologie du mélange m-PP3/20A. Le résultat obtenu est proche de celui du mélange m-PP1/20A. A faible grossissement ($\times 10000$), quelques particules d'argiles sont observées, avec une taille extrêmement petite qui correspond à des cristallites en très faible quantité. A fort grossissement ($\times 45000$), nous observons clairement que la plupart des feuillets sont individuellement dispersés, ce qui confirme la disparition du pic de diffraction. La répartition des feuillets est assez homogène. Les cristallites existantes sont en trop faible proportion pour qu'on puisse les détecter par la diffraction des rayons X.

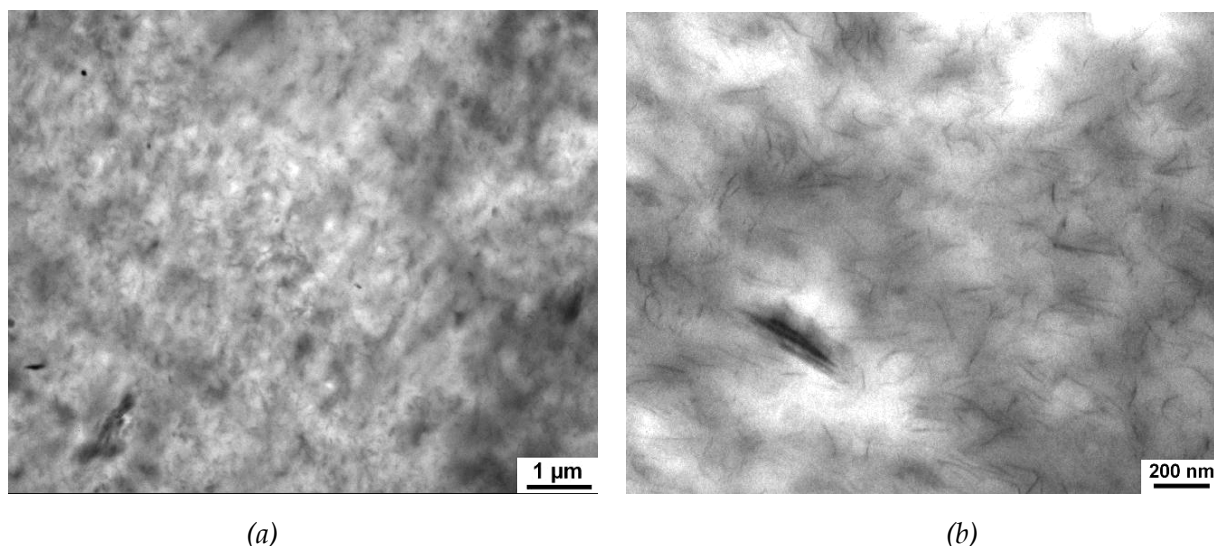


Figure III.7 : Clichés de microscopie électronique à transmission du mélange m-PP3/20A réalisé avec le mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement.
(a) de 10000 et (b) de 45000

III.2.3 Discussion

Les résultats de cette étude préliminaire montrent l'importance de la compatibilité entre la matrice et l'argile organophile. Dans les conditions étudiées, la dispersion de la Cloisite®20A dans la matrice polypropylène pur ne permet pas la formation d'un polypropylène nanocomposite. La modification de l'argile par le tensioactif de diméthyl-ditallow-ammonium n'est pas suffisante pour créer des conditions favorables dans le cas du polypropylène, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre I.

Concernant les trois PP-g-MA, la modification apportée par le groupement anhydride maléique améliore considérablement la qualité de dispersion. Cependant, nous avons observé une certaine différence suivant le type de PP-g-MA utilisé. On obtient une morphologie quasi totalement exfoliée lors de la dispersion de l'argile organophile dans le m-PP1 et le m-PP3, constatée par l'absence de pic de diffraction et confirmée par l'observation MET. En revanche, une morphologie mixte intercalée/exfoliée est observée pour le m-PP2, pour lequel le pic de diffraction n'a pas complètement disparu. De même, plusieurs particules d'argile ayant une structure intercalée ont été observées au MET.

Le m-PP1 (copolymère statistique, taux de greffage 0,7 %) et le m-PP3 (homopolymère, taux de greffage 2,8 %) donnent relativement le même résultat. Un taux de greffage d'anhydride maléique de 0,7 % semble donc suffisant pour disperser 5 % d'argile organophile. Cependant, cela ne signifie pas que les deux PP-g-MA ont la même efficacité, car cette dernière doit aussi prendre en compte le taux d'argile ajouté. Ainsi, la comparaison de ces deux PP-g-MA sera effectuée directement lors de la réalisation du système complet des nanocomposites, PP/PP-g-MA/argile organophile, pour lesquels le rapport PP-g-MA/argile organophile sera modifié.

Concernant le m-PP2 (copolymère à bloc, taux de greffage 1 %), le résultat obtenu est moins satisfaisant par rapport aux deux PP-g-MA précédents. L'existence d'une séparation de phase dans le m-PP2 peut être mise en cause dans ce résultat.

III.3 Etude préliminaire de l'influence des PP-g-MA sur la matrice polypropylène

III.3.1 Comportement lors du mélange

La Figure III.8 présente l'évolution du couple et de la température en fonction du temps, pour les mélanges PP/m-PP1 de compositions différentes. On obtient des évolutions du couple et de la température similaires pour les différentes formulations des mélanges PP/m-PP2 et PP/m-PP3 que nous présentons en Annexe-A1.

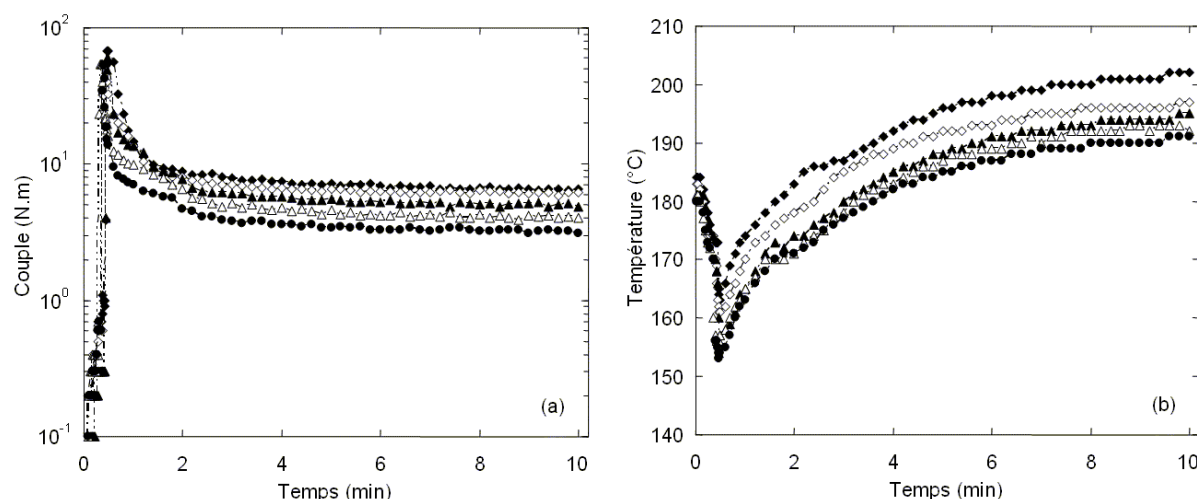


Figure III.8 : Evolution du couple (a) et de la température (b) au cours du mélange pour les mélanges binaires PP/m-PP1 de compositions différentes ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min).
 (◆) PP; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,11

Quelle que soit la composition du mélange, le couple et la température évoluent de la même manière avec le temps. L'augmentation rapide du couple et la diminution de la température au début de la première minute correspondent à la fermeture de la chambre, après l'introduction du produit sec dans le mélangeur. Le couple diminue en fonction du temps au fur et à mesure que les polymères fondent et, simultanément, la température augmente rapidement. Cette étape correspond à la phase de plastification. Le couple devient quasiment constant après environ quatre minutes, indiquant éventuellement la fin de la phase de plastification. Cependant, la température continue à augmenter pour atteindre l'état d'équilibre au-delà de huit minutes. Ceci conduit à une diminution légère du couple observée après la plastification. Les valeurs du couple et de la température retenues par la suite sont moyennées sur les deux dernières minutes.

A partir de ces résultats, on constate que l'introduction des PP-g-MA dans la matrice polypropylène provoque une diminution de la viscosité de la matrice et donc du couple mesuré. Aucune évolution suspecte, qui pourrait traduire l'existence d'une éventuelle

réaction chimique entre les PP-g-MA et le polypropylène ou une dégradation, n'a été observée au cours du mélange.

La Figure III.9 présente l'évolution du couple et de la température relevés après la stabilisation pour les mélanges binaires réalisés avec différentes concentrations pour les trois PP-g-MA.

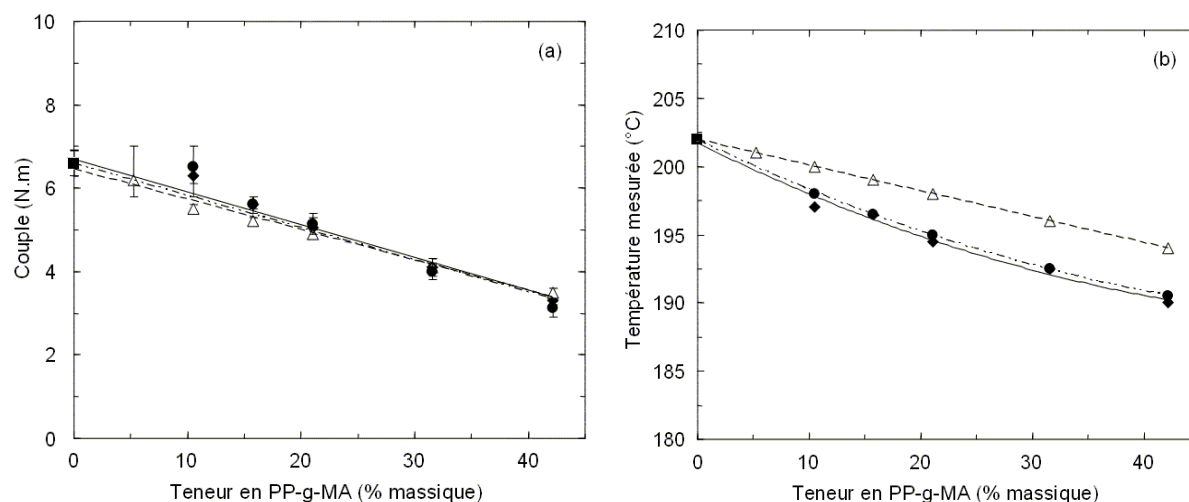


Figure III.9 : Evolution du couple (a) et de la température (b) en fonction de la concentration en PP-g-MA. (■) PP; (◆) PP/m-PP1; (△) PP/m-PP2; (●) PP/m-PP3

On constate tout d'abord, pour le polypropylène seul, que la température matière est de l'ordre de 202 °C, ce qui est largement supérieur à la température de consigne (180°C). L'effet de l'auto-échauffement est donc non négligeable et doit être pris en considération lors de la préparation des nanocomposites. Pour les mélanges binaires, les résultats montrent, comme attendu, la diminution progressive du couple et de la température lorsqu'on ajoute le compatibilisant. L'évolution du couple est relativement linéaire et identique, quel que soit le PP-g-MA utilisé. La différence de la viscosité des PP-g-MA ne semble pas avoir d'effet sur le couple mesuré. Cependant, on observe un auto-échauffement plus important pour le mélange PP/m-PP2. Ceci est probablement dû à la viscosité du m-PP2, qui est supérieure à celle du m-PP1 et du m-PP3.

III.3.2 Comportement rhéologique des mélanges binaires

Le comportement rhéologique des mélanges obtenus a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposé (Stresstech, Rheologica). La géométrie utilisée est un plan-plan avec des plateaux de 25 mm et un entrefer de 1 mm. La contrainte imposée varie de 15 Pa (pour la plus faible fréquence) à 150 Pa (pour la plus forte fréquence), afin de s'assurer que l'on se place dans le domaine viscoélastique linéaire (à faible

fréquence) et que la déformation est mesurable par le capteur (à forte fréquence). Ceci conduit à une déformation mesurée comprise entre 0,8 et 6 %.

Les essais ont été réalisés à trois températures, de 180°C, 200°C et 220°C, et pour des fréquences allant de 0,02 à 100 rad/s. Les échantillons ont été renouvelés à chaque température. La durée moyenne d'un balayage est de l'ordre de 30 min.

Les Figures III.10 à III.12 présentent respectivement les résultats de l'évolution des modules (G' , G'') ainsi que de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence pour les mélanges PP/m-PP1, PP/m-PP2, et PP/m-PP3 (pour clarifier la présentation, seuls les résultats mesurés à 180° sont présentés). La viscosité diminue progressivement lorsqu'on augmente la concentration de PP-g-MA, et ce quels que soient les PP-g-MA utilisés. Une différence est, cependant, observée sur les variations des modules complexes, notamment le module élastique G' . On observe une augmentation du module G' à basse fréquence, qui est d'autant plus marquée que le taux de PP-g-MA est élevé. Toutefois, cette augmentation est différente suivant le PP-g-MA utilisé. Pour le mélange PP/m-PP1, elle n'apparaît qu'à une concentration de 40 % et est peu marquée. Pour le mélange PP/m-PP2, elle est observée pour les concentrations supérieures à 20 %. Enfin, pour le mélange PP/m-PP3, l'augmentation de G' à basse fréquence est constatée dès que la concentration en m-PP3 dépasse 10 %.

Le comportement singulier des mélanges binaires semblerait dépendre du taux de greffage d'anhydrique maléique des PP-g-MA, plutôt que du comportement rhéologique singulier des PP-g-MA eux-mêmes. En effet, le m-PP1 (à base de copolymère statistique) et le m-PP3 (à base d'homopolymère) ont un comportement rhéologique relativement identique (cf. Chapitre II). La différence réside dans le taux de greffage (0,7 % pour le m-PP1 et 3 % pour le m-PP3) ; plus le taux de greffage est important (m-PP3 a le taux le plus élevé), plus la remontée du module élastique du mélange binaire est marquée et ce, avec un pourcentage ajouté de compatibilisant moindre. En comparant le m-PP3 et le m-PP2 (copolymère à bloc, taux de greffage 1 %), le mélange PP/m-PP3 présente la remontée du module G' la plus marquée et avec une concentration moins importante que pour le mélange PP/m-PP2, et ce bien que la remontée de la viscosité observée sur le m-PP2 soit bien plus importante.

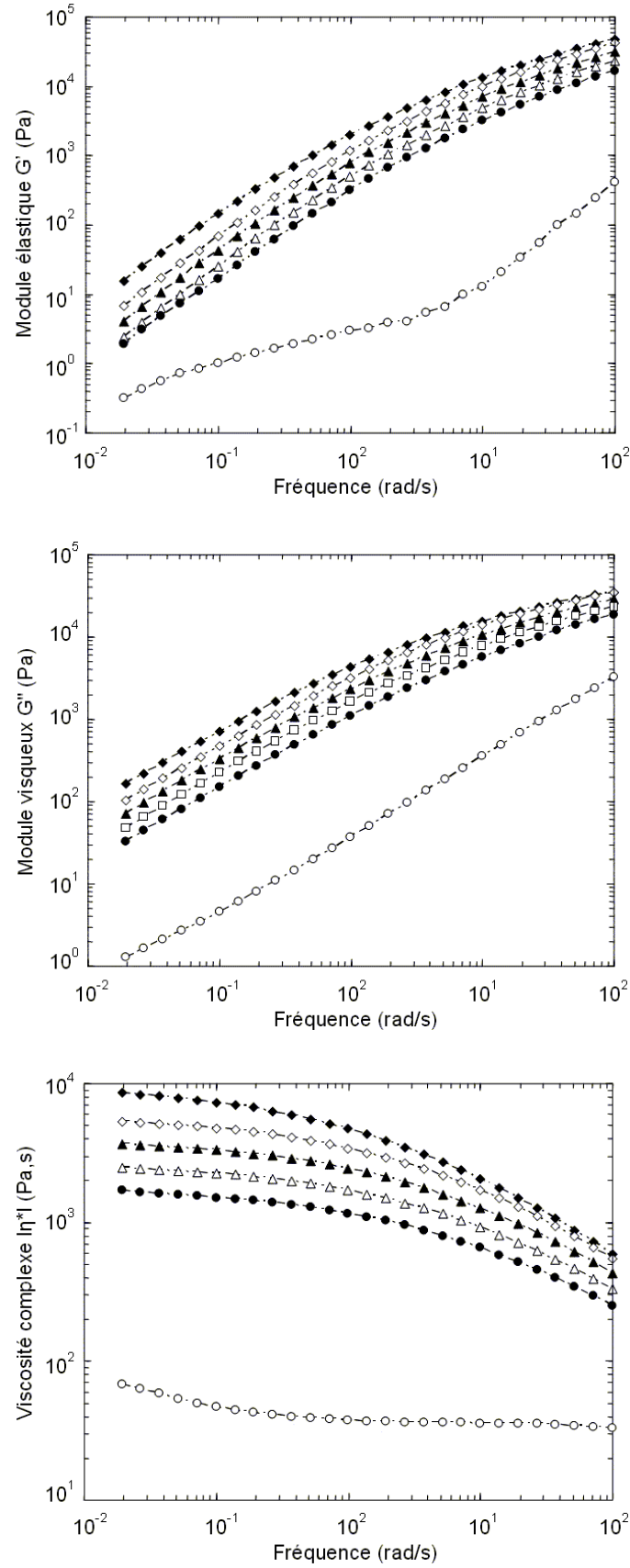


Figure III.10 : Evolution des modules complexes G' , G'' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence, mesurée à 180°C, pour les mélanges PP/m-PP1 de compositions différentes.

(◆) 100/0; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,11; (○) 0/100

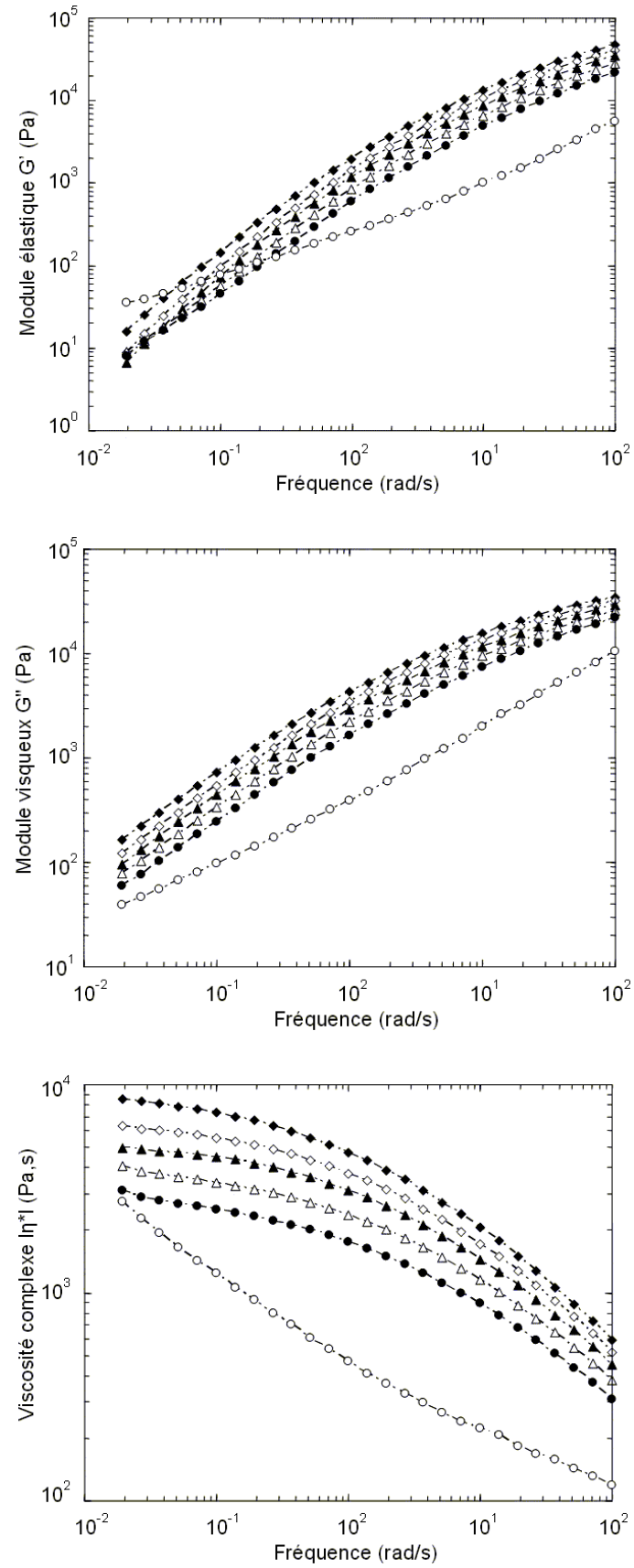


Figure III.11 : Evolution des modules complexes G' , G'' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence, mesurée à 180°C, pour les mélanges PP/m-PP2 de compositions différentes.

(◆) 100/0; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,11; (○) 0/100

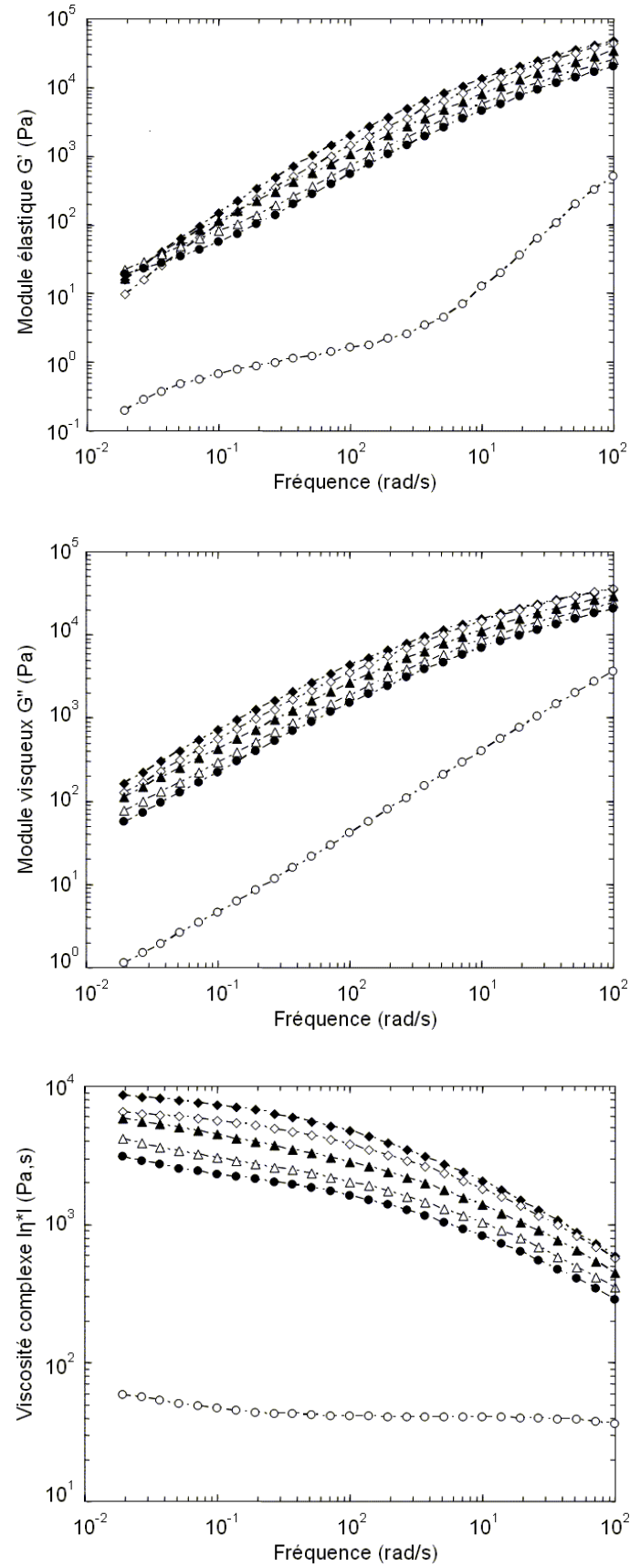


Figure III.12 : Evolution des modules complexes G' , G'' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence, mesurée à 180°C, pour les mélanges PP/m-PP3 de compositions différentes.

(♦) 100/0; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,11; (○) 0/100

D'une manière générale, l'apparition d'une augmentation d'élasticité à faible vitesse de cisaillement est l'une des caractéristiques les plus importantes pour des mélanges de polymères incompatibles comportant des gouttelettes dispersées dans la matrice [72]. Il est donc fort possible que les mélanges montrant une remontée du module G' représentent un mélange hétérogène. La séparation de phase, dans le cas du mélange PP/PP-g-MA, peut provenir du fait que le polypropylène est un polymère non polaire, alors que la modification par l'anhydride maléique augmente la polarité de ce dernier. La miscibilité entre le polypropylène et le polypropylène greffé anhydride maléique dépend généralement de deux paramètres : le taux de greffage d'anhydride et l'homogénéité des chaînes greffées [73-75]. Cependant, il est assez difficile de le vérifier, étant donné le peu de détails que nous avons sur les caractéristiques moléculaires de ces trois PP-g-MA. Néanmoins, certaines hypothèses peuvent être faites sur la miscibilité à partir de la rhéologie.

Pour distinguer entre un mélange homogène et hétérogène, Han et Chuang [76] et Han et Yang [77] ont proposé un critère empirique, basé sur les mesures rhéologiques. Il consiste à tracer le module élastique G' en fonction du module visqueux G'' ou la force normale N_1 en fonction de la contrainte de cisaillement σ_{12} . Cette technique a été utilisée par Ajji et al. [78] pour étudier la séparation de phase induite par la température. Pour les mélanges compatibles, on obtient en général des courbes maîtresses, donc indépendantes de la composition du mélange. En revanche, pour les mélanges incompatibles, les courbes se décalent en fonction de la composition. Ce critère a été appliqué pour plusieurs mélanges miscibles comme par exemple, le mélange polyméthacrylate de méthyl/polyfluorure de vinylidène, le mélange poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxide)/polystyrène et le mélange poly(styrène-co-acrylonitrile)/poly(styrène-co-anhydride maléique).

Les Figures III.13 à III.15 montrent les résultats des courbes G' en fonction de G'' , pour les mélanges, PP/m-PP1, PP/m-PP2 et PP/m-PP3 à différentes compositions, mesurés à 180°C. On peut constater que, pour les mélanges présentant un comportement rhéologique classique, les courbes se superposent parfaitement quelle que soit la composition. Il est donc raisonnable de supposer que ces mélanges se comportent comme des mélanges miscibles : les molécules de PP-g-MA ne se regroupent pas entre elles pour créer des micro-domaines, car le taux de greffage est trop faible pour le favoriser et/ou la concentration n'est pas suffisante pour leur permettre de se rapprocher les unes des autres. Par contre, les comportements atypiques semblent bien être dus à une séparation de phase, liée à la non-miscibilité du PP et du PP-g-MA, pour certaines plages de concentrations.

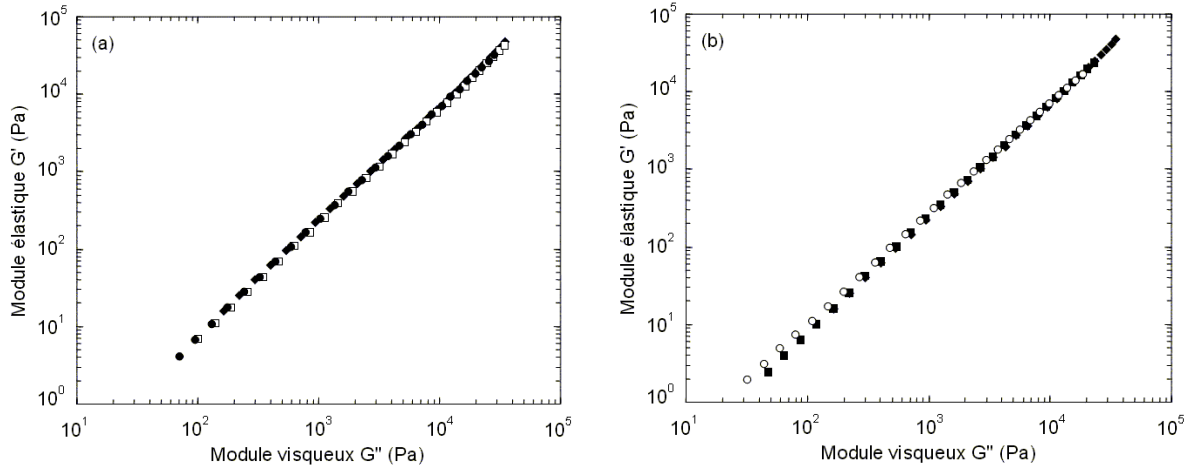


Figure III.13 : G' vs. G'' pour les mélanges PP/m-PP1 de compositions différentes.

(a) (◆) 100/0; (□) 89,48/10,52; (●) 78,95/21,05;
(b) (◆) 100/0; (■) 68,42/31,58; (○) 57,89/42,11,

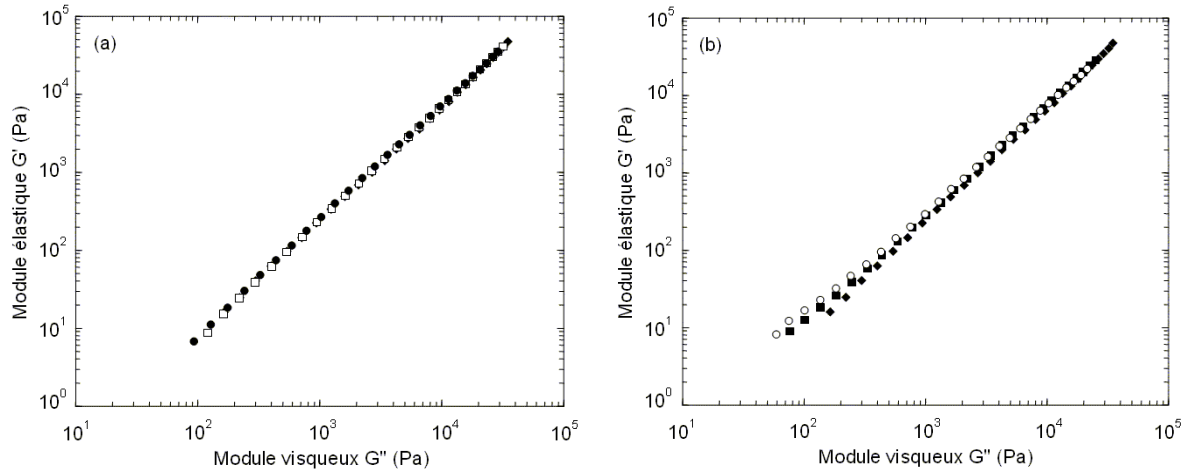


Figure III.14 : G' vs. G'' pour les mélanges PP/m-PP2 de compositions différentes.
(même légende que Figure III.13)

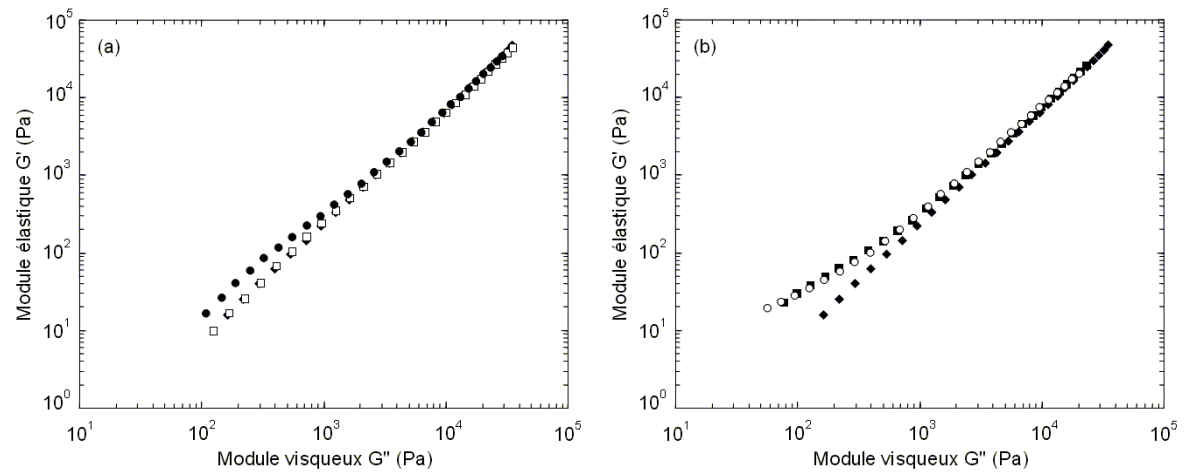


Figure III.15 : G' vs. G'' pour les mélanges PP/m-PP3 de compositions différentes.
(même légende que Figure III.13)

III.3.3 Loi de comportement rhéologique

Le comportement des mélanges binaires peut être caractérisé par la loi de Carreau-Yasuda (relation III.1) pour des mélanges ayant un comportement viscoélastique classique. Cette loi a déjà été utilisée pour décrire le comportement du polypropylène dans le Chapitre II. Elle nécessite l'identification de quatre paramètres (η_0 , λ , a et m) pour chaque mélange.

$$\frac{\eta^*(\omega)}{a_T} = \eta_0 \left[1 + (\lambda \omega \times a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \text{ avec } a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (\text{III.1})$$

Pour les mélanges montrant la remontée de la viscosité, nous utilisons une loi de Carreau-Yasuda à seuil (relation III.2), déjà utilisée dans le cadre de la dégradation contrôlée de copolymères polypropylène [67]. Cette loi permet de retranscrire la remontée de la viscosité observée à basse fréquence. Cependant, elle nécessite la détermination d'un paramètre supplémentaire, la contrainte seuil σ_0 .

$$\frac{\eta^*(\omega)}{a_T} = \frac{\sigma_0}{\omega \times a_T} + \eta_0 \left[1 + (\lambda \omega \times a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \text{ avec } a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (\text{III.2})$$

L'évaluation des paramètres rhéologiques a été effectuée à l'aide d'un solveur du logiciel Microsoft Excel®, en minimisant la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les modèles. En effet, nous avons utilisé un seul modèle, le modèle de Carreau-Yasuda à seuil, pour déterminer les constantes rhéologiques de toutes les courbes, en imposant la contrainte sur le paramètre σ_0 ($\sigma_0 \geq 0$). Cela conduit systématiquement à la valeur de $\sigma_0 = 0$ dans le cas des mélanges ayant un comportement viscoélastique classique.

Pour chaque mélange, nous avons choisi arbitrairement les paramètres initiaux. La première évaluation donne une valeur du paramètre a située entre 0,42 et 0,55, quel que soit le mélange considéré. Afin de diminuer le nombre de paramètres à identifier, nous décidons de fixer le paramètre a en prenant la valeur correspondante du polypropylène ($a = 0,48$).

Les valeurs des constantes rhéologiques, obtenues en lissant les courbes de la viscosité mesurée à $T = 180^\circ\text{C}$, sont données en Annexe-A2.

Les Figures III.16 montrent la superposition des courbes calculées avec les courbes expérimentales. On constate que la loi de Carreau-Yasuda à seuil permet de décrire parfaitement le comportement rhéologique et ce quel que soit le mélange étudié. Les paramètres du modèle varient selon les mélanges étudiés ainsi que leurs compositions (Annexe-A2). Toutefois, cette variation évolue de la même manière quel que soit le PP-g-MA utilisé. La viscosité η_0 au plateau newtonien diminue progressivement lorsqu'on ajoute le PP-g-MA. L'évolution est quasi-linéaire en échelle logarithmique. Le temps caractéristique λ et l'indice de pseudoplasticité m , varient peu en fonction de la concentration en PP-g-MA. Néanmoins, on note une chute importante du paramètre λ par rapport à la matrice polypropylène. Pour l'indice de pseudoplasticité m , il varie seulement de 0,29 à 0,36. Un autre paramètre intéressant est la contrainte σ_0 , qui est non nulle pour les échantillons présentant une remontée de viscosité à faible fréquence.

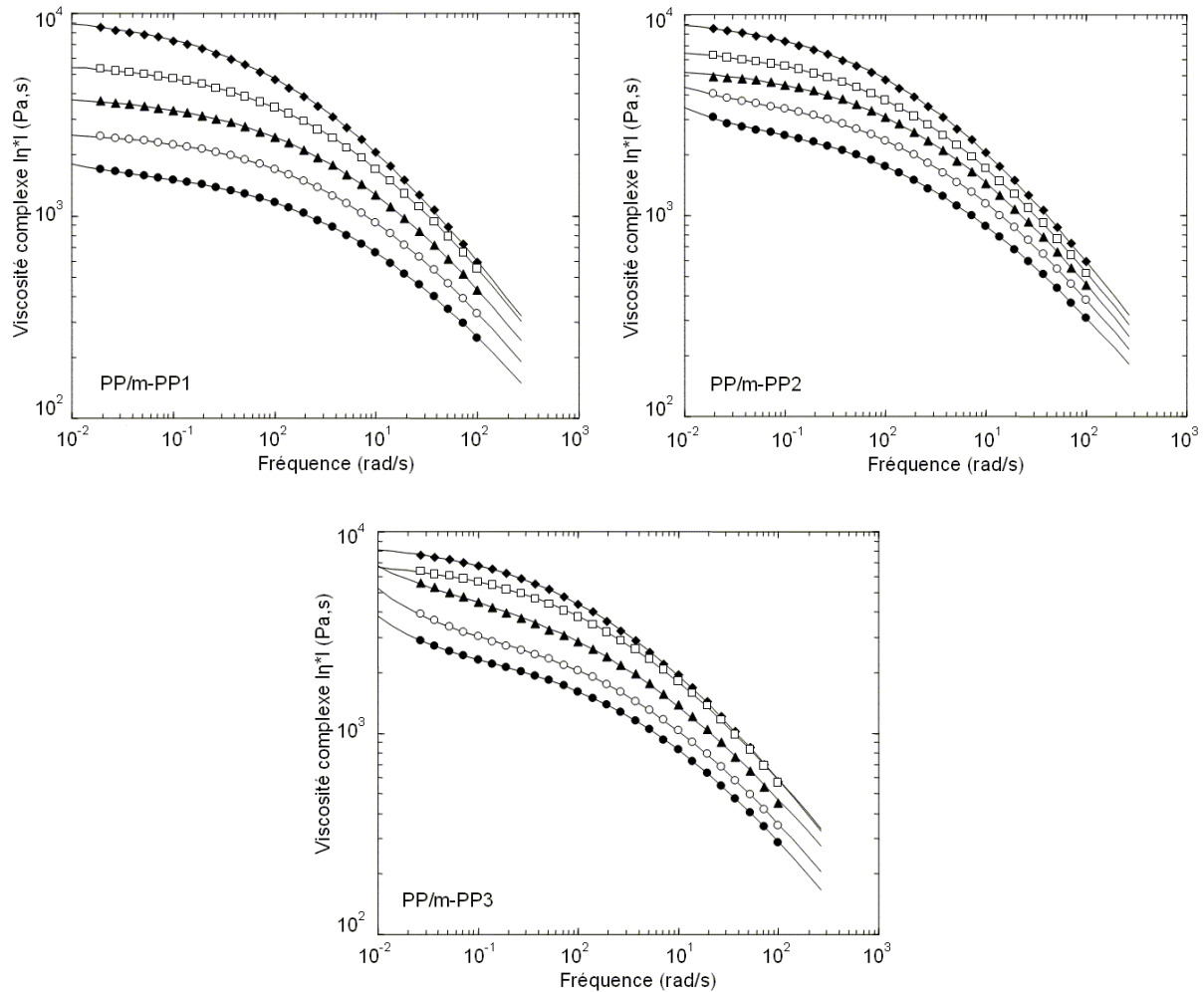


Figure III.16 : Superposition des courbes calculée (traite pleine) et les résultats expérimentaux (symbole) de la viscosité mesurée à $T = 180^\circ\text{C}$ pour les mélanges binaires PP/PP-g-MA de compositions différentes.

(◆) PP; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,1

III.4 Influence du PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Comme on l'a vu dans la Section III.2, la dispersion de la Cloisite®20A dans les trois PP-g-MA donne des résultats assez bons en terme de capacité d'intercalation, conduisant à une morphologie plus ou moins exfoliée, et ce malgré une faible viscosité des PP-g-MA. Dans cette partie, nous présentons les résultats des nanocomposites réalisés en considérant les PP-g-MA en tant que compatibilisants et le polypropylène (PP) en tant que matrice. Les systèmes étudiés sont donc les mélanges PP/PP-g-MA/20A. La concentration en PP-g-MA présente dans le système est un paramètre important. En effet, il est nécessaire de l'optimiser afin de minimiser le coût de production. Pour cela, nous allons nous focaliser sur les effets de la concentration en PP-g-MA ajouté sur l'état de la dispersion en fixant le taux massique de la Cloisite®20A à 5 %. Nous avons réalisé trois séries de nanocomposites qui correspondent à l'utilisation des trois PP-g-MA différents : les nanocomposite PP/m-PP1/20A, les nanocomposites PP/m-PP2/20A et les nanocomposites PP/m-PP3/20A.

III.4.1 Comportement lors du mélange

La Figure III.17 compare l'évolution, lors du mélange, du couple et de la température en fonction du temps, pour des nanocomposites de formulation 75/20/5 réalisés avec différents PP-g-MA. On obtient les résultats classiques : la valeur maximale du couple est due à la fermeture de la chambre, puis diminue pour atteindre une valeur stable.

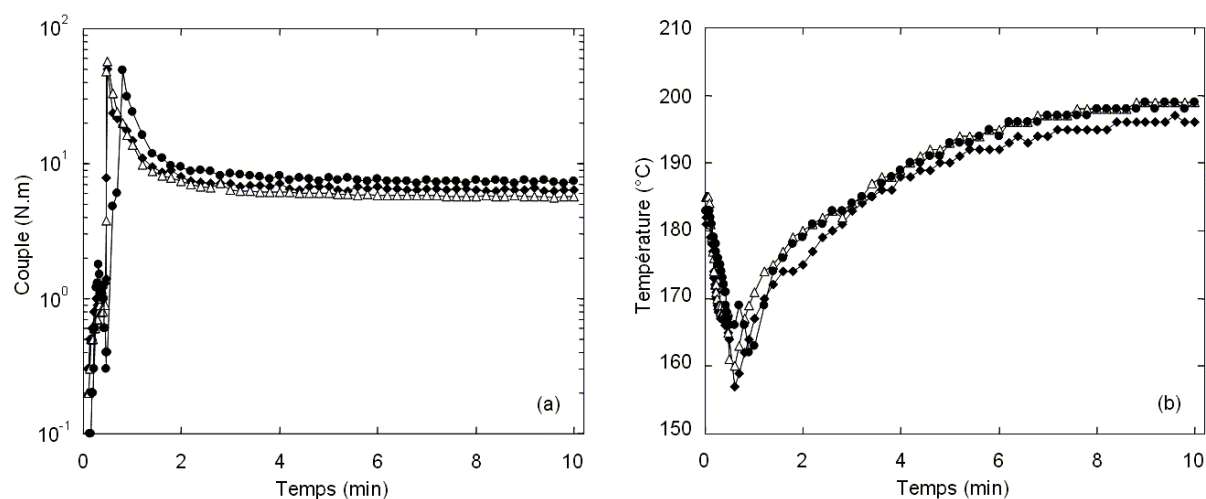


Figure III.17 : Evolution du couple (a) et de la température (b) au cours du mélange pour les nanocomposites réalisés avec différents PP-g-MA pour une formulation de 75/20/5 ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min).
 (◆) PP/m-PP1/20A; (△) PP/m-PP2/20A; (●) PP/m-PP3/20A

La Figure III.18 montre les évolutions du couple et de la température des nanocomposites en fonction de la concentration de PP-g-MA, relevées après avoir atteint une valeur stable. Sur la Figure III.18a, nous avons également ajouté celle du couple du mélange binaire sans charge (PP/m-PP2) pour comparer. A noter que les mélanges binaires ont des valeurs de couple relativement identiques, indépendantes du type de PP-g-MA (cf. Figure III.2). En comparant avec le mélange sans compatibilisant, l'ajout de PP-g-MA augmente significativement la valeur du couple, à l'exception du m-PP2. La diminution progressive du couple lorsqu'on augmente la concentration en PP-g-MA est attribuée à la faible viscosité des PP-g-MA. Pour la même formulation de mélange, l'utilisation du m-PP3 conduit à la valeur de couple la plus élevée.

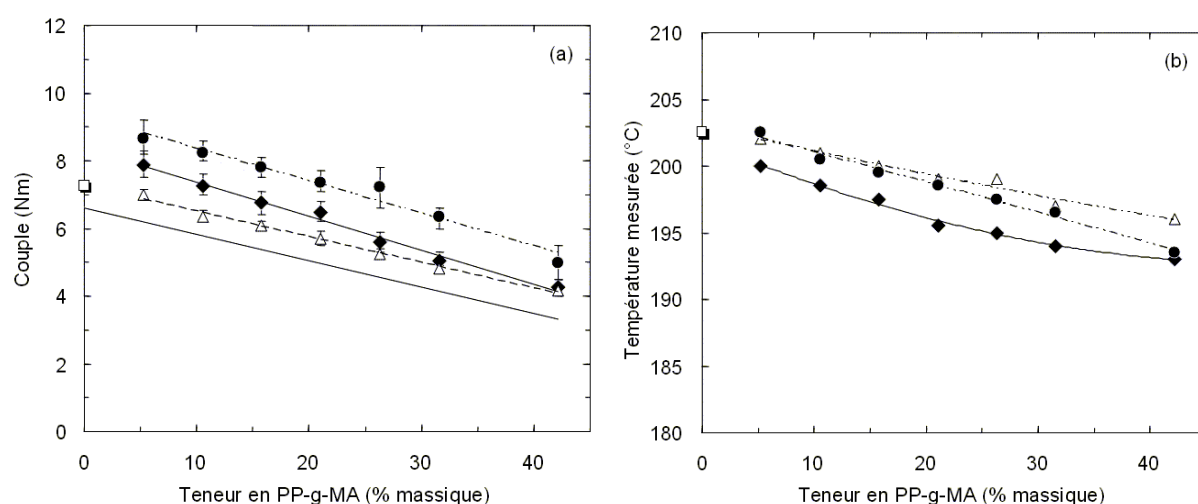


Figure III.18 : Evolution du couple (a) et de la température (b) en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les nanocomposites réalisés avec différents PP-g-MA.

(□) PP/20A; (◆) PP/m-PP1/20A; (△) PP/m-PP2/20A; (●) PP/m-PP3/20A; (—) PP/m-PP2

Afin de mieux appréhender les résultats, nous traçons, sur la Figure III.19, la différence du couple (en pourcentage) et de la température entre les nanocomposites et les matrices (composés binaires) correspondantes, en fonction de la concentration en PP-g-MA. On constate qu'en absence de PP-g-MA l'ajout de la charge augmente le couple de l'ordre de 10 %. En ajoutant le PP-g-MA, on observe une augmentation de l'ordre de 15 et 25 % pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1 et le m-PP2, respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues en absence de PP-g-MA et sont relativement indépendantes de la concentration de ce dernier. En revanche, pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP3, l'augmentation de couple est beaucoup plus importante. On atteint une augmentation de l'ordre de 60 % pour les nanocomposites présentant une concentration de 30 et 40 % de m-PP3. Concernant la température, l'augmentation, assez limitée, est de l'ordre de 4°C maximum.

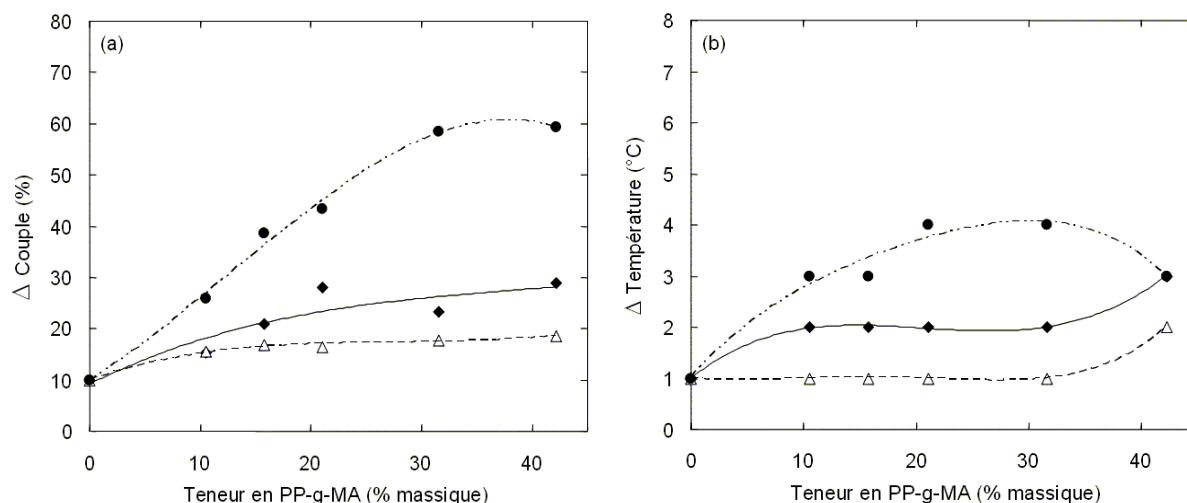


Figure III.19 : Evolution du couple (a) et de la température (b) relative à la matrice correspondante en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les nanocomposites réalisés avec différents PP-g-MA.
(□) PP/20A; (◆) PP/m-PP1/20A; (△) PP/m-PP2/20A; (●) PP/m-PP3/20A;

III.4.2 Caractérisation de l'état de dispersion

L'état de dispersion des nanocomposites PP/PP-g-MA/20A est caractérisé tout d'abord par la diffraction des rayons X (XRD). Cette technique permet, en effet, de mettre en évidence l'état d'intercalation en suivant l'évolution de la distance interlamellaire en fonction de la concentration de PP-g-MA. Les mesures ont été effectuées pour des angles compris entre 2° et 10°, ce qui permet de mesurer théoriquement une distance interlamellaire située entre 4,5 nm et 0,9 nm environ. Ensuite, nous effectuons les mesures du comportement rhéologique des nanocomposites pour caractériser éventuellement l'état d'exfoliation. Nous effectuons enfin, sur certains échantillons, des observations par microscopie électronique à transmission (MET) afin de confirmer les résultats obtenus par XRD et rhéologie.

III.4.2.1 Diffraction des rayons X

Les Figures III.20 à III.22 présentent les spectres de diffraction des rayons X en fonction de la concentration en PP-g-MA pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1, le m-PP2 et le m-PP3. Sur ces figures, nous avons également ajouté des spectres de diffraction obtenus lors de la dispersion de la Cloisite®20A dans la matrice polypropylène pure et dans les PP-g-MA purs afin de les comparer.

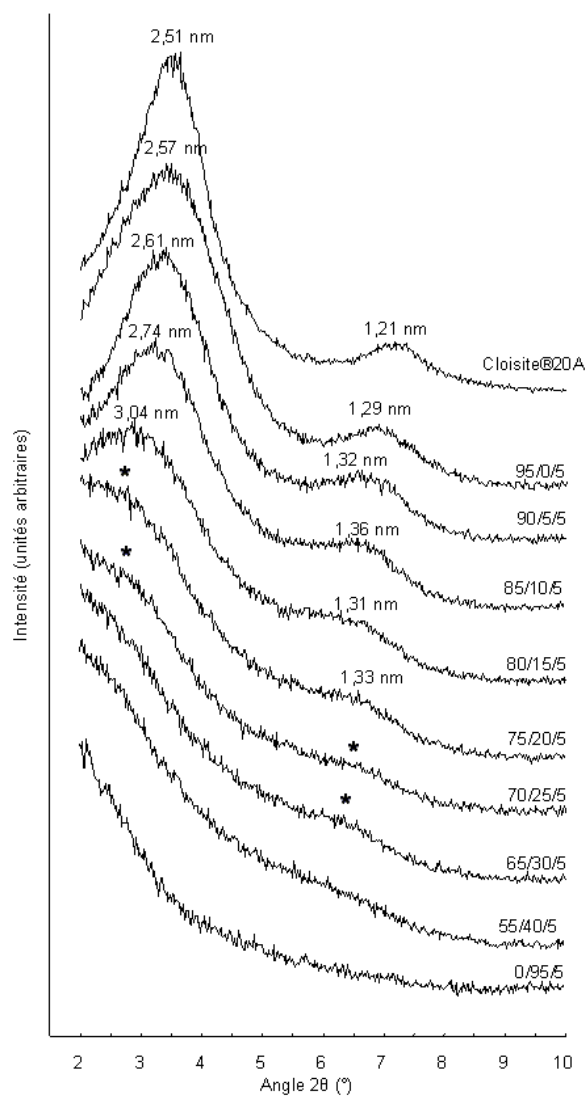


Figure III.20 : Comparaison des spectres de diffractions des rayons X pour les nanocomposites PP/m-PP1/20A en fonction de la concentration en m-PP1

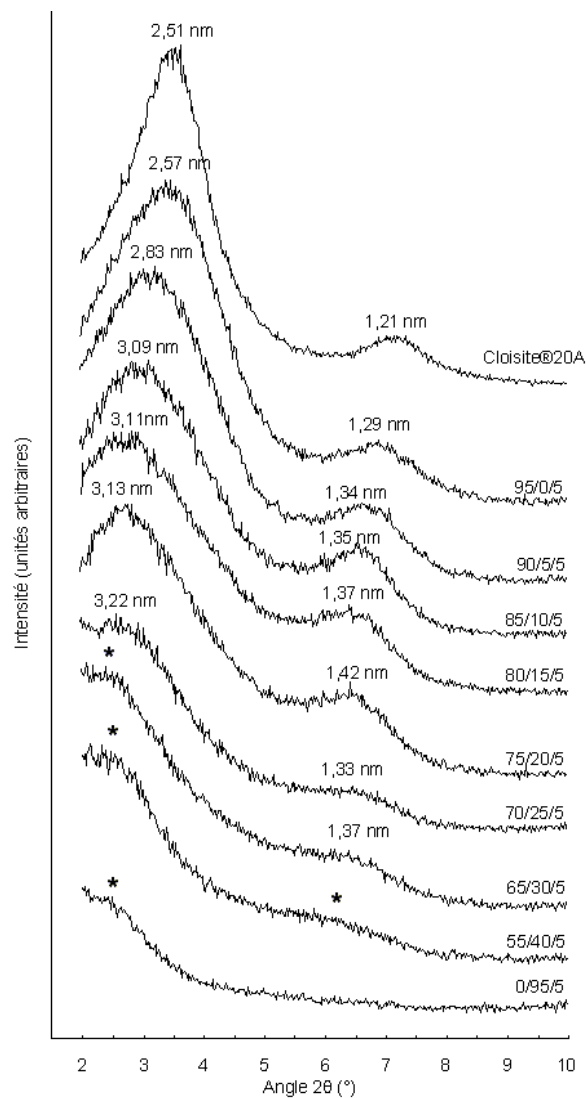


Figure III.21 : Comparaison des spectres de diffractions des rayons X pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A en fonction de la concentration en m-PP2

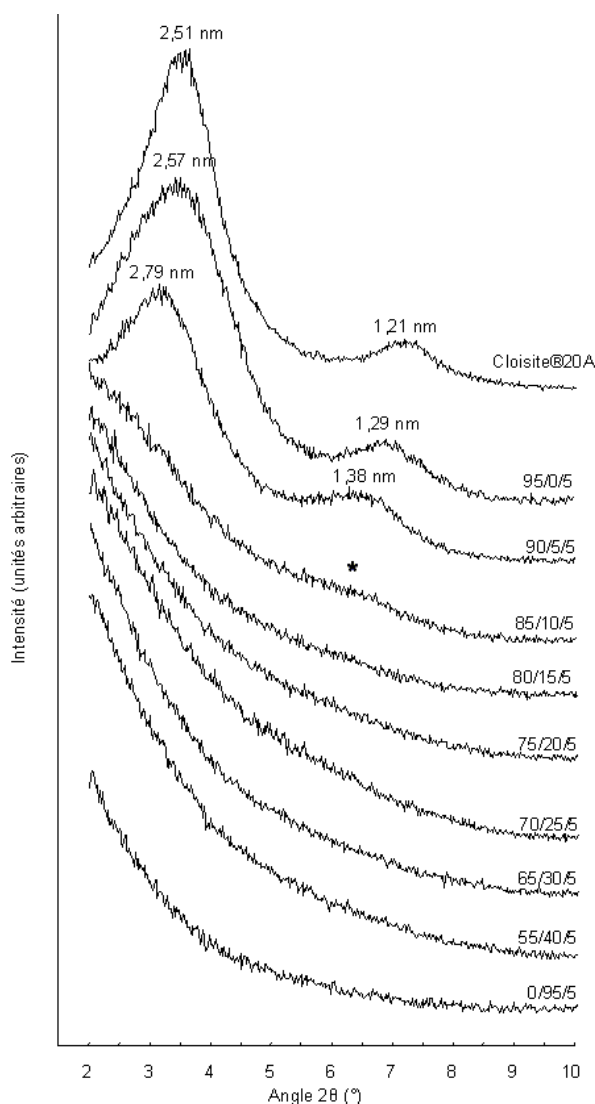


Figure III.22 : Comparaison des spectres de diffractions des rayons X pour les nanocomposites PP/m-PP3/20A en fonction de la concentration en m-PP3

Les résultats montrent effectivement l'importance de la concentration en PP-g-MA au niveau de la dispersion et ce, quel que soit le PP-g-MA utilisé. Pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1 et le m-PP2, la position du pic se déplace progressivement vers les angles de diffraction plus petits lorsqu'on augmente le taux de PP-g-MA. Ceci signifie une augmentation progressive de la distance interlamellaire. Une différence est cependant observée entre le m-PP1 et le m-PP2 sur la variation de d_{001} avec le taux ajouté. A faible taux de PP-g-MA (< 15 %), le m-PP2 conduit à une distance interlamellaire plus grande que celle du m-PP1 avec la même formulation, indiquant une meilleure efficacité en terme d'intercalation. En revanche, pour une concentration supérieure à 15 %, le m-PP1 semble avoir un meilleur résultat par rapport à celui du m-PP2. En effet, pour une concentration située entre 20 et 25%, les spectres de diffraction obtenus avec le m-PP1 montrent un épaulement caractéristique de l'état très désordonné des feuillets, alors que ceux obtenus

avec le m-PP2 présentent encore un pic bien distinct. Au-delà de 25%, le pic semble disparaître pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1 alors que, dans le cas du m-PP2, une bosse de diffraction subsiste encore.

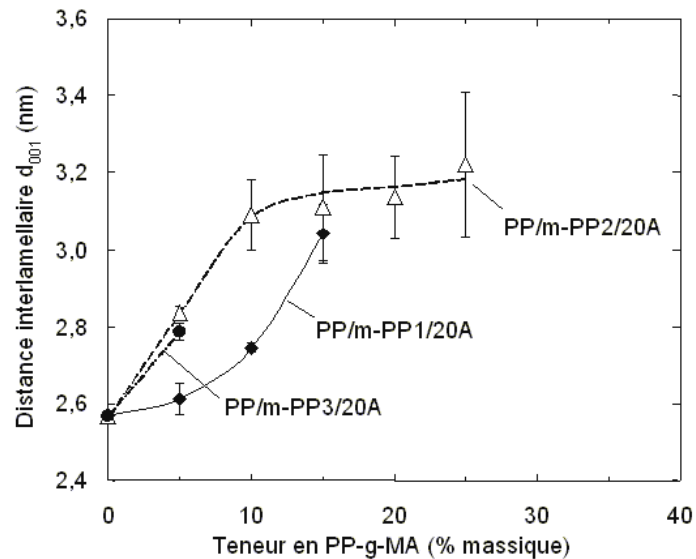


Figure III.23 : Evolution de la distance interlamellaire avec la concentration en PP/PP-g-MA pour les différents compatibilisants. (◆) m-PP1; (△) m-PP2; (●) m-PP3

Pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1 et le m-PP2, on obtient une distance interlamellaire maximale pour une concentration en PP-g-MA d'environ 15 % (Figure III.23). Elle est située aux alentours de 3,1 nm, soit une augmentation de l'ordre de 0,6 nm, donc un rapport 3 entre la Cloisite®20A et les deux PP-g-MA. Au-delà de 15 %, la distance interlamellaire n'augmente plus avec le taux de PP-g-MA, mais c'est l'intensité du pic qui continue à diminuer (Fig. III.21).

Les résultats obtenus avec le m-PP3 sont assez différents. En ajoutant 5 % de m-PP3, le pic se déplace vers un angle plus petit, correspondant à une distance interlamellaire de 2,79 nm, soit une augmentation de 0,28 nm. Cette valeur est relativement similaire à celle obtenue avec le m-PP2 pour une même concentration en PP-g-MA. Par contre, au-delà de 5 %, le pic de diffraction a complètement disparu. On obtient vraisemblablement une morphologie exfoliée. La disparition est très brutale. On n'observe ni déplacement progressif du pic, ni diminution de son intensité en fonction du taux de m-PP3.

La diffraction des rayons X permet seulement d'étudier et de comparer l'état d'intercalation à travers la valeur de la distance interlamellaire. Elle ne montre pas l'état de dispersion globale, notamment pour les nanocomposites présentant une morphologie partiellement exfoliée, ce qui est vraisemblablement notre cas. Afin de compléter la caractérisation, nous avons donc effectué une étude sur le comportement rhéologique des nanocomposites obtenus avec les trois PP-g-MA de formulations différentes.

III.4.2.2 Caractéristique du comportement rhéologique des nanocomposites

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont très sensibles à la structure, à la géométrie des particules dispersées et au traitement de surface de la phase dispersée. L'étude du comportement rhéologique est donc un moyen indirect permettant de caractériser l'état de dispersion. Dans cette partie, le comportement rhéologique des nanocomposites, réalisés à partir des trois PP-g-MA avec différentes concentrations, a été principalement étudié en régime dynamique. Les mesures ont été effectuées sur des rhéomètres à contrainte imposée (Stresstech) et à déformation imposée (RMS 800). Sur les deux rhéomètres, la géométrie utilisée est un plan-plan de diamètre 25 mm et d'entrefer 1 mm. Toutes les mesures ont été réalisées à la température constante de 180°C, sous atmosphère d'azote.

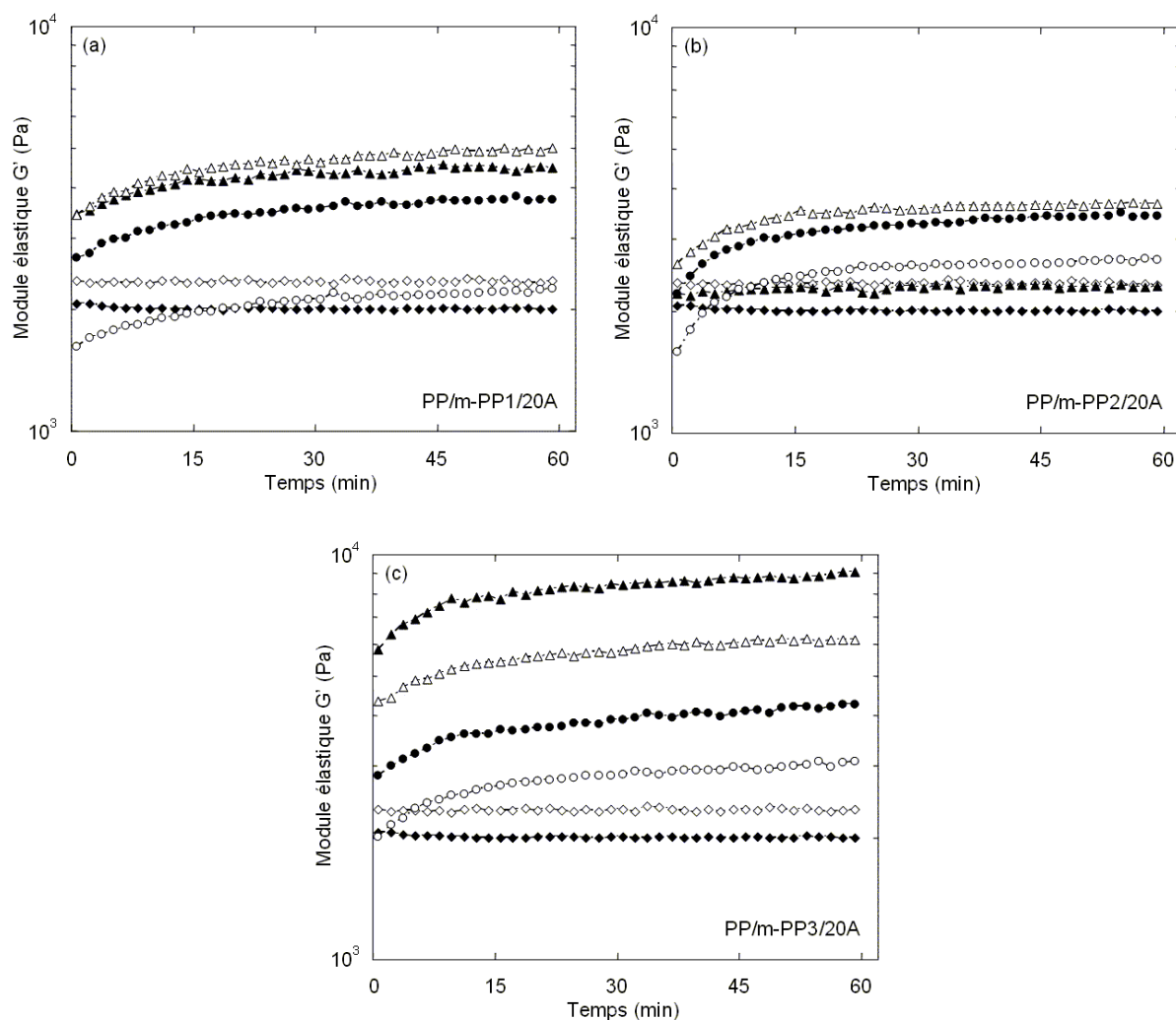


Figure III.24 : Evolution du module élastique G' en fonction du temps pour les nanocomposites (a) PP/m-PP1/20A (b) PP/m-PP2/20A et (c) PP/m-PP3/20A réalisés avec différentes concentrations en PP-g-MA. Les mesures ont été effectuées à $\omega = 1$ rad/s et 180 °C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Stresstech). La contrainte est fixée à 20 Pa, ce qui conduit à une déformation mesurée située entre 0,1 et 0,5 % suivant les échantillons. (◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (▲) 85/10/5; (△) 75/20/5; (●) 65/30/5; (○) 55/40/5

Nous avons tout d'abord testé la stabilité thermique à 180°C pour chaque échantillon, en réalisant des balayages en fonction du temps pour une contrainte et une fréquence données. La Figure III.24 montre que, suivant la concentration en PP-g-MA, les modules évoluent avec le temps avant de se stabiliser. Toutefois, ni la matrice, ni le nanocomposite sans compatibilisant ne présentent cette évolution temporelle. Celle-ci est donc liée à la présence de l'argile dans une configuration intercalée et/ou exfoliée. Nous n'avons pas aujourd'hui d'interprétation claire de ce phénomène. On peut toutefois penser qu'il résulte d'une réorganisation de la structure du nanocomposite, qui a pu être modifiée par la réalisation des pastilles (pressage à chaud) et/ou le passage par l'état solide (cristallisation).

Le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation du module élastique G' est différent suivant la formulation. Toutefois, il se situe approximativement autour de 25 min. En effet, sur certains échantillons, la stabilisation n'est pas véritablement atteinte mais l'évolution en fonction du temps au-delà de 25 min peut être considérée comme faible. En conséquence, le temps d'attente retenu par la suite avant de réaliser les mesures est de 30 min après la mise en place de l'échantillon.

L'analyse du comportement viscoélastique linéaire nécessite une étude préalable pour déterminer le domaine linéaire dans lequel les propriétés viscoélastiques (G' , G'' et $|\eta^*|$) sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur γ_c , qui est la déformation critique. La détermination du domaine linéaire de nos échantillons a été effectuée sur les nanocomposites obtenus pour différentes concentrations de m-PP2. La Figure III.25 présente l'évolution du module élastique G' en fonction de la déformation à une fréquence de 1 rad/s. On constate que le domaine linéaire diminue lorsque l'on augmente la concentration du m-PP2. Ceci indique que les nanocomposites obtenus présentent vraisemblablement une morphologie différente, qui dépend de la concentration en PP-g-MA, car le taux de charge ajouté est le même. Pour le nanocomposite réalisé sans PP-g-MA, la déformation critique est observée autour de 10 %. Elle diminue progressivement avec le taux de PP-g-MA pour atteindre une valeur constante située autour de 3 %.

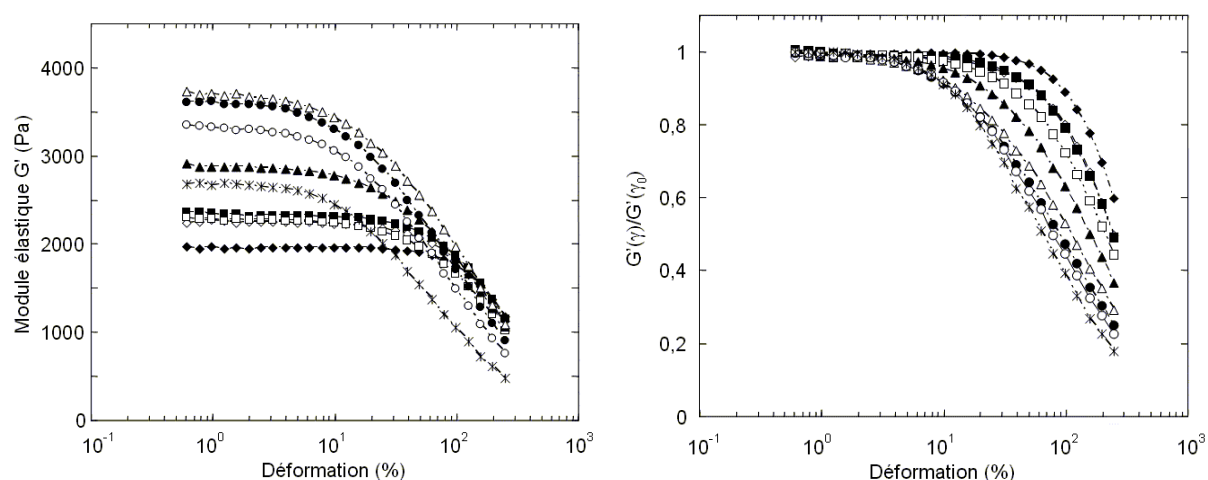


Figure III.25 : Comparaison du domaine linéaire des nanocomposites obtenus avec différentes concentrations de m-PP2 dans le système PP/m-PP2/20A. Les mesures ont été effectuées à $\omega = 1$ rad/s et $T = 180^\circ\text{C}$ à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (RMS 800).

(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (■) 90/5/5; (□) 85/10/5; (▲) 80/15/5;
(△) 75/20/5; (●) 70/25/5; (○) 65/30/5; (✱) 55/40/5

Le comportement rhéologique des nanocomposites en fonction de la fréquence présenté par la suite a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée. Les mesures ont été réalisées pour des fréquences allant de 0,02 à 100 rad/s. Pour se placer dans le domaine linéaire, la valeur de contrainte utilisée varie de 2 Pa pour la plus faible fréquence à 120 Pa pour la plus forte fréquence. La déformation mesurée ne dépasse pas 1 %, quelle que soit la fréquence et ce, pour tous les échantillons étudiés.

➤ Nanocomposites PP/m-PP1/20A

Les Figures III.26 et III.27 présentent l'évolution du module élastique G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence, pour une concentration en m-PP1 variant entre 0 et 40 %. A noter que le module visqueux G'' évolue, en fonction de la fréquence, de façon similaire à l'évolution du module élastique G' (vis-à-vis de la concentration en m-PP1).

Pour le nanocomposite réalisé sans PP-g-MA (95/0/5), on obtient un comportement viscoélastique classique, avec la présence d'un plateau newtonien pour la viscosité à basse fréquence. L'incorporation de la Cloisite®20A à 5 % conduit seulement à une légère augmentation du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$. Par ailleurs, cette augmentation est observée sur toute la gamme de fréquence étudiée.

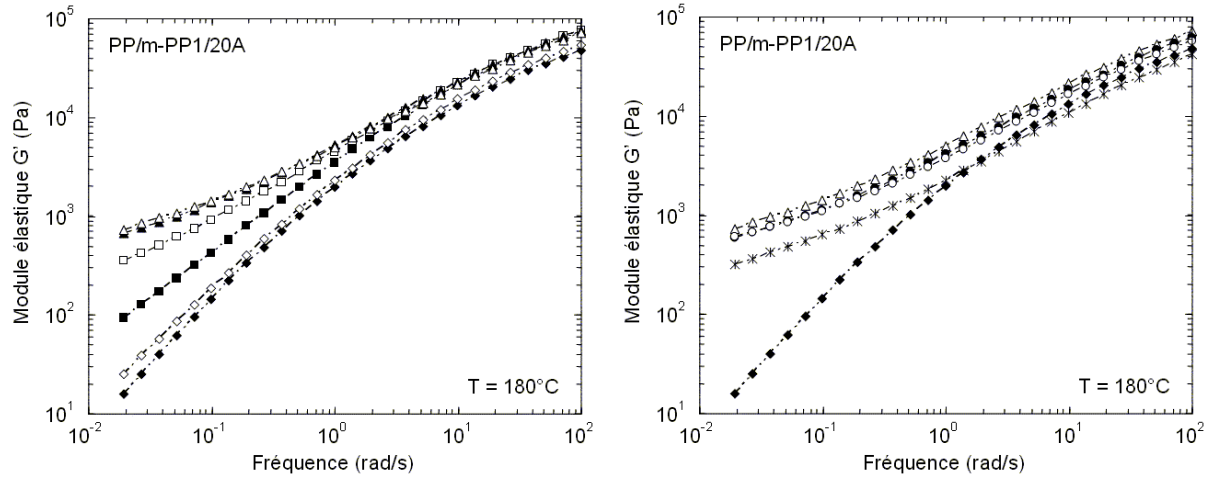


Figure III.26 : Comparaison des modules élastiques des nanocomposites PP/m-PP1/20A en fonction de la concentration en m-PP1. (Mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

($\blacklozenge$) 100/0/0; ($\blacklozenge$) 95/0/5; ($\blacksquare$) 90/5/5; ($\square$) 85/10/5; ($\blacktriangle$) 80/15/5;
($\triangle$) 75/20/5; ($\bullet$) 70/25/5; ($\circ$) 65/30/5; ($\star$) 55/40/5

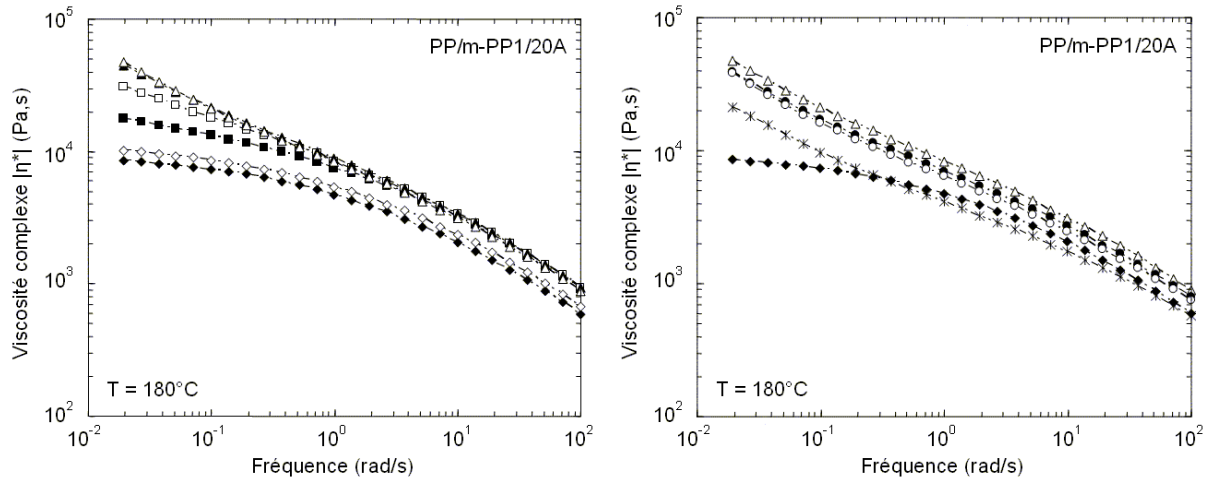


Figure III.27 : Comparaison des viscosités complexes $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP1/20A en fonction de la concentration en m-PP1. (Mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

($\blacklozenge$) 100/0/0; ($\blacklozenge$) 95/0/5; ($\blacksquare$) 90/5/5; ($\square$) 85/10/5; ($\blacktriangle$) 80/15/5;
($\triangle$) 75/20/5; ($\bullet$) 70/25/5; ($\circ$) 65/30/5; ($\star$) 55/40/5

En revanche, pour les nanocomposites réalisés en utilisant le PP-g-MA (ici le m-PP1), le comportement rhéologique est différent suivant la concentration de ce dernier. Pour une concentration comprise entre 5 et 20 %, on observe une augmentation du module élastique G' avec le taux de m-PP1. Cette augmentation est fortement accentuée à basse fréquence. Parallèlement, le plateau newtonien disparaît au fur et à mesure que le taux de m-PP1 augmente. La variation du module G' à basse fréquence n'est certainement pas provoquée par la présence du m-PP1, comme nous l'avons montré lors de l'étude du comportement rhéologique des mélanges binaires (cf. Figure III.10). En outre, l'existence d'une interaction chimique entre l'argile 20A et le m-PP1 est difficile à envisager. En effet, lors du mélange de

la Cloisite®20A avec le m-PP1 pur (cf. Figure III.1), le couple se stabilise rapidement après la plastification et reste constant pendant la période de mélange. Si une éventuelle réaction chimique entre le m-PP1 et l'argile 20A existait, elle devrait provoquer une augmentation de la viscosité, donc du couple au cours du mélange, ce qui n'est pas le cas. Les variations du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ observées peuvent donc être attribuées à un seul facteur, la différence de l'état de dispersion, car le taux de charge ajouté est le même.

Pour les concentrations en m-PP1 supérieures à 20 %, le module G' et la viscosité $|\eta^*|$ diminuent progressivement avec le taux de m-PP1. Cette diminution est observée sur toute la gamme de fréquence. Au-delà de 20 %, le module G' et la viscosité $|\eta^*|$ à basse fréquence n'évoluent plus. C'est l'effet de la faible viscosité du m-PP1 que l'on observe ici. Ceci signifie que l'état de dispersion évolue très peu lorsque le taux de m-PP1 est supérieur à 20 %.

➤ Nanocomposites PP/m-PP2/20A

L'évolution du module élastique G' et de la viscosité $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence pour les nanocomposites réalisés avec différentes concentrations en m-PP2 est présentée sur la Figure III.28.

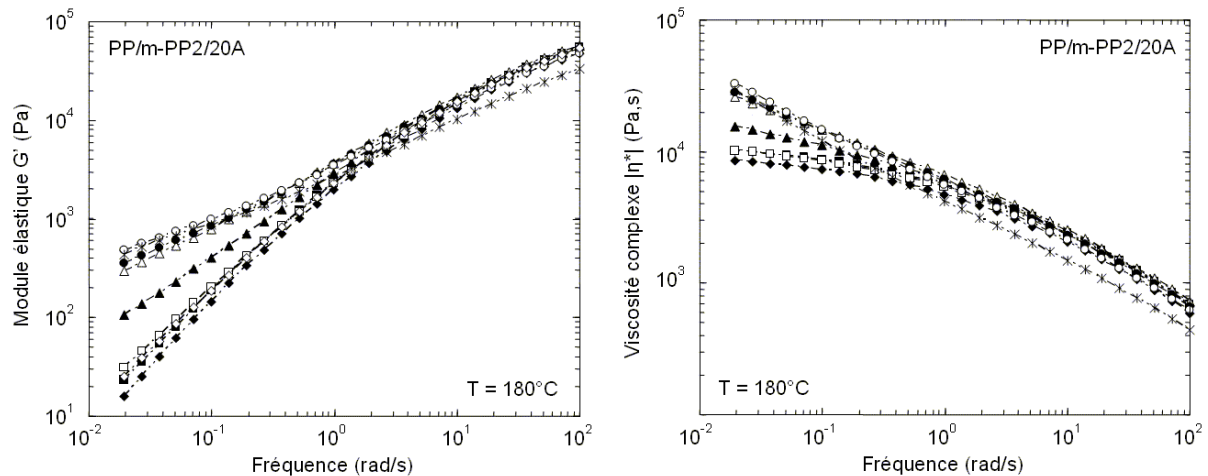


Figure III.28 : Comparaison des modules élastiques G' et des viscosités complexes $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP2/20A en fonction de la concentration en m-PP2.

(Mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (■) 90/5/5; (□) 85/10/5; (▲) 80/15/5; (△) 75/20/5;
(●) 70/25/5; (○) 65/30/5; (*) 55/40/5

L'évolution du comportement rhéologique avec le taux de m-PP2 est assez similaire à celui du m-PP1. Nous observons l'augmentation du module G' , notamment à basse fréquence, avec la disparition du plateau newtonien au fur et à mesure que le taux de m-PP2 augmente. Cependant, il subsiste une différence entre le m-PP1 et le m-PP2 concernant la

variation de G' et $|\eta^*|$ avec la concentration. Pour les nanocomposites compatibilisés avec du m-PP2, nous pouvons distinguer trois comportements suivant la concentration de m-PP2: à faible taux de m-PP2 ($< 10\%$), le comportement est proche de celui d'un liquide viscoélastique classique et relativement identique à celui du nanocomposite sans PP-g-MA. Pour un taux de m-PP2 compris entre 10 et 20 %, le module G' à basse fréquence augmente rapidement et la viscosité du plateau newtonien disparaît. A noter que la remontée du module élastique et de la viscosité complexe, due à la présence du m-PP2, n'est observée que pour une concentration supérieure à 20 % (cf. Figure III.11). Au-delà de 20 %, le module élastique G' et la viscosité à basse fréquence ($< 0,3$ rad/s) augmentent légèrement avec le taux de m-PP2, tandis qu'à forte fréquence ils diminuent. C'est la faible viscosité du m-PP2 qui se manifeste dans cette gamme de concentration, mais cela indique toutefois qu'il existe une légère évolution de l'état de dispersion pour les concentrations supérieures à 20 %.

➤ *Nanocomposites PP/m-PP3/20A*

Les Figures III.29 à III.30 montrent la dépendance en fréquence du module élastique G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ pour les nanocomposites compatibilisés avec différentes concentrations en m-PP3.

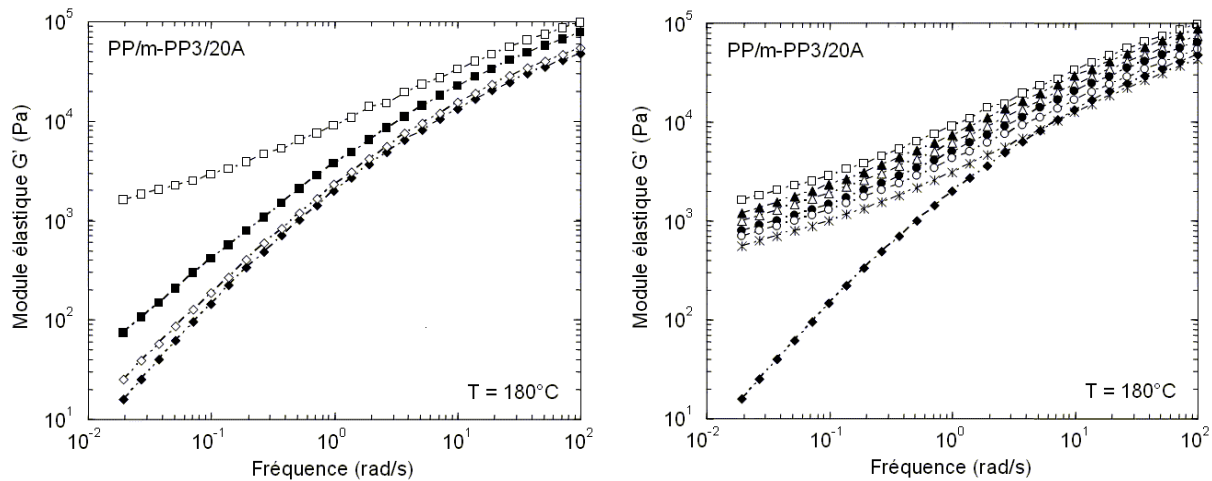


Figure III.29 : Comparaison des modules élastiques des nanocomposites PP/m-PP3/20A en fonction de la concentration en m-PP3. (Mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (■) 90/5/5; (□) 85/10/5; (▲) 80/15/5;
(△) 75/20/5; (●) 70/25/5; (○) 65/30/5; (*) 55/40/5

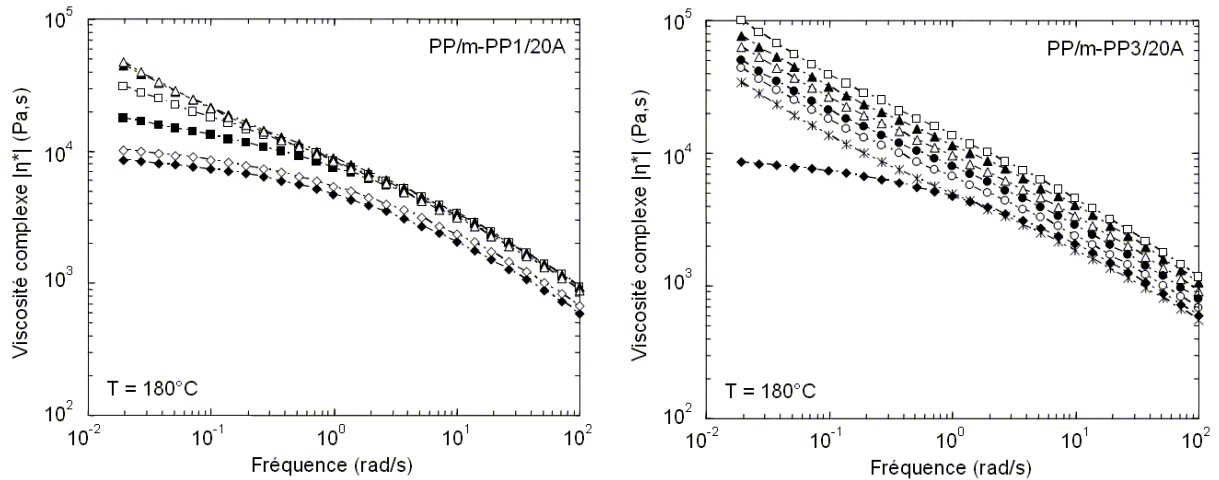


Figure III.30 : Comparaison des viscosités complexes $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP3/20A en fonction de la concentration en m-PP3. (Mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (■) 90/5/5; (□) 85/10/5; (▲) 80/15/5;
(△) 75/20/5; (●) 70/25/5; (○) 65/30/5; (*) 55/40/5

Contrairement aux deux cas précédents, l'augmentation de G' et de $|\eta^*|$, surtout à basse fréquence, est très spectaculaire pour les taux de m-PP3 compris entre 5 et 10 %. Cette variation rapide n'est pas due à la présence de m-PP3, car les remontées du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ observées pour les mélanges binaires PP/m-PP3 n'étaient constatées que pour des concentrations en m-PP3 supérieures à 10 % (cf. Figure III.12). Ceci indique que l'état de dispersion est très différent avec l'incorporation de 5 et 10 % de m-PP3. Au-delà de 10 %, une diminution progressive du module G' et de la viscosité avec le taux de m-PP3 est observée sur toute la gamme de fréquence. Cette diminution nous indique qu'il n'y a plus d'évolution de l'état de dispersion pour les concentrations en m-PP3 au-dessus de 10 %.

III.4.2.3 Modèle rhéologique des nanocomposites et indice de dispersion

La viscosité complexe des nanocomposites obtenus avec trois PP-g-MA de différentes concentrations présente une remontée dans le domaine des basses fréquences. Pour décrire ce comportement, nous reprenons la loi de Carreau-Yassuda à seuil (Eq. III.2), déjà utilisée lors de l'étude du comportement rhéologique des mélanges binaires.

Nous analysons tout d'abord les paramètres rhéologiques des nanocomposites obtenus par rapport aux matrices correspondantes, pour chaque système. L'évaluation des paramètres se fait, comme dans les cas des mélanges binaires, numériquement par un solveur du logiciel Microsoft Excel®. Cependant, dans le cas des nanocomposites, nous avons fixé le paramètre de l'indice de pseudoplasticité m , en prenant la valeur correspondant au polypropylène ($m = 0,29$). Ce choix est justifié par le fait que la dépendance de la viscosité

complexe à forte fréquence des nanocomposites est relativement identique à celle du polypropylène. En outre, la dépendance de m pour différentes concentrations en PP-g-MA pour les matrices correspondantes varie peu en fonction de ces dernières (augmente de 0,29 à 0,36). Nous déterminons alors quatre paramètres, η_0 la viscosité limite, σ_0 la contrainte seuil, λ le temps caractéristique et a le paramètre de Yasuda. Pour chaque nanocomposite, les paramètres initiaux utilisés sont ceux de la matrice correspondante, sauf comme nous l'avons dit, le paramètre m qui est fixé.

Nous comparons ensuite les résultats rhéologiques à ceux obtenus par la diffraction des rayons X, afin de compléter la caractérisation de l'état de dispersion.

➤ *Nanocomposites PP/m-PP1/20A*

La Figure III.31 présente la superposition entre les courbes théoriques définies par l'équation III.2 et les résultats expérimentaux pour les nanocomposites PP/m-PP1/20A, réalisés avec différentes concentrations en m-PP1. On constate que la loi choisie décrit parfaitement le comportement des différents matériaux. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau III.3.

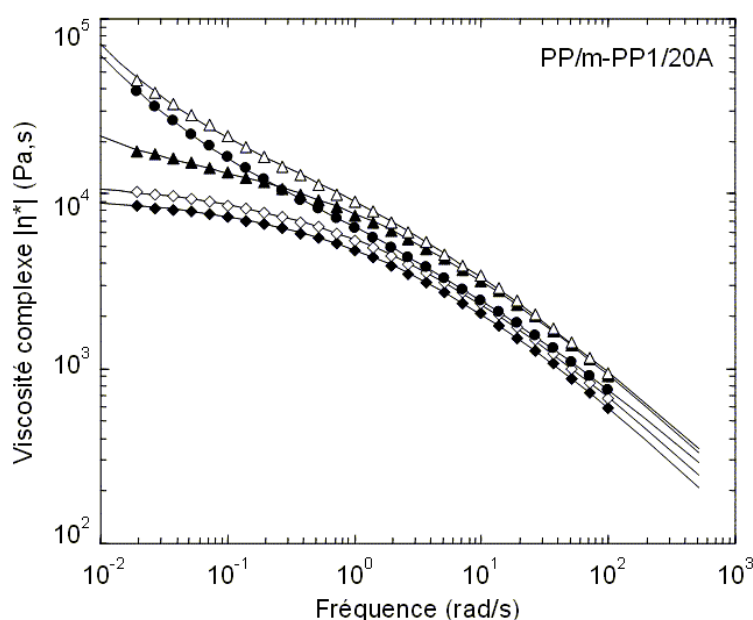


Figure III.31 : Superposition des courbes calculées (traits pleins) et des résultats expérimentaux (symboles) de la viscosité mesurée à $T = 180^\circ\text{C}$ pour les nanocomposites PP/m-PP1/20A de compositions différentes.
(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (▲) 90/5/5; (△) 80/15/5; (●) 65/30/5

Tableau III.3 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposites PP/m-PP1/20A, mesurée à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (indice de pseudoplasticité $m = 0,29$)

PP/m-PP1/20A	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	a	σ_0 (Pa)
95/0/5	11721,0	0,39	0,46	1,8
90/5/5	18295,4	0,47	0,44	55,1
85/10/5	28732,8	0,75	0,37	233,1
80/15/5	31877,9	0,87	0,36	484,6
75/20/5	33317,3	0,92	0,33	552,6
70/25/5	28509,8	0,77	0,32	441,6
65/30/5	28140,2	0,72	0,29	455,0
55/40/5	17812,9	0,40	0,27	240,3

Les paramètres du modèle pour les nanocomposites varient donc ici avec le taux de m-PP1, comme on peut le voir sur la Figure III.32. La viscosité limite η_0 , la contrainte seuil σ_0 ainsi que le temps caractéristique λ évoluent de la même manière avec le taux de m-PP1. Ils augmentent progressivement lorsque le taux de m-PP1 passe de 5 à 20 %. Au-delà de 20 %, ils décroissent avec le taux de m-PP1. Pour le paramètre a , il diminue progressivement avec le taux de m-PP1.

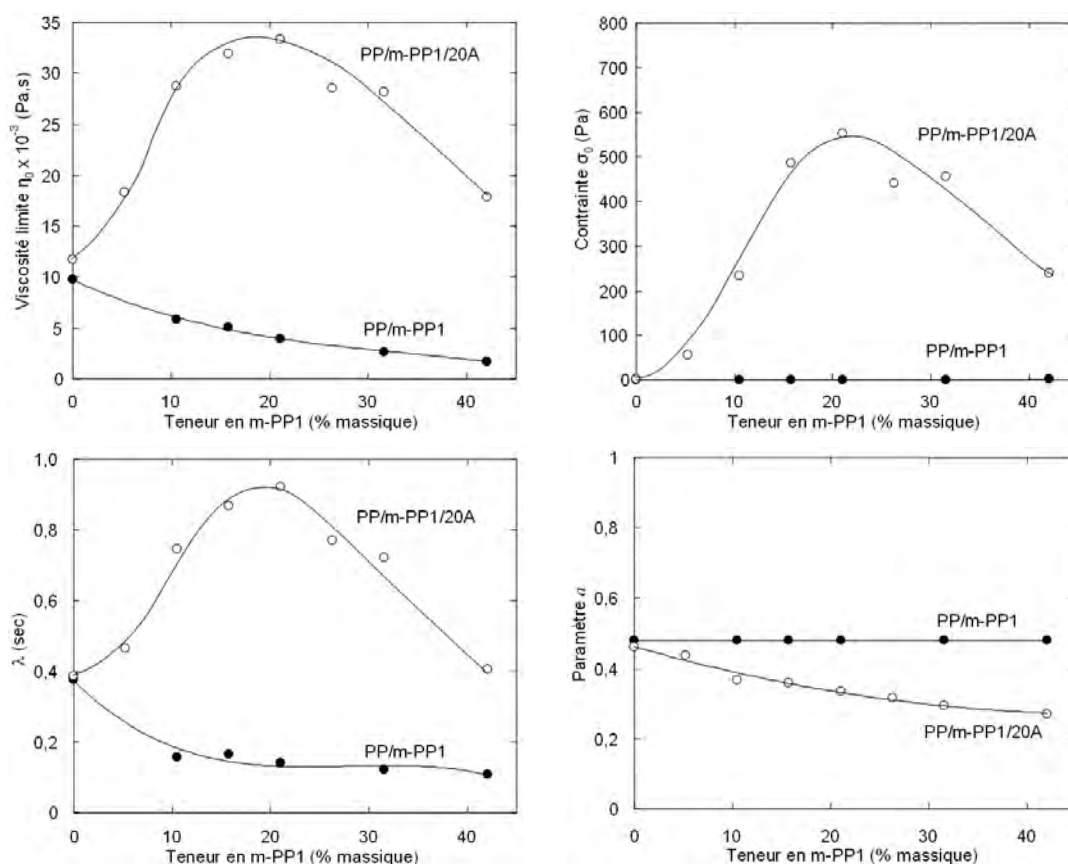


Figure III.32 : Comparaison de l'évolution des paramètres rhéologiques calculés par la loi Carreau-Yasuda à seuil entre les nanocomposites et les matrices correspondants en fonction de la concentration en m-PP1.
 (●) matrices PP/m-PP1; (○) nanocomposites PP/m-PP1/20A

L'évolution des paramètres, η_0 , σ_0 , et λ pour la concentration en m-PP1 comprise entre 5 et 20% correspond à l'augmentation du module G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ à basse fréquence, observée dans le cas des nanocomposites. Ces paramètres reflètent, en effet, l'évolution de l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice. Au-delà de 20 %, l'état de dispersion n'évolue plus ou très faiblement, c'est donc l'effet de faible viscosité du m-PP1 qui domine l'évolution des paramètres. La Figure III.33 met en évidence l'effet des différents paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à seuil sur l'allure de la courbe de viscosité complexe. On constate effectivement que le paramètre qui caractérise la remontée de la viscosité complexe à basse fréquence est la contrainte σ_0 . C'est précisément ce comportement que l'on observe pour les nanocomposites. On peut donc supposer que la contrainte σ_0 va permettre de quantifier la différence de l'état de dispersion : plus la contrainte σ_0 est importante, plus l'état de dispersion est amélioré.

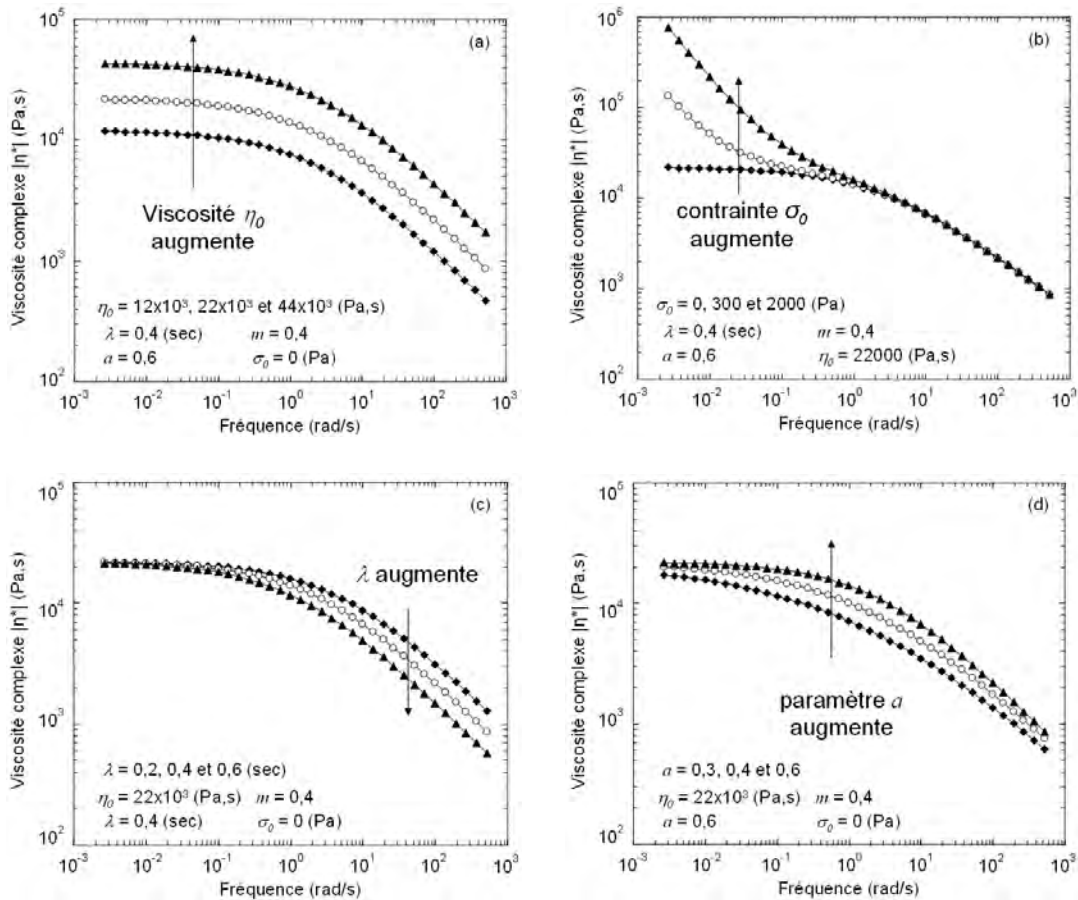


Figure III.33 : Effet de la variation des paramètres dans le cas d'une loi de Carreau-Yasuda à seuil sur la viscosité complexe $|\eta^*|$. (a) Viscosité limitée η_0 , (b) Contrainte σ_0 , (c) Temps caractéristique λ (d) Paramètre a

➤ Nanocomposites PP/m-PP2/20A

L'analyse du comportement rhéologique des nanocomposites PP/m-PP2/20A a été effectuée de la même manière que dans le cas précédent. La Figure III.34 montre la superposition des courbes calculées aux résultats expérimentaux. Quelle que soit la formulation visée, la loi de Carreau-Yasuda à seuil décrit correctement le comportement des nanocomposites obtenus. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau III.4.

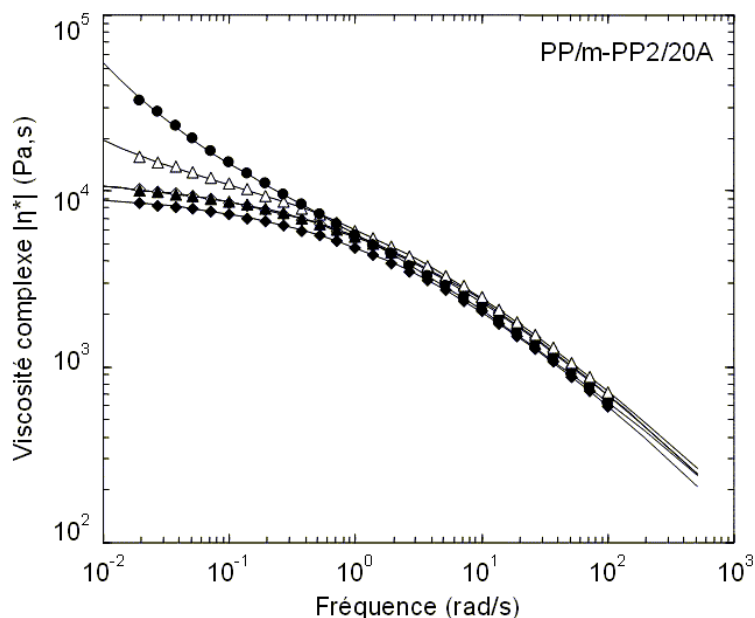


Figure III.34 : Superposition des courbes calculées (traits pleins) et des résultats expérimentaux (symboles) de la viscosité mesurée à $T = 180^{\circ}\text{C}$ pour les nanocomposite PP/m-PP2/20A de compositions différentes.
 (◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (▲) 90/5/5; (△) 80/15/5; (●) 65/30/5

Tableau III.4 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A, mesurées à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (l'indice de pseudoplasticité $m = 0,29$)

PP/m-PP2/20A	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	a	σ_0 (Pa)
95/0/5	11721,0	0,39	0,46	1,8
90/5/5	11334,5	0,37	0,48	3,8
85/10/5	11486,2	0,36	0,45	9,2
80/15/5	16887,8	0,53	0,39	58,2
75/20/5	27329,4	0,91	0,33	198,8
70/25/5	29369,6	1,07	0,31	245,8
65/30/5	30633,8	1,10	0,29	365,5
55/40/5	21603,1	1,15	0,29	390,9

La Figure III.35 compare l'évolution des paramètres rhéologiques des nanocomposites PP/m-PP2/20A avec ceux des matrices correspondantes. Pour une concentration en m-PP2 inférieure à 10 %, la variation des paramètres obtenus pour les nanocomposites est très faible. La viscosité limite η_0 et le temps caractéristique λ ont même diminué légèrement, indiquant l'effet de la viscosité du m-PP2. Pour les concentrations comprises entre 10 et 30 %, les paramètres η_0 , σ_0 , et λ augmentent rapidement avec le taux de m-PP2 et, simultanément, le paramètre a diminue. Cette évolution correspond à l'augmentation de la viscosité complexe $|\eta^*|$ et du module élastique G' à basse fréquence, observée dans cette gamme de concentration. Au-delà de 30 %, la viscosité limite η_0 diminue, tandis que les autres paramètres restent constants. Ceci suggère que l'effet de faible viscosité du m-PP2 est devenu important. Cependant, le fait que la contrainte σ_0 ne décroît pas avec le taux de m-PP2 laisse à supposer qu'il existe une faible évolution de la dispersion, permettant de compenser l'effet de la viscosité du m-PP2. La remontée de viscosité observée pour la matrice PP/m-PP2 à concentration en m-PP2 supérieure à 20 % n'a aucun effet sur l'analyse des résultats obtenus pour les nanocomposites. En effet, la valeur non nulle de σ_0 pour la matrice est beaucoup trop faible et peut être négligée.

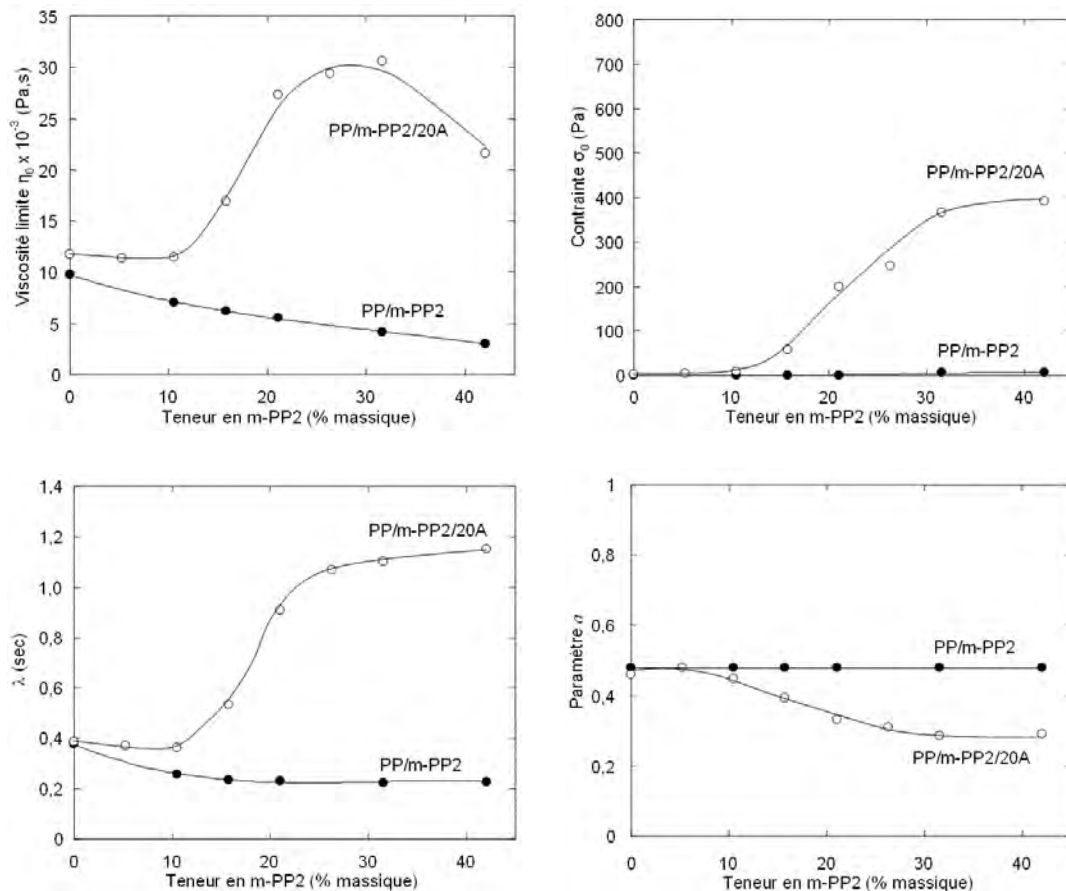


Figure III.35 : Comparaison de l'évolution des paramètres rhéologiques calculés par la loi de Carreau-Yasuda à seuil entre les nanocomposites et les matrices correspondantes en fonction de la concentration en m-PP2.

(●) matrices PP/m-PP2; (○) nanocomposites PP/m-PP2/20A

➤ Nanocomposites PP/m-PP3/20A

La Figure III.36 confirme définitivement l'application de la loi de Carreau-Yasuda pour le comportement rhéologique des nanocomposites de polypropylène. Les paramètres obtenus par cette loi sur les nanocomposites PP/m-PP3/20A sont présentés sur le Tableau III.5.

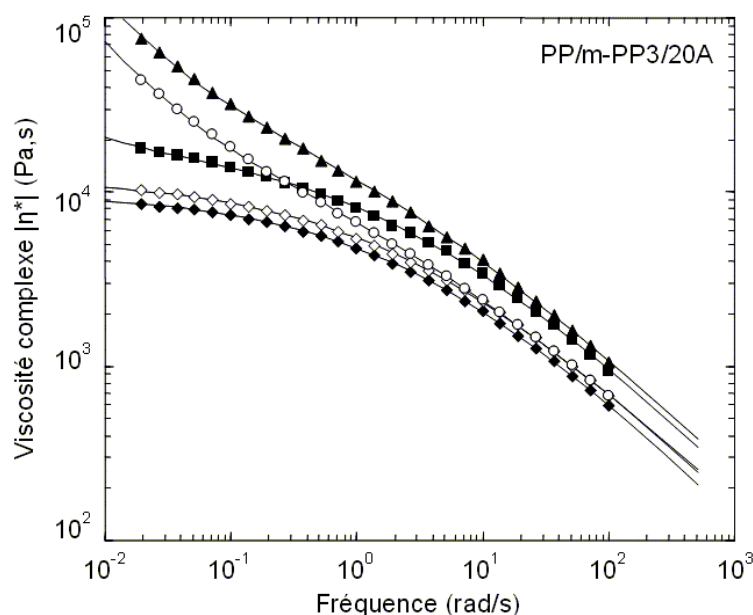


Figure III.36 : Superposition des courbes calculées (traits pleins) et des résultats expérimentaux (symboles) de la viscosité mesurée à $T = 180^{\circ}\text{C}$ pour les nanocomposites PP/m-PP3/20A de compositions différentes.
(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (▲) 90/5/5; (△) 80/15/5; (●) 65/30/5

Tableau III.5 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposites PP/m-PP3/20A, mesurées à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (l'indice de pseudoplasticité $m = 0,29$)

PP/m-PP3/20A	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	a	σ_0 (Pa)
95/0/5	11721,0	0,39	0,46	1,8
90/5/5	19209,6	0,49	0,45	38,9
85/10/5	64569,6	1,89	0,35	1250,1
80/15/5	50326,0	1,50	0,35	928,7
75/20/5	45706,9	1,50	0,33	774,7
70/25/5	34232,1	1,20	0,34	601,8
65/30/5	31298,8	1,17	0,31	537,9
55/40/5	26411,4	0,98	0,28	435,4

Les résultats montrent, comme pour les deux systèmes précédents, que les paramètres η_0 , σ_0 , et λ évoluent de la même façon avec le taux de m-PP3. Ils augmentent rapidement entre 5 et 10 %. Au-delà de 10 %, c'est l'effet de la viscosité du m-PP3 qui conduit à une diminution progressive des paramètres. On remarque par ailleurs que la contrainte σ_0 ,

très prononcée dans le cas des mélanges binaires PP/m-PP3 lorsque le taux de m-PP3 dépasse 10 %, est comparativement très faible et, comme dans le cas du mélange PP/m-PP2, peut être négligée.

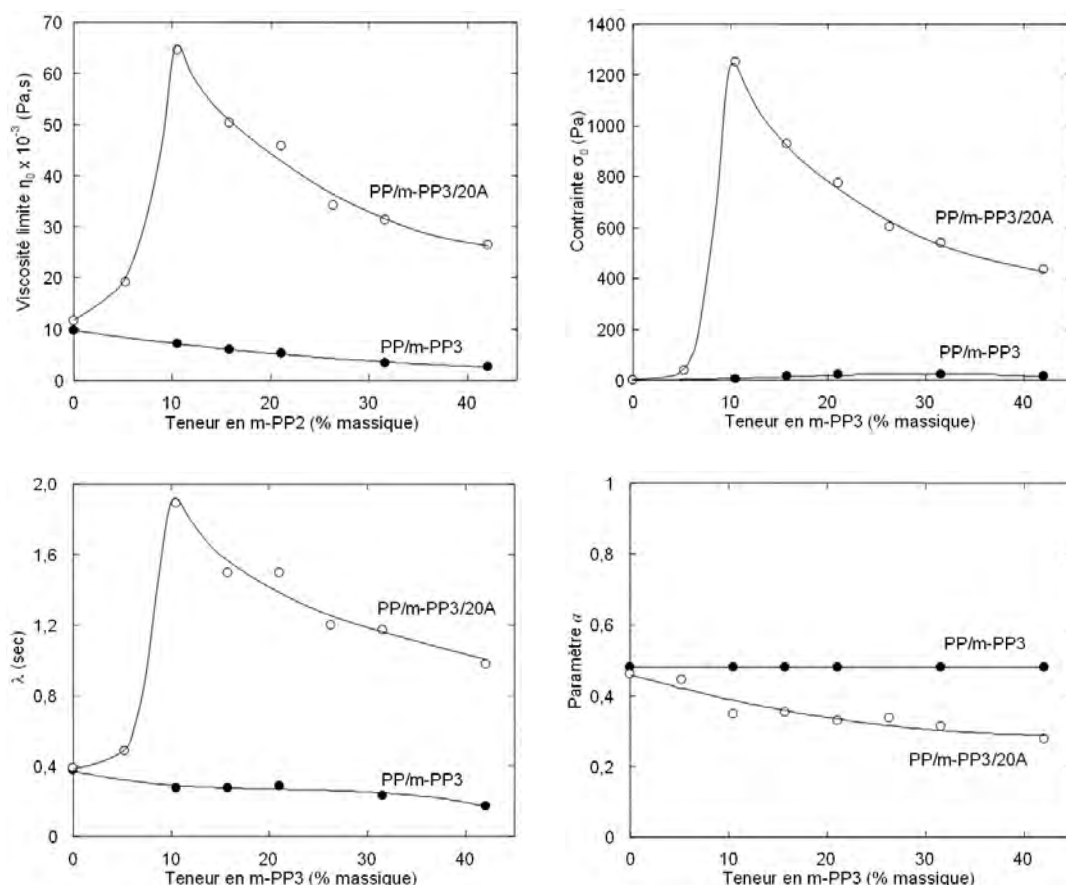


Figure III.37 : Comparaison de l'évolution des paramètres rhéologiques calculés par la loi de Carreau-Yasuda à seuil entre les nanocomposites et les matrices correspondantes en fonction de la concentration en m-PP3.
(●) matrices PP/m-PP3; (○) nanocomposites PP/m-PP3/20A

On voit dans cette partie que la loi de Carreau-Yasuda à seuil est applicable pour tous les nanocomposites obtenus. Les différents paramètres, notamment la contrainte σ_0 , reflètent l'évolution du comportement rhéologique, et en particulier la remontée du module élastique G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$, qui est typiquement observée pour les nanocomposites. On peut donc supposer que la contrainte σ_0 va permettre de quantifier le niveau de dispersion de l'argile. On trouve dans la littérature l'utilisation des mesures rhéologiques pour caractériser l'état de dispersion, soit par la pente du module élastique G' , soit par les valeurs de G' à basse fréquence. Ces analyses dépendent fortement du domaine de fréquence étudié. En utilisant la technique proposée ici, la caractérisation par les mesures rhéologiques se fait en tenant en compte de toute la gamme de fréquences.

III.4.2.4 Diffraction des rayons X et rhéologie

D'après les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et les mesures rhéologiques des différents systèmes, nous allons présenter dans cette partie la caractérisation de l'état de dispersion global, pour l'ensemble des nanocomposites obtenus, en fonction de la concentration en PP-g-MA.

➤ Nanocomposites PP/m-PP1/20A

La Figure III.38 présente les courbes caractéristiques des nanocomposites PP/m-PP1/20A en fonction de la concentration en m-PP1. On peut distinguer deux régions selon la concentration de ce dernier.

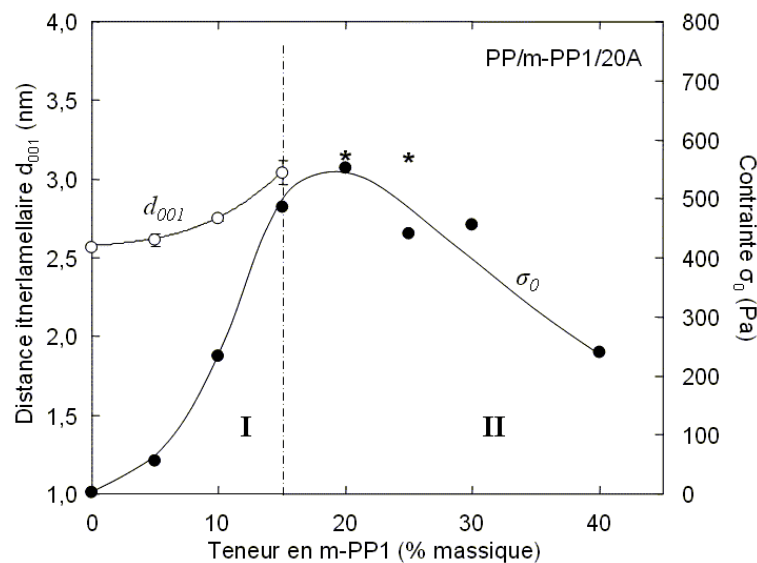


Figure III.38 : Variation de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil et de la distance interlamellaire d_{001} en fonction de la concentration en m-PP1 pour les nanocomposites PP/m-PP1/20A.

- Région I : entre 0 et 15 %, on observe une augmentation progressive de d_{001} ainsi que de la contrainte σ_0 avec le taux de m-PP1. Ceci correspond à une morphologie mixte, intercalée et exfoliée. La partie exfoliée évolue simultanément avec l'intercalation des chaînes de polymère.
- Région II : au-delà à 15 %, l'intensité du pic de diffractions est devenue trop faible pour qu'on puisse déterminer la distance interlamellaire (symbole étoile sur la Figure III.38) et la contrainte σ_0 atteint un maximum pour une concentration de 20 %, puis diminue avec le taux de m-PP1. La partie exfoliée dans ces gammes de concentration est devenue très importante et vraisemblablement évolue peu lorsque le taux de m-PP1 dépasse 20 %. Même si ces deux techniques ne permettent pas de confirmer

l'exfoliation totale des feuillets d'argile, elles sont en cohérence et montrent que la majorité des feuillets sont exfoliés pour une concentration en m-PP1 au-delà de 15 %.

➤ *Nanocomposites PP/m-PP2/20A*

La Figure III.39 présente les courbes caractéristiques de l'état de dispersion pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A en fonction de la concentration en m-PP2. L'évolution de l'état de dispersion avec le taux en m-PP2 est différente du cas précédent. En effet, la contrainte σ_0 et la distance interlamellaire d_{001} n'évoluent pas de la même manière avec le taux de m-PP2. Trois régions peuvent être distinguées :

- Région I : entre 0 et 10 %, on observe une forte augmentation de d_{001} tandis que la contrainte σ_0 reste très faible. Ceci correspond à une morphologie intercalée simple. La partie d'exfoliation caractérisée par la contrainte σ_0 reste très limitée.
- Région II : entre 10 et 25 %, on note une forte augmentation de σ_0 alors que la distance interlamellaire d_{001} reste relativement constante. Ceci indique qu'en utilisant le m-PP2 il faut une certaine quantité de chaînes intercalées pour arriver à disperser les feuillets dans la matrice. D'autre part, la dispersion, ou plus précisément l'exfoliation, est améliorée progressivement pour un même niveau d'intercalation. Ceci montre que cette amélioration ne provient pas de l'augmentation de la distance interlamellaire. Autrement dit, l'état d'exfoliation n'est pas lié directement à l'état d'intercalation, même si il faut un certain niveau d'intercalation pour que l'exfoliation se produise.
- Région III : au-delà de 25 %, la plupart des feuillets sont individuellement dispersés. Cependant, il subsiste une légère évolution de l'état d'exfoliation avec l'augmentation de m-PP2, liée au fait que la contrainte σ_0 ne décroît pas avec la teneur en m-PP2.

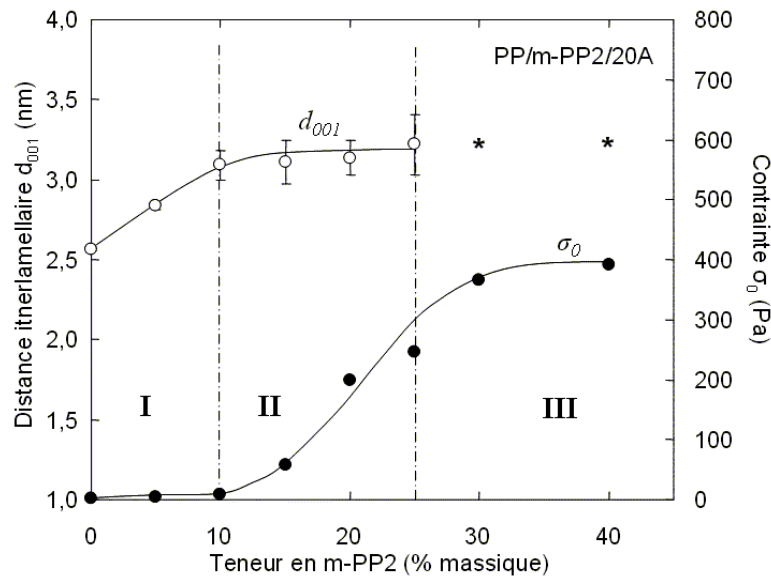


Figure III.39 : Variation de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil et de la distance interlamellaire d_{001} avec la concentration en m-PP2 pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A.

➤ Nanocomposites PP/m-PP3/20A

L'évolution de l'état de dispersion des nanocomposites PP/m-PP3/20A en fonction de la teneur en m-PP3 est présentée sur la Figure III.40. Elle peut se diviser en deux régions. La première est située pour les taux de m-PP3 inférieurs à 5 %. A cette concentration, l'évolution de l'état de dispersion est proche de celle des nanocomposites réalisés avec le m-PP2. La distance interlamellaire augmente significativement tandis que la contrainte σ_0 évolue faiblement. On a alors une morphologie intercalée simple.

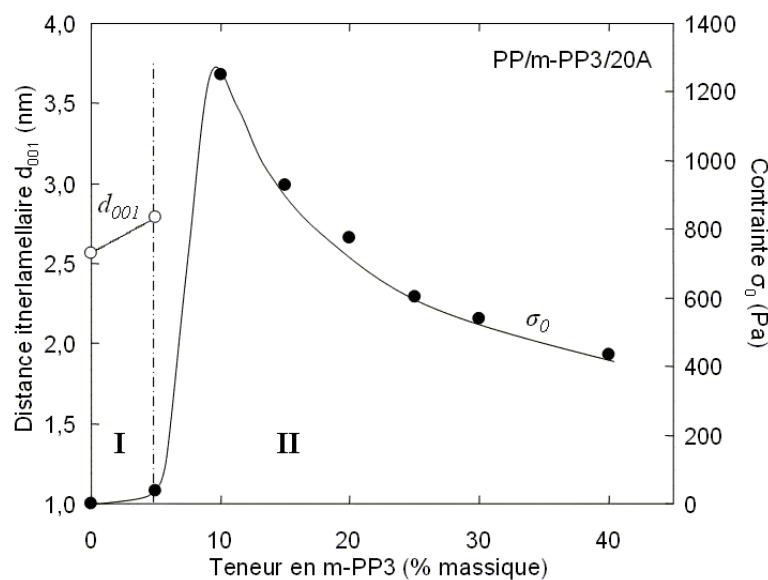


Figure III.40 : Variation de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil et de la distance interlamellaire d_{001} avec la concentration en m-PP3 pour les nanocomposites PP/m-PP3/20A.

La deuxième région se situe à des concentrations en m-PP3 supérieures à 5 %. Dans cette région, l'évolution de l'état de dispersion ressemble à celle des nanocomposites réalisés avec le m-PP1. La concentration en m-PP3 à laquelle la disparition des pics de diffraction est observée se situe à 10 %, ce qui correspond à une contrainte σ_0 maximale. Les feuillets sont alors pratiquement tous exfoliés. La diminution de σ_0 par la suite nous indique qu'il y a très peu d'évolution de l'état de dispersion quand on continue à augmenter le taux de m-PP3.

Dans tous les nanocomposites analysés ci-dessus, la quasi-disparition du pic de diffraction est observée juste avant que la contrainte σ_0 atteigne une valeur maximale. Ces concentrations se situent respectivement à 20 %, 30 % et 10 % pour le m-PP1, le m-PP2 et le m-PP3. Au-delà de ces concentrations, l'état de dispersion évolue faiblement avec le taux de PP-g-MA. Pour une concentration inférieure à celles indiquées, on obtient une morphologie mixte intercalée/exfoliée, avec un état de dispersion différent suivant la concentration et le type de PP-g-MA utilisés. Les résultats révèlent que l'état d'intercalation ne reflète pas globalement l'état de dispersion. On peut obtenir une intercalation importante sans pour autant d'avoir de feuillets dispersés individuellement. La comparaison des différents PP-g-MA sera présentée ultérieurement.

III.4.2.5 Observations morphologiques

Cette partie est consacrée à l'observation directe de l'état de dispersion par la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette dernière technique est très rarement utilisée dans le domaine des nanocomposites à base d'argiles, car elle ne permet pas d'observer l'état de dispersion à l'échelle des feuillets. Néanmoins, elle nous permet de mettre en évidence le phénomène d'agglomération qui pourrait se produire lors de la réalisation des nanocomposites. Tous les détails concernant la préparation des échantillons pour le MET et le MEB, ainsi que les appareils, sont présentés dans le Chapitre II.

Pour observer l'effet de la concentration en PP-g-MA sur l'évolution de la morphologie des nanocomposites, nous avons choisi de travailler sur ceux réalisés avec différentes concentrations en m-PP2. Pour les nanocomposites réalisés avec d'autres PP-g-MA (m-PP1 et m-PP3), nous avons effectué des observations dans le but de comparer l'effet des différents types de PP-g-MA. Les images observées vont permettre également de confirmer les résultats des techniques d'analyse précédentes, notamment l'interprétation des mesures rhéologiques.

➤ *Influence de la concentration en PP-g-MA*

La Figure III.41 présente les morphologies obtenues à un grossissement de 10 000 pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A, réalisés avec différents teneurs en m-PP2 en fixant le taux de charge à 5 %. Les résultats montrent clairement l'effet de la concentration en PP-g-MA sur l'état de dispersion. En l'absence de PP-g-MA (95/0/5), nous observons principalement des particules primaires et quelques cristallites dispersées au sein de la matrice. Ces particules restent indépendantes les unes des autres. Pour les nanocomposites réalisés avec le PP-g-MA, même s'il subsiste des agrégats parfois importants (quelques microns), nous observons de petites particules de plus en plus nombreuses lorsque la concentration en m-PP2 augmente, ce qui indique nettement une amélioration de la qualité de la dispersion. Ces petites particules correspondent vraisemblablement à des cristallites contenant plusieurs feuillets. Dans le meilleur des cas (65/30/5), on observe beaucoup moins de particules primaires et les cristallites sont beaucoup plus fines. La distribution des particules au sein de la matrice est assez homogène dans tous les cas. On remarque par ailleurs qu'il existe une orientation préférentielle, d'autant plus marquée que les particules sont dispersées finement.

En comparant avec les courbes caractéristiques, on observe que les particules de taille micronique n'ont pas d'influence sur la valeur de la contrainte σ_0 , comme le montrent les formulations 95/0/5 et 90/5/5. En effet, lorsque les particules d'argile ont une taille importante, elles sont éloignées les unes des autres puisque la concentration utilisée est très faible (5 % dans notre cas). En revanche, lorsque ces particules sont dispersées finement, le nombre des particules augmente et, systématiquement, la distance entre elles diminue. Le nanocomposite devient alors de plus en plus proche d'un mélange concentré, ce qui conduit à un comportement rhéologique particulier (remontée de G' et $|\eta^*|$ que nous caractérisons à travers le paramètre σ_0), que l'on peut observer en général dans le cas des composites conventionnels mais avec des taux de charge beaucoup plus importants (supérieurs à 20 %) [79,80]. Pour les nanocomposites à une concentration de charge donnée, la contrainte σ_0 caractérise donc indirectement le nombre des particules et leur taille : plus la contrainte σ_0 augmente, plus le nombre de particules très fines augmente.

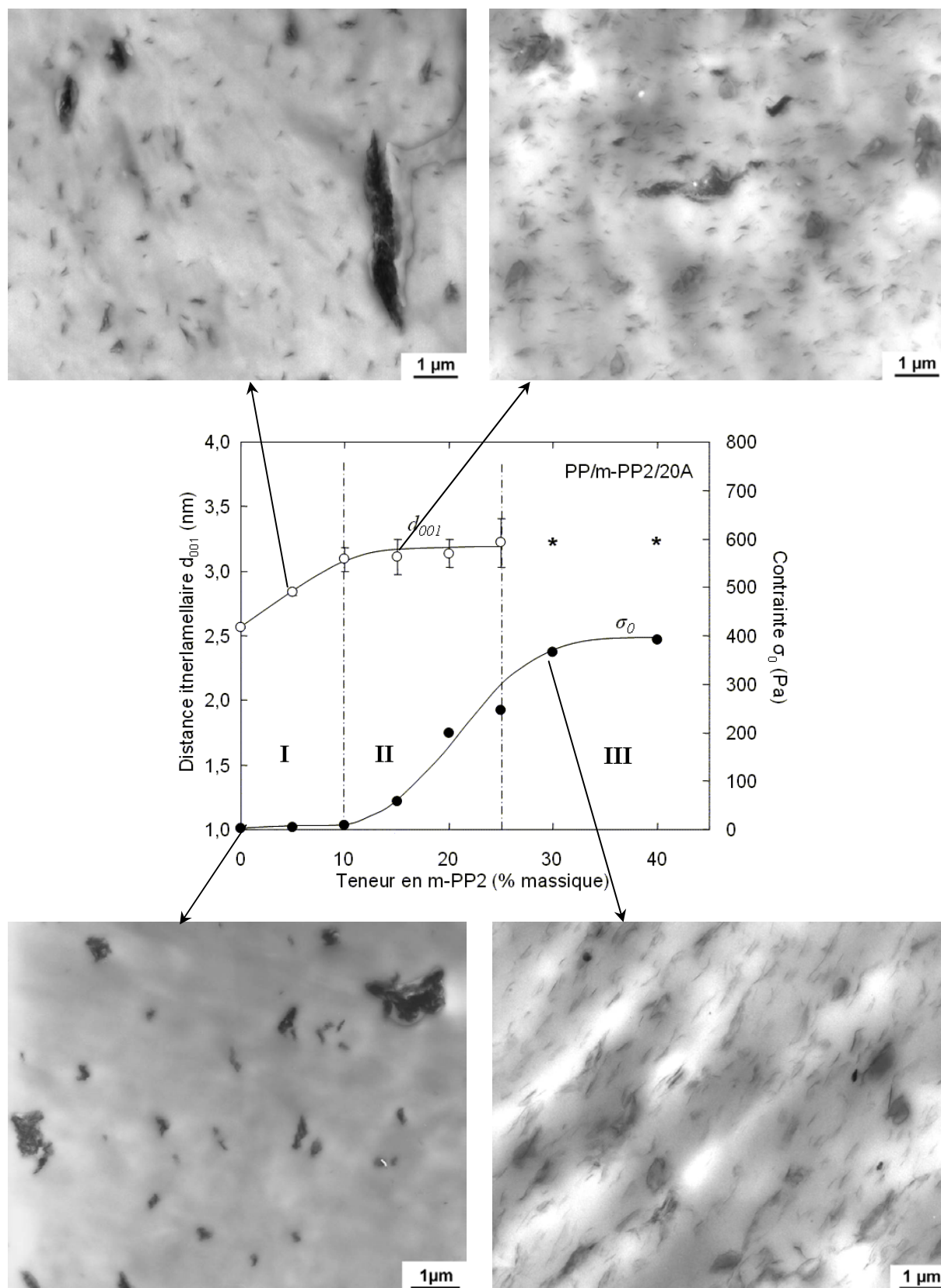


Figure III.41 : Influence de la concentration en PP-g-MA (ici le m-PP2) sur la nanostructure des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés à l'aide du mélangeur interne ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min) pour un grossissement de 10 000.

La Figure III.42 représente les morphologies à plus fort grossissement sur les mêmes échantillons. Sans PP-g-MA, les particules sont très compactées et aucun feuillet isolé n'est observé. Pour les nanocomposites compatibilisés, nous observons des feuillets individualisés ainsi que des cristallites, quelle que soit la concentration en m-PP2. Une différence est cependant constatée sur le nombre des feuillets dispersés, qui augmente avec le taux de m-PP2.

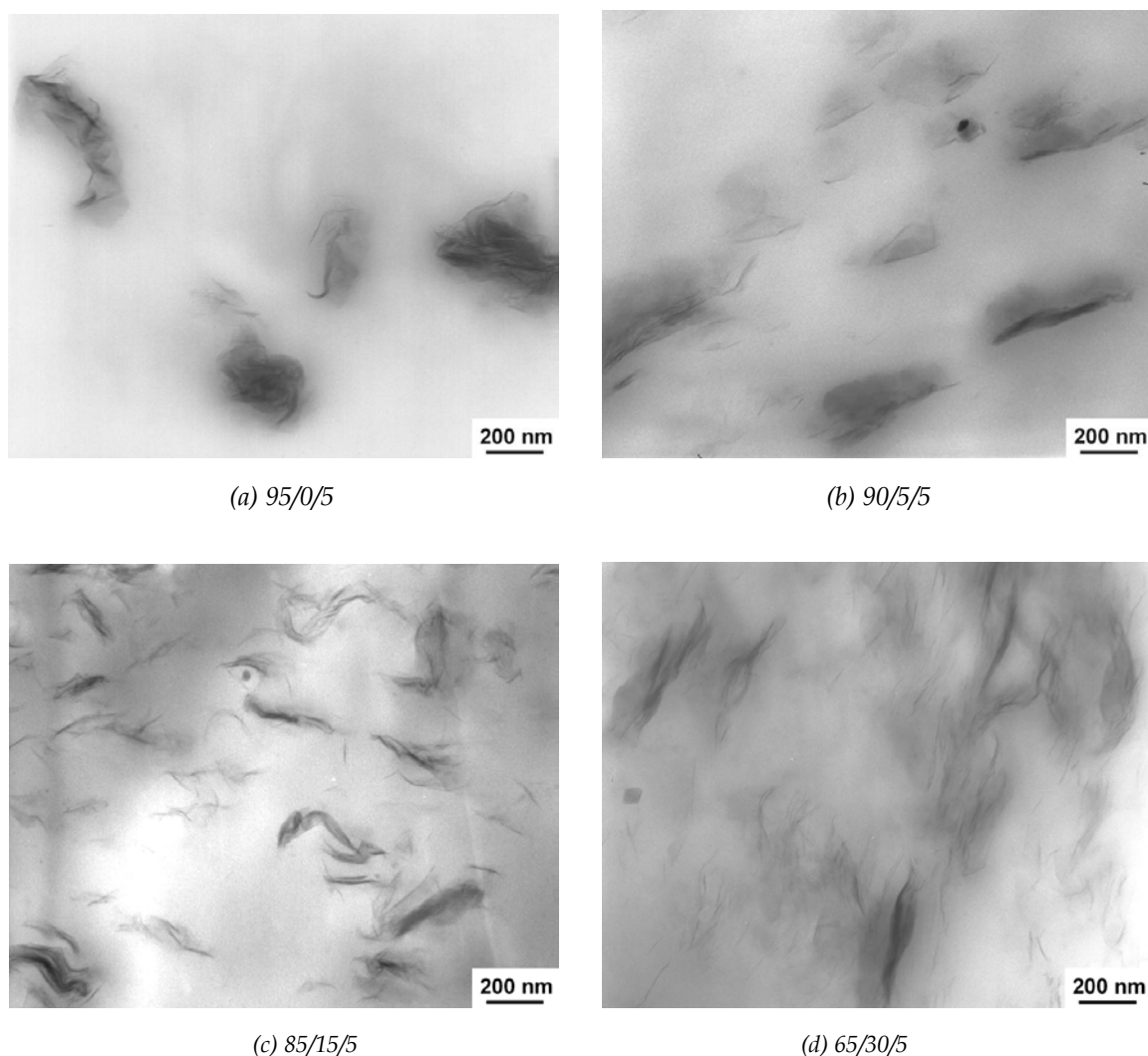
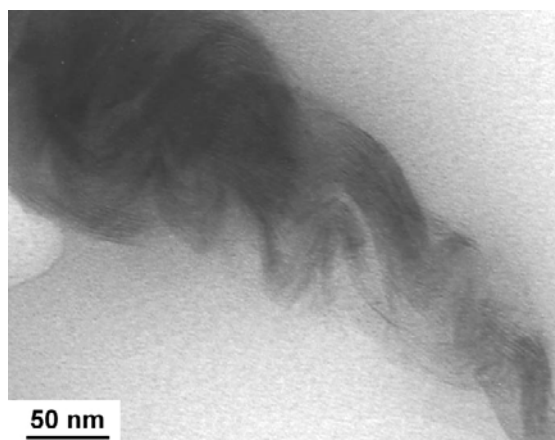


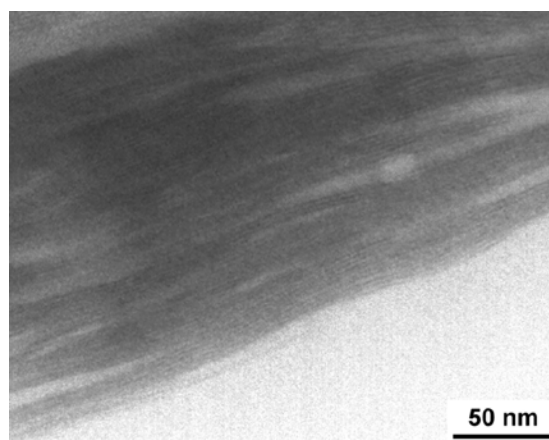
Figure III.42 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés avec plusieurs taux de m-PP2 à l'aide du mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement de 45 000.

Concernant l'état d'intercalation, la mesure de la distance interlamellaire à partir des clichés MET est assez difficile. Néanmoins, les clichés MET présentés sur la Figure III.43 montrent clairement la différence de la structure des particules en fonction de la concentration en m-PP2.

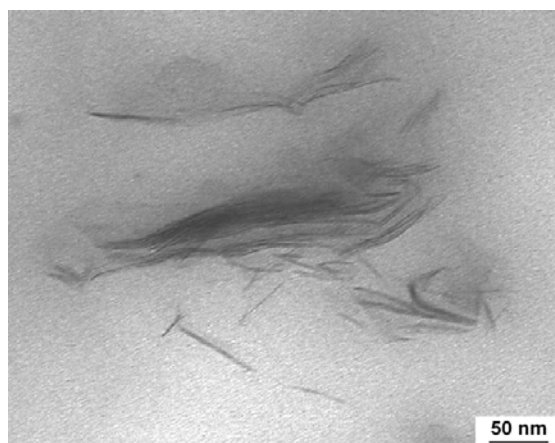
Sans PP-g-MA (ici le m-PP2), les feuillets ne semblent pas être séparés par l'intercalation des chaînes de polymère. En ajoutant 5 % de m-PP2, la particule formée par plusieurs cristallites est effectivement gonflée par la matrice, plus particulièrement au niveau de l'espace entre les cristallites. La séparation entre les cristallites est nettement plus importante qu'en absence de PP-g-MA. Toutefois, la séparation au niveau des feuillets reste assez limitée. Le cliché montre par ailleurs que les feuillets sont dans un état très bien organisé. En augmentant la concentration en PP-g-MA à 15 et à 30 %, la différence de structure des particules est très nette par rapport aux deux cas précédents. Nous pouvons constater tout d'abord que les particules contiennent moins de cristallites (donc la taille des particules est réduite). La séparation entre les feuillets est beaucoup plus marquée. Nous observons également des feuillets individualisés, détachés aux alentours de la cristallite.



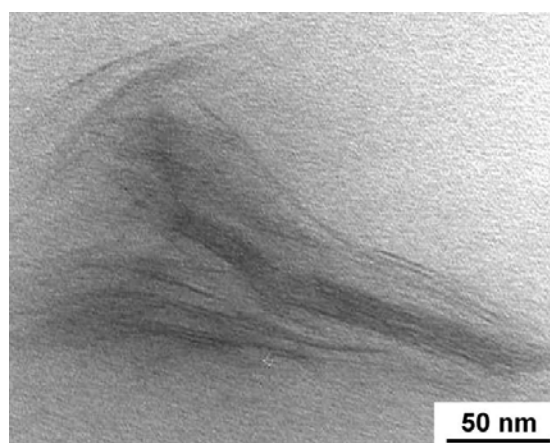
(a) 95/0/5



(b) 90/5/5



(c) 85/15/5



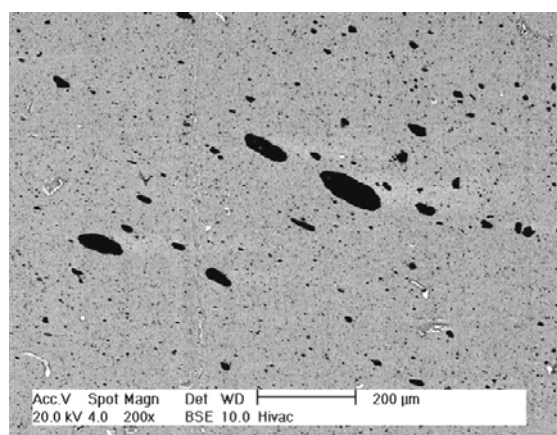
(d) 65/30/5

Figure III.43 : Comparaison de la structure des particules observée par la microscopie électronique à transmission des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés avec plusieurs taux de m-PP2 à l'aide du mélangeur interne. ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

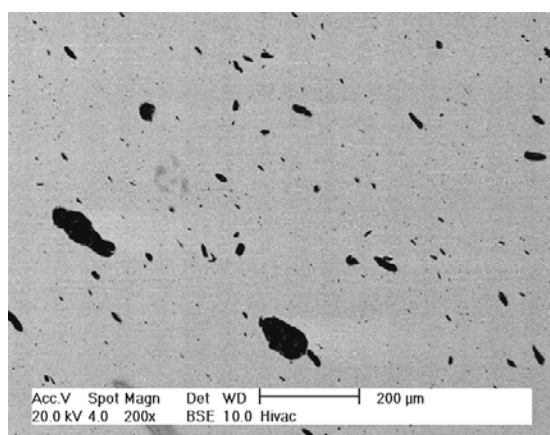
L'augmentation de la concentration en m-PP2 de 15 à 30 % ne semble pas conduire quantitativement à une augmentation de la distance entre les feuillets. La plus faible intensité observée pour le nanocomposite de formulation 65/30/5 par rapport à celui de 85/15/5 (voir Figure III.22) est due vraisemblablement à la réduction de la taille des particules primaires en cristallites et au détachement de feuillets plus important.

L'observation par la microscopie électronique à transmission (MET) est focalisée sur la dispersion de l'argile à l'échelle des particules primaires, des cristallites et des feuillets. La taille des particules observée est au maximum de quelques microns. Dans cette partie, nous présentons l'observation de l'état de dispersion à plus grande échelle, afin de mettre en évidence le phénomène d'agglomération. Les observations ont été réalisées à partir d'échantillons prélevés sur les mélanges récupérés directement du mélangeur interne.

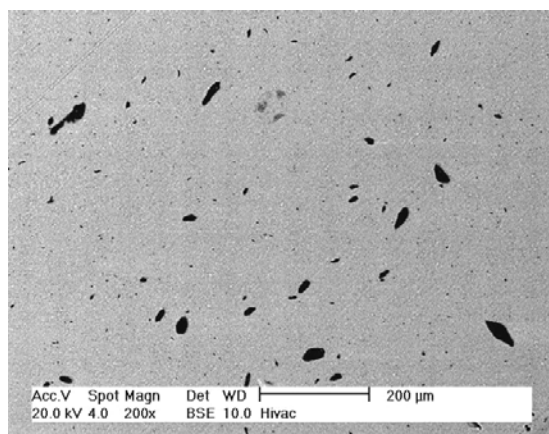
La Figure III.44 présente la morphologie des microstructures des nanocomposites PP/m-PP2/20A, réalisés avec plusieurs taux de m-PP2 (0, 15 et 30 %). Les taches noires représentent les particules d'argile au sein de la matrice.



(a) 95/0/5



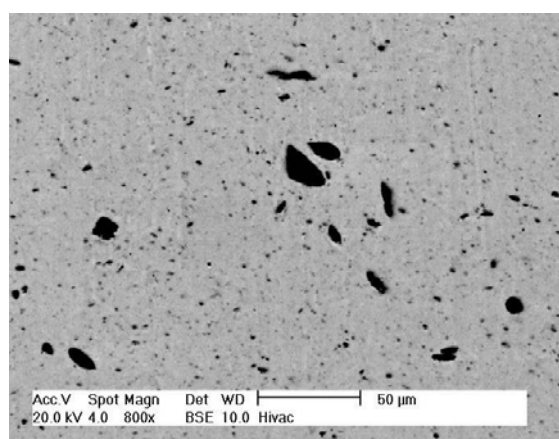
(b) 85/15/5



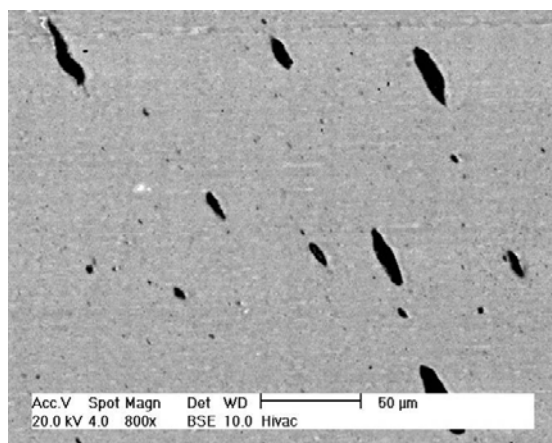
(c) 65/30/5

Figure III.44 : Influence de la concentration en PP-g-MA (ici le m-PP2) sur la microstructure des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés à l'aide du mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement de 200.

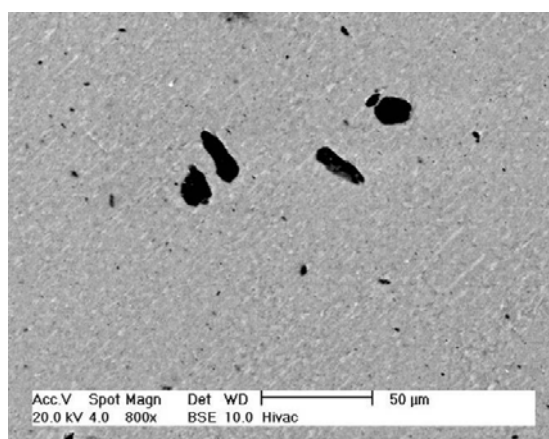
Ces clichés montrent effectivement une agglomération des particules d'argile lors de la réalisation des nanocomposites. Nous observons, quelle que soit la concentration en m-PP2, des particules de l'ordre de plusieurs dizaines à une centaine de microns, ce qui est largement supérieur à la taille des poudres d'argile de départ ($10\% < 2\text{ }\mu\text{m}$, $50\% < 6\text{ }\mu\text{m}$ et $90\% < 13\text{ }\mu\text{m}$). Nous remarquons sur le nanocomposite non compatibilisé (Figure III.44a) que les agrégats de petites tailles (quelques microns) sont beaucoup plus nombreux que pour les nanocomposites compatibilisés, pour lesquels les agrégats sont quasiment invisibles. La Figure III.45 met en évidence la différence de microstructure des nanocomposites avec et sans PP-g-MA, observée à plus fort grossissement.



(a) 95/0/5



(b) 85/15/5



(c) 65/30/5

Figure III.45 : Influence de la concentration en PP-g-MA (ici le m-PP2) sur la microstructure des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés à l'aide du mélangeur interne ($N = 100\text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10\text{ min}$) pour un grossissement de 800.

La disparition de ces agrégats s'explique vraisemblablement par la dispersion en particules primaires ou en cristallites, ce qui est inobservable par la microscopie électronique à balayage. Ceci confirme les morphologies observées par le MET, où les particules d'argile de petite taille et très fines sont de plus en plus nombreuses lorsque l'on ajoute le m-PP2 et

lorsque la concentration de ce dernier augmente. Concernant les gros agglomérats, la présence et la concentration de m-PP2 n'ont quasiment pas d'effet sur l'agglomération des particules d'argile. La taille et le nombre de ces agglomérats sont relativement comparables quelle que soit la concentration en m-PP2. Ceci signifie par ailleurs que la différence de comportement rhéologique, notamment à basse fréquence, observée dans la partie précédente, ne provient pas de ces agglomérats, mais principalement de l'état de dispersion à l'échelle des cristallites et des feuillets.

➤ Influence des différents PP-g-MA

Les observations directes de l'état de dispersion des nanocomposites réalisés avec différents PP-g-MA (m-PP1, m-PP2 et m-PP3) ont été effectuées sur les échantillons préparés avec une formulation de 80/15/5 (PP/PP-g-MA/20A). Avant de comparer les morphologies obtenues au MET, nous rappelons tout d'abord les résultats obtenus par la diffractions des rayons X (XRD) et les mesures rhéologiques. La Figure III.46 présente la comparaison de l'état d'intercalation, caractérisé par XRD (Figure III.46a), et de l'état d'exfoliation, investigué par les mesures rhéologiques (Figure III.46b). Pour la formulation 80/15/5, le nanocomposite compatibilisé avec le m-PP3 donne apparemment le meilleur résultat. Il conduit en effet à la disparition du pic de diffraction, ainsi qu'à la remontée de la viscosité à basse fréquence la plus élevée.

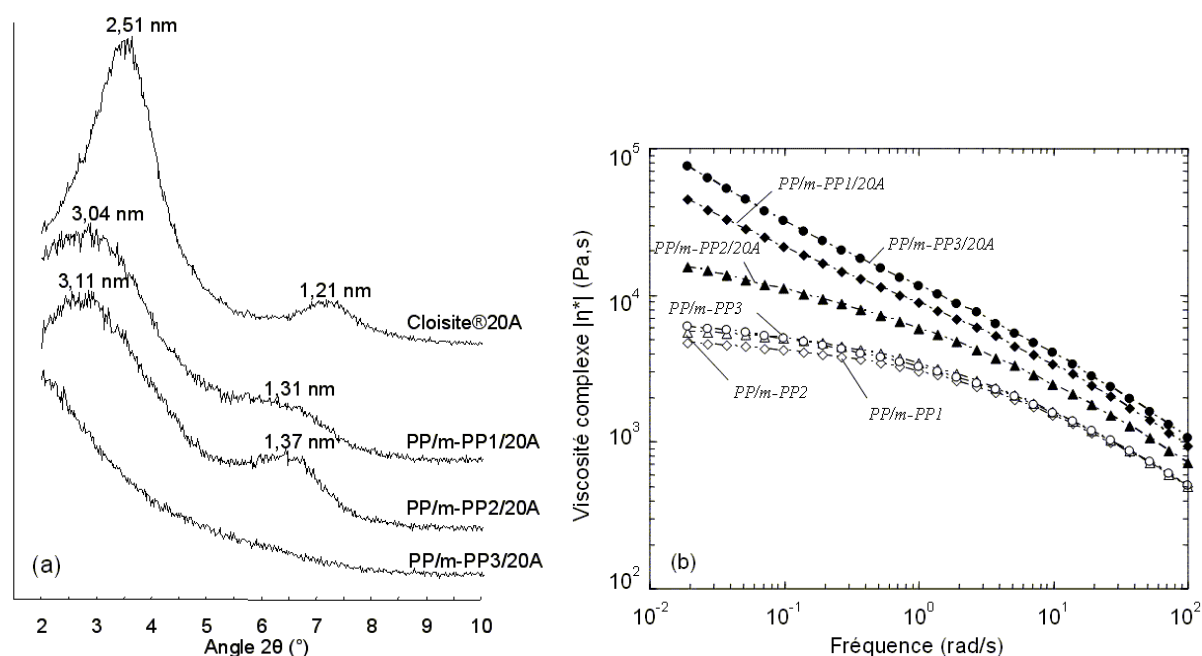
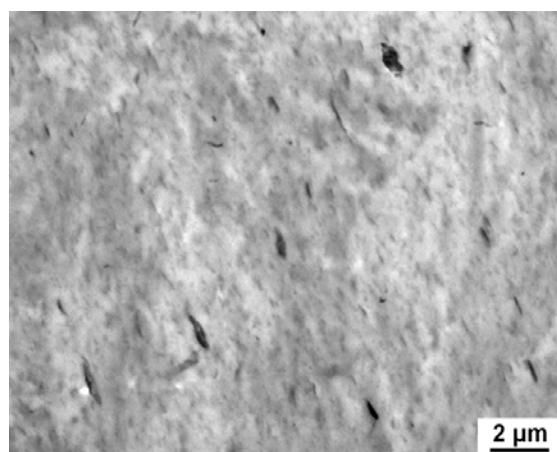
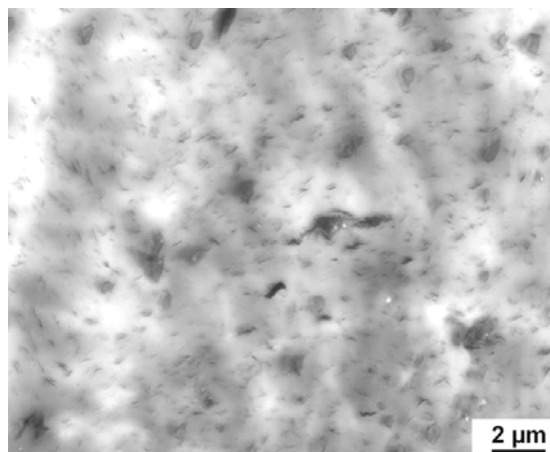


Figure III.46 : Comparaison du niveau d'intercalation et du comportement rhéologique des nanocomposites réalisés avec une formulation de 80/15/5 (PP/PP-g-MA/20A) en utilisant différents PP-g-MA.

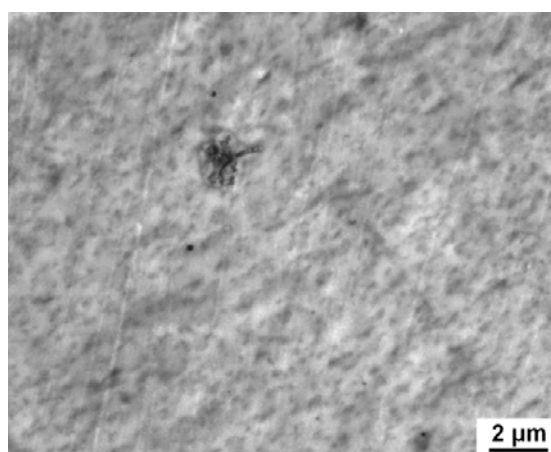
Le nanocomposite compatibilisé avec le m-PP1 semble se situer dans une position intermédiaire. En effet, il présente une distance interlamellaire légèrement inférieure à celle du nanocomposite compatibilisé avec le m-PP2, mais avec une remontée de viscosité plus importante. Cette valeur de contrainte σ_0 plus importante nous laisse supposer que, globalement, le m-PP1 donne un meilleur résultat que le m-PP2. En effet, nous avons montré que l'intercalation ne représente pas l'état de dispersion global des nanocomposites. Nous allons vérifier cela dans cette partie, par l'observation directe de l'état de dispersion.



(a) PP/m-PP1/20A



(b) PP/m-PP2/20A



(c) PP/m-PP3/20A

Figure III.47 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanocomposites réalisés avec une formulation 80/15/5 (PP/PP-g-MA/20A) avec différents PP-g-MA à l'aide du mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$) pour un grossissement de 10 000.

La Figure III.47 présente la morphologie des nanocomposites obtenus avec différents PP-g-MA. Quel que soit le type de PP-g-MA, les agrégats ayant une taille de quelques microns sont toujours visibles. Cependant, ils sont nettement moins nombreux dans le cas du nanocomposite compatibilisé avec le m-PP3. Sur la Figure III.47, on constate que la morphologie du nanocomposite compatibilisé avec le m-PP2 est clairement différente de

celle des deux autres, notamment en terme de nombre de cristallites, qui est beaucoup plus important et beaucoup plus marqué. Ces cristallites sont quasiment invisibles pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP1 et le m-PP3.

Afin de mettre en évidence la différence de l'état de dispersion au niveau des cristallites, nous avons effectué une observation à plus fort grossissement. Les résultats sont présentés sur la Figure III.48. Ils montrent effectivement que la plupart des cristallites du nanocomposite compatibilisé avec le m-PP2 présentent un facteur de forme (longueur/épaisseur) beaucoup moins important que celles compatibilisées avec le m-PP1 et le m-PP3. Les cristallites obtenues avec le m-PP1 et le m-PP3 sont très fines et donc quasiment invisibles lorsque l'on observe à faible grossissement. Ces observations nous permettent de dire que le m-PP2 est moins efficace par rapport au m-PP1 et au m-PP3. Cette conclusion est en cohérence avec celles constatées par la diffraction des rayons X et les mesures rhéologiques.

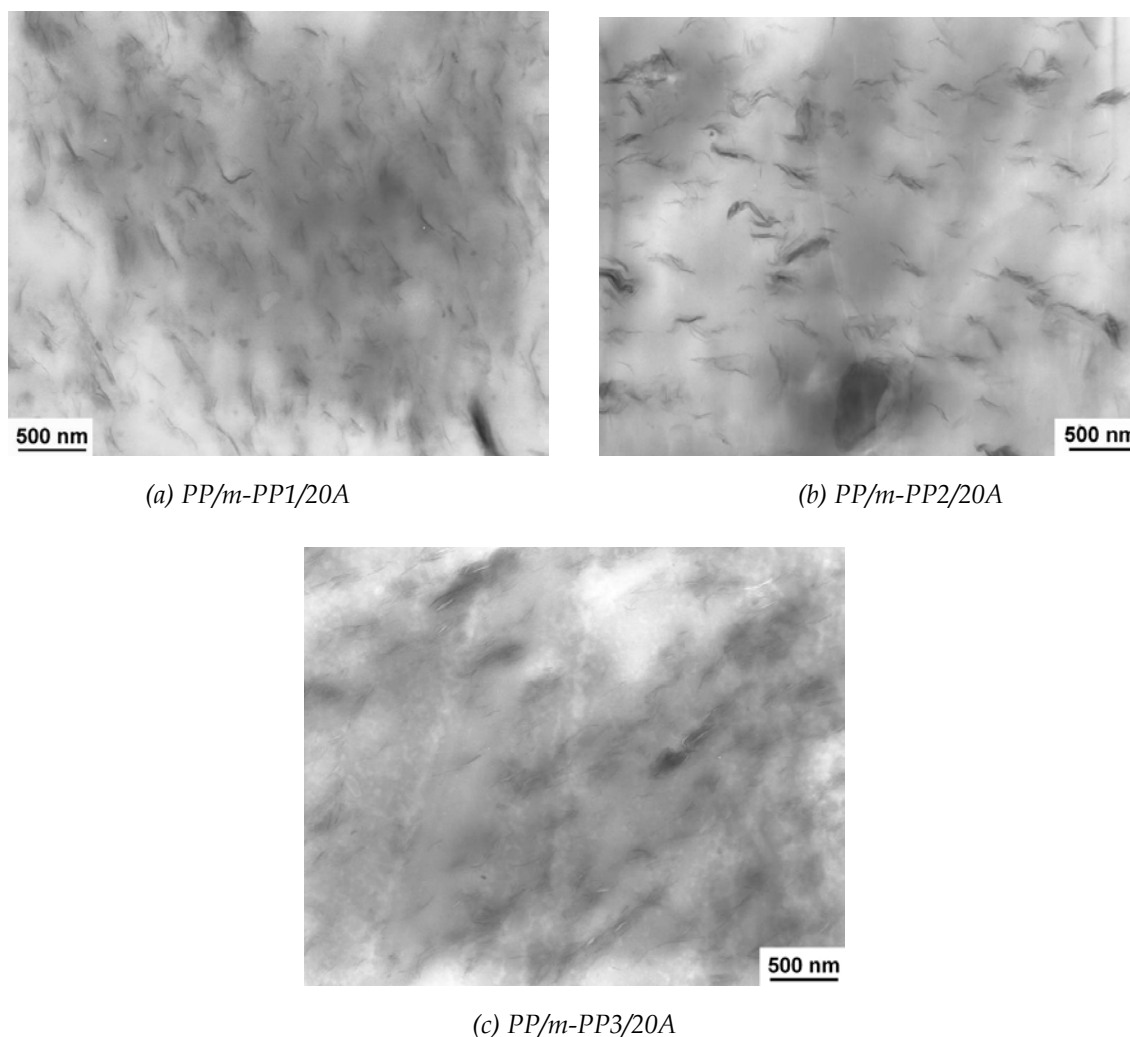


Figure III.48 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanocomposites réalisés avec une formulation de 80/15/5 (PP/PP-g-MA/20A) avec différents PP-g-MA à l'aide du mélangeur interne ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^{\circ}\text{C}$, $t_m = 10$ min) pour un grossissement de 22000.

Concernant le m-PP1 et le m-PP3, les cristallites observées ne semblent pas avoir la même structure. En effet, celles obtenues pour le m-PP1 présentent une structure assez nette, c'est-à-dire que l'on distingue facilement entre les particules et la matrice. En revanche, les cristallites obtenues avec le m-PP3 ne présentent pas clairement de frontière entre les particules et la matrice. Les images de ces cristallites apparaissent comme des tâches noires et très floues. Sur la Figure III.49, nous présentons les images observées près de ces cristallites. Nous comparons d'abord les cristallites ayant une taille assez importante, obtenues avec le m-PP1 (Figure III.49a) et le m-PP3 (Figure III.49b). On constate que la frontière très floue de la cristallite obtenue avec le m-PP3 est due à une intercalation très importante à la périphérie de la particule.

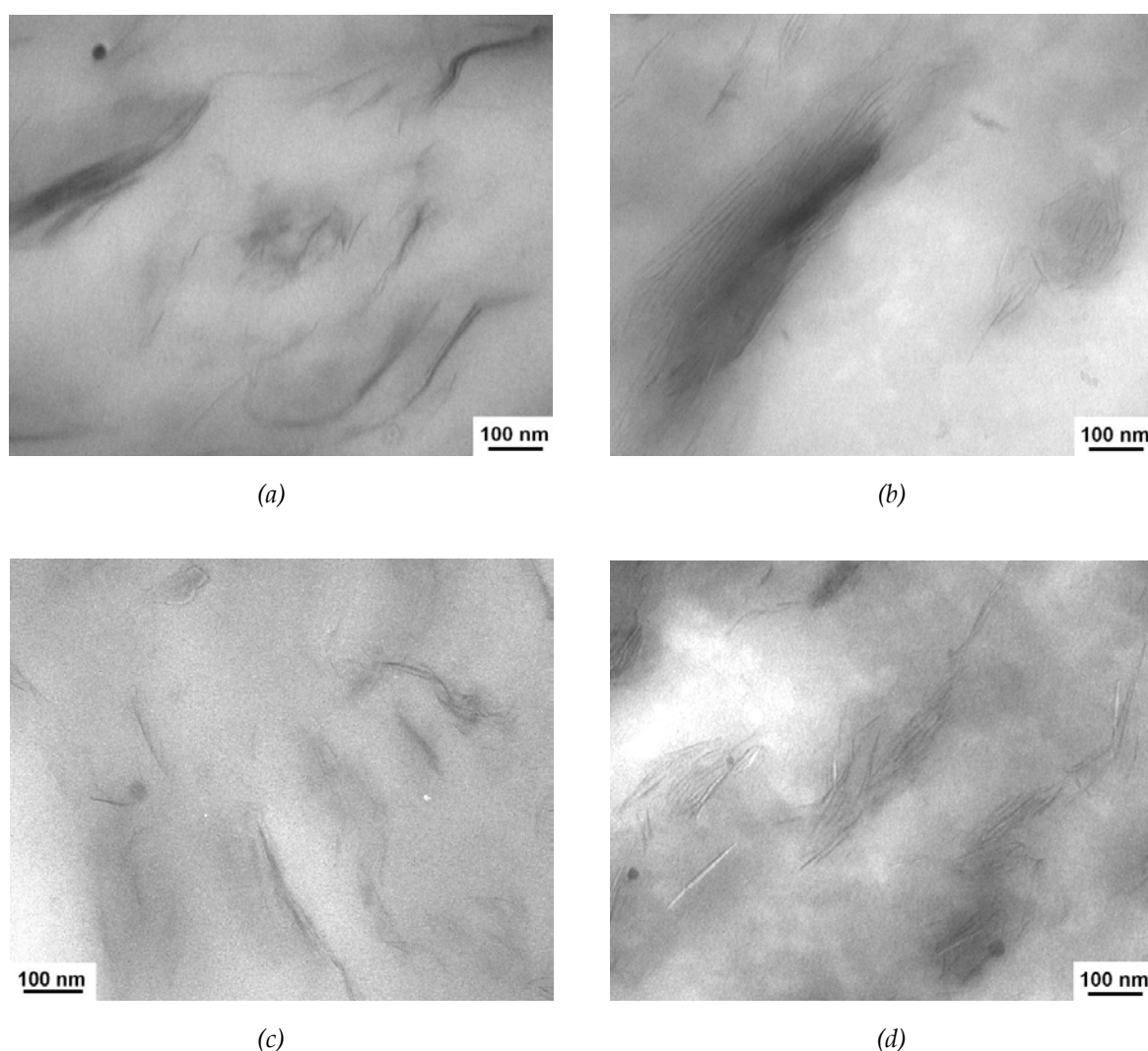


Figure III.49 : Comparaison de la structure des cristallites des nanocomposites obtenus avec le m-PP1 (a,c) et le m-PP3 (b, d).

Pour les cristallites de petites tailles, celles obtenues avec le m-PP1 sont très fines et contiennent quelques feuillets organisés face-à-face (Figure III.49c). En revanche, celles obtenues avec le m-PP3 présentent un autre aspect (Figure III.49d). Elles sont fortement gonflées. Les feuillets regroupés pour former une cristallite sont à l'état totalement désordonné. Ces résultats montrent que la capacité d'intercalation du m-PP3 est très importante, ce qui peut expliquer la disparition du pic de diffraction ainsi que le meilleur résultat au niveau de la dispersion globale.

La morphologie des nanocomposites compatibilisés avec le m-PP3 est particulièrement intéressante. Lorsque l'on observe globalement cette morphologie (Figure III.50a), les particules représentées par des tâches noires qui ne ressemblent pas à des particules solides sont en effet des feuillets bien dispersés, mais plutôt mal distribués (Figure III.50b et c). Cette mauvaise distribution nous fait penser à l'existence d'une séparation de phase entre le polypropylène et le m-PP3.

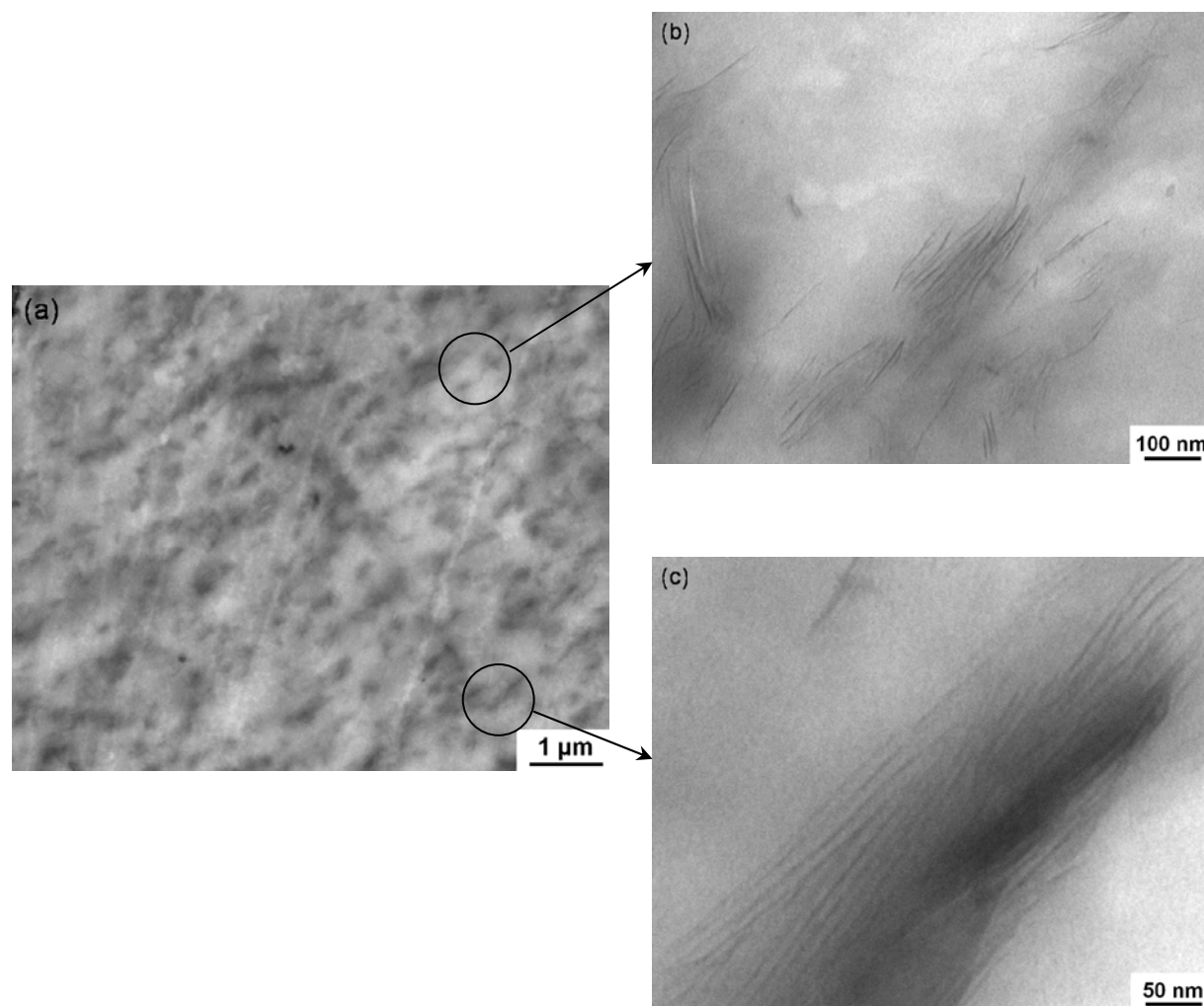


Figure III.50 : Morphologie du nanocomposite PP/m-PP3/20A réalisé avec une formulation de 80/15/5. (mélangeur interne, $N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^{\circ}\text{C}$, $t_m = 10$ min)

En effet, les feuillets sont beaucoup plus faciles à disperser dans le m-PP3 que dans la matrice polypropylène. Si une séparation de phase existe, les feuillets ont alors tendance à se localiser dans le m-PP3, créant une morphologie semblable à un nodule concentré en feuillets dispersés. C'est quantitativement ce que nous avons observé sur la Figure III.50.

III.4.3 Discussion de l'influence des PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Nous avons étudié l'influence de la concentration en PP-g-MA sur la formation des nanocomposites de polypropylène PP/PP-g-MA/20A, en fixant le taux de charge à 5 %. Trois PP-g-MA (nommés m-PP1, m-PP2 et m-PP3), de différentes caractéristiques, ont été examinés. L'état de dispersion a été caractérisé par plusieurs techniques (XRD, mesures rhéologiques, MET et MEB). Un indice de dispersion obtenu par la mesure rhéologique a été proposé pour quantifier le niveau d'exfoliation, à travers la valeur de la contrainte σ_0 , déterminée par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

Nous constatons tout d'abord, en comparant les résultats obtenus avec différentes techniques de caractérisation, que le niveau d'intercalation, interprété par la variation de la distance interlamellaire d_{001} , n'est pas étroitement lié au niveau d'exfoliation, déterminé par les mesures rhéologiques. En effet, on peut obtenir un niveau d'exfoliation différent pour un même niveau d'intercalation (distance interlamellaire identique). Les observations morphologique, notamment par MET, montrent que la variation du niveau d'exfoliation correspond à l'augmentation du nombre de feuillets et de cristallites dispersés dans la matrice. Elles confirment, par ailleurs, que le niveau d'exfoliation déterminé par la rhéologie reflète mieux l'état de dispersion global que celui évalué par la diffraction des rayons X.

Concernant l'effet de la concentration en PP-g-MA, nous avons observé que la qualité de dispersion, aussi bien au niveau de l'intercalation qu'à celui de l'exfoliation, est améliorée en augmentant la concentration de PP-g-MA, et ce quel que soit le PP-g-MA utilisé. Cependant, il existe une concentration limite au-delà de laquelle la qualité de la dispersion ne dépend plus de la concentration en PP-g-MA. Cette concentration limite est différente selon le type de PP-g-MA utilisé. Elle vaut approximativement 20 %, 30 % et 10 %, respectivement pour le m-PP1, le m-PP2 et le m-PP3. De plus, les résultats obtenus révèlent que la qualité de dispersion maximale que l'on puisse obtenir avec différents PP-g-MA n'est pas identique. Sur les trois PP-g-MA, le m-PP2 est le moins efficace au vu de la qualité de dispersion maximale ainsi que de la concentration nécessaire pour l'obtenir. Pour le m-PP1 et le m-PP3, la comparaison est un peu plus délicate. En effet, si l'on regarde la qualité de la dispersion, le m-PP3 donne le meilleur résultat. Il conduit à la fois à un niveau d'intercalation et un niveau d'exfoliation bien supérieurs à ceux du m-PP1, et pour une concentration plus

faible. Cependant, les feuillets exfoliés ne sont pas correctement distribués au sein de la matrice. Ils sont regroupés pour former des cristallites qui contiennent des feuillets désordonnés (Figure 49d).

Nous allons tenter d'expliquer la relation entre l'état de dispersion obtenu et les caractéristiques des différents PP-g-MA employés. Pour cela, nous rappelons ici certaines propriétés de ces PP-g-MA :

- Le m-PP1 (granulé) est un PP-g-MA à base de polypropylène copolymère statistique. Le m-PP2 (granulé) est réalisé à partir d'un copolymère à bloc. Il présente une séparation de phase, avec une phase dispersée non identifiée en forme de nodules. Enfin, le m-PP3 (poudre) est un PP-g-MA réalisé à partir d'un polypropylène homopolymère.
- Le taux de greffage d'anhydride maléique croît dans l'ordre suivant :
m-PP1 (0,7 %) < m-PP2 (1 %) < m-PP3 (2,8 %).
- Le m-PP2 a une viscosité complexe plus élevée que celles du m-PP1 et du m-PP3. Ces deux derniers ont une viscosité complexe relativement identique.
- le couple mesuré lors du mélange des trois PP-g-MA avec le polypropylène est relativement identique, quel que soit le type de PP-g-MA, indiquant que la contrainte imposée par la matrice est la même lors de la réalisation des nanocomposites.

Nous résumons, sur la Figure III.51, les résultats obtenus pour l'effet de la concentration en PP-g-MA et du type de PP-g-MA sur la formation des nanocomposites.

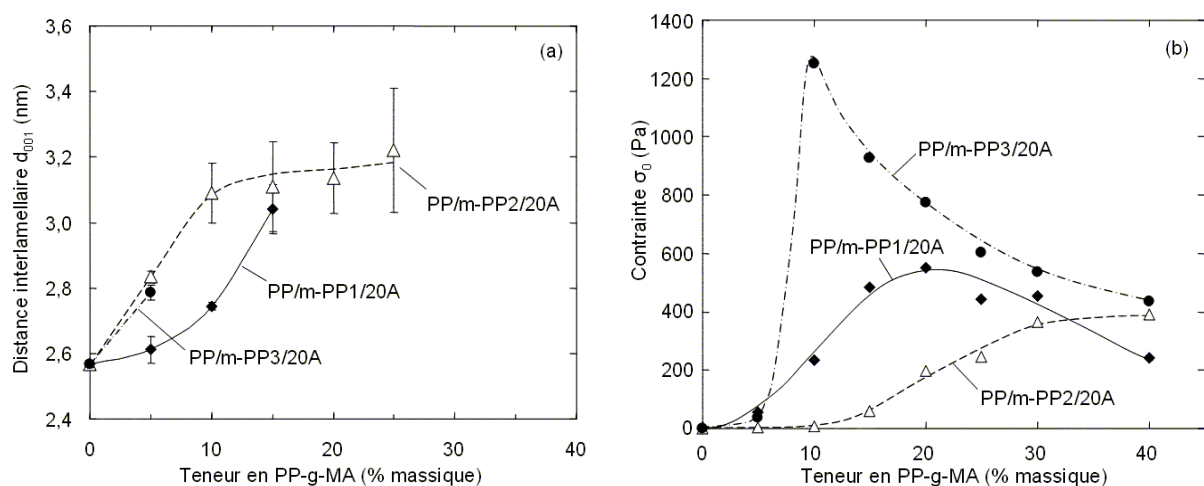


Figure III.51 : Influence de la concentration en PP-g-MA et du type de PP-g-MA sur (a) le niveau d'intercalation et (b) le niveau d'exfoliation des nanocomposites réalisés à l'aide du mélangeur interne.
($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

Nous allons commencer tout d'abord par regarder le niveau d'intercalation. Nous constatons que la distance interlamellaire croît dans l'ordre suivante : m-PP3 > m-PP2 > m-PP1, et ce quelle que soit la concentration utilisée. En effet, même si la distance interlamellaire n'est pas mesurable pour les nanocomposites réalisés avec le m-PP3 à des taux supérieurs à 5 %, l'observation par MET pour une concentration de 15 % révèle une distance interlamellaire des cristallites restant de l'ordre de 12-14 nm (cf. Figure III.50c). La viscosité plus importante du m-PP2 ne semble pas être un obstacle à l'intercalation. Elle conduit à une distance interlamellaire supérieure à celle du m-PP1 qui a une viscosité plus faible. Le niveau d'intercalation dépend donc essentiellement du taux de greffage d'anhydride maléique. Etant donné que le m-PP3 conduit à une distance interlamellaire plus grande que les deux autres, nous pensons que cela va réduire les forces attractives entre les feuillets, conduisant à une séparation plus facile des feuillets. Ceci explique donc le niveau d'exfoliation supérieur du m-PP3, observé sur la Figure III.51b. Par contre, il semblerait que le niveau d'exfoliation ne dépende pas uniquement du niveau d'intercalation. Si l'on regarde à une concentration en PP-g-MA de 10 %, le niveau d'exfoliation obtenu par le m-PP2 est bien inférieur à celui obtenu par le m-PP1, alors que la distance interlamellaire du m-PP2 est significativement plus élevée que celle du m-PP1. On peut envisager que l'intercalation par le m-PP1 peut diminuer les forces liant les feuillets, sans pour autant augmenter la distance entre ces derniers. Une autre possibilité est que l'intercalation et l'exfoliation se produisent simultanément, et que les chaînes de m-PP1 s'intercalent plus rapidement que celles du m-PP2, en raison de sa plus faible viscosité. Même si le niveau d'intercalation obtenu n'est pas important, le fait qu'elle soit rapide va permettre que l'exfoliation se produise pendant la phase de plastification, pendant laquelle la contrainte imposée par la matrice est la plus élevée. Enfin, la séparation de phase existant pour le m-PP2 peut être conduite à une intercalation moins homogène que celle obtenue avec le m-PP1. Nous restons donc sur quelques explications possibles, sans avoir pu les vérifier plus précisément.

Ces résultats montrent que le mécanisme de dispersion des argiles est beaucoup plus complexe qu'une simple intercalation conduisant ensuite à une exfoliation. L'utilisation du PP-g-MA avec un taux de greffage d'anhydride maléique à 0,7 % en poids permet d'obtenir une bonne dispersion pour une concentration supérieure à 20 %. La concentration en PP-g-MA nécessaire peut être diminuée en utilisant le PP-g-MA fortement greffé. Cependant, même si ce dernier conduit à une bonne dispersion des feuillets, il peut être difficile d'obtenir une bonne distribution de ces derniers, en raison de l'existence éventuelle d'une séparation de phase. Les résultats révèlent enfin l'intérêt d'utiliser un PP-g-MA à faible viscosité qui présente une morphologie homogène, sans séparation de phase due à la fabrication.

III.5 Influence du procédé sur la formation des nanocomposites de polypropylène

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du procédé, et notamment des conditions opératoires du mélangeur interne, sur la formation des nanocomposites. Cette étude va nous fournir les informations de base concernant l'effet des paramètres de mise en œuvre, avant le passage à la réalisation des nanocomposite par le procédé industriel, l'extrusion bivis. Pour mener cette étude, nous avons choisi de travailler avec un seul PP-g-MA, le m-PP2. Il sera également utilisé tout le long de l'étude de la formation des nanocomposite par extrusion bivis. Le choix d'utiliser le m-PP2 peut sembler curieux car celui-ci donne un moins bon résultat par rapport aux deux autres. Cependant, il est justifié par le fait que le m-PP2 est un PP-g-MA commercialisé, ce qui permet d'en disposer en grande quantité pour étudier le procédé d'extrusion (le m-PP1 et le m-PP3 sont des PP-g-MA modèles). En outre, l'utilisation d'un PP-g-MA de plus faible efficacité permettra de mieux observer les effets du procédé.

III.5.1 Effet des paramètres du procédé

Nous avons examiné trois paramètres principaux qui peuvent se rencontrer dans le procédé d'extrusion, à savoir la vitesse de rotation (ou le taux de cisaillement), la température et le temps de mélange. La préparation des mélanges et l'échantillonnage sont identiques à ceux de la partie précédente. Les constituants du mélange (PP, m-PP2 et Cloisite®20A) sont préalablement mélangés à l'état solide avant l'introduction dans le mélangeur. Le produit récupéré du mélangeur est découpé et compressé à 180°C pour former des disques de 50 mm et 25 mm, respectivement pour les mesures de diffraction des rayons X (XRD) et de rhéologie. Les mesures des rayons X ont été effectuées sur les deux surfaces du disque, pour obtenir une valeur moyenne de la distance interlamellaire. Plusieurs formulations ont été choisies pour étudier l'influence des paramètres opératoires. Le comportement rhéologique des nanocomposites obtenus sera comparé avec celui de la matrice correspondante, obtenue dans la partie III.3.

III.5.1.1 Effet de la vitesse de rotation des rotors

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'effet du taux de cisaillement sur l'intercalation des chaînes de polymère et la dispersion des particules d'argile. Pour cela, nous avons fixé la température de régulation $T_{\text{rég}}$ à 180°C et le temps de mélange t_m à 10 min. Les nanocomposites ont été réalisés avec plusieurs taux de m-PP2, en faisant varier la vitesse

de rotation de 10 à 150 tr/min. Les gammes de vitesse de rotation utilisées correspondent approximativement à des taux de cisaillement de 7 à 109 s⁻¹ (cf. Chapitre II). En fait, le paramètre variable n'est pas seulement le taux de cisaillement mais aussi la variation de la température, due à l'auto-échauffement. Dans le mélangeur interne, la température de régulation est bien constante au cours du mélange (180°C), mais pas la température matière. Cette dernière augmente avec la vitesse de rotation. Ainsi, on doit analyser les deux effets lorsque l'on interprète les résultats obtenus.

➤ *Influence de la vitesse de rotation sur l'état d'intercalation*

Pour que les chaînes de polymère puissent s'intercaler dans l'espace entre les feuillets, ils doivent pénétrer à l'intérieur des particules primaires pour se situer aux bords des cristallites avant l'intercalation. On peut donc imaginer qu'en diminuant la taille des particules primaires par le cisaillement, l'intercalation puisse se produire plus facilement.

Nous présentons tout d'abord l'effet du cisaillement sur l'état de dispersion pour les nanocomposites non compatibilisés (PP/m-PP2/20A, 95/0/5). Sur la Figure III.52, nous comparons les spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites réalisés à différentes vitesses de rotation. Les valeurs de la température matière sont également indiquées sur la Figure.

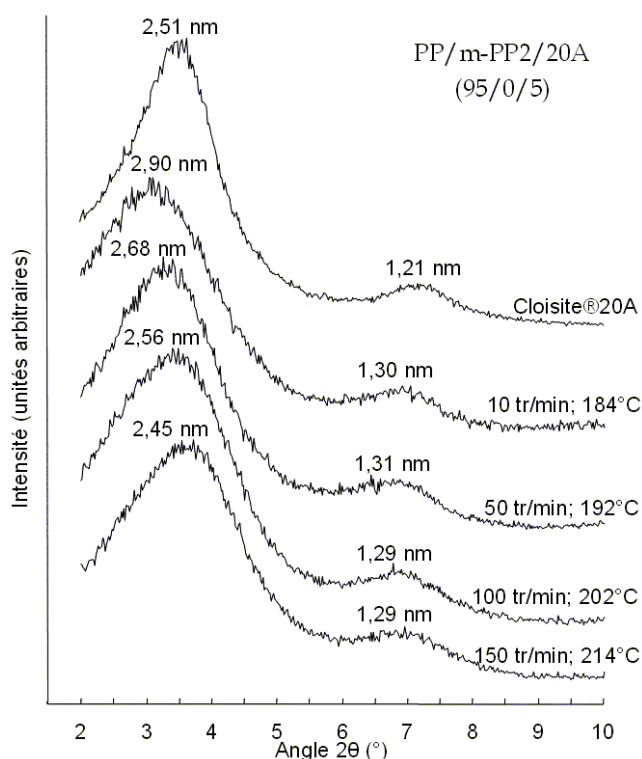


Figure III.52 : Effet de la vitesse de rotation sur l'état d'intercalation pour les nanocomposites réalisés en absence de PP-g-MA (95/0/5). ($T_{\text{rég}} = 180^{\circ}\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

On constate que la distance interlamellaire d_{001} diminue progressivement avec la vitesse de rotation. Elle passe de $2,90 \pm 0,04$ nm pour une vitesse de 10 tr/min à $2,45 \pm 0,02$ nm pour une vitesse de 150 tr/min. Les valeurs de d_{001} obtenues à faibles vitesses de rotation (10 tr/min et 50 tr/min) indiquent que le polypropylène pur peut éventuellement s'intercaler dans l'espace entre les feuillets, avec une augmentation de d_{001} bien significative. Cependant, le paramètre qui empêche l'intercalation à plus forte vitesse est vraisemblablement la température. Si cette dernière est trop élevée, elle peut provoquer une dégradation des tensioactifs, conduisant à une diminution de la distance interlamellaire [16,17]. Toutefois, la diffraction des rayons X effectuée sur la poudre de Cloisite®20A, chauffée à plusieurs température (185°C – 215°C) pendant 10 min à l'air ambiant dans le rhéomètre, ne montre aucun changement significatif de la distance interlamellaire, qui varie seulement entre 2,50 et 2,60 nm (Annexe-A3). La diminution de d_{001} avec la vitesse de rotation ne peut donc pas être expliquée par la dégradation des tensioactifs. Nous pensons qu'elle est probablement due à l'instabilité des chaînes polypropylène intercalées. Autrement dit, ce sont les chaînes de polypropylène qui sont « expulsées » de l'espace entre les feuillets en raison de l'agitation thermique, due à l'importance de l'auto-échauffement quand la vitesse de rotation augmente.

Nous allons nous intéresser maintenant à l'effet de la vitesse de rotation sur les nanocomposites réalisés en ajoutant le compatibilisant m-PP2. Le taux de ce dernier varie de 5 à 30 %. La Figure III.53 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites compatibilisés avec 5 % de m-PP2.

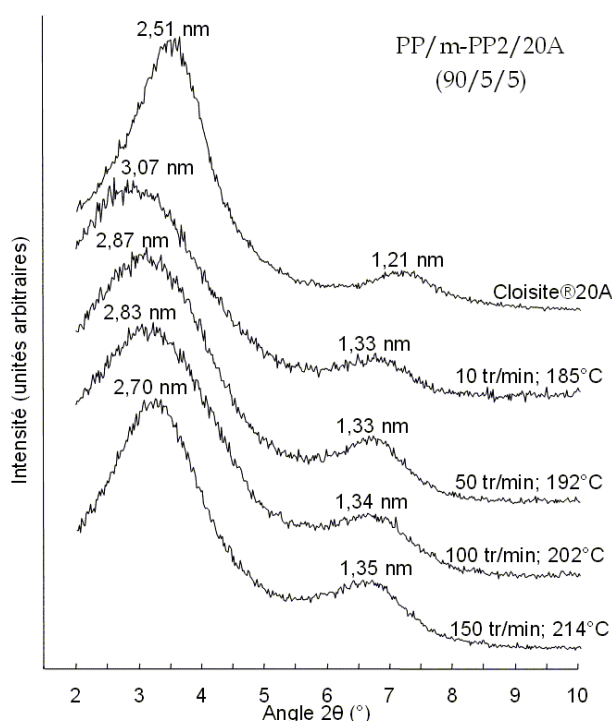


Figure III.53 : Effet de la vitesse de rotation sur l'état d'intercalation pour les nanocomposites réalisés avec 5 % de m-PP2 (90/5/5). ($T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min)

Quelle que soit la vitesse de rotation, nous obtenons une distance interlamellaire d_{001} supérieure à celle de la poudre de Cloisite®20A initiale, indiquant une morphologie intercalée. Cependant, le niveau d'intercalation est différent suivant la vitesse utilisée. On constate une diminution de d_{001} lorsque la vitesse de rotation augmente, comme dans le cas des nanocomposites non compatibilisés. La distance d_{001} diminue de $3,07 \pm 0,08$ nm pour une vitesse de 10 tr/min à $2,70 \pm 0,03$ nm pour une vitesse de 150 tr/min.

La diminution de la distance d_{001} avec la vitesse de rotation n'est plus observée pour un taux de m-PP2 au-delà de 5 %. La Figure III.54 présente les spectres de diffraction X des nanocomposites compatibilisés avec 15 et 30 % de m-PP2. Une morphologie intercalée est observée dans tous les cas, quelles que soient la vitesse de rotation et la formulation, mais le niveau d'intercalation ne semble plus dépendre de la vitesse. Pour la formulation 80/15/5, la distance d_{001} se situe entre 3,03 et 3,20 nm et entre 3,09 et 3,49 nm pour la formulation 65/30/5.

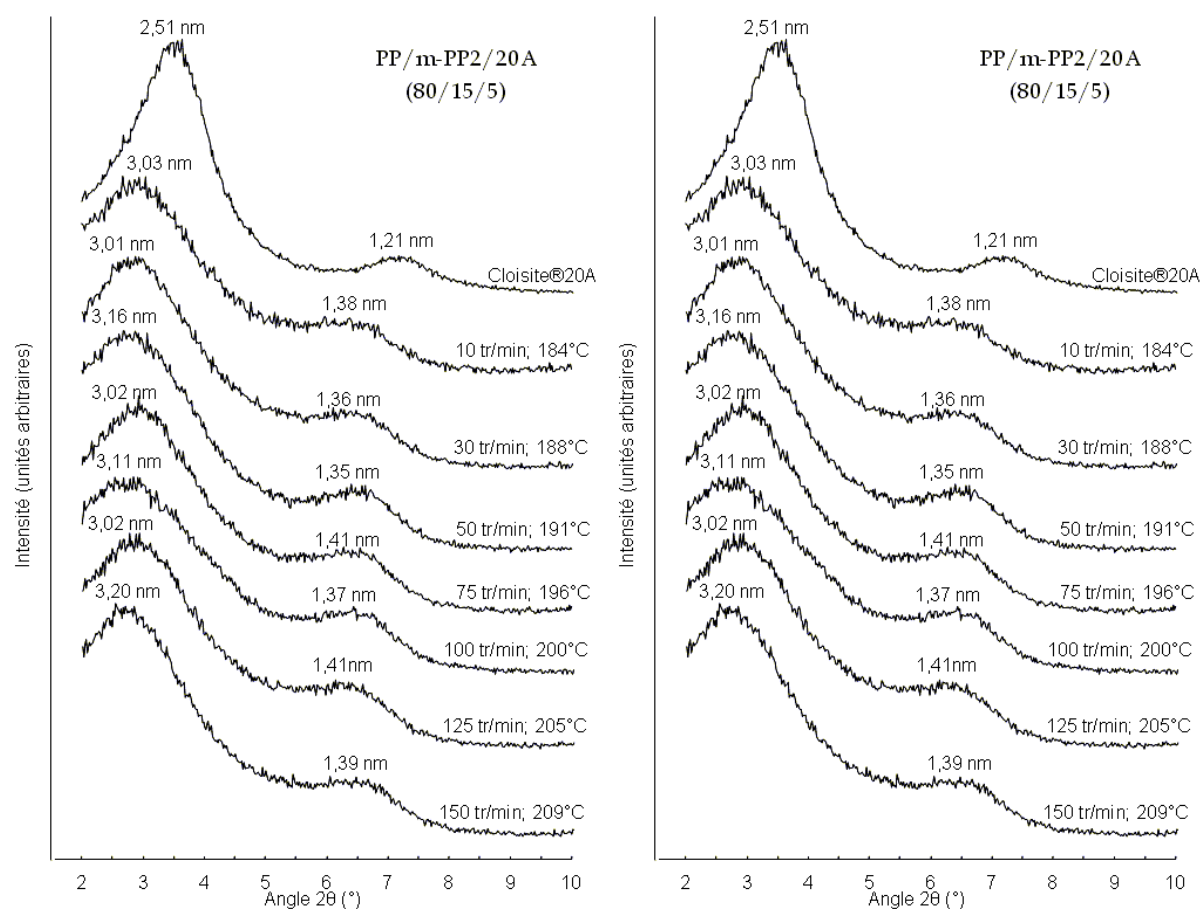


Figure III.54 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites ayant une formulation de (a) 80/15/5 et (b) 65/30/5 réalisés avec différentes vitesses de rotation

Pour mieux comparer l'évolution de l'état d'intercalation, nous traçons sur la Figure III.55, la distance interlamellaire d_{001} en fonction de la vitesse de rotation pour les différentes formulations étudiées. Nous pouvons constater que, pour les nanocomposites réalisés en absence ou à faible taux de compatibilisant (5 %), la distance interlamellaire diminue avec la vitesse de rotation. Cette diminution est significative, compte tenu de l'écart observé sur les différentes surfaces du même échantillon. Au-delà de 5 %, la variation de la distance d_{001} avec la vitesse de rotation est devenue incertaine. Néanmoins, nous pouvons dire que, globalement, l'intercalation ne dépend pas significativement de la vitesse de rotation. En tous cas, le taux de cisaillement n'a aucun effet positif sur l'état d'intercalation. La diminution de la taille des agrégats, en appliquant un taux de cisaillement important, n'améliore donc pas la capacité d'intercalation de la matrice. Cette dernière dépend essentiellement des caractéristiques de la matrice et notamment de celles du compatibilisant (taux ajouté).

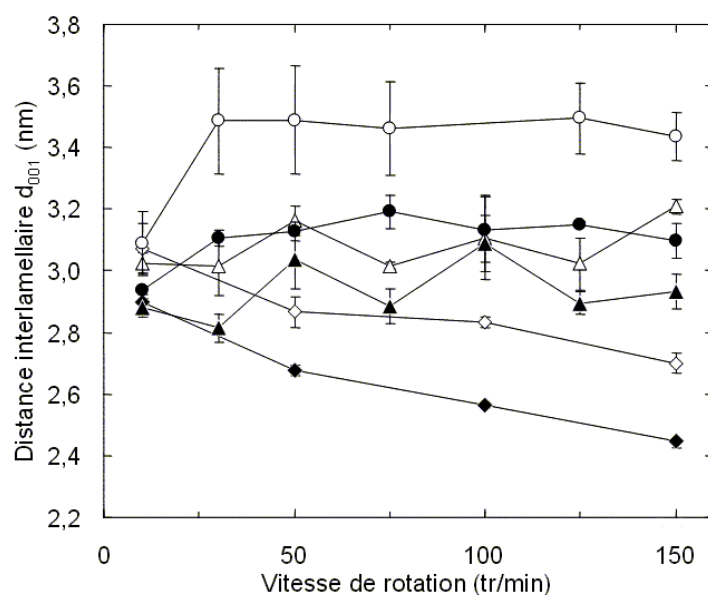


Figure III.55 : Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la vitesse de rotation pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés avec différentes concentrations en m-PP2.

(◆) 95/0/5; (◇) 90/5/5; (▲) 85/10/5; (Δ) 80/15/5; (●) 75/20/5; (O) 65/30/5

➤ Influence de la vitesse de rotation sur l'état d'exfoliation

Pour caractériser l'état d'exfoliation, et notamment la présence des cristallites et des feuillets, nous avons effectué des mesures rhéologiques pour chaque échantillon présenté précédemment. La Figure III.56 montre le module élastique G' et la viscosité complexe $|\eta^*|$ des nanocomposites non compatibilisés, obtenus avec différentes vitesses de rotation. Les résultats montrent que ces nanocomposites ont exactement le même comportement, quelle que soit la vitesse de rotation utilisée. Le comportement rhéologique obtenu est comparable à celui de la matrice (polypropylène). Ceci signifie que le degré de dispersion à l'échelle des

cristallites ou des feuillets est relativement faible et identique quelle que soit la vitesse de rotation.

L'intercalation n'est achevée qu'à faible vitesse de rotation, insuffisante pour affecter la dispersion avec un tel taux de cisaillement. Nous pouvons donc dire qu'en absence de compatibilisant, nous n'arrivons pas à disperser les cristallites ou les feuillets, même s'ils présentent dans certains cas une intercalation significative, car cette dernière n'a été observée qu'à faible taux de cisaillement.

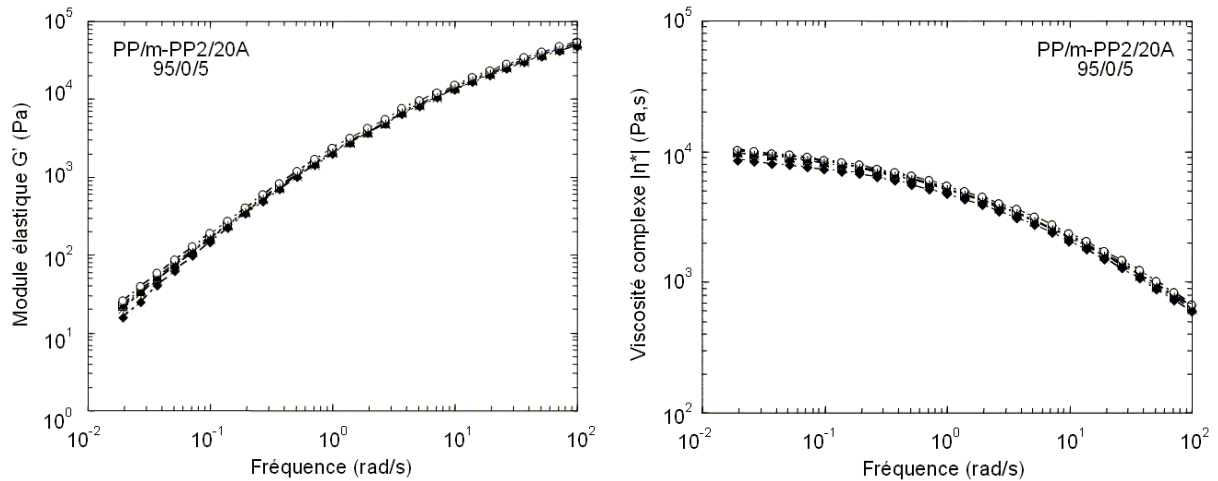


Figure III.56 : Comparaison du module élastique G' et de la viscosité $|\eta^*|$ pour différentes vitesses de rotation pour les nanocomposites non compatibles (95/0/5).

(♦) matrice PP; (□) 10 tr/min; (▲) 50 tr/min; (○) 100 tr/min; (*) 150 tr/min

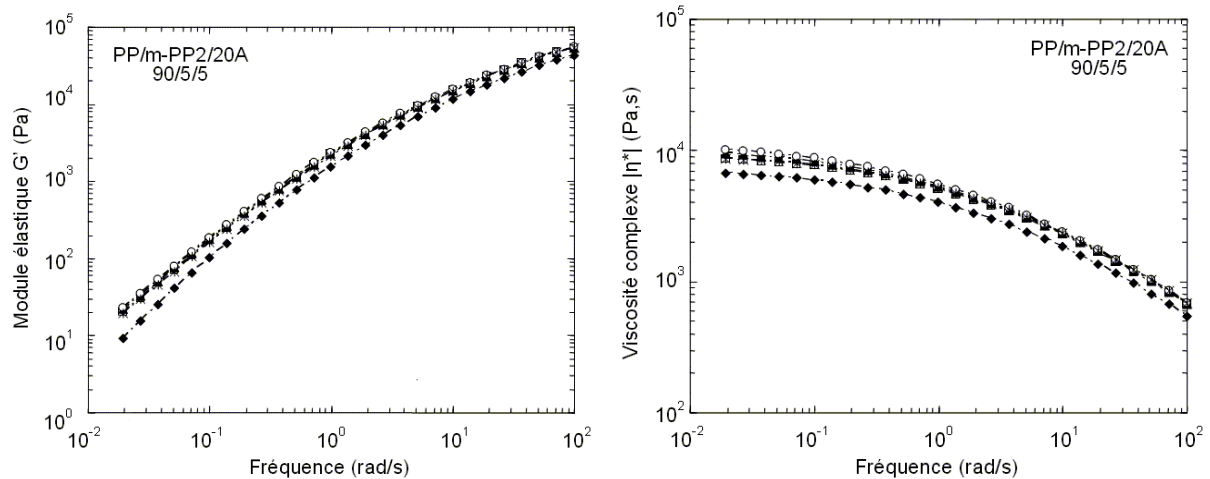


Figure III.57 : Comparaison du module élastique G' et de la viscosité $|\eta^*|$ pour différentes vitesses de rotation pour le nanocomposite compatible avec 5 % de m-PP2.

(♦) matrice; (□) 10 tr/min; (▲) 50 tr/min; (○) 100 tr/min; (*) 150 tr/min

En ajoutant 5 % de compatibilisant m-PP2, l'effet de la vitesse est toujours masqué (Figure III.57). Nous n'observons qu'une légère augmentation du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ des nanocomposites par rapport à la matrice correspondante (mélange binaire PP/m-PP2, 94,74/5,26), et aucune influence de la vitesse de rotation sur le comportement rhéologique des nanocomposites n'est constatée.

Les Figures III.58 et III.59 présentent le comportement rhéologique des nanocomposites réalisés avec plusieurs vitesses de rotation pour les formulations 80/15/5 et 65/30/5. Contrairement aux résultats obtenus par la diffraction des rayons X, pour lesquels le niveau d'intercalation ne variait pas avec la vitesse de rotation, les mesures rhéologiques montrent qu'il y a effectivement une évolution du module élastique G' et de la viscosité $|\eta^*|$. Cette évolution semble dépendre de la formulation utilisée. Pour les nanocomposites réalisés avec une formulation de 80/15/5, le module G' et la viscosité $|\eta^*|$ à basse fréquence augmentent lorsque l'on augmente la vitesse de rotation et se stabilise au-delà de 50 tr/min, alors que, pour une formulation de 65/30/5, ils évoluent jusqu'à 100 tr/min.

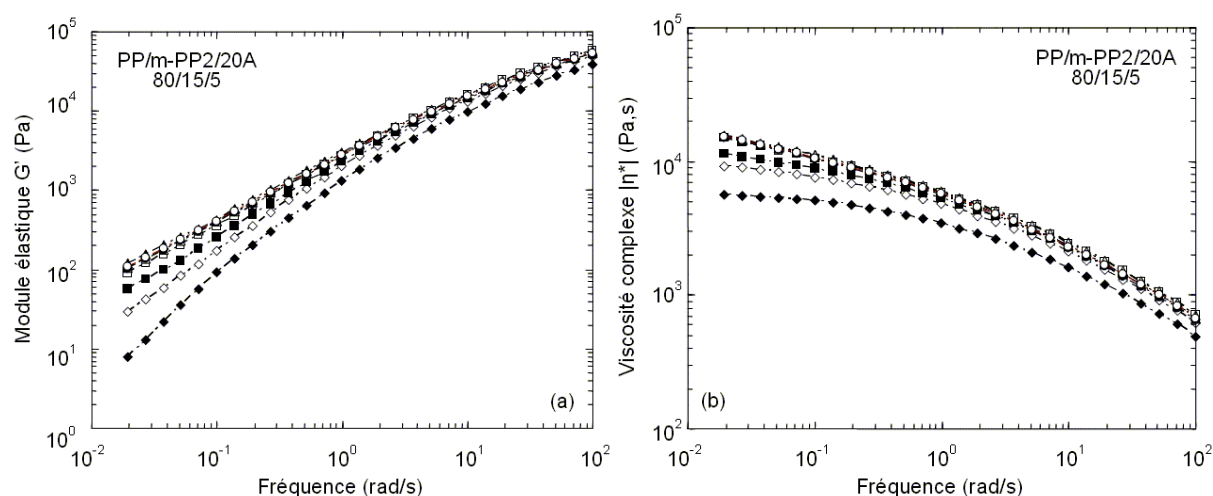


Figure III.58 : Influence de la vitesse de rotation sur le module élastique G' et la viscosité $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP2/20A compatibles avec 15 % de m-PP2.

(◆) matrice; (◇) 10 tr/min; (■) 30 tr/min; (□) 50 tr/min; (▲) 75 tr/min; (△) 100 tr/min; (○) 125 tr/min; (●) 150 tr/min

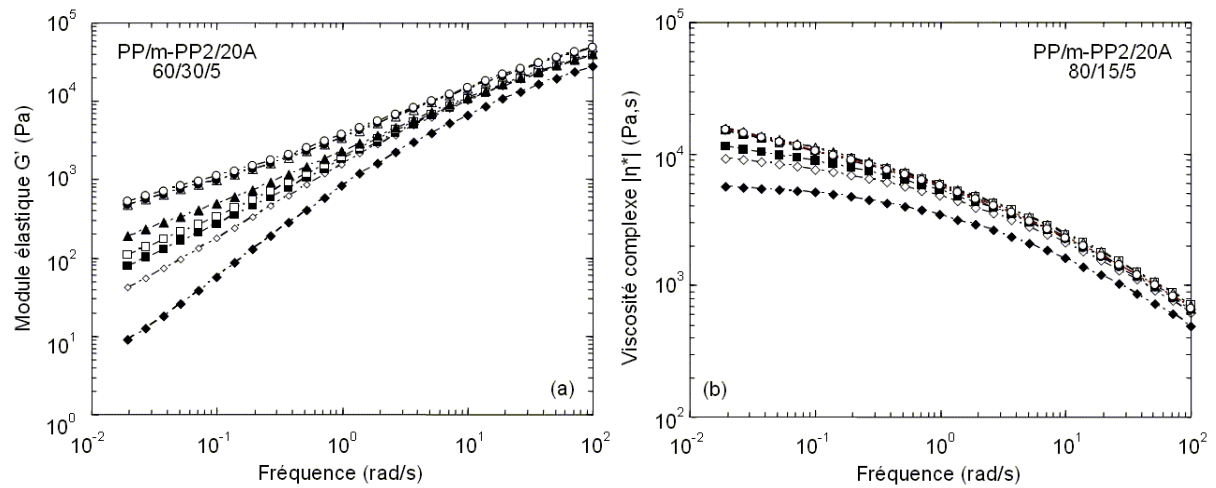


Figure III.59 : Influence de la vitesse de rotation sur le module élastique G' et la viscosité $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP2/20A compatibilisés avec 30 % de m-PP2.
 (◆) matrice; (◇) 10 tr/min; (■) 30 tr/min; (□) 50 tr/min; (▲) 75 tr/min; (△) 100 tr/min;
 (○) 125 tr/min; (●) 150 tr/min

Ces résultats indiquent que le taux de cisaillement a une influence seulement lorsque la compatibilité entre l'argile organophile et la matrice est suffisante. Cette influence dépend donc de la concentration en PP-g-MA (ici le m-PP2) : plus on ajoute de compatibilisant, plus l'effet de la vitesse de rotation est important. La Figure III.60 met en évidence l'effet de la vitesse de rotation pour deux taux de compatibilisant, en traçant la contrainte σ_0 calculée par la loi de Carreau-Yasuda à seuil. On retrouve bien le fait que la contrainte σ_0 , donc l'état d'exfoliation, augmente régulièrement avec la vitesse, pour se saturer au-delà d'une vitesse limite, et que l'augmentation de compatibilisant est favorable à ce mécanisme.

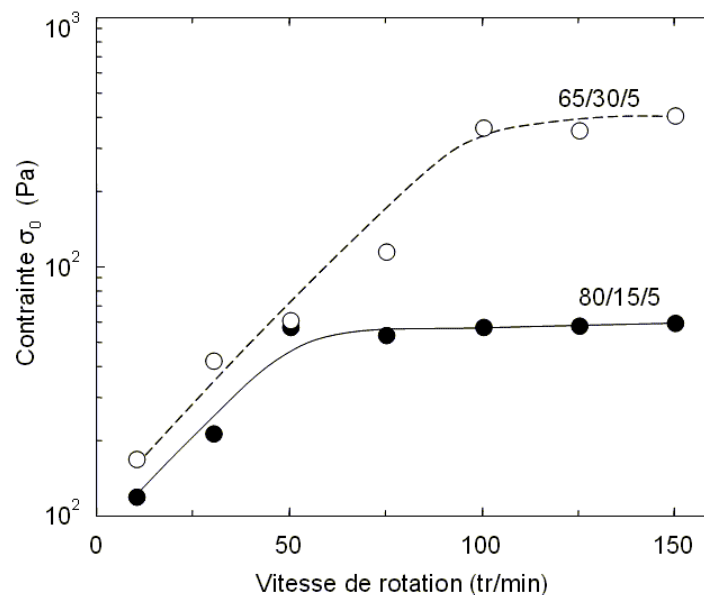


Figure III.60 : Evolution de la contrainte σ_0 en fonction de la vitesse de rotation pour les nanocomposites réalisés avec des formulations de 80/15/5 et de 65/30/5.

En résumé, il apparaît que l'idée de faciliter l'intercalation en fractionnant les agrégats par l'augmentation du taux de cisaillement ne peut pas être validée. En absence ou à faible quantité de compatibilisant (5 %), l'auto-échauffement est trop important pour que les chaînes intercalées restent à l'intérieur de l'espace entre les feuillets lorsque le taux de cisaillement augmente. Toutefois, l'intercalation peut être améliorée en ajoutant plus de compatibilisant. Ce dernier permet d'obtenir un niveau d'intercalation plus stable, conduisant à une exfoliation plus efficace par augmentation du taux de cisaillement.

III.5.1.2 Effet de la température de régulation

La dispersion des feuillets d'argile est, en général, aidée par l'intercalation des chaînes de polymère dans l'espace entre les feuillets. Une température élevée peut rendre la matrice plus fluide et permettre ainsi une intercalation plus facile. Cependant, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, une température élevée a un effet plutôt négatif, notamment pour le système non compatibilisé. Pour mieux comprendre l'influence de ce paramètre, nous avons choisi de travailler avec le nanocomposite compatibilisé à 15 % de m-PP2. Les nanocomposites ont été réalisés à trois températures de régulation, 180°C, 200°C et 220°C, pour une vitesse de rotation de 50 tr/min et un temps de mélange de 10 min.

La Figure III.61 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites obtenus à différentes températures de régulation. Quelle que soit la température, on obtient une morphologie intercalée. Le niveau d'intercalation n'est pas significativement affecté par les températures de régulation situées entre 180°C et 200°C. Du fait que la distance interlamellaire de la Cloisite®20A ne change pas en chauffant jusqu'à 215°C pendant 10 min (cf. Annexe-A3) comme nous l'avons évoqué précédemment, nous pouvons donc dire que l'augmentation de la température n'améliore pas le niveau d'intercalation. La capacité d'intercalation est identique pour une température matière de 191°C et 209°C.

Par contre, en réalisant le nanocomposite à une température plus élevée (220°C), nous observons une morphologie intercalée, avec une distance interlamellaire plus faible, indiquant un niveau d'intercalation plus bas. Cependant, il est difficile de confirmer l'origine de cette diminution, qui peut être due à la migration des chaînes de polymère intercalées ou à la dégradation des tensioactifs. Néanmoins, ce résultat confirme définitivement l'effet négatif d'une température élevée, non pas seulement dans le système non compatibilisé mais aussi dans le système compatibilisé.

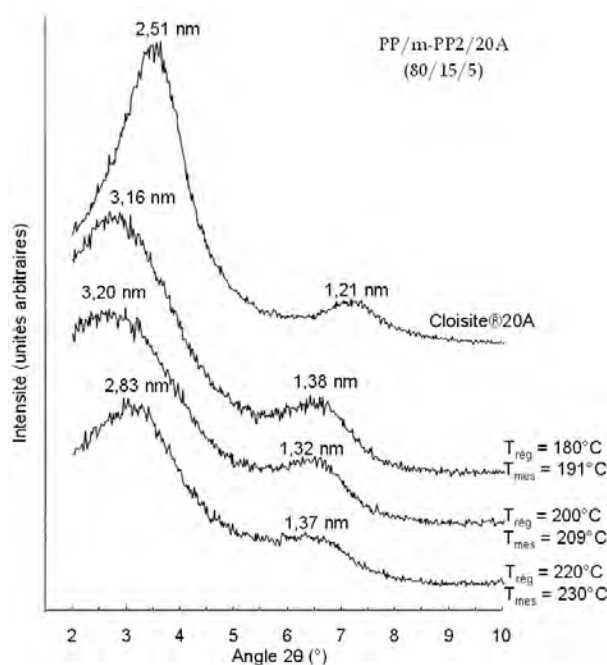


Figure III.61 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A (80/15/5) en fonction de la température de régulation.

La Figure III.62 présente l'évolution du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ pour les nanocomposites obtenus à différentes températures de régulation. On observe effectivement une différence du niveau d'exfoliation : la meilleure dispersion est obtenue à basse température. Ceci indique que la température semble donc influencer essentiellement le niveau de la contrainte imposée par la matrice, qui est affectée par la variation de la viscosité liée à la température. Dans le cas d'une température trop élevée, il y a à la fois diminution de la contrainte imposée par la matrice et du niveau d'intercalation, conduisant finalement à une mauvaise dispersion.

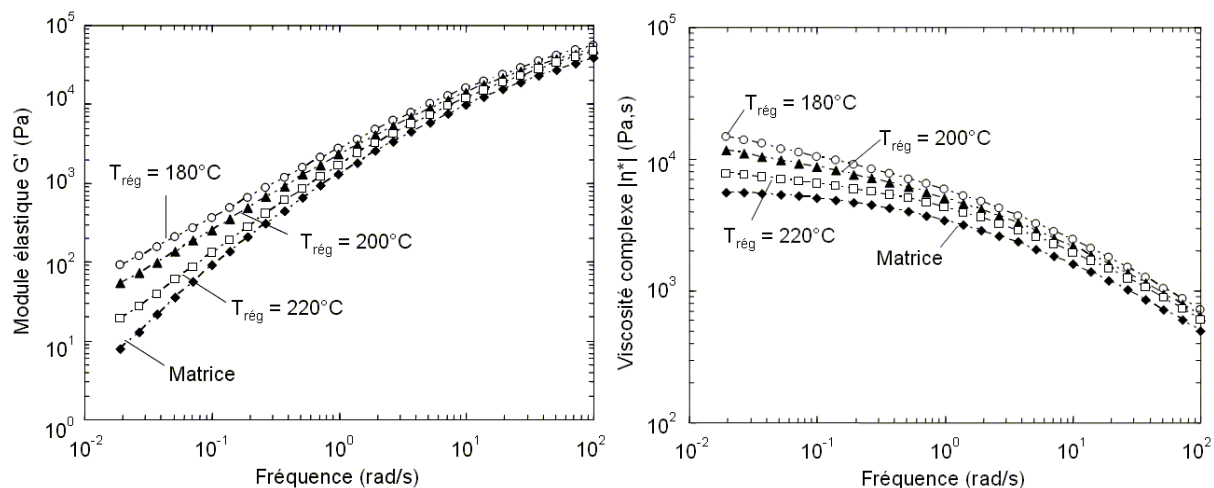


Figure III.62 : Comparaison du comportement rhéologique des nanocomposites PP/m-PP2/20A (80/15/5) réalisés à différentes températures de régulation pour une vitesse de rotation de 50 tr/min et un temps de mélange de 10 min.

III.5.1.3 Effet du temps de mélange

Nous présentons dans cette partie l'influence du temps de mélange sur la formation des nanocomposites sous l'effet du cisaillement. La vitesse de rotation et la température sont fixées à 50 tr/min et 180°C respectivement. La formulation utilisée est 80/15/5, comme dans le cas de l'étude de l'influence de la température. Dans le mélangeur interne, le temps de mélange est un paramètre indépendant et peut être choisi librement. Nous avons donc fait varier ce temps de mélange de 5 à 30 min. Un temps inférieur à 5 min apparaît trop court pour que la plastification soit complète.

La Figure III.63 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites réalisés avec différents temps de mélange. La température réelle du matériau à l'équilibre est également affichée sur la figure. On note que la température pour un temps de mélange de 5 minutes est inférieure aux autres, puisqu'elle n'atteint pas encore l'état équilibre.

On peut constater sur la Figure III.63 que l'état d'intercalation ne semble pas être affecté par le temps de mélange. La position du pic de diffraction reste à peu près identique. Le niveau d'intercalation a déjà été obtenu pour un temps de mélange de 5 minutes et il n'évolue quasiment pas ensuite.

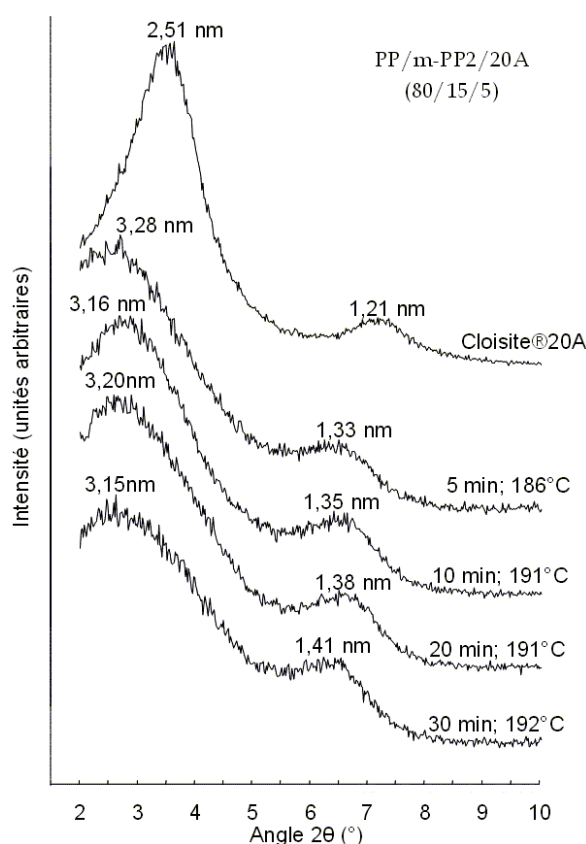


Figure III.63 : Effet du temps de mélange sur le niveau d'intercalation pour les nanocomposites réalisés avec une formulation de 80/15/5 à une vitesse de rotation de 50 tr/min et une température de régulation de 180°C.

Une différence est cependant observée sur le comportement rhéologique, présenté sur la Figure III.64. Le degré de dispersion est visiblement amélioré lorsque le temps de mélange augmente. Nous atteignons une stabilité des modules G' , indiquant un degré de dispersion maximal, pour un temps approximatif de 20 minutes.

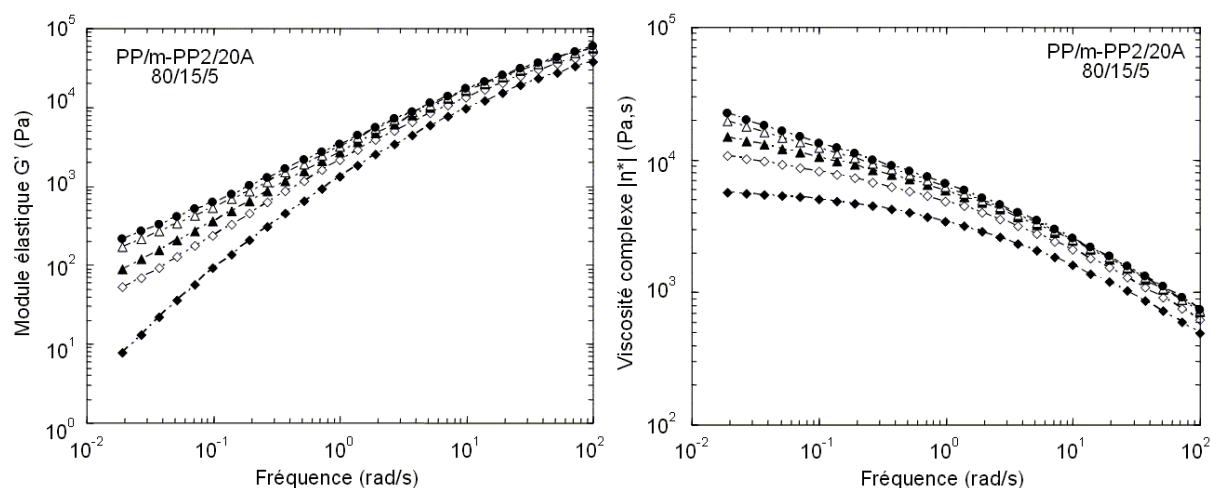


Figure III.64 : Comparaison du comportement rhéologique des nanocomposites PP/m-PP2/20A (80/15/5) réalisés à différents temps de mélange pour une vitesse de rotation de 50 tr/min et une température de régulation de 180°C. (◆) matrice; (◇) 5 min; (▲) 10 min; (△) 20 min; (●) 30 min

Ces résultats révèlent que le temps nécessaire pour obtenir une intercalation complète (5 min) est inférieur à celui nécessaire pour atteindre une qualité de dispersion maximale, pour la formulation et les conditions étudiées. Afin de confirmer l'effet du temps de mélange sur l'état d'exfoliation, nous avons effectué des observations de l'état de dispersion par microscopie électronique à transmission (MET). Les images obtenues sont présentées sur la Figure III.65. On peut constater que le nombre des cristallites augmente visiblement lorsque le temps de mélange augmente. Des observations supplémentaires ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB), illustrées sur la Figure III.66. Les résultats montrent effectivement que le nombre et la taille des gros agglomérats diminuent significativement avec le temps, en cohérence avec ceux obtenus par MET.

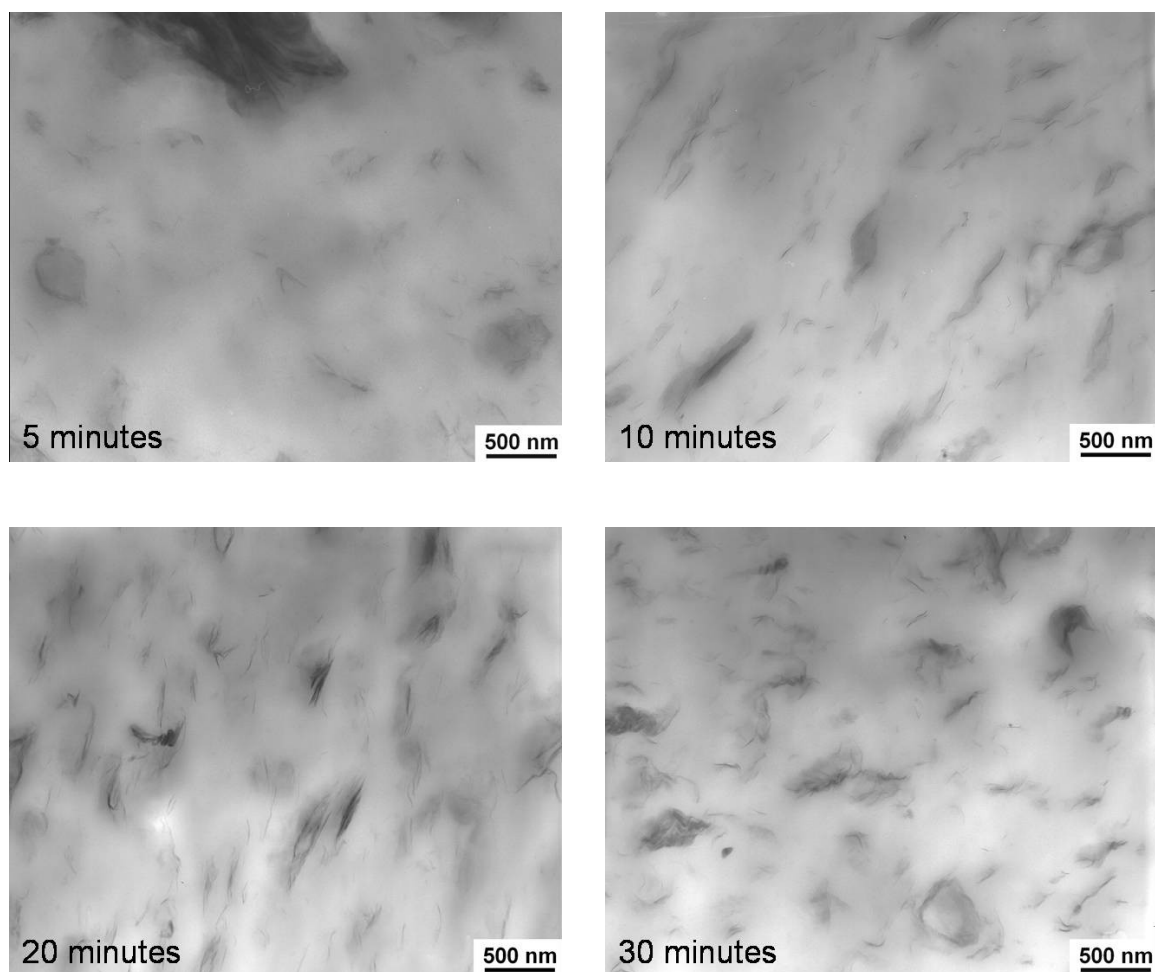


Figure III.65 : Micrographies obtenues au MET pour différents temps de mélange.
(nanocomposite 80/15/5, $T_{\text{rég}} = 180^{\circ}\text{C}$, $N = 50 \text{ tr/min}$)

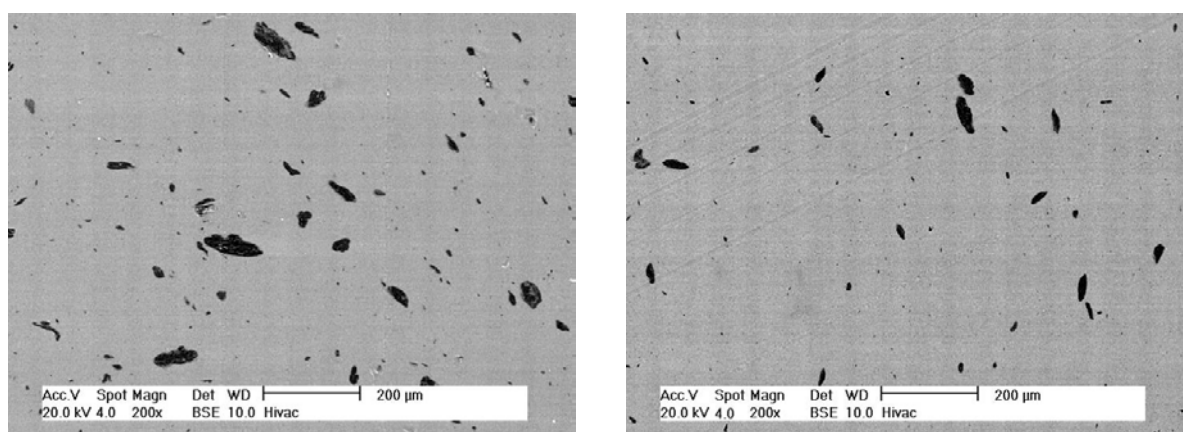


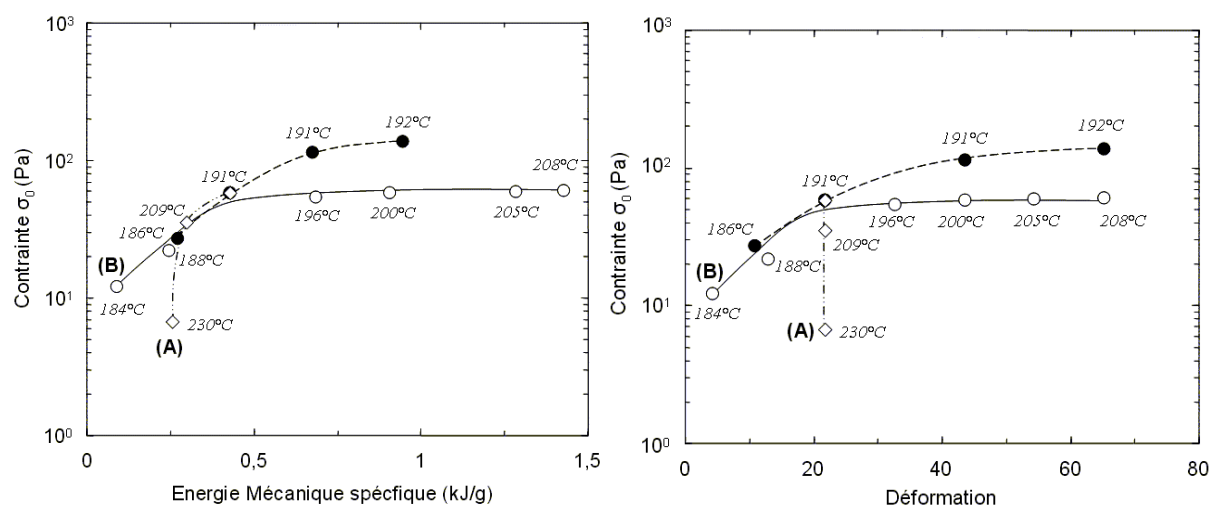
Figure III.66 : Micrographies obtenues au MEB pour les nanocomposites réalisés avec un temps de mélange de (a) 5 min et (b) 30 min. (nanocomposite 80/15/5, $T_{\text{rég}} = 180^{\circ}\text{C}$, $N = 50 \text{ tr/min}$)

III.5.1.4 Discussion sur l'effet des paramètres opératoires

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres opératoires, tels que le taux de cisaillement, la température et le temps de mélange, sur les nanocomposites PP/m-PP2/20A de différentes formulations (différents taux de m-PP2). Nous obtenons, quelles que soient les conditions opératoires, une morphologie mixte intercalée/exfoliée. Toutefois, les résultats révèlent plusieurs points intéressants. Commençons tout d'abord par la cinétique d'intercalation. Ce phénomène n'a pas été observé dans notre système : quelles que soient les conditions étudiées, nous obtenons toujours une morphologie intercalée complète. Le spectre de diffraction des rayons X présente un seul pic, caractéristique de la distance interlamellaire d_{001} . Il n'y a plus aucun pic appartenant à la Cloisite®20A initiale à l'état de poudre.

Concernant le niveau d'intercalation, les résultats révèlent qu'il ne peut être amélioré ni par l'augmentation du taux de cisaillement, ni par celle du temps de mélange ou de la température. Il dépend uniquement de la concentration en m-PP2. Par contre, le niveau d'intercalation peut être détérioré si la température est trop élevée (température de régulation trop haute ou auto-échauffement trop important). L'effet négatif de la température sur le niveau d'intercalation est beaucoup plus prononcé pour les nanocomposites non compatibilisés que pour ceux compatibilisés.

Contrairement à l'état d'intercalation, l'état d'exfoliation peut être amélioré en augmentant le taux de cisaillement et le temps de mélange. En revanche, une augmentation de la température de régulation diminue non seulement le niveau d'intercalation mais aussi celui d'exfoliation. La Figure III.67 résume l'effet des différents paramètres sur l'état d'exfoliation en traçant la contrainte σ_0 en fonction de l'énergie mécanique spécifique et de la déformation totale, pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A d'une formulation de 80/15/5.



La température à l'état équilibre est également indiquée sur la Figure. Concernant l'énergie mécanique spécifique (EMS) fournie au système, elle comprend à la fois celle utilisée pour la plastification et le mélange. Pour la déformation, elle est calculée à partir du taux de cisaillement approximatif multiplié par le temps de mélange (cf Chapitre II).

L'évolution de la contrainte σ_0 , donc de l'état d'exfoliation, avec l'EMS ou la déformation est relativement identique. Elle augmente avec l'énergie fournie au système ainsi qu'avec la déformation créée par l'écoulement, pour se saturer au-delà d'une valeur limite. Cependant, l'évolution de σ_0 , soit par variation de la vitesse de rotation ($\circ$), soit par celle du temps du mélange ($\bullet$), n'est pas superposable, ni en fonction de l'EMS, ni avec la déformation. Autrement dit, pour une même énergie ou déformation, le meilleur résultat est obtenu par l'augmentation du temps de mélange plutôt que par celle de la vitesse de rotation. Nous pensons que la différence de résultat, pour une énergie ou une déformation identique, est liée à la différence de température.

En effet, le niveau d'intercalation est relativement identique pour tous les échantillons obtenus dans les différentes conditions, sauf celui réalisé à la température de régulation la plus élevée (point A), pour laquelle le niveau d'intercalation est inférieur aux autres. Comme on peut le constater sur la Figure III.67, l'augmentation de la température de régulation ($\diamond$) diminue significativement le niveau d'exfoliation et, dans le cas de la température trop élevée, elle diminue également le niveau d'intercalation, conduisant à une mauvaise dispersion, même avec une EMS ou une déformation bien plus élevées (comparer le point A et le point B). Une température plus élevée peut donc expliquer le niveau d'exfoliation plus bas obtenu lorsque l'on augmente la vitesse de rotation.

III.5.2 Cas des mélanges-maîtres

La voie de préparation des nanocomposites par mélange-maître consiste à préparer des mélanges concentrés de PP-g-MA/argile organophile (Cloisite®20A) et ensuite à les diluer dans la matrice polypropylène au taux désiré. La formulation finale du nanocomposite PP/m-PP2/20A est alors contrôlée par le rapport m-PP2/20A lors de la préparation des mélanges-maîtres. Notre objectif ici est de savoir s'il est possible de diminuer la concentration en PP-g-MA (ici le m-PP2) en gardant le même niveau de dispersion, ou bien parvenir à améliorer ce dernier, par rapport à l'introduction de tous les composants en même temps.

III.5.2.1 Préparation des nanocomposites à partir d'un mélange-maître

➤ Mode de préparation des mélanges-maîtres

Nous avons commencé tout d'abord par examiner l'influence des conditions de préparation des mélanges-maîtres, c'est-à-dire l'effet de la vitesse de rotation (taux de cisaillement), du temps de mélange et de la température sur les résultats finaux des nanocomposites. Pour cela, nous avons réalisé les mélanges-maîtres avec différentes conditions opératoires, en choisissant un rapport entre le m-PP2 et la Cloisite®20A de 3/1 (la concentration en Cloisite®20A est de 33,3 % en poids). Les conditions opératoires utilisées pour préparer les mélanges-maîtres m-PP2/20A sont les suivantes :

- Temps de mélange (t_m) de 2,5 à 10 minutes pour une vitesse de rotation et une température de régulation fixées à 100 tr/min et 180°C.
- Température de régulation ($T_{rég}$) de 180°C à 220°C pour une vitesse de rotation et un temps de mélange fixés à 100 tr/min et 5 minutes.
- Vitesse de rotation (N) de 50 à 150 tr/min pour un temps de mélange et une température de régulation fixés à 5 minutes et 180°C.

Pour faciliter la lecture, nous définissons une nomenclature pour les mélanges-maîtres obtenus avec différentes conditions : M_N-t-T. M indique que c'est un mélange-maître. N, t et T représentent les conditions dans lesquelles le mélange a été préparé. Par exemple, M_100-5-180° désigne un mélange-maître préparé avec une vitesse de rotation de 100 tr/min, un temps de mélange de 5 min et une température de régulation de 180°C.

En faisant varier les trois paramètres indiqués ci-dessus (t_m , $T_{rég}$, et N), nous obtenons finalement 8 mélanges-maîtres. Ces mélanges-maîtres sont ensuite dilués dans la matrice polypropylène dans des conditions fixées, présentées dans le Tableau III.6. Les nanocomposites obtenus après dilution sont nommés PP/M_N-t-T. Ces nanocomposites ont finalement une formulation correspondant à 80/15/5 (PP/m-PP2/20A).

Tableau III.6 : Conditions de mélangeage utilisées lors de la dilution des mélanges-maîtres dans la matrice polypropylène.

Vitesse de rotation (N) :	100 tr/min
Température de consigne ($T_{rég}$) :	180 °C
Temps de mélange (t_m) :	10 min

➤ *Influence du rapport PP-g-MA/argile organophile*

La préparation de mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions a été effectuée pour une condition fixée, qui sera choisie d'après l'étude de la première section. La formulation de mélange-maître m-PP2/20A est variée de 1/1 à 6/1 en poids, ce qui permet d'obtenir des nanocomposites après dilution dans la matrice polypropylène de formulations 90/5/5, 85/10/5,... et 65/30/5. Les conditions de dilution sont identiques à celles de la première section (Tableau III.1). Nous comparons par la suite ces nanocomposites de différentes formulations issus de mélanges-maîtres avec ceux obtenus en introduisant simultanément tout les composants.

III.5.2.2 *Influence de la préparation des mélanges-maîtres*

La Figure III.68 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges-maîtres (Figure III.68a) préparés avec différents temps de mélange et ceux obtenus après dilution dans la matrice polypropylène (Figure III.68b). Comme on peut le constater sur la Figure III.68a, les mélanges-maîtres (m-PP2/20A, 3/1) présentent une morphologie intercalée, quel que soit le temps de mélange. La distance interlamellaire obtenue est relativement identique, indépendante du temps de mélange. On remarque qu'un niveau d'intercalation complète peut être obtenu avec un temps de mélange assez court, de l'ordre de 2,5 min, et qui n'évolue pas ensuite. Ces résultats indiquent que la cinétique d'intercalation du PP-g-MA (ici le m-PP2) est rapide et que la morphologie intercalée obtenue présente une bonne stabilité. Les chaînes de PP-g-MA intercalées ne sont pas expulsées de l'espace entre les feuillets au cours du mélange. En diluant ces mélanges-maîtres dans la matrice polypropylène, nous obtenons le même niveau d'intercalation que les mélanges-maîtres d'origine (Figure 68c). La distance interlamellaire ne change pas, quelle que soit l'origine du mélange maître. Ceci signifie que les chaînes de polypropylène ne diffusent pas à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, qui est occupé par les tensioactifs et les chaînes de PP-g-MA.

La Figure III.69 présente l'évolution des modules élastique G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ des nanocomposites obtenus à partir des mélanges-maîtres réalisés avec différents temps de mélange et de la matrice correspondante (PP/m-PP2, 84,21/15,79). On retrouve le comportement classique des nanocomposite avec une augmentation de G' et de $|\eta^*|$ accentuée à basse fréquence. Cependant, il n'y aucune différence concernant la préparation des mélanges-maîtres. Quel que soit le temps de mélange utilisé lors de la préparation, nous obtenons les mêmes résultats, aussi bien au niveau de l'intercalation que de l'exfoliation.

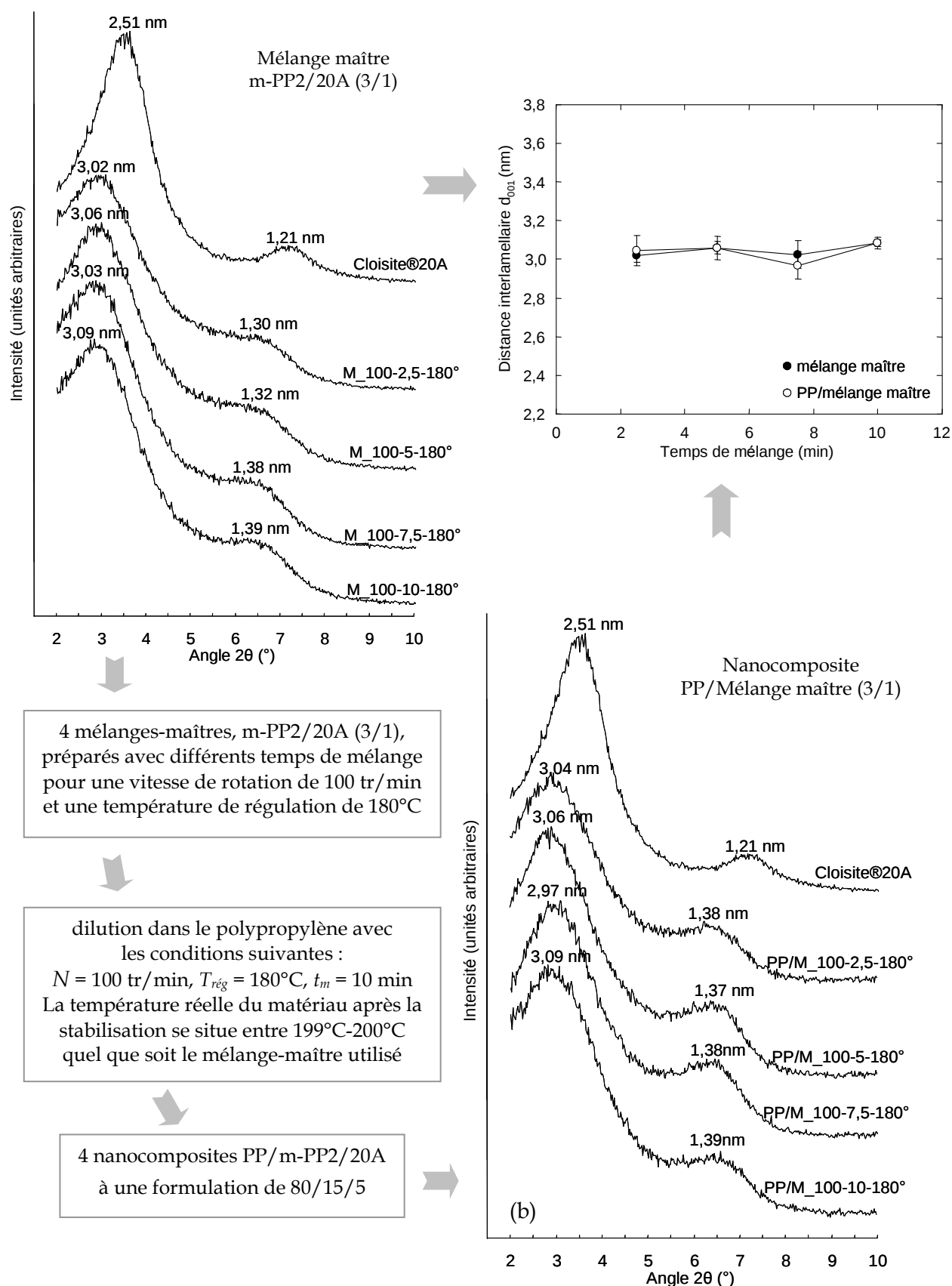


Figure III.68 : (a) Influence du temps de mélange lors de la préparation des mélanges-maîtres m-PP2/20A et (b) sur les résultats finaux des nanocomposites PP/m-PP2/20A.

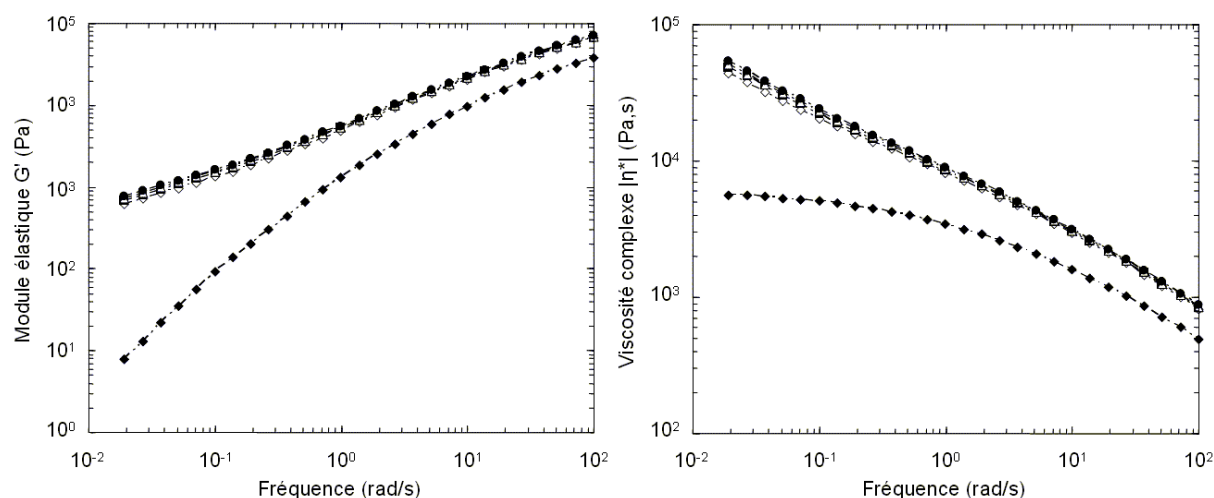


Figure III.69 : Influence du temps de mélange lors de la préparation des mélanges-maîtres sur le comportement rhéologique des nanocomposites finaux.

(◆) matrice; (◇) 2,5 min; (■) 5 min; (△) 7,5 min; (●) 10 min

La Figure III.70 montre l'effet de la température de régulation lors de la préparation des mélanges-maîtres. Pour ces mélanges-maîtres (Figure III.70b), nous obtenons une même morphologie intercalée, quelle que soit la température de régulation. La distance interlamellaire ne varie pas avec la température, même celle de 220°C qui conduit à une température matière lors du mélange de 228°C. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'intercalation par le m-PP2 est rapide et vraisemblablement plus rapide que la dégradation du tensioactif. Une fois l'intercalation achevée, les chaînes de m-PP2 restant dans l'espace entre les feuillets sont bien stables, à la fois pour un temps long et une température élevée.

Lorsque l'on dilue ces mélanges-maîtres dans la matrice polypropylène, aucun changement significatif du niveau d'intercalation n'a été constaté (Figure III.70c). La distance interlamellaire des nanocomposites reste relativement identique à celle des mélanges-maîtres, ce qui renforce la constatation sur la stabilité du niveau d'intercalation par le m-PP2. Au niveau de l'exfoliation, aucune différence non plus n'a été observée (Figure III.71). Le comportement rhéologique des nanocomposites finaux est exactement le même, quelle que soit la température de régulation à laquelle les mélanges-maîtres ont été réalisés.

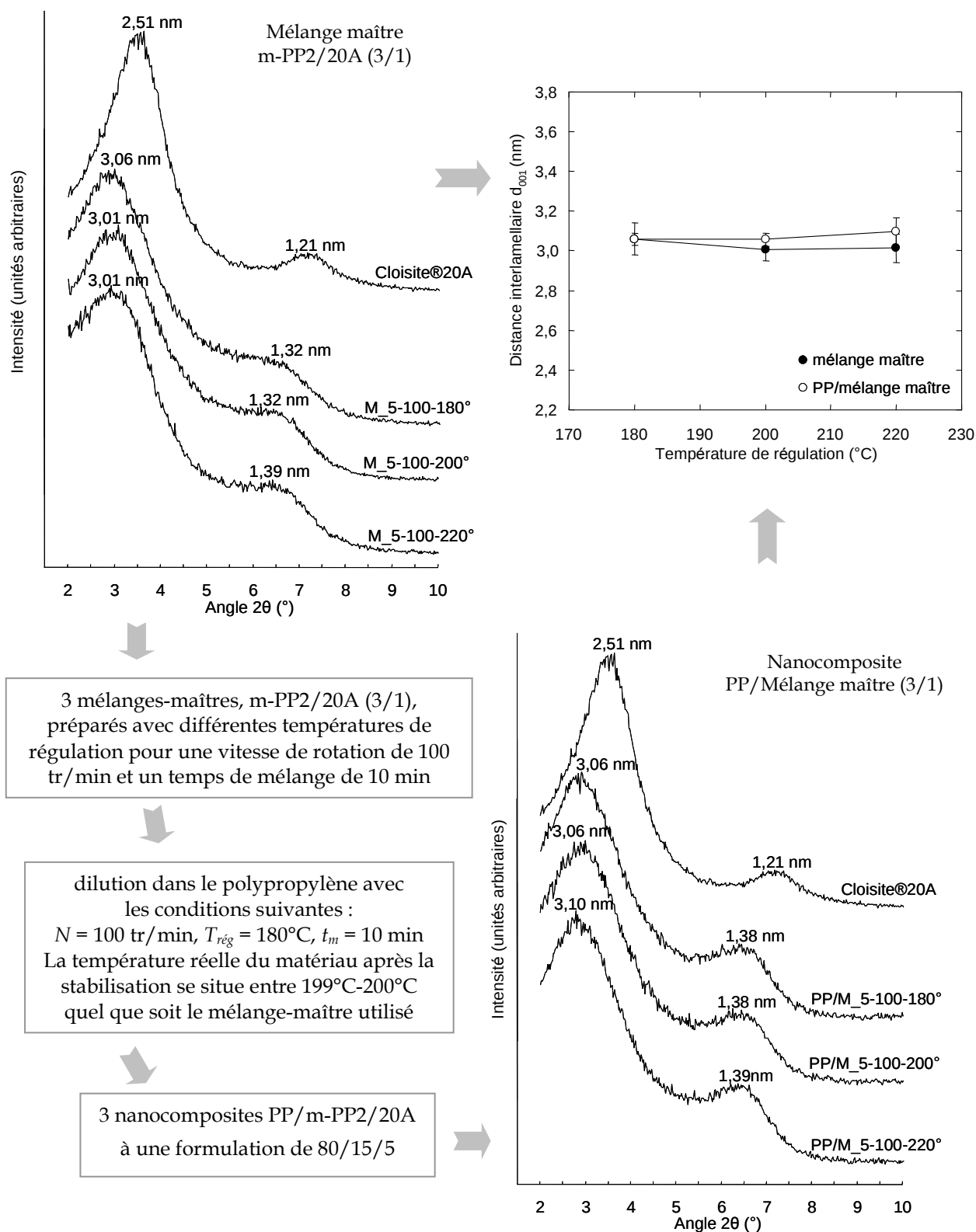


Figure III.70 : (a) Influence de la température de régulation lors de la préparation des mélanges-maîtres m-PP2/20A et (b) sur les résultats finaux des nanocomposites PP/m-PP2/20A.

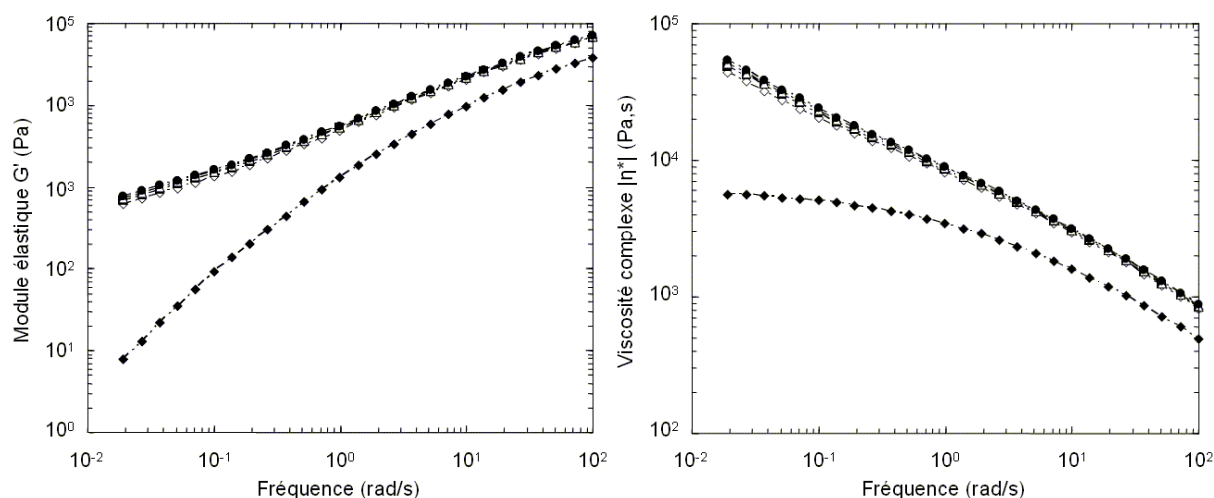


Figure III.71 : Influence de la température de régulation lors de la préparation des mélanges-maîtres sur le comportement rhéologique des nanocomposites finaux.

(♦) matrice; (□) 180°C; (▲) 200°C; (●) 220°C

Enfin, nous avons examiné l'effet du taux de cisaillement appliqué lors de la préparation des mélanges-maîtres sur l'état de dispersion final des nanocomposites. Les résultats présentés sur les Figures III.72 et III.73 ont montré, comme pour les deux paramètres précédents, qu'il n'apparaît aucune différence significative. Le niveau d'intercalation des mélanges-maîtres et des produits après la dilution dans le polypropylène sont relativement identiques, indépendants de la vitesse de rotation utilisée lors de la préparation des mélanges-maîtres (Figure III.72c). L'état d'exfoliation des nanocomposites finaux, lui aussi, ne dépend pas de la préparation des mélanges-maîtres. Le comportement rhéologique est identique quelle que soit la vitesse de rotation utilisée lors de cette préparation.

Cette étude préliminaire montre que les propriétés finales des nanocomposites obtenus par la voie mélange-maître sont indépendants de la façon de préparer les mélanges-maîtres, au moins pour le rapport entre m-PP2 et Cloisite®20A étudié de 3/1. Pour étudier et comparer l'effet de la concentration en m-PP2 entre la voie mélange-maître et celle de l'incorporation simultanée de tous les composants, nous avons donc fixé les conditions opératoires lors de la préparation des mélanges-maîtres, indiquées dans le Tableau III.7.

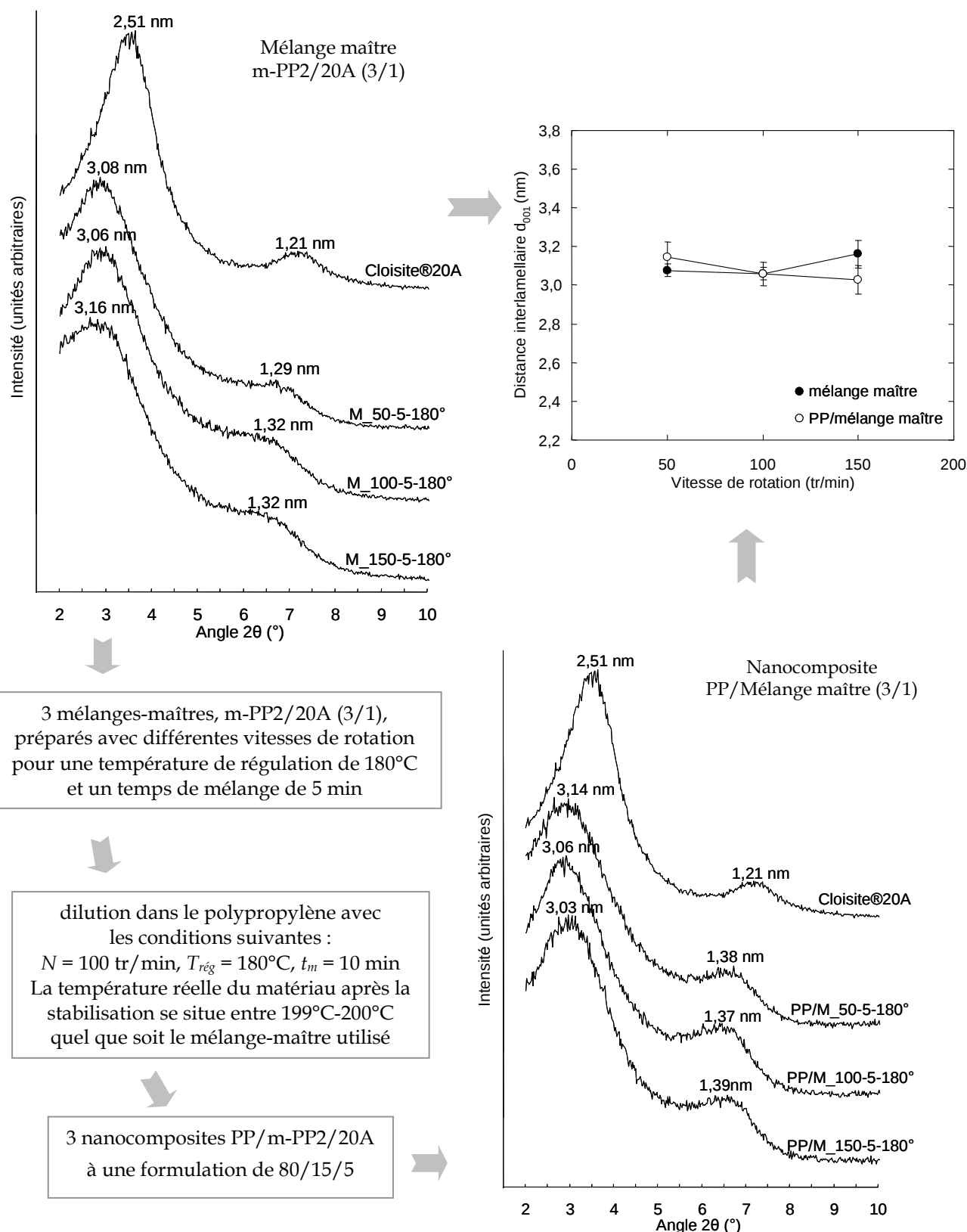


Figure III.72 : (a) Influence de la vitesse de rotation lors de la préparation des mélanges-maîtres m-PP2/20A et (b) sur les résultats finaux des nanocomposites PP/m-PP2/20A.

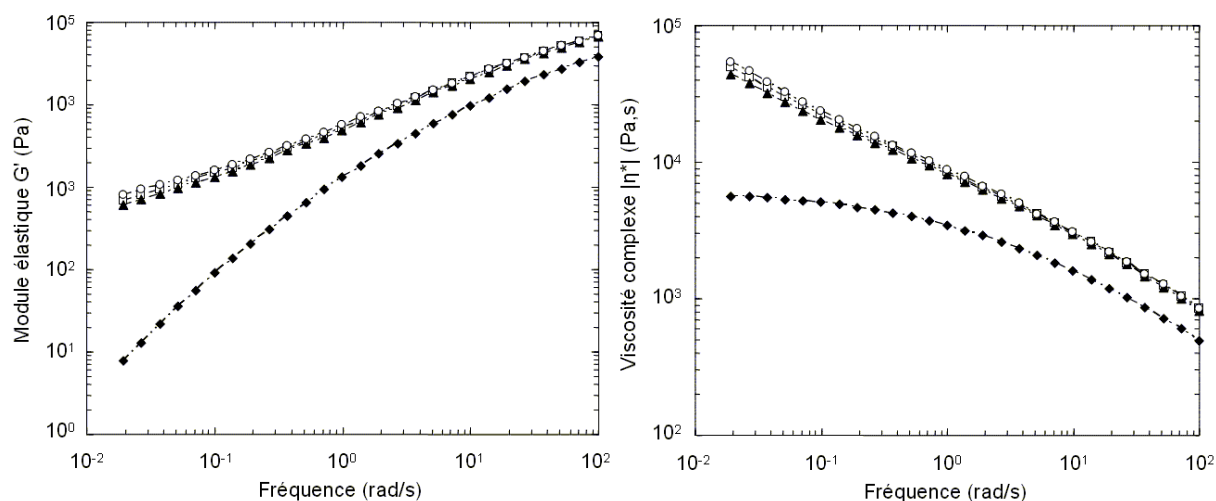


Figure III.73 : Influence de la vitesse de rotation utilisée lors de la préparation des mélanges-maîtres m-PP2/20A sur les résultats finaux des nanocomposites PP/m-PP2/20A.
(♦) matrice; (□) 50 tr/min; (▲) 100 tr/min; (●) 150 tr/min

Tableau III.7 : Conditions de mélangeage utilisées pour réaliser les mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions

Vitesse de rotation (N) :	100 tr/min
Température de consigne (T_{reg}) :	180 °C
Temps de mélange (t_m) :	5 min

Plusieurs mélanges-maîtres m-PP 2/20A dont la proportion varie de 1/1 à 6/1 ont été réalisés. La notation utilisée par la suite pour représenter ces mélanges-maîtres est "M_m-PP2/20A". Lorsque ces mélanges-maîtres sont dilués dans la matrice polypropylène, nous obtenons des nanocomposites ayant les formulations correspondantes de 90/5/5, 85/10/5, ..., et 65/30/5. Par exemple, le nanocomposite final 90/5/5 est obtenu en diluant le mélange-maître m-PP2/20A dans une proportion de 1/1 dans la matrice polypropylène. La notation utilisée par la suite pour définir ces nanocomposites est "M_PP/m-PP2/20A". Les conditions opératoires utilisées lors de la dilution sont celles présentées dans le Tableau III.6. Ces conditions sont identiques à celles que nous avons utilisées pour réaliser les nanocomposites en incorporant tous les composants en même temps.

III.5.2.3 Effet du rapport PP-g-MA/argile organophile

La Figure III.74 présente les spectres de diffractions des rayons X des mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions (Figure III.74a) et ceux après dilution dans la matrice polypropylène (Figure III.74b). Pour les mélanges-maîtres, le pic caractéristique de la Cloisite®20A est observé quelle que soit la proportion, indiquant une morphologie intercalée.

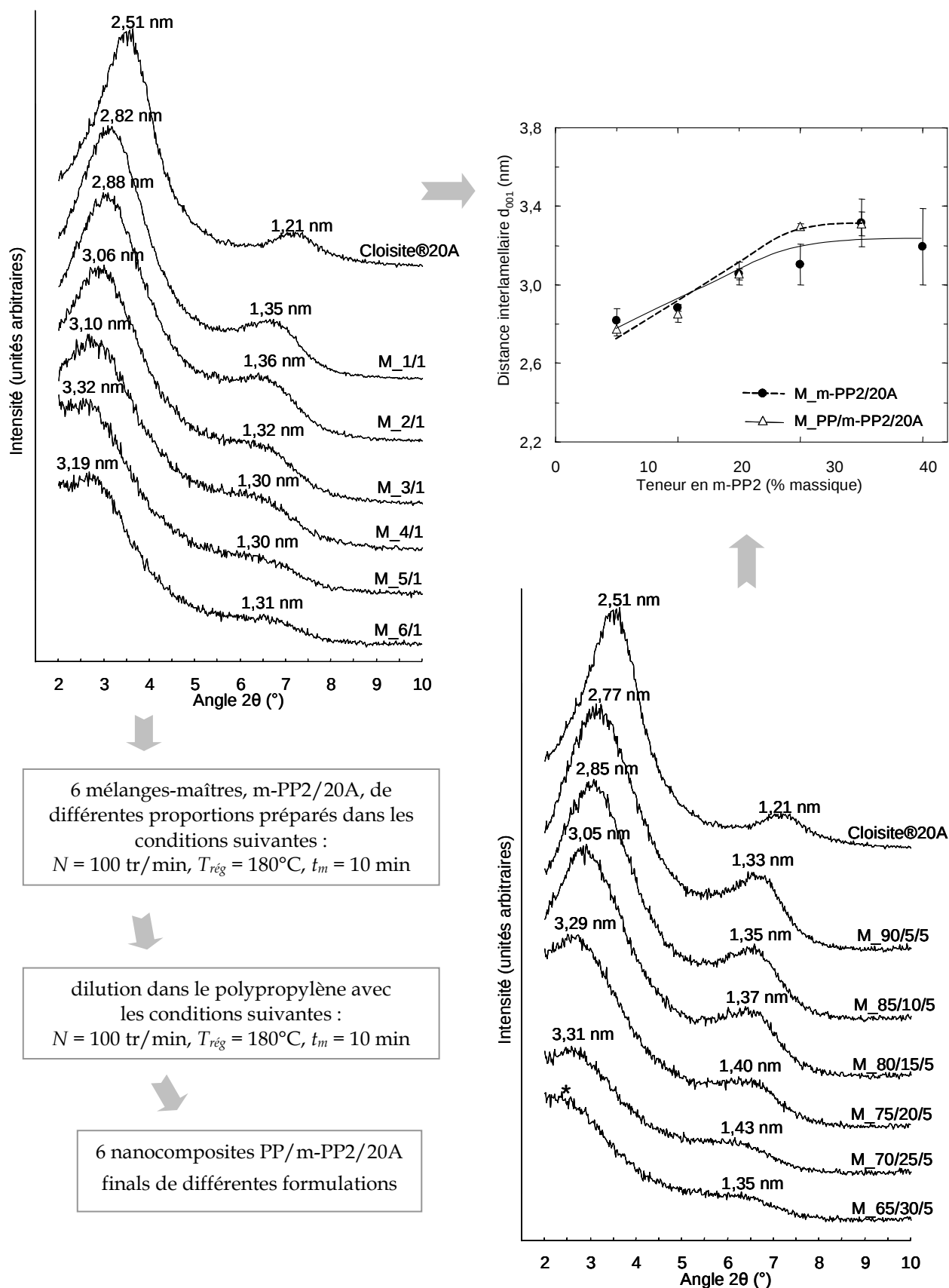


Figure III.74 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions et de ceux des nanocomposites après dilution dans la matrice polypropylène.

Toutefois, la position du pic se déplace progressivement lorsque le rapport m-PP/20A augmente. On passe de 2,82 nm pour une proportion de 1/1 à 3,10 nm pour une proportion de 4/1. Au-delà de cette proportion, la distance d_{001} ne semble pas significativement évoluer, compte tenu de l'incertitude de la mesure.

Lorsque ces mélanges-maîtres (m-PP2/20A) de différentes proportions sont dilués dans la matrice polypropylène, on retrouve une évolution similaire de la distance d_{001} avec la concentration en m-PP2, c'est-à-dire une augmentation progressive de d_{001} lorsque le rapport entre le m-PP2 et la Cloisite®20A augmente, et une stabilisation quand ce rapport dépasse 4/1. En comparant la valeur de d_{001} obtenue après dilution avec celle des mélanges-maîtres (Figure III.74c), on s'aperçoit que la distance d_{001} ne change pas de manière significative après la dilution. Ces résultats nous indiquent que les chaînes de polypropylène ne pénètrent pas dans l'espace entre les feuillets, déjà intercalés par le m-PP2. Par ailleurs, ils montrent que la morphologie intercalée des mélanges-maîtres est bien stable, puisque la distance interlamellaire ne diminue pas lors de la dilution dans la matrice polypropylène.

La Figure III.75 présente l'évolution du module élastique G' et de la viscosité $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence pour les nanocomposites de différentes formulations réalisés à partir des mélanges-maîtres. Sur cette Figure, nous avons également ajouté le comportement de la matrice polypropylène et du nanocomposite sans m-PP2, réalisés dans les mêmes conditions que celles de la dilution. L'augmentation du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ à basse fréquence dépend du rapport entre le m-PP2 et la Cloisite®20A : plus le rapport m-PP2/20A est important, plus la remontée du module G' et de la viscosité $|\eta^*|$ est marquée.

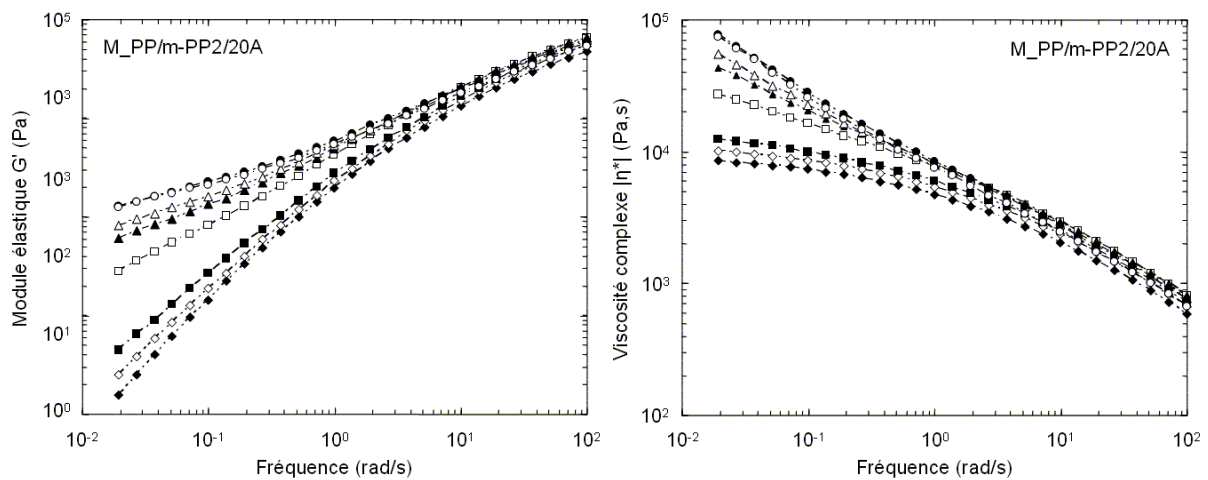


Figure III.75 : Comparaison des modules élastiques G' et des viscosités complexes $|\eta^*|$ des nanocomposites PP/m-PP2/20A issus des mélanges-maîtres en fonction de la concentration en m-PP2.

(◆) 100/0/0; (◇) 95/0/5; (■) 90/5/5; (□) 85/10/5; (▲) 80/15/5; (△) 75/20/5; (●) 70/25/5; (○) 65/30/5

La Figure III.76 présente les courbes caractéristiques de l'état de dispersion des nanocomposites M_PP/m-PP2/20A. Pour le nanocomposite réalisé à partir de mélange-maître 1/1 (5 % de m-PP2 et 5 % de Cloisite®20A après dilution), nous obtenons une morphologie intercalée simple. La partie d'exfoliation est très limitée, aussi bien dans le mélange-maître que dans le nanocomposite final.

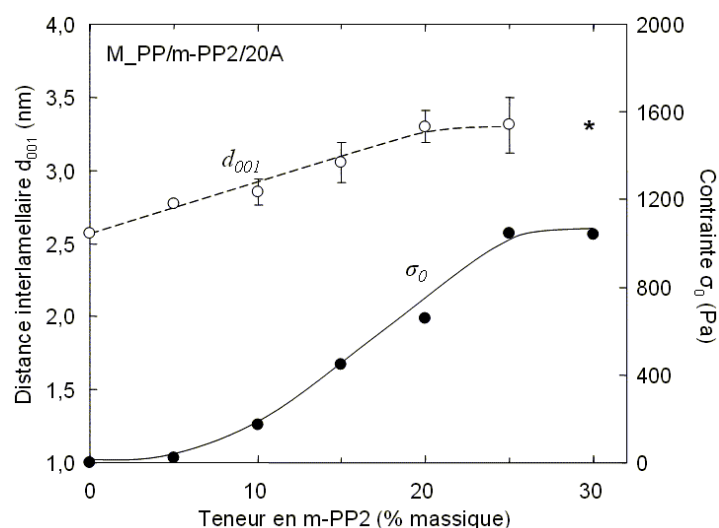


Figure III.76 : Courbes caractéristiques des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés à partir des mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions.

Pour les nanocomposites réalisés à partir des mélanges ayant un rapport m-PP2/20A supérieur à 1/1, nous obtenons une morphologie à la fois intercalée et partiellement exfoliée, la partie exfoliée augmentant avec le rapport m-PP2/20A et se stabilisant pour un rapport au-delà de 5/1. Cependant, il est impossible de distinguer la partie d'exfoliation déjà obtenue dans les mélanges-maîtres de celle obtenue lors de la dilution dans la matrice polypropylène.

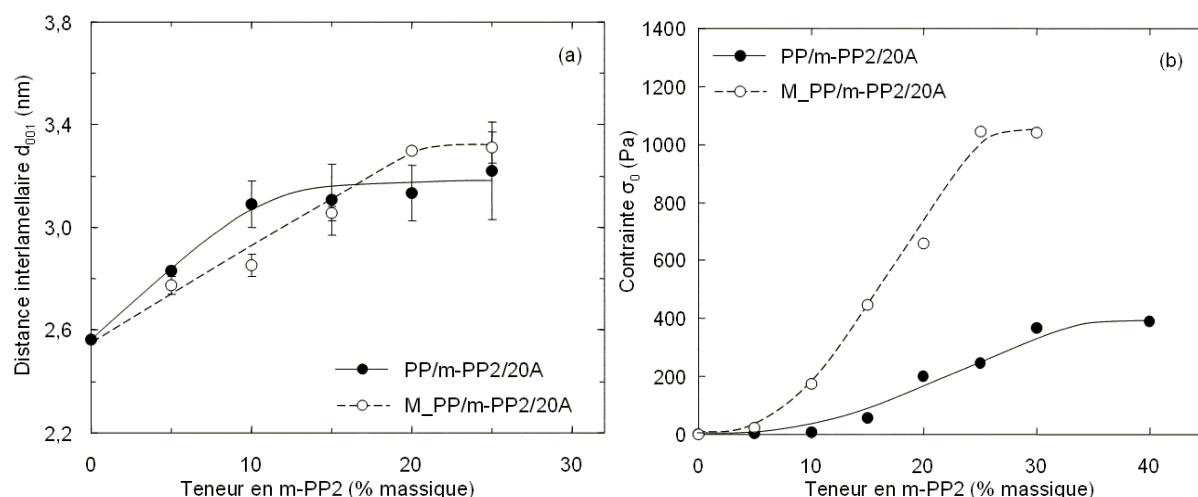


Figure III.77 : Comparaison des états d'intercalation (a) et d'exfoliation (b) pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A de différentes concentrations en m-PP2 obtenus par mélange simultané (●) et mélange-maître (○).

La Figure III.77 compare l'effet de la concentration en m-PP2 sur l'état de dispersion des nanocomposites PP/m-PP2/20A réalisés par mélange simultané et par la voie mélange-maître. Pour une concentration en m-PP2 inférieure à 15 %, la voie mélange-maître semble conduire à un niveau d'intercalation légèrement inférieur à celui du mélange simultané. Cependant, nous observons l'effet inverse pour les concentrations en m-PP2 supérieures à 15 %, pour lesquelles la voie mélange-maître conduit à une distance d_{001} plus importante. Concernant le niveau d'exfoliation, les résultats montrent que la voie mélange-maître conduit à un niveau d'exfoliation bien supérieur à celui du mélange simultané, et ce quel que soit le taux de m-PP2.

La réalisation des nanocomposites par la voie mélange-maître permet donc d'obtenir un niveau de dispersion bien supérieur à celui du mélange simultané, sans pour autant améliorer significativement le niveau d'intercalation. Elle permet également de diminuer le taux de m-PP2 pour obtenir un niveau de dispersion comparable à celui du mélange simultané : par exemple, le nanocomposite avec 15 % de m-PP2 réalisé avec le mélange-maître 3/1 présente un niveau de dispersion comparable à celui obtenu avec 30 % de m-PP2 réalisé en introduisant tous les composants en même temps. L'amélioration de l'état d'exfoliation qui peut être observée pour un niveau d'intercalation comparable laisse à penser qu'une partie de cette exfoliation a été obtenue lors de la préparation des mélanges-maîtres et conservée lors de la dilution.

La Figure III.78 présente l'évolution de l'énergie spécifique mécanique fournie au système pour réaliser des nanocomposites PP/m-PP2/20A (introduction simultanée), les nanocomposites M_PP/m-PP2/20A (dilution des mélanges-maîtres dans la matrice), les mélanges-maîtres M_m-PP2/20A et l'énergie spécifique mécanique totale pour réaliser les nanocomposites par la voie mélange-maître (M_m-PP2/20A + M_PP/m-PP2/20A).

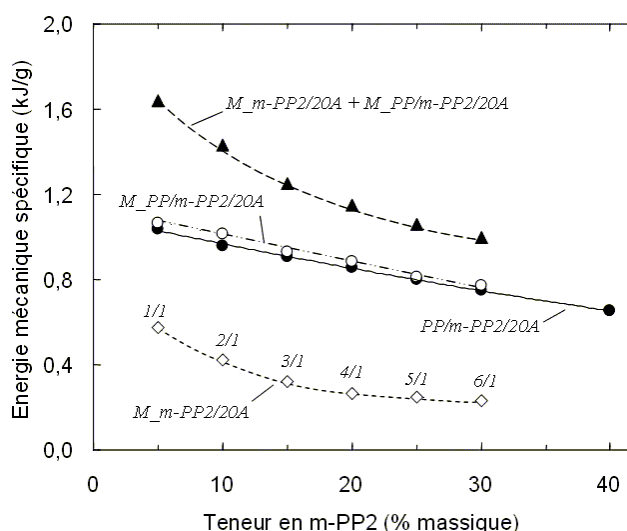


Figure III.78 : Comparaison de l'énergie mécanique spécifique pour la réalisation des nanocomposites par voie mélange-maître et par introduction simultanée, en fonction de la teneur en m-PP2.

Sur la Figure III.78, on peut donc constater que l'énergie utilisée lors de la dilution des mélanges-maîtres dans la matrice polypropylène (courbe M_PP/m-PP2/20A) est identique à celle utilisée pour réaliser les nanocomposites par introduction simultanée (courbe PP/m-PP2/20A). Ainsi, l'énergie supplémentaire nécessaire pour la réalisation des nanocomposites par voie mélange-maître provient essentiellement de la préparation des mélanges-maîtres, qui dépend du rapport m-PP2/20A. On constate sur la Figure III.79 que, pour 5 % de m-PP2, la voie mélange-maître nécessite une énergie de 60 % supérieure à la voie classique, pour un niveau de dispersion final comparable. En revanche, à 15 % de m-PP2, la voie mélange-maître ne nécessite qu'une énergie de 35 % supérieure pour atteindre le niveau de dispersion maximal que l'on peut obtenir par la voie classique.

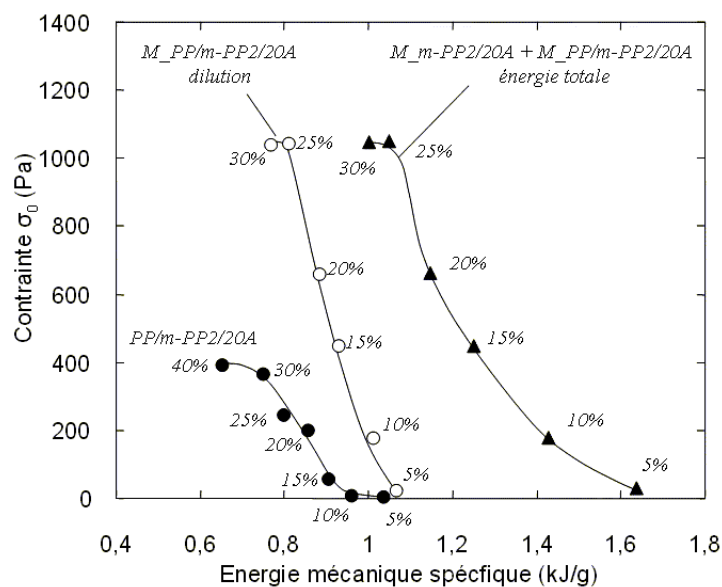


Figure III.79 : Comparaison de l'état d'exfoliation en fonction de l'énergie mécanique spécifique fournie au système par voie mélange-maître et par introduction simultanée, pour différentes concentrations en m-PP2.

Remarque :

Jusqu'à présent, les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un disque de 50 mm obtenu par compression dans un moule thermostaté à 180°C, pour une durée totale d'environ 4 minutes. Ceci signifie que les mélanges obtenus doivent être refondus, ce qui peut éventuellement perturber les résultats. Les mélanges-maîtres donnent l'occasion de vérifier que cette étape de compression n'a pas d'influence significative sur les résultats obtenus. Les résultats de diffraction X dépendent donc réellement des paramètres que nous avons voulu étudier. En effet, en raison du taux de charge très important et du caractère "friable" du PP-g-MA,, les mélanges-maîtres donnent après malaxage un échantillon sous une forme proche d'une poudre, ce qui permet de passer directement aux mesures de diffraction des rayons X sans refondre le matériau.

La Figure III.80 présente la distance interlamellaire d_{001} déterminée sur l'échantillon sous forme de disque (refondu) et sur celui récupéré directement après le mélange, pour les mélanges-maîtres m-PP2/20A de différentes proportions ($N = 100$ tr/min, $T_{reg} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 5$ min). Le résultat montre que la préparation des échantillons par compression, qui nécessite de refondre le matériau, n'a aucun effet significatif sur la valeur de d_{001} obtenue. La différence des résultats de diffraction X peut donc bien être attribuée aux paramètres du procédé ainsi qu'à la formulation que nous avons fait varier.

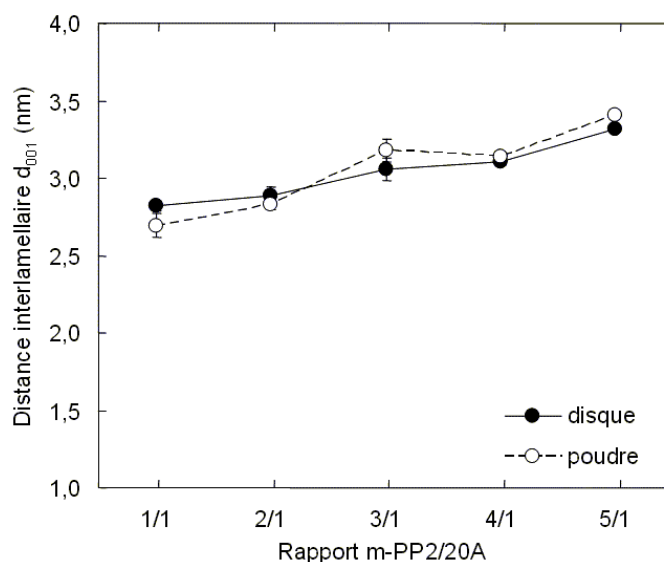


Figure III.80 : Influence de la préparation de l'échantillon sur la distance interlamellaire.

III.6 Propriétés mécaniques

Nous avons vu que les nanocomposites obtenus présentent différents états de dispersion. Nous voulons donc savoir si une telle différence va permettre d'améliorer les propriétés de notre polypropylène à l'état solide. Pour cela, nous choisissons de travailler sur les propriétés mécaniques aux petites déformations par analyse mécanique dynamique (DMA). L'appareil utilisé est un modèle TRITIC2000B (Triton Technology). La géométrie choisie est à flexion encastrée simple : une extrémité est maintenue dans un mors fixe et l'autre est serrée dans un mors mobile. La distance entre les deux mors est de 10 mm. Les éprouvettes sont découpées dans les disques utilisés pour les mesures de diffraction des rayons X. La dimension est d'environ 25 mm de longueur, 6 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées à 1 Hz avec un déplacement de 0,025 mm pour des températures de -60°C à 150°C . La vitesse de balayage en température est de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nous avons tout d'abord testé la reproductibilité des mesures de DMA. Pour cela, nous avons doublé les essais sur la matrice polypropylène (PP) et le nanocomposite réalisé sans compatibilisant. Les Figures III.81 et III.82 présentent les modules de conservation E' , les modules de perte E'' ainsi que les tangentes δ du polypropylène et du nanocomposite. On constate que la reproductibilité est relativement bonne. La différence est approximativement de l'ordre de 2 %, sauf pour les températures situées entre -10°C et 40°C , pour lesquelles la différence maximale est d'environ 8 %. On retrouve également des valeurs du même ordre de grandeur sur le nanocomposite PP/Cloisite®20A (95/5).

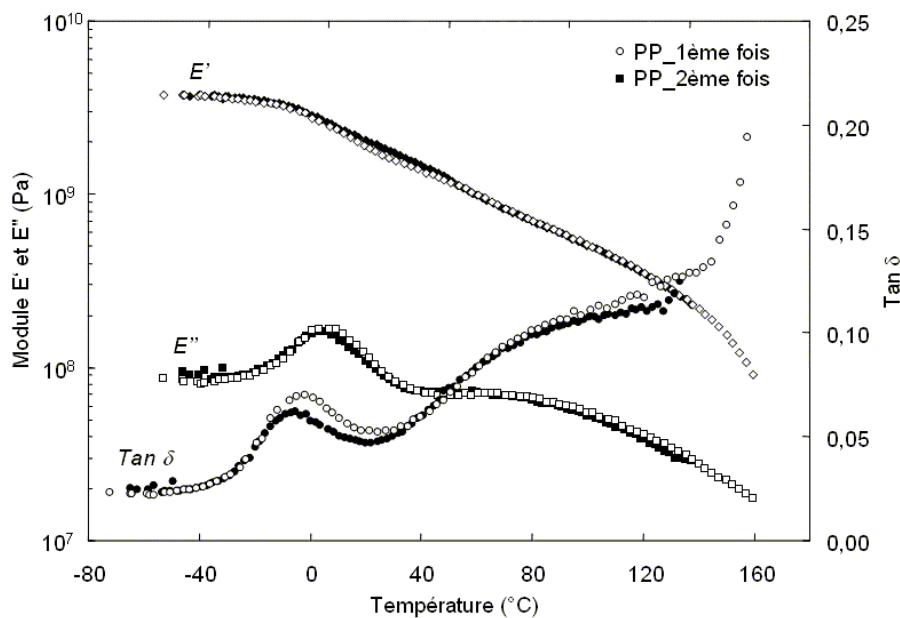


Figure III.81 : Test de reproductibilité des mesures DMA : Polypropylène

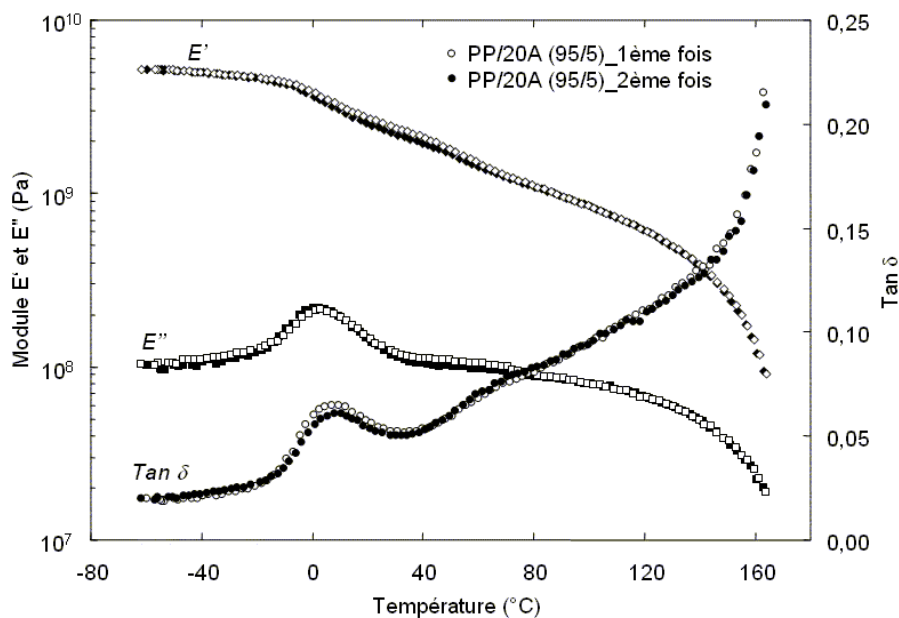


Figure III.82 : Test de reproductibilité des mesures DMA : Nanocomposite PP/Cloisite®20A (95/5)

La Figure III.83 présente l'évolution des modules de conservation pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A, pour une concentration en m-PP2 allant de 0 à 30 %. Quelle que soit la concentration en m-PP2, les nanocomposites ont des modules élastiques supérieurs à celui de la matrice polypropylène, sur tout le domaine de température.

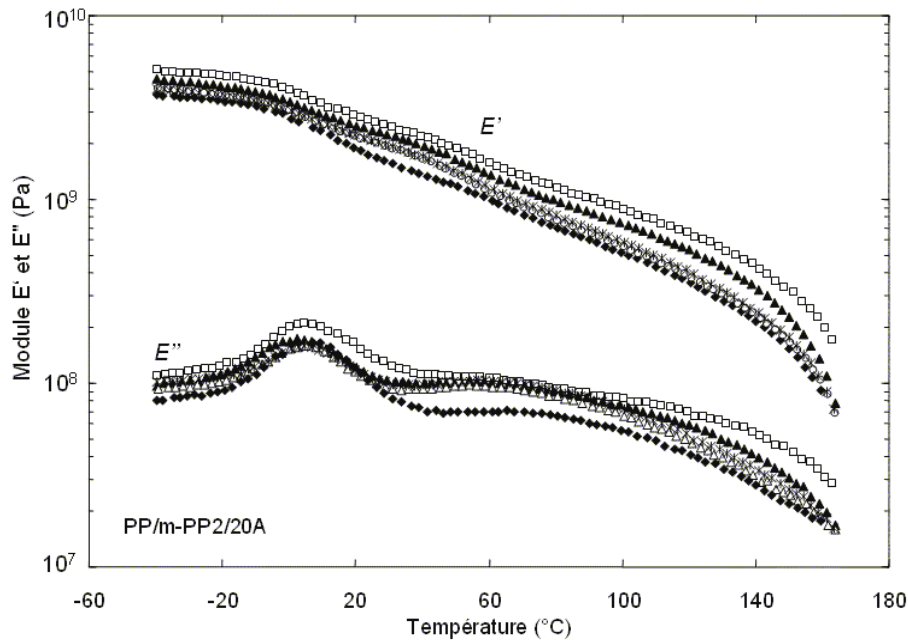


Figure III.83 : Comportement mécanique aux petites déformations des nanocomposites PP/m-PP2/20A (mélanges simultanés) avec différentes formulations.
(◆) 100/0/0; (□) 95/0/5; (▲) 85/10/5; (○) 75/20/5; (*) 65/30/5

Cependant, les résultats obtenus sont inattendus. Nous obtenons la meilleure propriété avec le nanocomposite réalisé en absence de compatibilisant, soit un gain de module E' à 23°C de l'ordre de 35 %. Ce résultat est bien reproductible, comme le montre la Figure III.82. De plus, le gain du module E' diminue avec l'augmentation du taux de compatibilisant, ce qui signifie que mieux l'argile est dispersée, plus le gain du module E' est diminué. Cette diminution n'est pas provoquée par la présence du m-PP2. Nous l'avons vérifié en mesurant la matrice correspondante. Les résultats, présentés en Annexe-A4, montrent que le module de flexion E' augmente légèrement, sur tout le domaine de température, en ajoutant du m-PP2, et ce pour toutes les concentrations étudiées. Le m-PP2 et sa concentration n'ont qu'une faible influence sur les modules en flexion E' et E'' de la matrice polypropylène.

Pour confirmer les résultats de ces observations, nous avons effectué les mêmes mesures sur les nanocomposites réalisés avec différentes concentrations en m-PP3. Les résultats sont présentés Figure III.84. On retrouve le même comportement, c'est-à-dire que le module de flexion E' diminue lorsque l'état de dispersion est amélioré (en augmentant la

concentration en m-PP3). L'effet de la présence du m-PP3 sur les propriétés en flexion du polypropylène a également été étudié (Annexe-A4). La présence du m-PP3, comme pour le m-PP2, augmente très légèrement les modules de flexion E' et E'' , sur tout le domaine de température.

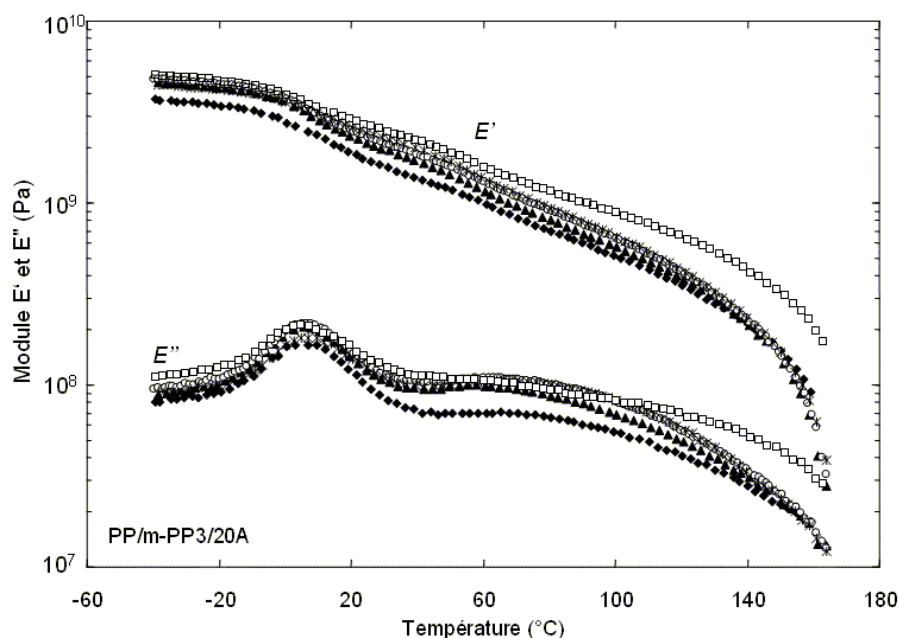


Figure III.84 : Comportement mécanique aux petites déformations des nanocomposites PP/m-PP3/20A (mélange simultané) avec différentes proportions.

(◆) 100/0/0; (□) 95/0/5; (▲) 85/10/5; (○) 75/20/5; (*) 65/30/5

Ces résultats nous indiquent que la présence de l'argile organophile à 5 % ainsi que son état de dispersion a un impact significatif sur les propriétés de la matrice polypropylène. Dans tous les cas, le module de flexion est supérieur à celui de la matrice. Toutefois, cette amélioration est diminuée lorsque l'argile est dispersée finement dans la matrice. Nous pensons que cela est probablement dû à la flexibilité des feuillets, comme nous pouvons le constater sur plusieurs clichés obtenus au MET. Cependant, les résultats présentés dans ce paragraphe n'ont été obtenus qu'en flexion à petite déformation. Ils ne sont effectivement pas représentatifs de l'ensemble des propriétés des nanocomposites, notamment en grande déformation. Les propriétés finales ne dépendent pas seulement à l'état de dispersion. L'orientation des particules, l'impact de la présence de la charge sur la matrice, notamment la cristallisation, ainsi que les caractéristiques interfaciales ont aussi des influences considérables sur les propriétés finales, qui ne sont pas prises en compte dans cette étude.

III.7 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent à la fois l'importance du compatibilisant et des paramètres du procédé sur la formation des nanocomposite de polypropylène. Sans PP-g-MA, la formation de nanocomposites ne peut pas être réalisée, ni améliorée par le procédé. Cependant, l'utilisation de PP-g-MA peut conduire à des nanocomposites de différents niveaux de dispersion. Ceci dépend de la concentration en PP-g-MA dans le système, des caractéristiques du PP-g-MA ainsi que des conditions opératoires utilisées lors de la préparation. Nous observons, avec tous les PP-g-MA testés, que la qualité de la dispersion augmente avec la concentration en PP-g-MA. L'utilisation de PP-g-MA fortement greffé permet de diminuer la concentration nécessaire pour parvenir à disperser les feuillets. Cependant, un taux de greffage élevé peut rendre la distribution des feuillets difficile, en raison d'une éventuelle séparation de phase entre le polypropylène et le PP-g-MA en question. Sur les trois PP-g-MA étudiés, le taux de PP-g-MA nécessaire reste toutefois important ($> 10\%$) pour arriver à séparer significativement les feuillets ou bien simplement les cristallites.

Pour une formulation PP/PP-g-MA/20A donnée, l'augmentation du taux de cisaillement et du temps de mélange permet d'améliorer le niveau d'exfoliation, sans pour autant changer le niveau d'intercalation. En revanche, une température élevée diminue significativement le niveau d'exfoliation. Cette diminution est due à la diminution à la fois de la contrainte imposée par la matrice et du niveau d'intercalation. Il est donc impératif de travailler avec une température la plus basse possible. La différence de qualité de dispersion observée en faisant varier les conditions opératoires reste cependant inférieure à celle observée pour différentes formulations.

La voie mélange-maître permet à la fois d'augmenter la qualité de dispersion maximale et de diminuer la concentration minimale nécessaire. Cette amélioration est vraisemblablement due à l'exfoliation partielle lors de la préparation des mélanges-maîtres. Celle-ci est conservée lors de la dilution dans la matrice polypropylène.

Enfin, la meilleure qualité de dispersion obtenue dans le système PP/PP-g-MA/20A reste toutefois inférieure, pour une concentration en PP-g-MA raisonnable ($< 15\%$), à celle obtenue lors de la dispersion de l'argile organophile dans les PP-g-MA purs. Comme l'on a vu que la qualité de dispersion dépend non seulement de la concentration en PP-g-MA et du type de PP-g-MA, mais aussi des conditions opératoires utilisées dans le mélangeur interne, nous pensons que l'utilisation d'un outil bien adapté aux problèmes de dispersion, comme une extrudeuse baxis, va permettre d'obtenir une qualité de dispersion supérieure, en gardant une faible concentration en PP-g-MA.

Chapitre IV : Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis

Chapitre IV. Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivia

La plupart des polymères nanocomposites obtenus par la méthode simple de mélange à l'état fondu sont réalisés par le procédé d'extrusion bivia. Ce procédé, contrairement au mélangeur interne, permet de fabriquer en continu des matériaux au sein d'un système vis/fourreau. Les polymères à l'état solide (granulés ou poudres) sont introduits, puis fondus et transportés le long des vis tournant à l'intérieur d'un fourreau, avant de traverser une filière en sortie de machine. Une extrudeuse bivia comporte deux vis parallèles tournant à l'intérieur d'un fourreau réglé en température. Selon leur configuration, les extrudeuses bivia peuvent être classées suivant le sens de rotation (co-rotative ou contra-rotative) et l'interpénétration (le filet de l'une pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de l'autre).

Le choix d'une configuration va principalement dépendre de l'application recherchée. Dans notre cas, les applications de compoundage, de dispersion et de distribution de charges sont essentielles. L'extrudeuse bivia co-rotative interpénétrée à profil conjugué semble la configuration la plus répandue pour une telle application [101,102]. En effet, les extrudeuses bivia co-rotatives possèdent des capacités de mélange supérieures à celles des extrudeuses bivia contra-rotatives. Du fait de la rotation des vis dans la même direction, le matériau est transféré d'une vis à l'autre et subit un malaxage continu. Toutefois, il faut mettre en garde que cela ne signifie pas qu'une extrudeuse bivia co-rotative va toujours permettre d'obtenir les meilleurs résultats par rapport aux autres configurations. Ceux-ci dépendent en effet des paramètres intrinsèques de l'écoulement (taux de cisaillement, déformation subie par les matériaux, temps de séjour...) définis par le profil de vis et les conditions opératoires. En outre, le résultat dépend également des mécanismes de dispersion des charges considérés (par exemple la rupture ou l'érosion) qui vont conditionner l'état de dispersion final.

IV.1 Description globale de l'écoulement dans une extrudeuse bivis corotative

IV.1.1 Généralités sur le procédé d'extrusion bivis

Nous utilisons dans le cadre de notre travail une extrudeuse bivis co-rotative à profil conjugué. Nous nous limitons donc ici aux descriptions de ce type de configuration. Les extrudeuses bivis sont de conception modulaire. Le profil de vis peut être construit à partir d'éléments principaux : éléments de vis et éléments malaxeurs (Figure IV.1), en les mettant en série sur un arbre cannelé.

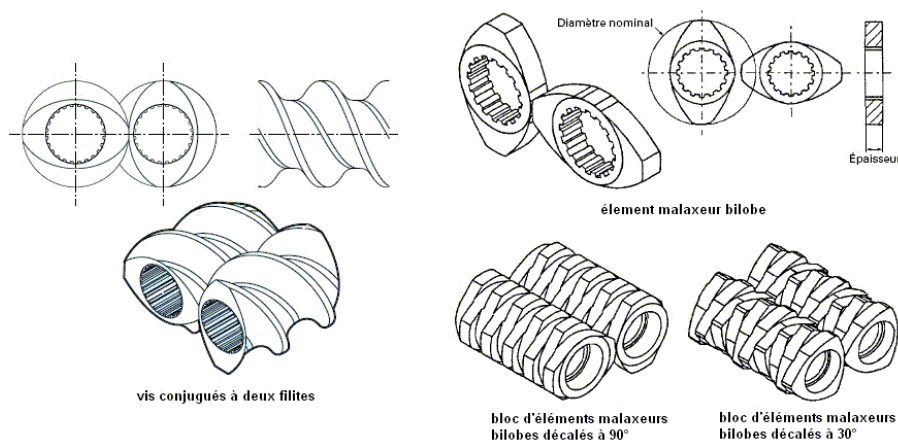


Figure IV.1 : Principaux éléments de vis [102].

Les éléments de vis sont caractérisés par la longueur, le pas, le nombre de filets (les vis à deux filets sont les plus utilisées), et le sens d'hélice (positif ou négatif). Pour les éléments malaxeurs, ils sont généralement bi- ou trilobes, ayant une section identique à celle des éléments de vis, avec une certaine épaisseur. Ces éléments sont en général associés entre eux en blocs, pour former un pseudo-chenal hélicoïdal à pas positif, négatif ou neutre, qui dépend de l'angle de décalage des malaxeurs les uns par rapport aux autres.

La Figure IV.2 présente les zones fonctionnelles d'une extrudeuse bivis co-rotative, résultant de l'observation de l'état du polymère dans la machine en régime permanent. On observe trois zones fonctionnelles, identiques à celles d'une extrudeuse monovis : convoyage solide, fusion et écoulement à l'état fondu. Sur la Figure IV.2, on constate que la machine fonctionne en n'étant que partiellement remplie.

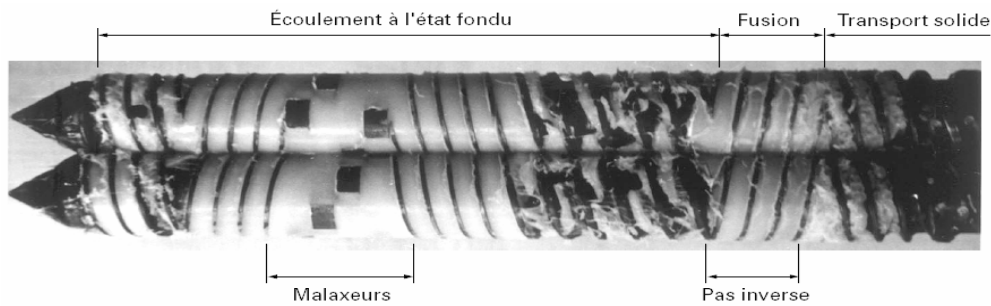


Figure IV.2 : Etat de la matière au sein d'une extrudeuse bivis corotative [102].

➤ Zone de convoyage

La zone de convoyage comprend des éléments de vis à pas direct, dont les chenaux sont occupés par des granulés, et s'arrête au début de la zone de fusion. Ces granulés sont poussés vers l'aval par les filets arrières, avec une vitesse égale à la vitesse d'avancée des vis. Le transport solide peut alors se faire en l'absence de remplissage complet des chenaux de vis, permettant un découplage plus ou moins important entre la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation. Ce dernier est généralement fixé par un système de doseur, volumétrique ou pondéral. En pratique, le débit maximal peut être limité par le couple de la machine (en fonction du profil de vis qui détermine le taux de remplissage) et l'existence de polymère infondu en sortie de machine. Cette dernière limite peut être surmontée en plaçant un élément restrictif (un élément de vis à pas inverse ou un bloc d'éléments malaxeurs décalés en sens inverse) pour assurer la fusion.

➤ Zone de fusion

En extrusion bivis, il est observé que la fusion est très rapide et ne passe par la formation d'une poche liquide dans le chenal, comme en extrusion monovis [101], mais par un mélange de polymère déjà fondu et de polymère à l'état solide. Des études récentes [103-106] ont montré que la rapidité de la fusion est dépendante de l'élément de vis. La fusion est plus rapide dans le cas d'un élément de vis à pas inverse que dans celui d'un bloc d'éléments malaxeurs. Elle dépend également des conditions opératoires. Elle est plus rapide à faible débit et à forte vitesse de rotation.

➤ Zone d'écoulement à l'état fondu

La zone d'écoulement constitue une zone dans laquelle le polymère se trouve à l'état fondu avant d'être mis en pression pour passer à travers la filière. Cette zone peut comporter divers éléments de vis, selon l'application que l'on recherche. Suivant le type d'élément que l'on a choisi, le fonctionnement dépend essentiellement des mécanismes d'écoulement, ce qui va conditionner les traitements subis par les matériaux avant de sortir de la filière.

IV.1.2 Modélisation de l'extrusion bivis co-rotative : présentation du logiciel Ludovic®

La modélisation du procédé d'extrusion bivis a été développée ces dernières années en se basant sur des approches 1D, 2D ou 3D, en faisant appel aux méthodes de volumes finis ou d'éléments finis. Les approches 2D ou 3D sont des approches locales qui peuvent être très précises et qui cherchent à comprendre les mécanismes d'écoulement dans une partie limitée du système. Au contraire, l'approche 1D est une approche simplifiée, privilégiant le calcul de valeurs moyennes, mais qui permet de prendre en compte les différentes zones fonctionnelles décrites précédemment.

Ludovic® est un logiciel commercialisé, développé par l'Ecole des Mines de Paris (CEMEF) et l'INRA. Il permet de modéliser globalement le procédé d'extrusion bivis et donne accès aux valeurs moyennes des principaux paramètres de l'écoulement, pour une configuration de vis et des conditions opératoires données : pression, temps de séjour, taux de remplissage, taux de cisaillement, déformation... L'approche théorique sur laquelle est basé ce logiciel consiste en un modèle 1D newtonien équivalent, stationnaire, utilisant l'approximation du fourreau tournant et des vis fixes. Cette approche a été validée, à la fois par comparaison avec l'expérience et avec des résultats de méthodes de calcul plus sophistiquées [107-109].

La modélisation des écoulements est réalisée séparément pour chaque type d'élément et est organisée en modules, chaque module correspondant à un type particulier d'élément de vis : pas direct rempli (sous pression), pas direct non rempli (sans pression), pas inverse, éléments malaxeurs mono-, bi- ou trilobes, contre-filets... La mise en série des différents modules conduit à un modèle d'ensemble de la machine. Les paramètres obtenus sont des valeurs moyennes de taux de cisaillement, viscosité, température...

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux relations entre les principaux paramètres de l'écoulement dans le procédé d'extrusion bivis et la formation des nanocomposites. La modélisation du procédé d'extrusion bivis elle-même ne constitue pas le sujet principal de notre étude. Nous renvoyons le lecteur, pour plus de détails concernant la modélisation de chaque élément cité précédemment, aux travaux antérieurs du développement de ce logiciel [107,108,110-112].

En extrusion bivis, la vis ne fonctionne qu'en étant partiellement remplie. Le point où démarre la mise en pression n'est pas connu. On est donc obligé de partir de la filière et de remonter pas à pas vers l'amont. Pour cela, on impose une température en sortie de filière qui constituera le point de départ du modèle. On calcule la perte de charge correspondante dans la filière, et on connaît ainsi la valeur de pression créée en amont. On calcule par la suite les évolutions de pression et de température, élément par élément, en remontant vers

l'amont, jusqu'à ce que la pression s'annule. On vérifie s'il existe sur le profil un élément restrictif placé en amont. Si oui, on continue le calcul en prenant en compte le fait que la vis n'est plus totalement remplie (pression nulle), sinon, on compare la température calculée au point où la pression s'annule à la température de fusion. Si elles coïncident, le calcul est terminé. Sinon, on modifie la température en sortie de filière et le calcul recommence jusqu'à la convergence.

Le logiciel va nous permettre de déterminer le traitement subi par le matériau non pas seulement en considérant les valeurs obtenues en sortie de filière mais aussi le long des vis. Il permettra également d'analyser la relation entre la formation des nanocomposites et les conditions opératoires, ainsi que les profils de vis, à travers des paramètres intrinsèques difficilement accessibles expérimentalement, comme par exemple la déformation subie par le matériau.

A titre d'exemple, nous traitons le cas du polypropylène dont les caractéristiques physiques et rhéologiques sont données dans le Chapitre II, pour une vitesse de rotation de 200 tr/min et un débit d'alimentation de 15 kg/h. Le profil utilisé est le profil n°3 dont la géométrie de vis est indiquée Figure IV.5. Les Figures IV.3 et IV.4 représentent les évolutions le long des vis de la pression, de la température, du temps de séjour moyen cumulé et du taux de remplissage.

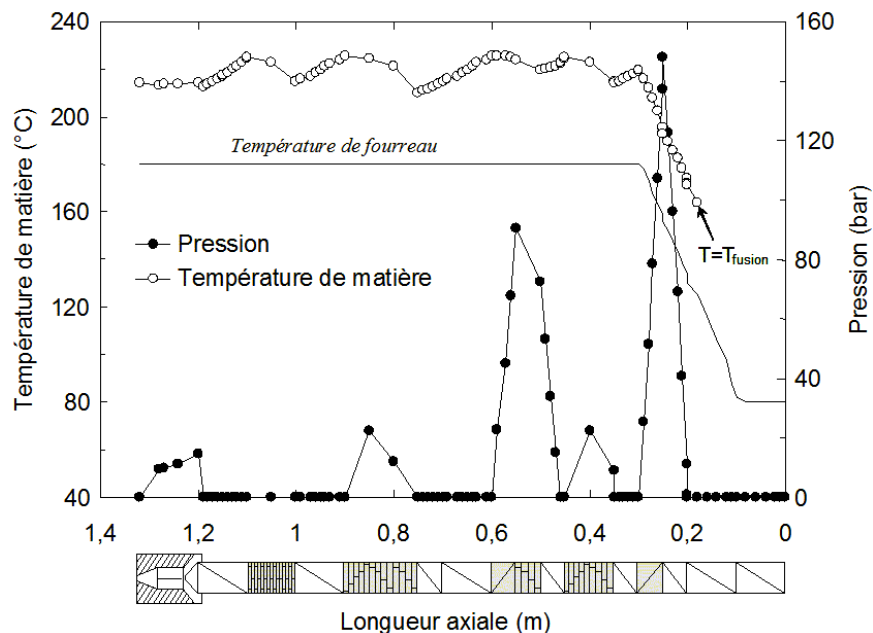


Figure IV.3 : Variation de la température et de la pression le long du profil de vis dans le cas du profil n°3. (polypropylène, $N = 200$ tr/min, $Q = 15$ kg/h)

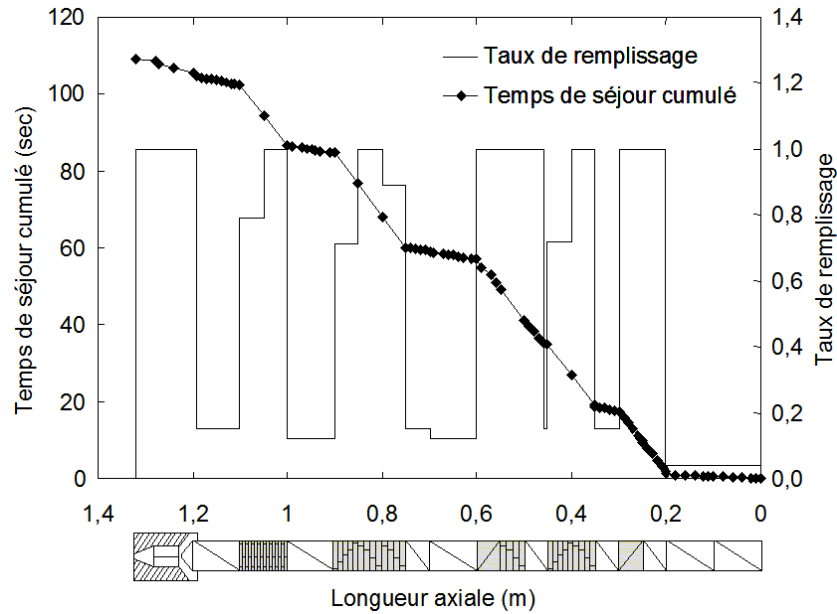


Figure IV.4 : Variation du taux de remplissage et du temps de séjour cumulé dans le cas du profil n°3. (polypropylène, $N = 200$ tr/min, $Q = 15$ kg/h)

Sur les Figures IV.3 et IV.4, on constate que la vis n'est que partiellement remplie. La pression se développe dans les zones où se trouvent les éléments restrictifs (élément de vis à pas inverse et blocs d'éléments malaxeurs décalés en sens inverse) et en amont de la filière. On remarque que la pression la plus élevée (148 bars) se situe dans la zone de fusion. C'est en effet la zone où le produit est le plus froid et a donc la viscosité la plus importante. Dans les zones remplies (sous pression), la température augmente rapidement, due à la dissipation visqueuse. Le temps de séjour cumulé augmente également d'une manière importante dans ces zones. Pour les zones non remplies (pression nulle), le taux de cisaillement est plus faible et le transfert thermique tend à faire revenir la température au niveau de la température du fourreau. Le temps de séjour n'augmente que légèrement. Le matériau passe donc très rapidement dans les zones non remplies. On remarque enfin que la température développée le long des vis peut atteindre une valeur supérieure (ici, 226°C) à celle en sortie de filière (214°C). Ces températures sont considérablement plus élevées que la température de régulation du fourreau (180°C). La température subie par le matériau ne peut donc pas être directement estimé à partir de la température de consigne du fourreau.

IV.2 Formulation et méthodes expérimentales

Pour étudier l'influence du procédé d'extrusion bivis sur la formation des nanocomposites de polypropylène, nous avons utilisé le compatibilisant PP-g-MA nommé m-PP2. Ses caractéristiques physiques et les propriétés rhéologiques ont été présentées dans le Chapitre II. En bref, il s'agit d'un polypropylène greffé anhydride maléique, réalisé à partir d'un polypropylène copolymère à bloc, avec un taux de greffage de 1 % en poids. Son

efficacité pour disperser l'argile organophile a été étudiée dans le Chapitre III à l'aide du mélangeur interne. Même si ce PP-g-MA est le moins efficace, comparé aux autres PP-g-MA, à la fois en terme de qualité de dispersion maximale et de concentration nécessaire, cette faible capacité peut éventuellement permettre de mieux observer les effets apportés par le procédé à la fois au niveau de l'intercalation et de l'exfoliation.

L'argile organophile utilisée est la Cloisite®20A. Pour étudier l'effet du procédé, nous avons fixé son taux à 5 % en poids. La concentration de compatibilisant (m-PP2) utilisé est fixée à 15 % en poids car, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'effet du m-PP2 sur la dispersion apparaît pour un taux de m-PP2 supérieur à 10%. La formulation finale de mélange utilisée est donc 80/15/5 dans tous les cas.

IV.2.1 Conditions des essais

La machine utilisée est une extrudeuse bivis corotative (Clextral BC45) ayant un rapport L/D de 24 et un diamètre de vis de 50 mm. Trois profils de vis, nommés n°1, n°2 et n°3, ont été conçus pour étudier et comparer les effets du profil de vis sur la formation des nanocomposites. La configuration de la machine et des profils de vis est présentée au Chapitre II. Pour faciliter la lecture, nous rappelons sur la Figure IV.5 la géométrie des trois profils de vis utilisés. Pour chacun d'eux, nous avons fait varier le débit d'alimentation (5 kg/h - 30 kg/h), la vitesse de rotation des vis (100 tr/min - 300 tr/min), la température de consigne du fourreau étant fixée à 180°C (sauf dans la zone de convoyage qui est fixée à 80°C). Nous choisissons de travailler avec une température du fourreau assez basse car, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, une température élevée a un effet négatif sur la dispersion. Des résultats récents ont également montré qu'une température de régulation élevée diminue la qualité de dispersion des nanocomposites de polypropylène [48].

Avant toutes les opérations d'extrusion, la Cloisite®20A et le m-PP2 sont séchés dans une étuve sous vide, à une température de 80°C, pour une durée supérieure à 12 h. Pour tous les essais concernant les conditions opératoires et les profils de vis, les polymères et la Cloisite®20A, d'une formulation de 80/15/5, ont été préalablement mélangés avant introduction dans la trémie qui alimente la machine par un dosseur volumétrique.

IV.2.2 Echantillonnage

L'ensemble des paramètres expérimentaux mesurés pour les différents essais (température matière en sortie de filière, pression, intensité moteur...), ainsi que les prélèvements des échantillons, ont été effectués après avoir atteint l'état équilibre, soit environs de 10 à 20 minutes, selon les conditions employée, après l'alimentation des produits. Dans chaque cas (différents profils et conditions opératoires), après avoir recueilli

les échantillons en sortie de filière en les trempant dans l'eau, la rotation des vis est brutalement arrêtée et le fourreau est rapidement refroidi à 100°C par une circulation interne d'eau, afin de figer le produit le long des vis. Le refroidissement prend environ 5 minutes. Ensuite, le fourreau est démonté pour accéder aux prélèvements des échantillons le long des vis. Les positions des échantillons prélevés le long des vis pour chaque profil sont présentées sur la Figure IV.5. Elles sont représentées par les lettres A1, B2..., le numéro indiquant le profil.

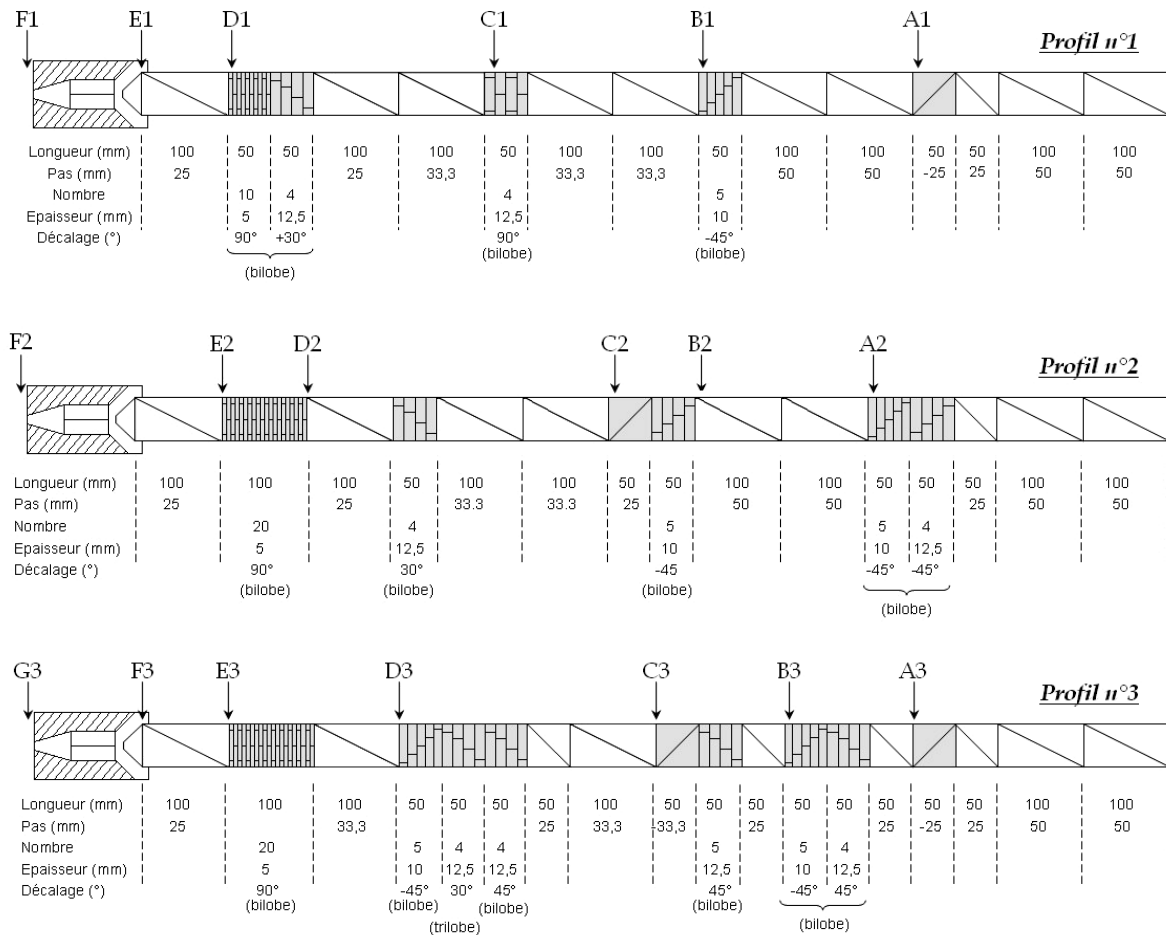


Figure IV.5 : Géométrie des profils de vis utilisés

Les échantillons, en sortie de filière et prélevés le long des vis, sont ensuite nettoyés et découpés, puis compressés sous forme de disques (25 mm et 50 mm) pour les mesures de diffractions des rayons X et de rhéologie. Les mesures de diffraction X ont été effectuées sur les deux surfaces des disques de 50 mm. Pour la rhéologie, les mesures ont été réalisées deux fois pour chaque condition et les valeurs moyennées. Nous avons également effectué des observations directes de la morphologie des nanocomposites obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). Les techniques de préparation des échantillons pour les observations microscopiques ont été détaillées dans le Chapitre II.

IV.3 Influence des conditions opératoires et des profils de vis sur les paramètres de fonctionnement

Avant de passer aux études de la formation des nanocomposites en extrudeuse bivis, il est nécessaire de bien connaître l'influence à la fois des conditions opératoires et des profils de vis employés sur les principaux paramètres de l'écoulement : pression, température, temps de séjour... Nous présentons donc dans cette partie les résultats de la variation des paramètres en fonction des conditions opératoires sur les différents profils employés, obtenus à la fois lors de la réalisation des nanocomposites et par la modélisation à l'aide du logiciel Ludovic®.

Pour chaque profil, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de la vitesse de vis (N) et du débit (Q) sur le temps de séjour, la température mesurée en sortie de filière, l'énergie mécanique spécifique (EMS) et la déformation subie par le matériau. Toutes ces variables doivent être précisément déterminées pour pouvoir estimer le traitement subi par les matériaux.

La température matière est mesurée en plongeant un thermocouple dans le produit en sortie de filière. L'intensité consommée par le moteur est directement affichée sur le tableau de commande. Ainsi, nous disposons d'informations sur le couple moteur et sur la puissance fournie aux arbres, ainsi que sur l'énergie mécanique spécifique. Comme le temps de séjour est en général indépendant de la viscosité du matériau [113,114], nous avons utilisé la matrice polypropylène pure pour effectuer ces mesures. Le temps de séjour est déterminé par l'introduction d'un polymère coloré au niveau de l'alimentation. L'apparition des premières traces colorées donne une estimation du temps de séjour minimal. Un deuxième temps, le temps de séjour moyen, correspond approximativement au moment où l'intensité de coloration commence à diminuer. Toutefois, il faut noter que la mesure du temps de séjour moyen est assez délicate dans notre cas, en particulier dans les conditions pour lesquelles la distribution de temps de séjour est large, puisqu'elle est effectuée par une observation visuelle. Pour étudier l'influence des conditions opératoires sur ces paramètres de réponse, nous faisons varier un seul paramètre opératoire à la fois, les autres étant fixés pendant la durée de l'essai.

IV.3.1 Influence du débit et de la vitesse de rotation

La Figure IV.6 montre l'effet du débit d'alimentation Q sur la température en sortie de filière pour différents profils de vis dans le cas du polypropylène pur et des nanocomposites. Compte tenu de l'imprécision sur le débit, nous constatons que, pour le polypropylène comme pour les nanocomposites, la température varie peu (seulement 5 °C), et ce quel que

soit le profil de vis utilisé. Les profils de vis n°2 et n°3 conduisent éventuellement à une température légèrement plus élevée que le profil n°1. Ceci est probablement dû au nombre important d'éléments restrictifs placés sur ces profils. On remarque par ailleurs que la température des produits (entre 204°C et 215°C) est considérablement plus élevée que la température de consigne (180°C).

Il est difficile, en général, de trouver une évolution logique de la température en sortie de filière avec le débit, pour une vitesse de rotation et un profil de vis donnés. En effet, lorsque le débit augmente, la température en sortie de filière peut diminuer légèrement, car l'énergie spécifique fournie au matériau diminue. Cependant, l'augmentation du débit conduit aussi à une augmentation de la longueur de remplissage. Cette dernière peut entraîner une augmentation de température due aux forts taux de cisaillement dans la zone remplie.

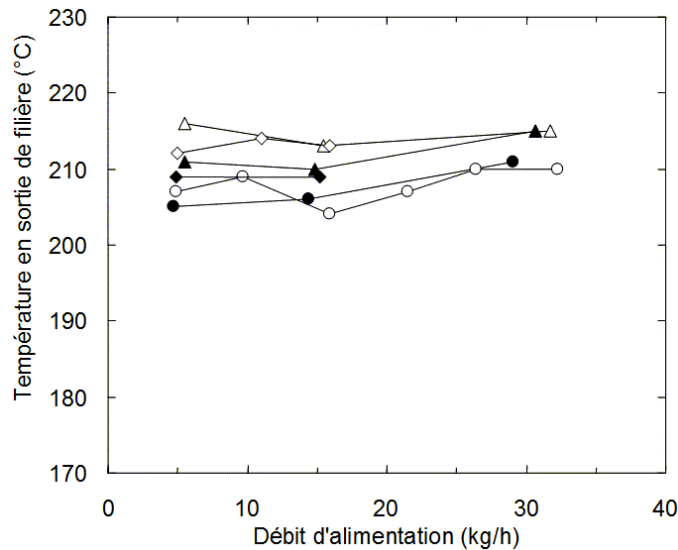


Figure IV.6 : Effet du débit d'alimentation sur la température en sortie de filière mesurée lors de la réalisation des nanocomposites (symboles pleins) et lors des mesures de temps de séjour avec le polypropylène (symboles ouverts) pour une vitesse de rotation (N) fixée à 200 tr/min.
(○, ●) profil n°1; (△, ▲) profil n°2; (□, ■) profil n°3

Faute de temps, l'effet de la vitesse de rotation sur la réalisation des nanocomposites avec les profils n°2 et n°3 n'a pu être testé. Celui-ci a été étudié seulement sur le profil n°1. Contrairement au débit, l'effet de la vitesse de rotation sur la température est très important, comme le montre la Figure IV.7. Pour les nanocomposites, on passe de 195°C à 215°C pour une vitesse de rotation de 100 à 300 tr/min. Cette augmentation est due effectivement à l'augmentation du taux de cisaillement, donc de la dissipation visqueuse. On constate par ailleurs que la température en sortie de filière pour le profil n°2 est significativement plus élevée que pour le profil n°1 (essai effectué avec le polypropylène pur), quelle que soit la vitesse de rotation. Ceci peut être attribué, comme nous l'avons évoqué précédemment, au

nombre important d'éléments restrictifs du profil n°2. Dans ces zones, la vis est totalement remplie (cf. Figure IV. 4) conduisant à un taux de cisaillement plus élevé que dans les zones non remplies.

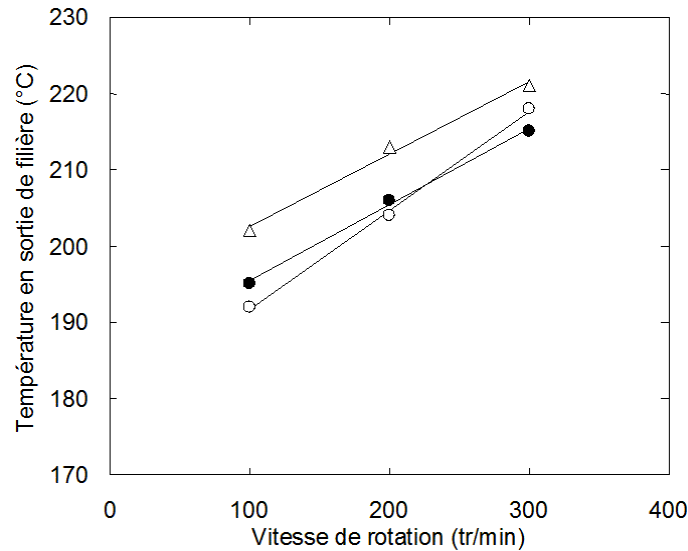


Figure IV.7 : Effet de la vitesse de rotation sur la température en sortie de filière mesurée lors de la réalisation des nanocomposites (symboles pleins) et lors des mesures de temps de séjour avec le polypropylène (symboles vides) pour un débit fixé à 15 kg/h.
(○, ●) profil n°1; (△) profil n°2

Les Figures IV.8 et IV.9 présentent l'évolution du temps de séjour mesuré par l'introduction de polymère coloré en fonction du débit et de la vitesse de rotation. On constate que le temps de séjour diminue lorsque le débit et la vitesse de rotation augmentent. Les résultats montrent, comme attendu, que les profils n°2 et n°3 conduisent effectivement à un temps de séjour plus long que celui du profil n°1.

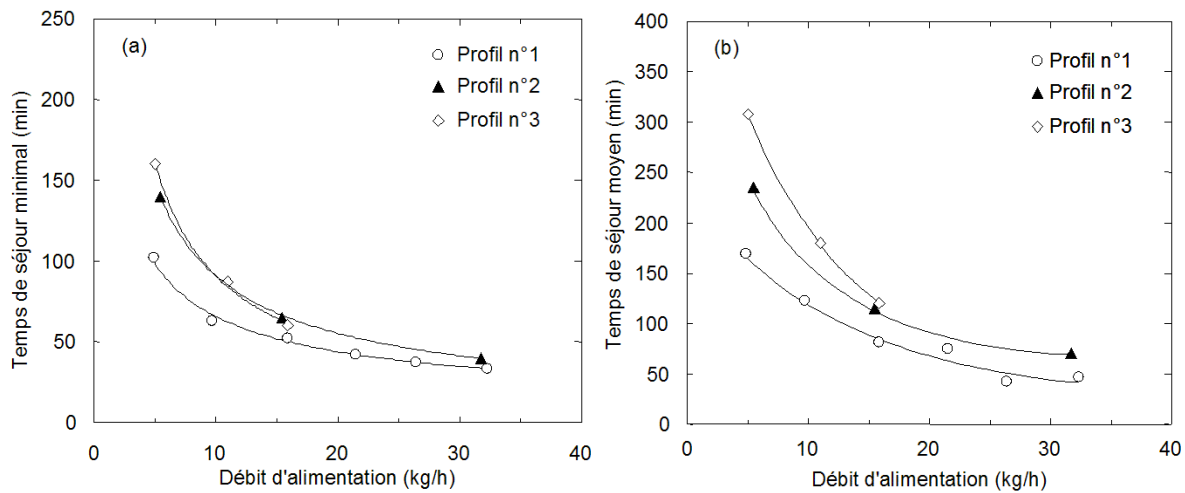


Figure IV.8 : Evolution du temps de séjour en fonction du débit à 200 tr/min pour différents profils de vis.
(a) temps de séjour minimal (b) temps de séjour moyen

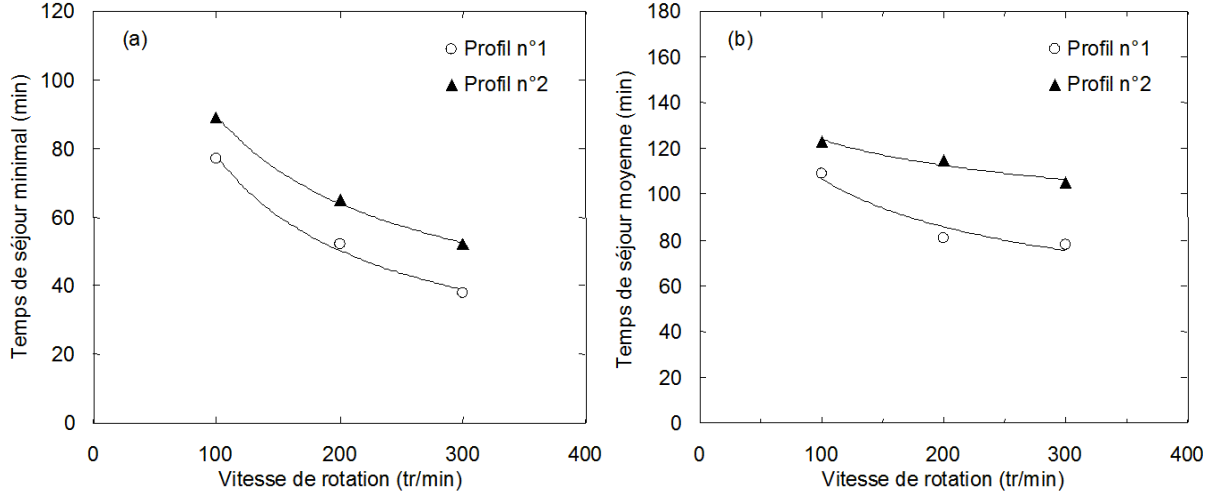


Figure IV.9 : Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse de rotation à 15 kg/h pour différents profils de vis. (a) temps de séjour minimal (b) temps de séjour moyen

Dans une extrudeuse bivis, on peut estimer approximativement le temps de séjour moyen en distinguant différentes zones fonctionnelles : transport solide, transport fondu sans pression (zones partiellement remplies) et transport fondu sous pression (zones totalement remplies). En première approximation, on peut considérer que les zones totalement remplies ne se trouvent que dans les éléments restrictifs du profil de vis (malaxeurs, pas inverses). Le temps moyen $\bar{t}$ peut être décrit par l'expression suivante [113]:

$$\bar{t} = \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{L_i}{B_i} + 2 \sum_j \frac{L_j}{B_j \cos^2 \phi_j} \right) + \frac{1}{Q} (V + v_{fil}) \quad (IV.1)$$

Le premier terme correspond au temps de séjour dans des éléments partiellement remplis. La deuxième représente le temps de séjour dans les éléments totalement remplis. i, j indiquent respectivement les éléments de vis dans la zone de transport solide et la zone fondue partiellement remplie. L représente la longueur de l'élément de vis, B le pas, ϕ l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis ($\tan \phi = \frac{B}{\pi D_e}$, où D_e est le diamètre de la vis). Pour la zone remplie, le temps de séjour moyen est décrit comme le rapport du volume occupé par la matière sur le débit. Ainsi, V représente le volume total des éléments restrictifs (vis à pas inverse, malaxeur) et v_{fil} est le volume de la filière. L'équation IV.1 peut être également représentée sous forme :

$$\bar{t} = \frac{a}{N} + \frac{b}{Q} \quad (IV.2)$$

avec a et b deux constantes relatives à la géométrie des vis. Cette estimation nous permet de vérifier si les temps de séjour que nous mesurons sont cohérents. A partir de l'équation IV.1, nous pouvons estimer approximativement le temps de séjour pour les différents profils par¹:

$$\text{pour le profil n°1, } \bar{t} = \frac{52,09}{N} + \frac{565,62}{Q},$$

$$\text{pour le profil n°2, } \bar{t} = \frac{45,97}{N} + \frac{823,28}{Q},$$

$$\text{et pour le profil n°3, } \bar{t} = \frac{41,26}{N} + \frac{1209,77}{Q}, \text{ avec } N \text{ en tr/s et } Q \text{ en kg/h.}$$

Pour une même condition opératoire, on constate effectivement que le profil n°2 et le profil n°3 donnent un temps de séjour plus important (valeurs b plus élevées). C'est ce que nous avons observé sur les Figures IV.8 et IV.9. On constate par ailleurs que le temps de séjour diminue fortement avec le débit, mais de manière plus limitée avec la vitesse de rotation (car le paramètre a est largement inférieur au paramètre b).

IV.3.2 Etude de l'influence des conditions opératoires par la simulation avec le logiciel Ludovic®

Nous présentons dans ce paragraphe l'influence des conditions opératoires obtenue par la simulation à l'aide du logiciel Ludovic® pour les différents profils de vis. Ces résultats vont permettre de mieux interpréter les effets des paramètres de mise en œuvre sur la formation des nanocomposites. Toutes les simulations sont effectuées en utilisant le comportement rhéologique de la matrice, c'est-à-dire le mélange PP/m-PP2 (84,2/15,8) défini au paragraphe III.3.3. En effet, lors de la réalisation des nanocomposites en mélangeur interne, le couple mesuré pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A n'est que légèrement supérieur à celui de la matrice. En outre, les paramètres principaux qui nous intéressent sont relativement indépendants de la viscosité (le temps de séjour, la déformation et l'énergie spécifique).

Plusieurs paramètres peuvent être obtenus par la simulation. Toutefois, nous allons nous focaliser sur l'évolution de la température le long des vis, du temps de séjour cumulé et de la déformation subie par le matériau.

¹ Pour estimer le temps de séjour dans les blocs malaxeurs, nous considérons que ceux décalés en sens inverse et à 90° sont totalement remplis. Pour les malaxeurs décalés en sens positif, nous supposons que le temps de séjour est très court et comparable à celui de l'élément de vis à pas direct avec un pas égal à 50 mm.

Les Figures IV.10 et IV.11 montrent l'effet du débit et de la vitesse de rotation sur les évolutions de température et de temps de séjour cumulé, pour le profil de vis n°1. Le débit varie entre 4,7 et 29,1 kg/h pour une vitesse de rotation de 200 tr/min, et la vitesse de rotation varie entre 100 et 300 tr/min, pour un débit de ~15 kg/h. Le calcul est effectué dans chaque cas avec un coefficient de transfert thermique constant le long de vis, choisi de façon à se recaler sur les valeurs de température mesurées en sortie de filière. Le coefficient de transfert thermique au niveau de la filière est fixé, dans tous les cas, à $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs des coefficients de transfert correspondant aux différents calculs sont regroupées en Annexe-V5.

Sur les Figures IV.10 et IV.11, le bon accord entre température mesurée et calculée est dû au choix du coefficient de transfert thermique. Concernant le temps de séjour moyen, les valeurs données par le calcul sont correctes comparativement à celles mesurées. Toutefois, pour le plus faible débit, le temps de séjour calculé donne une valeur supérieure à celle mesurée. Compte tenu de la technique employée pour mesurer le temps de séjour, cet écart reste toutefois acceptable.

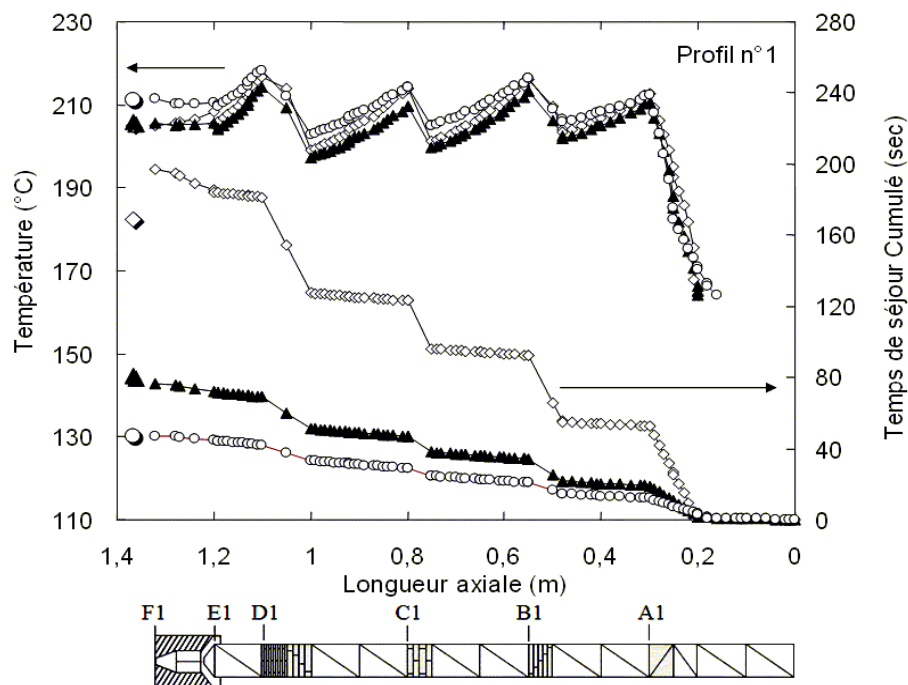


Figure IV.10 : Variation du temps de séjour moyen et de la température matière en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°1. ($\diamond$) 4,7 kg/h; ($\blacktriangle$) 14,4 kg/h; ($\circ$) 29,1 kg/h. Les symboles ombrés représentent les valeurs expérimentales du temps de séjour et de la température.

On remarque que le temps de séjour augmente principalement dans les malaxeurs et l'élément de vis à pas inverse. La température elle aussi augmente essentiellement dans ces zones, en raison d'un fort taux de cisaillement, et diminue dans les zones de convoyage grâce au transfert thermique avec le fourreau. On peut noter également que la température le long

des vis est bien plus élevée que celle mesurée en sortie de filière. Pour une vitesse constante, la température maximale atteint de l'ordre de 219 °C pour le faible débit, alors que la température mesurée en sortie n'est que de 207°C. La température le long des vis est peu sensible au débit, comme nous l'avons souligné sur la Figure IV.6. Elle n'augmente que légèrement (de l'ordre de 6°C) quand on augmente le débit.

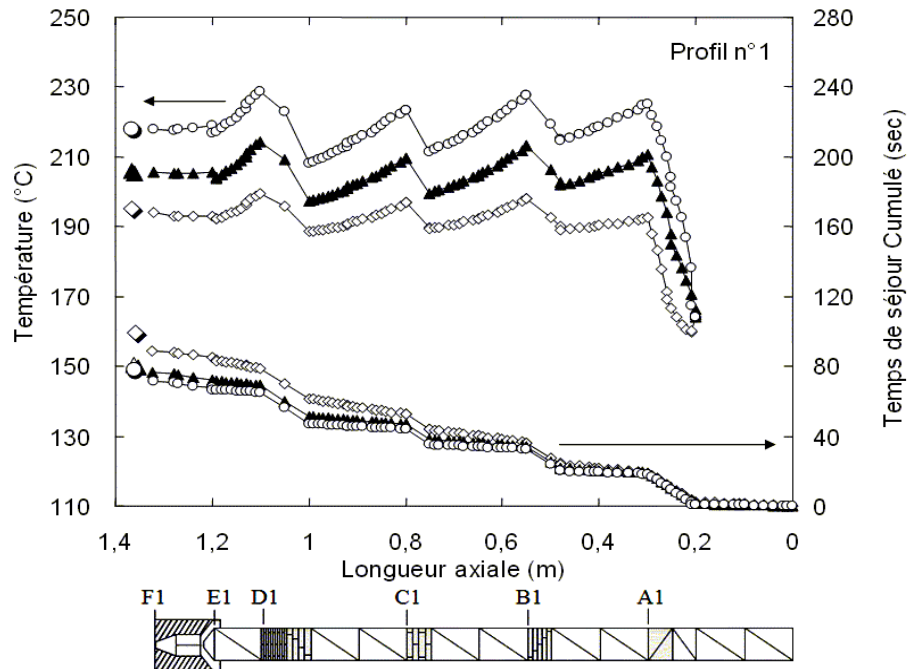


Figure IV.11 : Variation du temps de séjour moyen et de la température matière en fonction de la vitesse de rotation avec un débit fixé à 15 kg/h pour le profil de vis n°1. (◇) 100 tr/min; (▲) 200 tr/min; (○) 300 tr/min. Les symboles ombrés représentent les valeurs expérimentales du temps de séjour et de la température.

Par contre, pour un débit constant, l'augmentation de la vitesse de rotation a une influence très importante sur la température. La température maximale le long des vis passe de 195°C à 234°C, lorsque la vitesse augmente de 100 à 300 tr/min. Cependant, l'effet de la vitesse de rotation sur le temps de séjour est bien plus limité que celui du débit.

Les Figures IV.12 et IV.13 présentent le taux de cisaillement moyen et la déformation cumulée subie par le matériau le long des vis. On constate que le taux de cisaillement est plus important dans les éléments totalement remplis, et que le débit n'influe quasiment pas sur le taux de cisaillement. Il n'augmente que la longueur de remplissage des éléments situés avant les éléments restrictifs, ce qui conduit à une augmentation du taux de cisaillement à cet endroit. Le taux de cisaillement augmente principalement avec la vitesse de rotation. Dans la zone remplie, le taux de cisaillement passe de 105 s⁻¹ à 308 s⁻¹ lorsque la vitesse de rotation augmente de 100 à 300 tr/min.

Concernant la déformation subie par le matériau, elle augmente lorsque le débit diminue et que la vitesse de rotation augmente, et ce principalement dans les éléments

restrictifs. Cela est due effectivement à l'importance du taux de cisaillement et du temps de séjour dans ces éléments restrictifs.

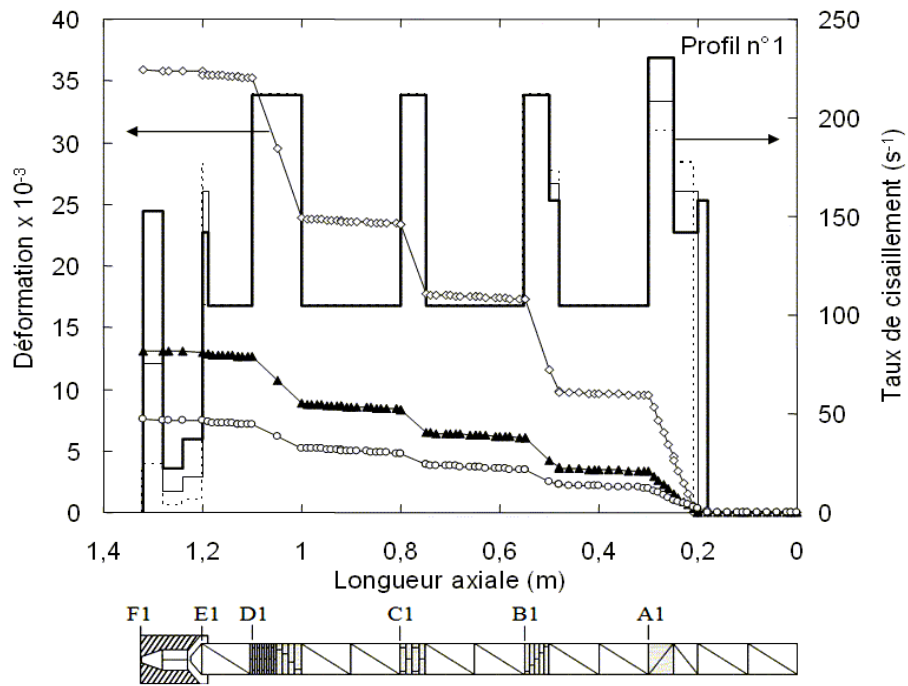


Figure IV.12 : Variation de la déformation cumulée et du taux de cisaillement le long des vis en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°1.
($\diamond$, ----) 4,7 kg/h; ($\blacktriangle$, —) 14,4 kg/h; ($\circ$, —) 29,1 kg/h

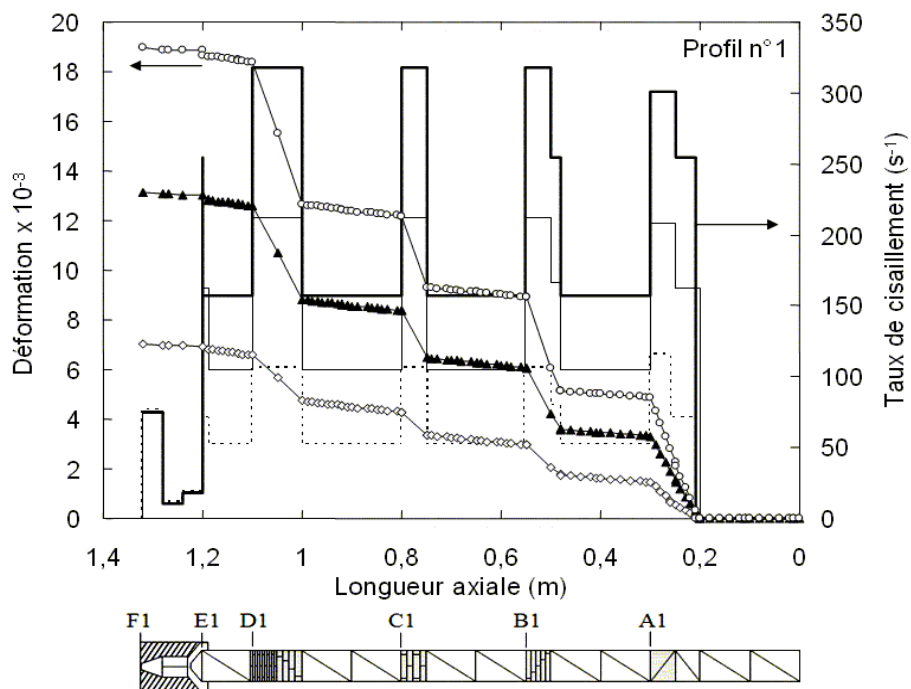


Figure IV.13 : Variation de la déformation cumulée et du taux de cisaillement le long des vis en fonction de la vitesse de rotation à un débit fixé à 15 kg/h pour le profil de vis n°1.
($\diamond$, ----) 100 tr/min; ($\blacktriangle$, —) 200 tr/min; ($\circ$, —) 300 tr/min

Les résultats de la simulation des profils n°2 et n°3 sont regroupés en Annexe-A6. Nous présentons ici Figure IV.14 un exemple de la comparaison de l'évolution de la température et du temps de séjour cumulé le long des différents profils de vis utilisés, calculés par Ludovic® pour un débit de ~ 5 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. On constate que la température maximale atteint relativement le même ordre de grandeur, quel que soit le profil de vis utilisé. La différence réside sur le temps pendant lequel le matériau est exposé à ces températures élevées. Du fait que, sur le profil n°1, les éléments restrictifs sont moins longs, le polymère passe moins de temps à haute température et peut être refroidi lors du passage dans les éléments de convoyage. Nous verrons plus loin que ces deux paramètres ont un impact sur la formation des nanocomposites et l'évolution de la morphologie le long des vis.

Nous résumons les résultats de la simulation par Ludovic® des paramètres principaux correspondant à chaque position où nous effectuons les prélèvements des échantillons le long des vis en Annexes-A7 à A9. Ces valeurs représentent le traitement subi par le matériau depuis l'alimentation jusqu'aux positions en question, où l'état de dispersion est caractérisé.

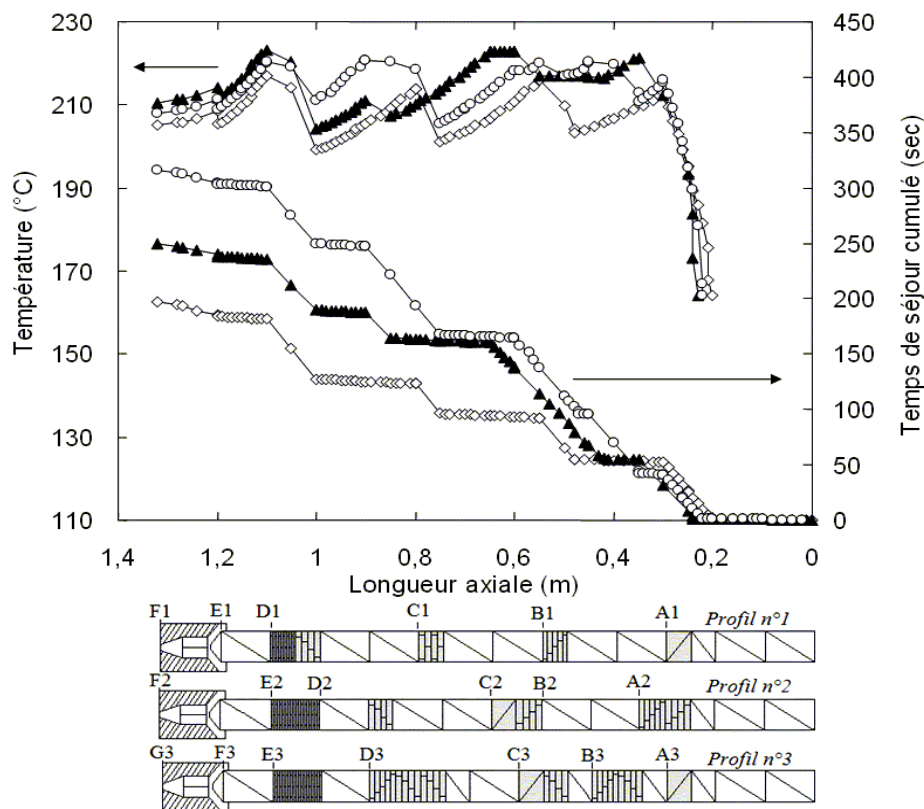


Figure IV.14 : Comparaison de l'évolution de température et du temps de séjour cumulé le long des différents profils de vis utilisés, calculés par Ludovic® pour un débit de ~ 5 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min.

IV.4 Influence des conditions d'extrusion sur la formation des nanocomposites

Nous présentons dans cette partie l'influence de la vitesse de rotation (N) et du débit d'alimentation (Q) sur l'état de dispersion (niveau d'intercalation et d'exfoliation) pour les échantillons récupérés en sortie de filière. Les expériences sont essentiellement menées sur le profil n°1. Pour les profils n°2 et n°3, les résultats obtenus seront analysés à titre comparatif.

IV.4.1 Influence du débit et de la vitesse sur l'état d'intercalation

L'effet des conditions d'extrusion sur l'état d'intercalation est analysé par la diffraction des rayons X. Les résultats sont interprétés par l'observation des évolutions de la distance interlamellaire d_{001} en fonction des différentes conditions utilisées.

La Figure IV.15 présente les spectres de diffractions des rayons X, ainsi que les valeurs de distance interlamellaire moyenne, pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 à différents débits et vitesses de rotation. Quelles que soient les conditions utilisées, le pic caractéristique d'un empilement de feuillets d'argile est observé. En comparant avec l'argile de départ, la position du pic se déplace vers un angle plus petit, indiquant une augmentation de la distance interlamellaire. Nous obtenons donc une morphologie intercalée après extrusion. On peut noter aussi qu'il n'y a aucun pic caractéristique de l'argile d'origine sur les spectres de diffraction des nanocomposites, quelles que soient les conditions opératoires. Ceci signifie qu'on obtient un état d'intercalation complet.

Les conditions opératoires (vitesse de rotation et débit d'alimentation) semblent n'avoir aucun effet significatif sur l'état d'intercalation pour le profil n°1, dans les conditions étudiées. Nous obtenons une valeur de distance interlamellaire comprise entre 3,1 et 3,2 nm. Cette variation est du même ordre de grandeur que celle que nous obtenons pour les différents échantillons pour une même condition ($\pm 0,12$ nm).

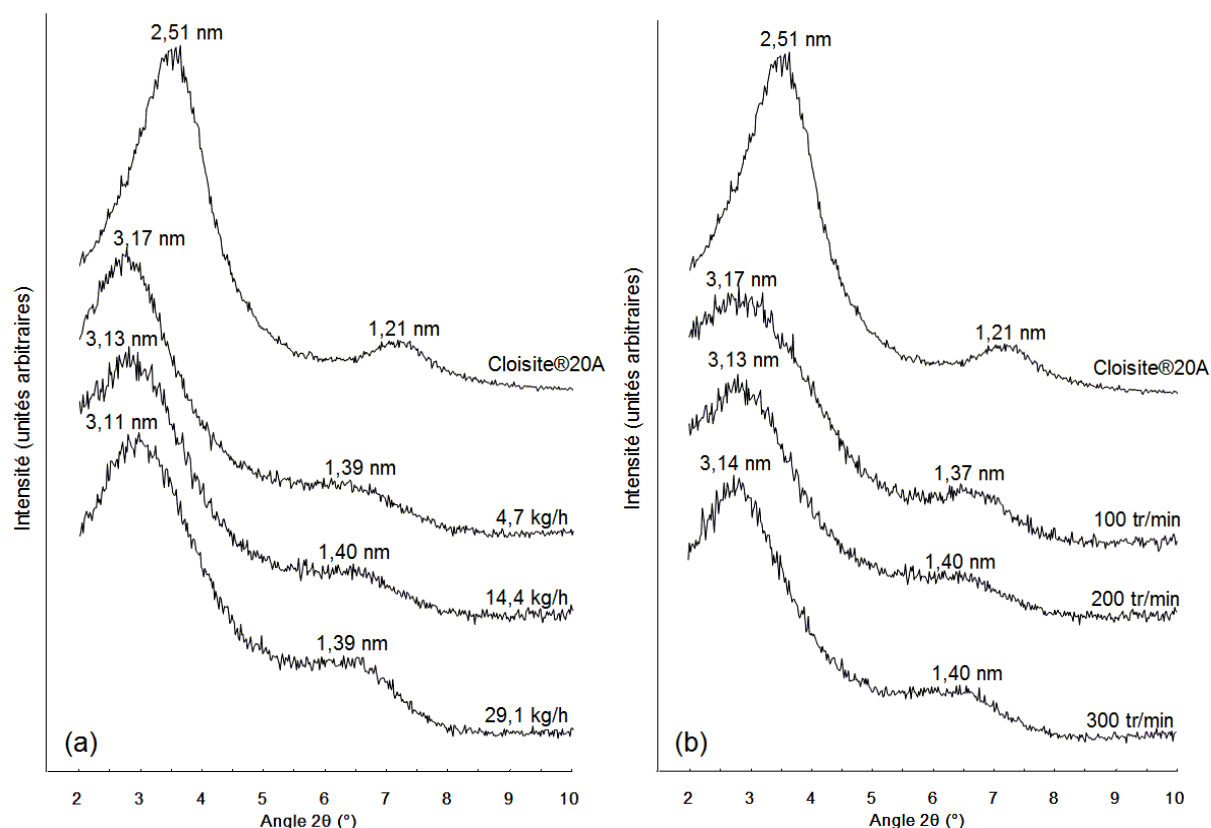


Figure IV.15 : Spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites réalisés avec le profil n°1.
(a) différents débit d'alimentation à 200 tr/min (b) différentes vitesse de rotation à 15 kg/h

Si l'on regarde dans la littérature, le mécanisme d'intercalation des chaînes de polymère est un processus lent. Il nécessite un temps considérable pour obtenir une intercalation complète [2]. Les résultats du chapitre précédent, obtenus pour la même formulation sur le mélangeur interne, nous avaient indiqué qu'une morphologie intercalée complète était déjà obtenue au bout de 5 minutes de mélange. Les résultats montrent ici qu'en fait l'intercalation est beaucoup plus rapide. Nous pouvons l'atteindre même pour un temps de séjour moyen très court, de l'ordre de 47 secondes dans le cas du débit d'alimentation de 29 kg/h et de la vitesse de rotation de 200 tr/min. Un temps de séjour très court dans le procédé d'extrusion n'est donc pas un obstacle pour obtenir une morphologie complètement intercalée.

Aucun phénomène de resserrement des feuillets, qui se traduit par une diminution de la distance interlamellaire, n'a été observé sur ce profil de vis (profil n°1). La température maximale mesurée en sortie de filière est de l'ordre de 215°C, pour un débit de 14,4 kg/h et une vitesse de rotation de 300 tr/min. Celle-ci est tout de même supérieure à la température limite de dégradation des chaînes de tensioactif (alkylammoniums quaternaires), de l'ordre de 190°C. On peut éventuellement expliquer ceci par le fait que l'intercalation est très rapide, ce qui est probablement dû à la présence du PP-g-MA, conduisant à une obtention de la morphologie intercalée avant la dégradation potentielle des tensioactifs. La présence de PP-

g-MA (ici le m-PP2) permet par ailleurs de stabiliser le niveau d'intercalation lors du passage dans l'extrudeuse, pendant lequel l'argile organophile subit un traitement thermomécanique important.

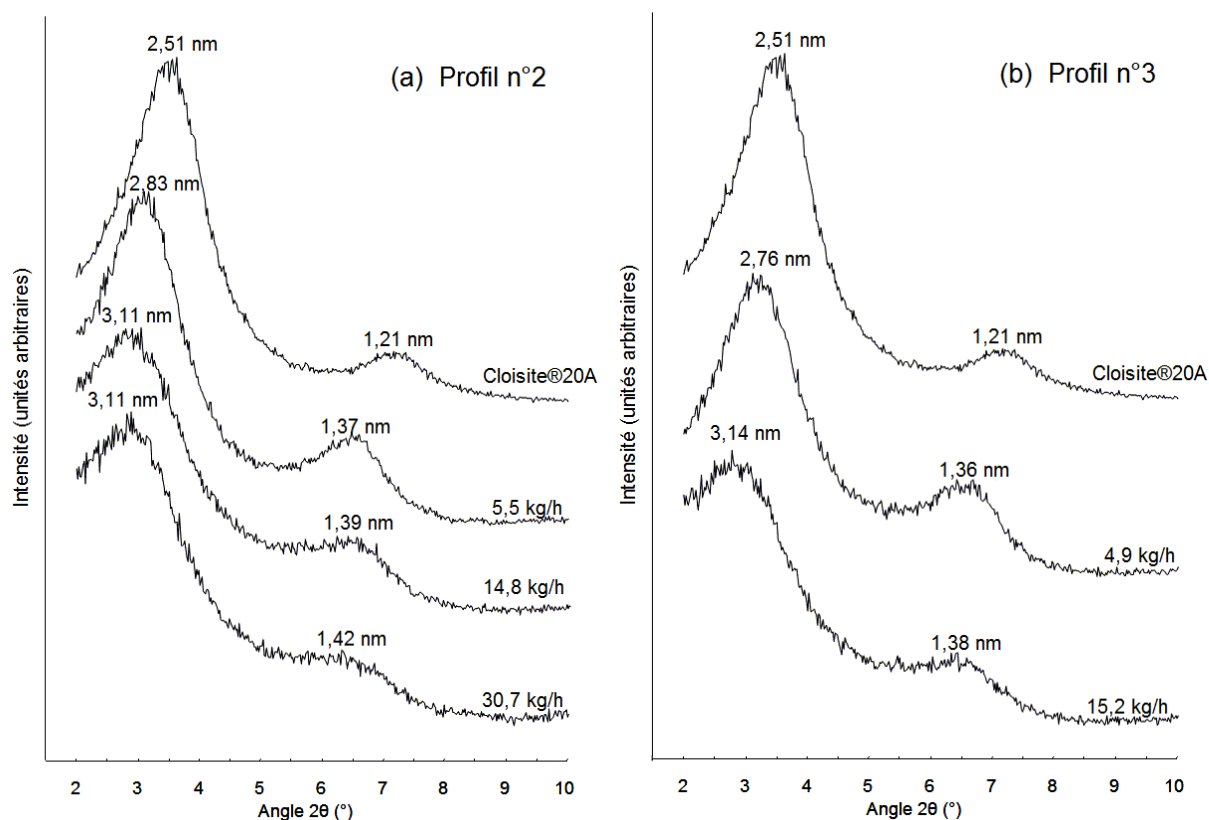


Figure IV.16 : Spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites obtenus avec différents débits d'alimentation, réalisés avec (a) le profil n°2 et (b) le profil n°3.

La Figure IV.16 présente les spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites obtenus à différents débits pour le profil n°2 et le profil n°3. Dans tous les cas, la position du pic indique une distance interlamellaire d_{001} supérieure à celle de la Cloisite®20A de départ, montrant une morphologie intercalée. Nous comparons, sur la Figure IV.17, la valeur de la distance interlamellaire obtenue avec différents débits pour les trois profils utilisés. A fort débit (> 15 kg/h), nous obtenons le même niveau d'intercalation, quel que soit le profil de vis et le débit utilisés, ce qui confirme la rapidité d'intercalation des chaînes de polymère. En outre, les valeurs de d_{001} des nanocomposites obtenus en extrusion bivis sont comparables à celles des nanocomposites réalisés en mélangeur interne (situées entre 3,0nm et 3,2nm pour les différentes conditions effectuées, cf. Chapitre III) pour la même formulation de PP/PP-g-MA/20A, ce qui montre clairement l'indépendance de l'état d'intercalation avec les conditions de mise en œuvre.

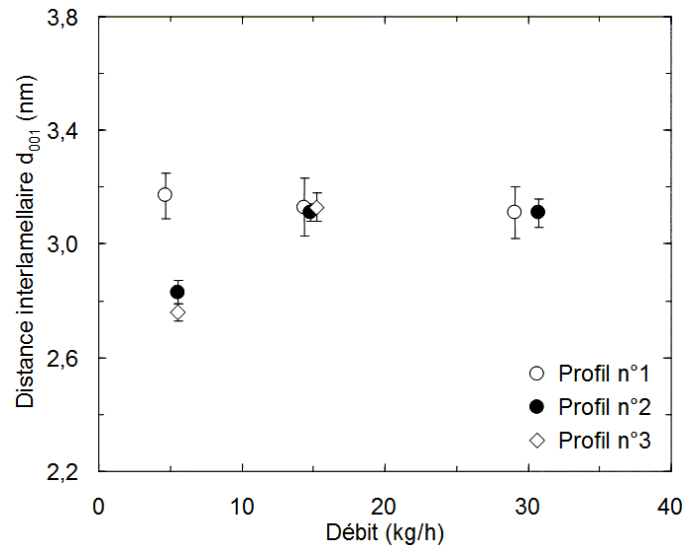


Figure IV.17 : Comparaison de la distance interlamellaire obtenue avec différents débits et différents profils de vis.

Par contre, à faible débit (~ 5 kg/h), nous obtenons une valeur de d_{001} pour les nanocomposites réalisés avec les profils n°2 et n°3 significativement plus faible que celle du profil n°1. De plus, dans cette condition, le pic de diffraction (aussi bien le premier que le deuxième pic) présente une intensité ainsi qu'une finesse plus importantes qu'à fort débit. Ceci laisse à penser que, pour les nanocomposites réalisés avec les profils de vis n°2 et n°3 à faible débit, les cristallites contiennent plus de feuillets, avec une distance de séparation plus faible.

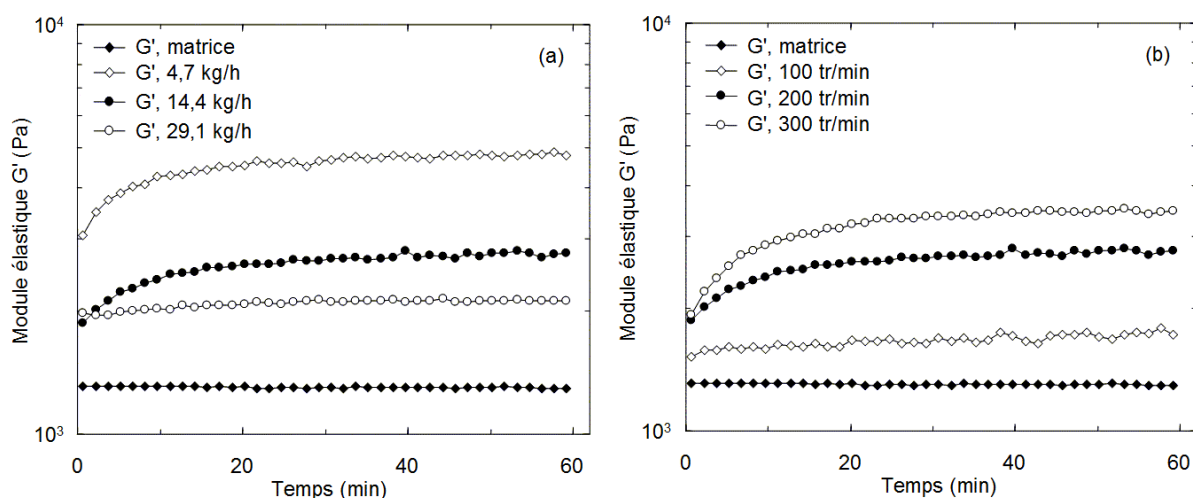
L'origine du niveau d'intercalation inférieur obtenu sur les profils n°2 et n°3 peut être liée à la température. Comme on l'a vu lors de la réalisation des nanocomposites en mélangeur interne, le niveau d'intercalation peut être diminué si la température est trop élevée. Les profils n°2 et n°3 comportent plus d'éléments restrictifs que le profil n°1, ce qui conduit à la fois à des valeurs de temps de séjours et de température plus importantes. Même si la température maximale mesurée en sortie de filière reste à un niveau raisonnable, entre 195°C et 215 °C, la température locale, le long des vis peut être beaucoup plus importante, comme le montre la simulation (cf. Section IV.3).

IV.4.2 Influence du débit et de la vitesse sur l'état d'exfoliation

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X ne permettent pas de caractériser l'état de dispersion global des nanocomposites obtenus. Afin de compléter la caractérisation, des études sur le comportement rhéologique sont nécessaires. Nous avons effectué les mesures rhéologiques en régime dynamique à faible déformation, sur des rhéomètres à contrainte imposée (Stresstech) et à déformation imposée (RMS 800). La géométrie utilisée

est identique, un plan-plan de diamètre 25 mm et d'entrefer 1mm. Toutes les mesures ont été réalisées à une température de 180°C sous atmosphère d'azote.

La Figure IV.18 présente l'évolution du module élastique G' en fonction du temps à une température de 180°C pour les nanocomposites issus du profil n°1. On constate que, suivant les conditions dans lesquelles ils ont été préparés, le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation du module G' est différent. Une tendance similaire est observée sur le module visqueux G'' . Le module G' se stabilise rapidement pour les nanocomposites préparés à fort débit et à faible vitesse de rotation. Lorsque le débit et la vitesse augmentent, les nanocomposites obtenus présentent une évolution plus lente du module G' avec le temps. Cette évolution de G' peut être attribuée à la réorganisation des argiles après l'étape de préparation des pastilles et la mise en place des échantillons, comme nous l'avons souligné dans le Chapitre III. Ces résultats indiquent éventuellement l'existence de différents niveaux de dispersion, qui dépendent des conditions opératoires. Le temps d'attente retenu avant de réaliser les mesures rhéologiques sera de 30 min dans tous les cas.



La Figure IV.19 présente l'évolution du module élastique G' en fonction de la déformation, à une fréquence de 1 rad/s, pour les nanocomposites réalisés avec différentes conditions d'extrusion (profil n°1). Contrairement aux résultats obtenus par la diffraction des rayons X, les conditions opératoires semblent avoir une influence sur l'état de dispersion, plus précisément l'état d'exfoliation. La valeur du plateau de module élastique G' à faible déformation est d'autant plus importante que le débit est faible et que la vitesse de rotation est élevée. Toutefois, l'effet du débit semble plus marqué que celui de la vitesse de rotation. Lorsque la déformation augmente, le module élastique décroît à partir d'une déformation

critique et rejoint approximativement la même valeur pour une déformation supérieure à 40 %. Pour une valeur de déformation très importante (> 100 %), le module élastique G' des nanocomposites est identique à celui de la matrice.

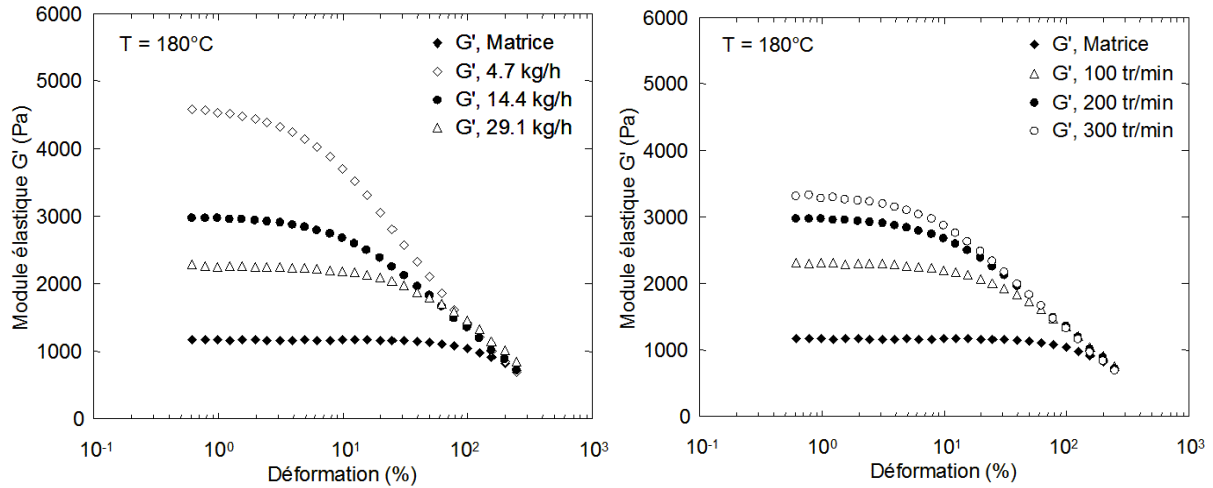


Figure IV.19 : Comparaison du domaine linéaire des nanocomposites issus du profil n°1 avec différents débits d'alimentation et vitesses de rotation. Les mesures ont été effectuées à $\omega = 1$ rad/s et à 180°C à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (RMS 800).

Les comportements rhéologiques présentés par la suite ont été étudiés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée. La contrainte utilisée varie de 2 Pa pour la plus faible fréquence à 120 Pa pour la plus forte. Ceci conduit à une déformation mesurée située entre 0,1 et 0,8 % pour tous les échantillons.

La Figure IV.20 présente l'évolution des modules élastiques G' avec la fréquence, pour les nanocomposites réalisés avec différents débits (Figure IV.20a) et différentes vitesses de rotation (Figure IV.20b). Il apparaît clairement que les conditions d'extrusion ont un impact sur l'état d'exfoliation. L'amélioration de cette dernière, interprétée par une augmentation du module élastique G' à basse fréquence, est observée pour un faible débit et une forte vitesse de rotation.

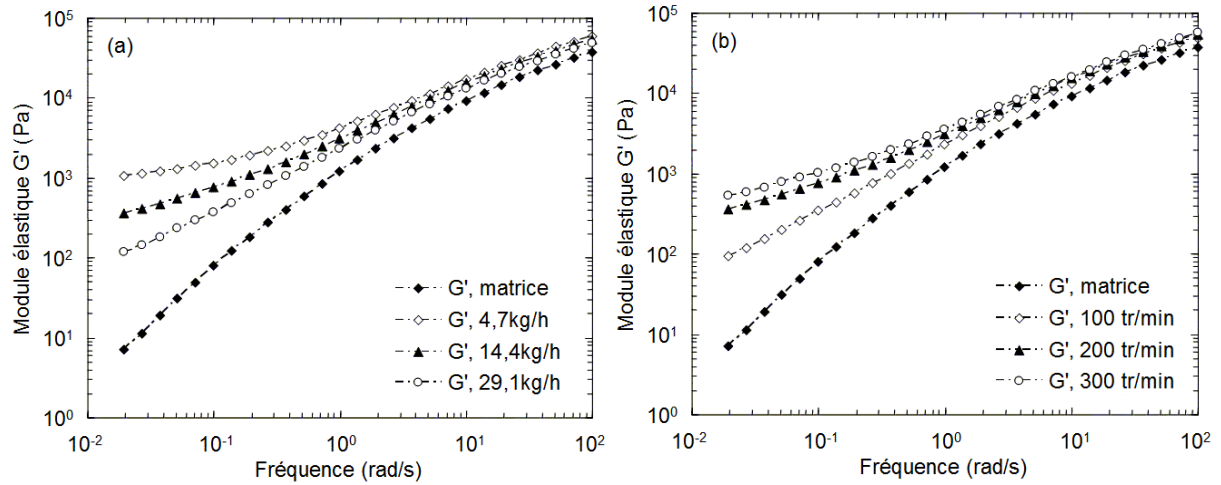


Figure IV.20 : Comparaison des modules élastiques des nanocomposites réalisés avec le profil de vis n°1 pour (a) différents débits à vitesse de rotation fixée de 200 tr/min et (b) différentes vitesses de rotation pour un débit fixé de 15kg/h.

La même dépendance est également observée sur la viscosité complexe, illustrée sur la Figure IV.21. Le comportement des nanocomposites peut être décrit par la loi de Carreau-Yasuda à seuil (équation III.2), comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. La superposition entre les valeurs expérimentales et celles de la loi Carreau-Yasuda à seuil est présentée sur la Figure IV.21. Les paramètres utilisés dans le modèle pour chaque condition d'extrusion sont rapportés dans le Tableau IV.1. On note que l'indice de pseudoplasticité m a été choisi égal à celui de la matrice dans tous les cas. Ceci est justifié par le fait que la pente de la viscosité complexe à haute fréquence est approximativement identique à celle de la matrice.

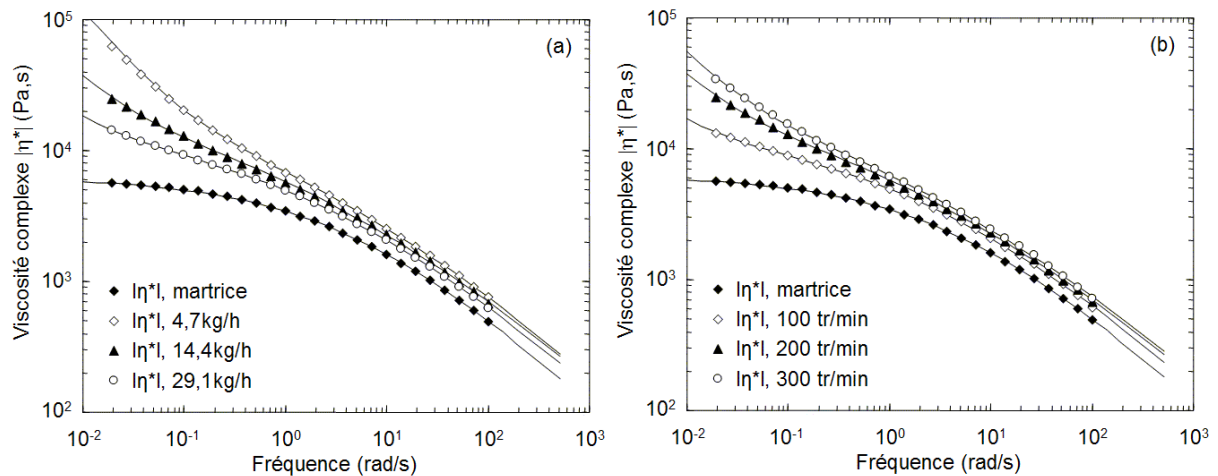
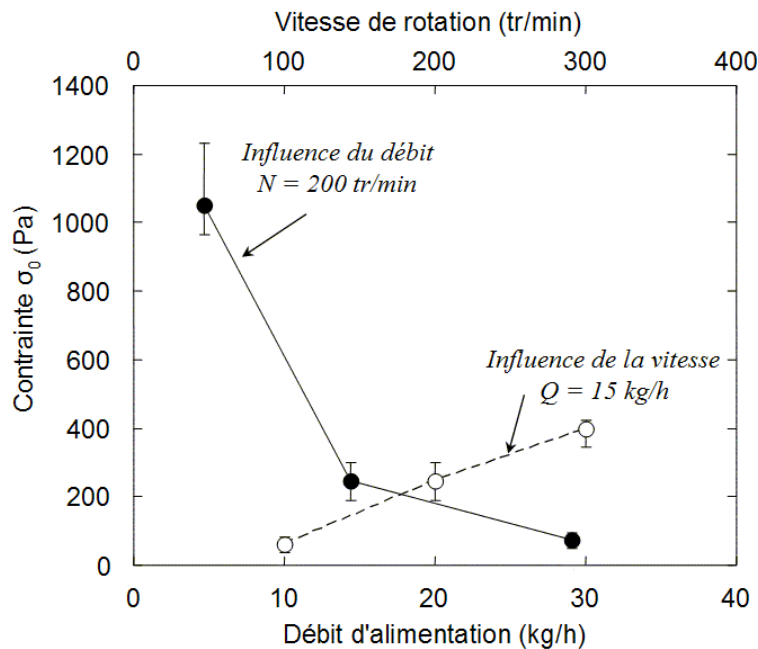


Figure IV.21 : Comparaison des viscosités complexes des nanocomposites réalisés avec (a) différents débits à vitesses de rotation fixée de 200 tr/min et (b) différentes vitesses de rotation pour un débit fixé de ~15kg/h. Les courbes en traits pleins représentent la viscosité complexe calculée par l'Equation. III.2.

Tableau IV.1 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les nanocomposites PP/m-PP2/20A issus du profil n°1 (indice de pseudoplasticité $m = 0,29$)

Vitesse (tr/min)	Débit (kg/h)	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	a	σ_0 (Pa)
200	4,7	24382	0,57	0,30	975,3
200	14,4	20539	0,60	0,33	244,4
200	29,1	14597	0,45	0,36	72,1
100	15,1	13491	0,43	0,38	60,5
300	14,2	24273	0,69	0,32	396,8
Matrice (PP/m-PP2, 80/15)		5630,5	0,23	0,48	0

Le modèle rhéologique utilisé décrit correctement le comportement rhéologique des nanocomposites obtenus, comme dans le cas des nanocomposites réalisés à l'aide du mélangeur interne. Les paramètres du modèle varient avec les conditions opératoires. Toutefois, certains paramètres comme le temps caractéristique λ ou le paramètre de Yasuda a dépendent peu des conditions opératoires. Le paramètre η_0 est difficile à interpréter car le plateau newtonien tend à disparaître. Néanmoins, il évolue en fonction des conditions opératoires de la même manière que la contrainte σ_0 . C'est ce dernier paramètre que nous utilisons pour quantifier le niveau d'exfoliation. La Figure IV.22 présente la variation de la contrainte σ_0 en fonction du débit et la vitesse de rotation. Nous constatons que le degré d'exfoliation est d'autant plus important que le débit est faible et que la vitesse de rotation est importante. Toutefois, l'effet de la vitesse de rotation semble plus limité que celui du débit, dans les conditions que nous avons étudiées.

Figure IV.22 : Evolution de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil en fonction des conditions d'extrusion pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1.

En extrusion bivis, le débit et la vitesse de rotation sont des paramètres indépendants. Ils sont fréquemment représentés sous la forme du rapport du débit sur la vitesse de rotation, Q/N , qui est proportionnel au taux de remplissage des vis. La Figure IV.23 représente l'évolution de la contrainte σ_0 en fonction du rapport Q/N . Le meilleur résultat est obtenu pour un faible débit et une vitesse de rotation élevée. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'on peut obtenir une même valeur de la contrainte σ_0 pour des conditions totalement différentes (par exemple ici, $N = 200$ tr/min, $Q = 29,1$ kg/h et $N = 100$ tr/min, $Q = 15,1$ kg/h). Dans ces deux conditions, nous obtenons un même niveau de dispersion. L'observation par microscopie électronique à transmission va permettre de mettre en évidence les différents niveaux de dispersion en fonction des conditions opératoires. Sur la Figure IV.23, on observe clairement la différence entre les rapports Q/N les plus importants et les plus faibles. Pour un rapport Q/N élevé (0,15), les particules d'argile se présentent sous forme d'agrégats, ayant une taille assez importante, et qui contiennent nettement moins de feuillets. Comme nous l'avons souligné précédemment, nous obtenons qualitativement la même morphologie pour les nanocomposites ayant la même valeur de contrainte σ_0 , mais issus de conditions d'extrusion totalement différentes. Pour un faible rapport Q/N , les particules d'argile se présentent sous forme d'agrégats relativement fins, correspondant à l'échelle des cristallites. Toutefois, il est assez délicat de différencier qualitativement par les clichés obtenus au MET les nanocomposites réalisés avec un rapport Q/N élevé (entre 0,02 et 0,05). Ceci montre l'avantage de l'utilisation des mesures rhéologiques pour caractériser le niveau de dispersion global des nanocomposites.

Les essais réalisés avec les profils de vis n°2 et n°3, à une vitesse de rotation de 200 tr/min et des débits de 5 kg/h à 30 kg/h, viennent confirmer la dépendance de l'état d'exfoliation avec le rapport Q/N . Les analyses des courbes de viscosité complexe des nanocomposites obtenus avec les deux derniers profils montrent une diminution de la valeur de contrainte σ_0 lorsque le rapport Q/N augmente (Figure IV.24). Par ailleurs, les courbes ne se superposent pas, ce qui indique l'influence des profils de vis que nous avons utilisés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le profil de vis n°1, quel que soit le rapport Q/N utilisé. Les analyses de l'effet du profil de vis sur la formation des nanocomposites seront présentées dans la section suivante, où l'on va étudier l'évolution de la morphologie le long des vis par des prélèvements locaux.

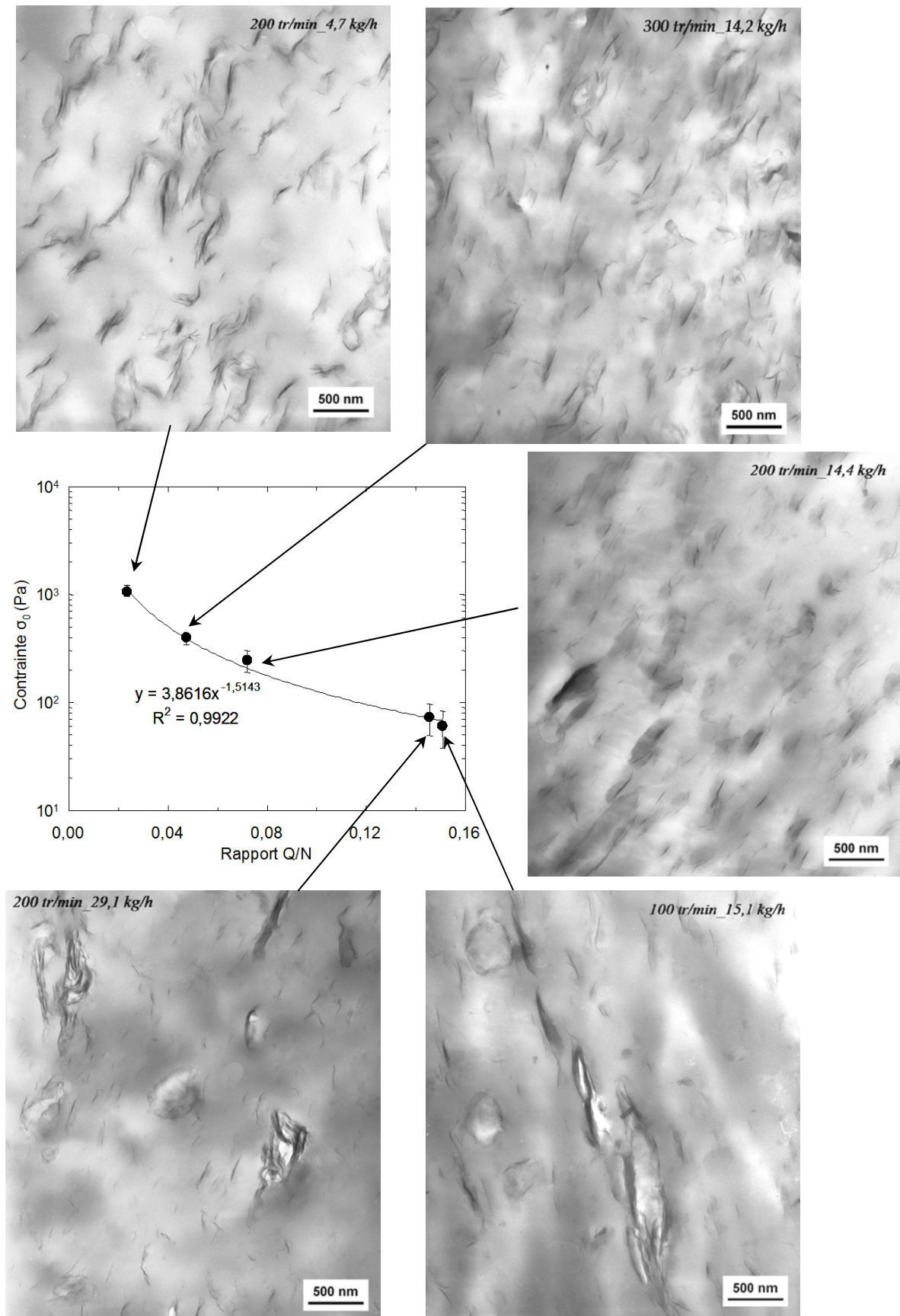


Figure IV.23 : Evolution de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil en fonction du rapport Q/N et confirmation par observation morphologique en MET pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 et prélevés en sortie de filière.

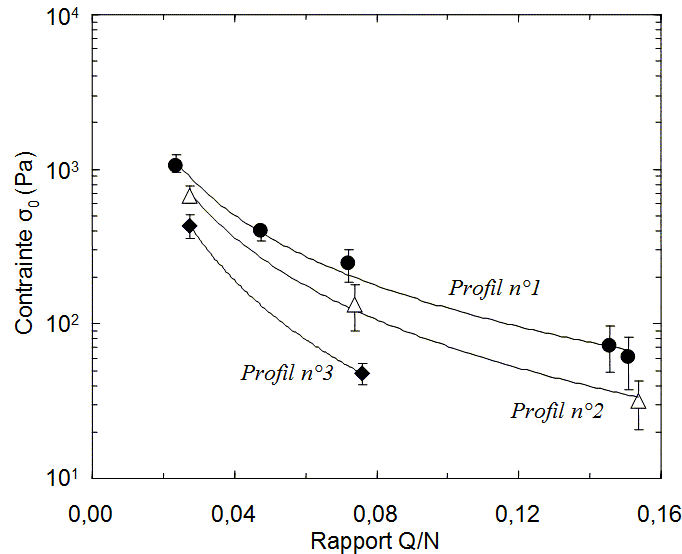


Figure IV.24 : Evolution de la contrainte σ_0 obtenue par la loi de Carreau-Yasuda à seuil en fonction du rapport Q/N pour les nanocomposites réalisés en extrusion bivis avec différents profils de vis.

IV.5 Evolution de la morphologie le long des vis

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'effet des conditions d'extrusion sur la morphologie finale des nanocomposites. Ces études ont été effectuées sur des échantillons prélevés en sortie de filière. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'évolution de l'état de dispersion (intercalation et exfoliation) le long des vis, en étudiant les échantillons prélevés sur les vis, afin de mieux comprendre le rôle du profil de vis sur la formation des nanocomposites.

IV.5.1 Diffraction des rayons X et mesures rhéologiques

IV.5.1.1 Profil n°1

Pour le profil n°1, nous avons effectué cinq démontages qui correspondent à différents débits (4,7, 14,4, et 29,1 kg/h) et à différentes vitesses de rotation (100, 200 et 300 tr/min). Les positions où les prélèvements des échantillons ont été effectués, notés A1-F1, sont présentées sur la Figure IV.25. Le point A1 correspond à l'échantillon récupéré juste avant la sortie de la zone de fusion, qui est assurée par l'élément de vis à pas inverse. Les points B1 – C1 correspondent aux échantillons prélevés sur le dernier malaxeur (ou les trois derniers malaxeurs pour la position D1) des blocs d'éléments malaxeurs. Les points E1 et F1 se situent respectivement à la tête des vis et en sortie de filière.

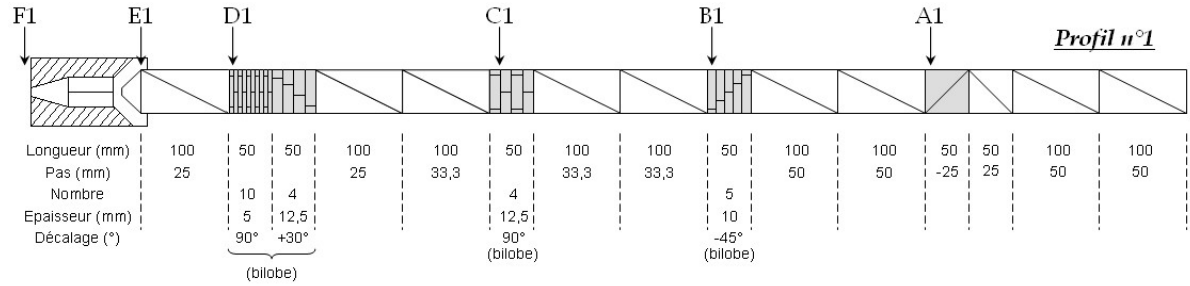
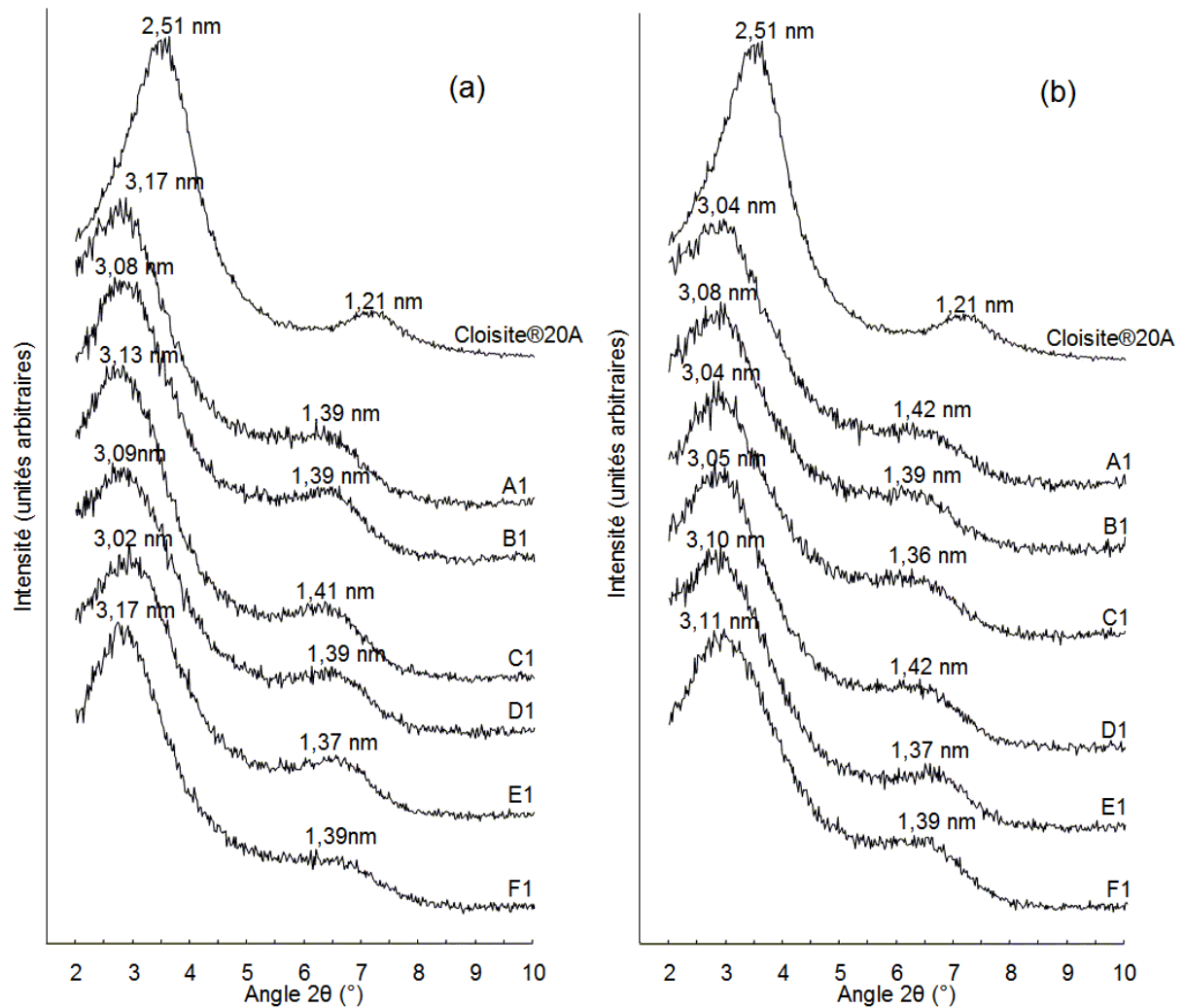


Figure IV.25 : Géométrie du profil n°1.

La Figure IV.26 présente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons obtenus le long des vis dans des conditions pour lesquelles le rapport Q/N est le plus élevé ($N = 200$ tr/min, $Q = 4,7$ kg/h) et le plus faible ($N = 100$ tr/min, $Q = 15,1$ kg/h). On constate que, quelle que soit la position le long des vis, la distance interlamellaire augmente par rapport à la Cloisite®20A de départ, indiquant une morphologie intercalée.


 Figure IV.26 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des échantillons prélevés le long du profil de vis n°1 dans les conditions (a) $N = 200$ tr/min, $Q = 4,7$ kg/h et (b) $N = 100$ tr/min, $Q = 15$ kg/h.

Cependant, aucune évolution de l'état d'intercalation le long des vis n'a été constatée. La distance interlamellaire reste pratiquement identique à celle observée en sortie de filière. La forme du pic elle aussi ne semble pas montrer de différence significative, quelle que soit la position le long des vis. Nous obtenons des résultats similaires quelles que soient les conditions d'extrusion, comme le montre la Figure IV.27. La distance interlamellaire se situe entre 3,0 nm et 3,2 nm. C'est la gamme de distances d_{001} que nous obtenons classiquement pour cette formulation (PP/m-PP2/20A, 80/15/5).

Sur la Figure IV.27, il est intéressant de noter que la morphologie intercalée est déjà obtenue dès à la sortie de la zone de fusion (point A1). Dans les conditions effectuées, le temps de séjour minimal en sortie de la zone de fusion, calculé par Ludovic® (cf. Figure IV.10), est de l'ordre de 12 secondes ($N = 200$ tr/min, $Q = 29,1$ kg/h). Ceci signifie que le mécanisme d'intercalation sous l'effet du cisaillement est extrêmement rapide, contrairement à celui observé au repos [2].

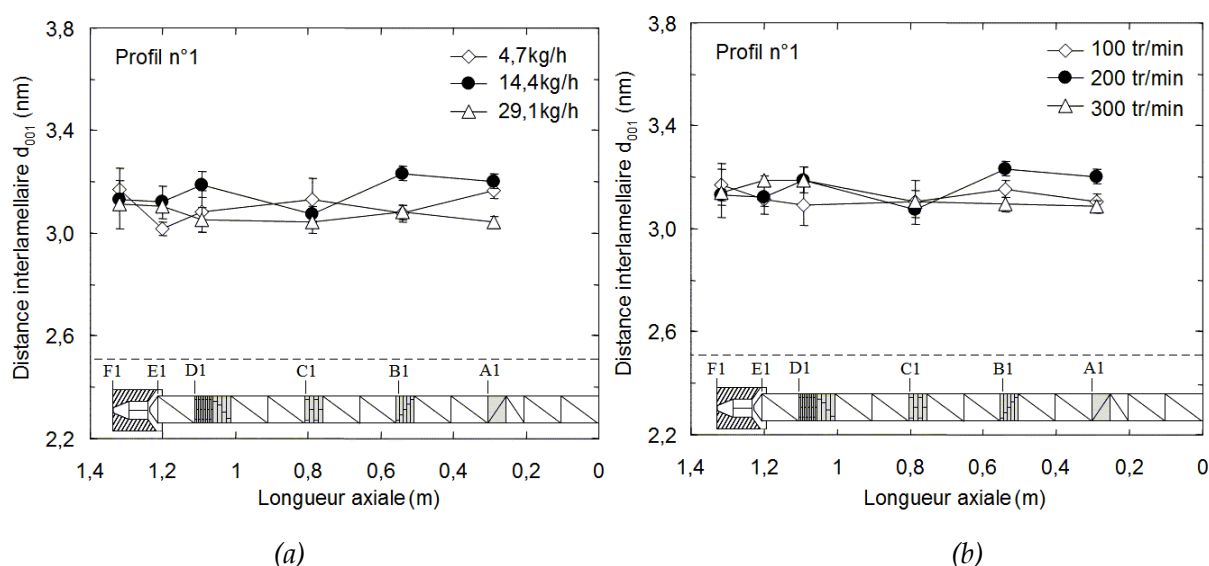


Figure IV.27 : Evolution de la distance interlamellaire le long du profil de vis n°1 pour les nanocomposites réalisés (a) à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min et (b) à différentes vitesses de rotation pour un débit fixé à 15 kg/h. (---) représente la valeur de d_{001} de la Cloisite®20A.

Après arrêt brutal de la machine et avant démontage du fourreau, celui-ci est rapidement refroidi à une température de 100 °C par la circulation interne d'eau. Cependant, le refroidissement n'est pas instantané. Il prend environ 5 minutes, ce qui est plus important que le temps passé dans le procédé d'extrusion (1 à 4 minutes dans les conditions effectuées). Ainsi, on peut imaginer que les résultats obtenus peuvent être perturbés par ce temps complémentaire, permettant aux chaînes de polymère de continuer à pénétrer dans l'espace entre les feuillets. Toutefois, si l'on compare les résultats obtenus en tête de vis (E1) et en sortie de filière (F1), pour lesquels le refroidissement est radicalement différent (trempe dans

l'eau pour F1, refroidissement lent pour E1), on observe que les résultats sont relativement identiques. En conséquence, on peut conclure que le temps de refroidissement dans l'extrudeuse n'a pas modifié significativement la morphologie intercalée des nanocomposites obtenus.

Afin d'étudier l'évolution de la morphologie le long des vis, nous avons effectué des mesures rhéologiques en régime dynamique pour chaque échantillon prélevé. Les résultats sont moyennés sur deux mesures. La Figure IV.28 présente le module élastique G' et la viscosité complexe $|\eta^*|$ des échantillons prélevés à différentes positions le long des vis, pour les conditions $N = 200$ tr/min et $Q = 4,7$ kg/h. Nous rappelons que la meilleure dispersion en sortie de filière est observée dans cette condition (Q/N le plus faible). Pour mieux comparer, les résultats des plus mauvaises conditions ($N = 100$ tr/min, $Q = 15,1$ kg/h, Q/N le plus élevé) sont également présentés à la Figure IV.29. Dans le cas des meilleures conditions d'extrusion, l'augmentation du module élastique G' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ à basse fréquence est observée dès la sortie de la zone de fusion (courbe A1), et continue à évoluer légèrement le long des vis. Dans le cas des mauvaises conditions d'extrusion, la remontée du module élastique et de la viscosité complexe est beaucoup moins marquée, et l'évolution du comportement rhéologique le long des vis semble plus limitée.

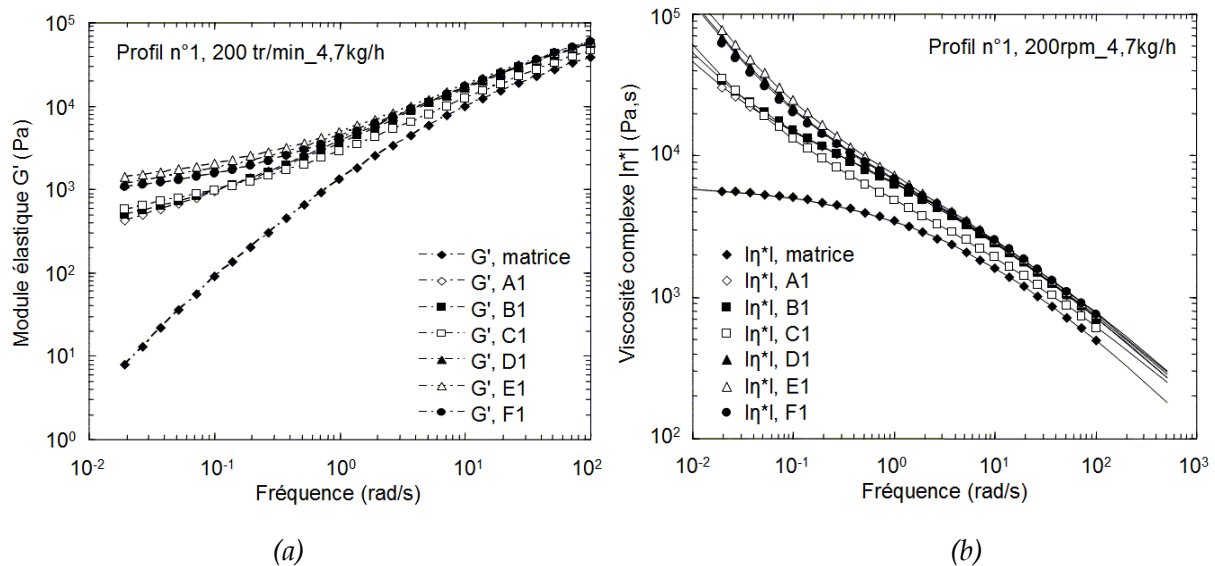


Figure IV.28 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 à un débit de 4,7 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

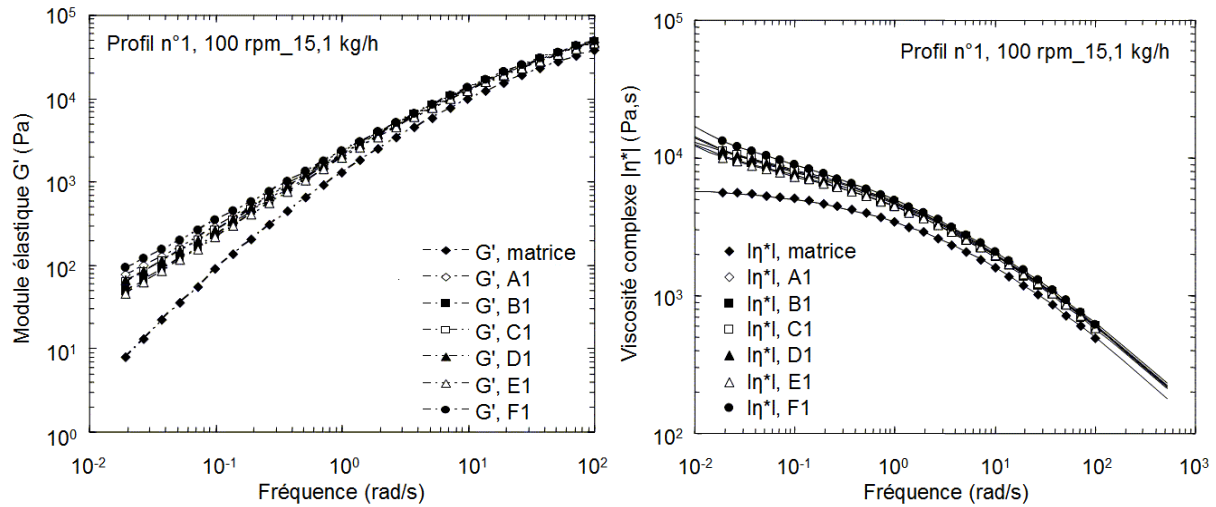


Figure IV.29 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 à un débit de 15,1 kg/h et une vitesse de rotation de 100 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

Afin de mieux comparer ces résultats, nous traçons sur la Figure IV.30 l'évolution de la contrainte σ_0 , calculée par la loi de Carreau-Yasuda, des échantillons prélevés le long des vis pour différentes conditions d'extrusion. A une vitesse de rotation fixée, l'évolution de la morphologie le long des vis est observée seulement à faible débit (4,7 kg/h), pour lequel la valeur de contrainte σ_0 , donc le niveau d'exfoliation, augmente progressivement. Cependant, l'évolution de la morphologie le long des vis reste néanmoins limitée par rapport à celle constatée en sortie de filière en faisant varier les conditions d'extrusion. Le niveau d'exfoliation est nettement amélioré, quelle que soit la position le long des vis, lorsque le débit diminue.

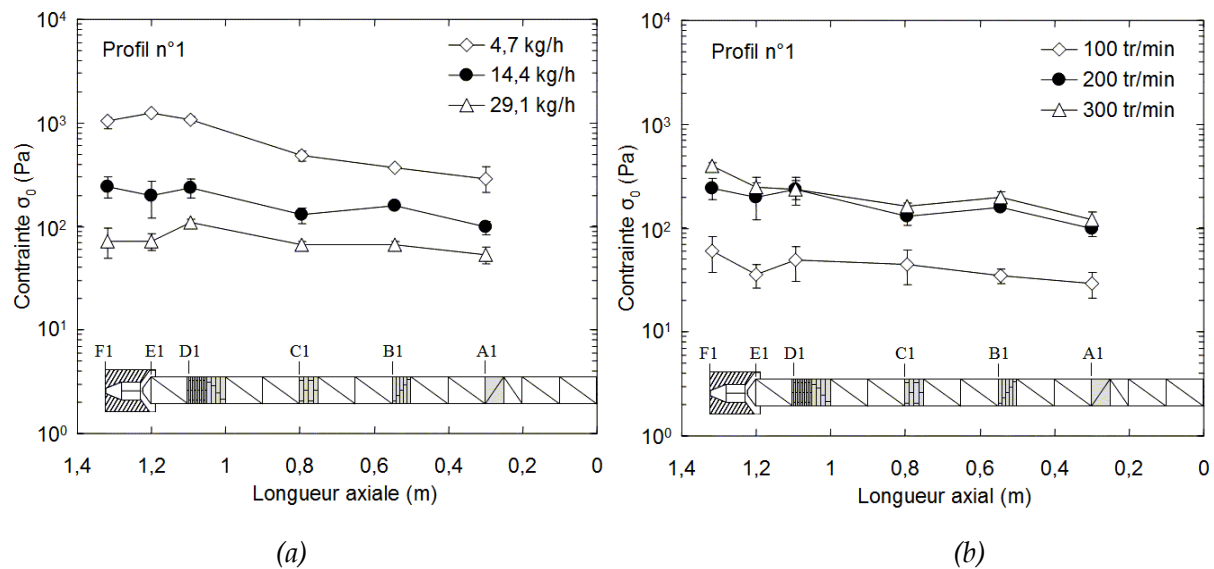


Figure IV.30 : Evolution de la contrainte σ_0 le long des vis n°1 pour les nanocomposites réalisés (a) à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min et (b) à différentes vitesses de rotation pour un débit fixé à 15 kg/h.

Pour un débit fixé, l'évolution de la morphologie le long des vis reste elle aussi très limitée, et ce quelle que soit la vitesse de rotation. Nous n'observons qu'une amélioration globale, due à la vitesse de rotation. Elle est très marquée lorsque la vitesse de rotation passe de 100 à 200 tr/min, et ce dans toutes les positions le long des vis. Compte tenu de l'incertitude de la mesure rhéologique, la différence de morphologie obtenue entre les vitesses de rotation de 200 et 300 tr/min n'est pas significative.

Les résultats de cette étude montrent que, contrairement à ce que l'on pouvait imaginer, la morphologie finale des nanocomposites est quasiment obtenue dès la sortie de la zone de fusion. Une évolution significative de la morphologie le long des vis n'est observée que pour une seule condition, pour un débit de 4,7 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. Au vu de ces résultats, il n'a pas été jugé utile de procéder à une observation des échantillons le long des vis par microscopie électronique à transmission.

IV.5.1.2 Profil n°2

Pour le profil n°2, nous avons effectué des observations de l'évolution de la morphologie le long des vis pour une vitesse de rotation fixée et différents débits. Nous rappelons la géométrie du profil de vis n°2 sur la Figure IV.31. Les positions où le prélèvement a été effectué sont indiquées par les lettres A2 – F2. La zone de fusion du profil n°2 est assurée par un bloc d'éléments malaxeurs décalés en sens inverse à -45° . La première zone de mélange comporte un élément de vis à pas inverse et un bloc d'éléments malaxeurs décalés également en sens inverse (-45°). La deuxième et la troisième zone de mélange sont constituées de blocs d'éléments malaxeurs décalés respectivement en sens positif ($+30^\circ$) et neutre (90°). Le profil n°2 est effectivement plus sévère que le profil n°1.

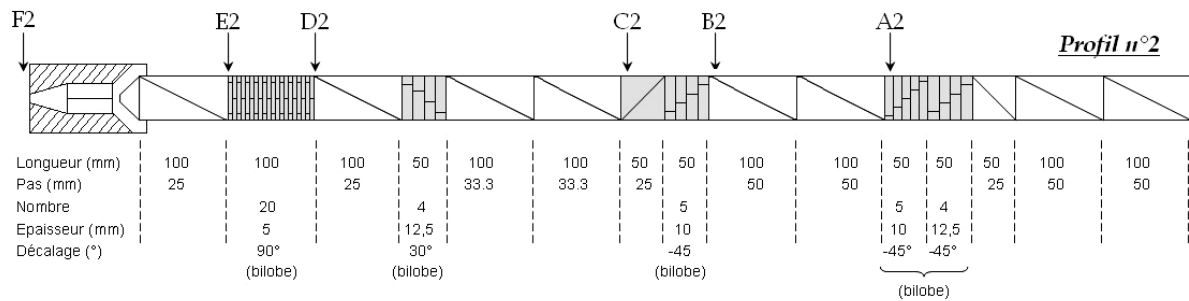


Figure IV.31 : Géométrie du profil de vis n°2.

La Figure IV.32 présente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons prélevés le long des vis n°2 pour les débits de 5,5 kg/h et de 30,7 kg/h respectivement. Comme pour le profil n°1, on peut constater que la distance interlamellaire d_{001} est supérieure à celle de la Cloisite® 20A de départ, indiquant une morphologie intercalée, et ce quelles que soient la position et les conditions d'extrusion. Cependant, pour le faible débit (Figure IV.32a), nous observons une évolution à la fois de la position du pic et de sa forme. L'intensité du pic augmente progressivement de la zone de fusion à la sortie de la filière. Pour le fort débit, aucune évolution n'a été constatée, ni sur la valeur de la distance interlamellaire, ni sur la forme du pic.

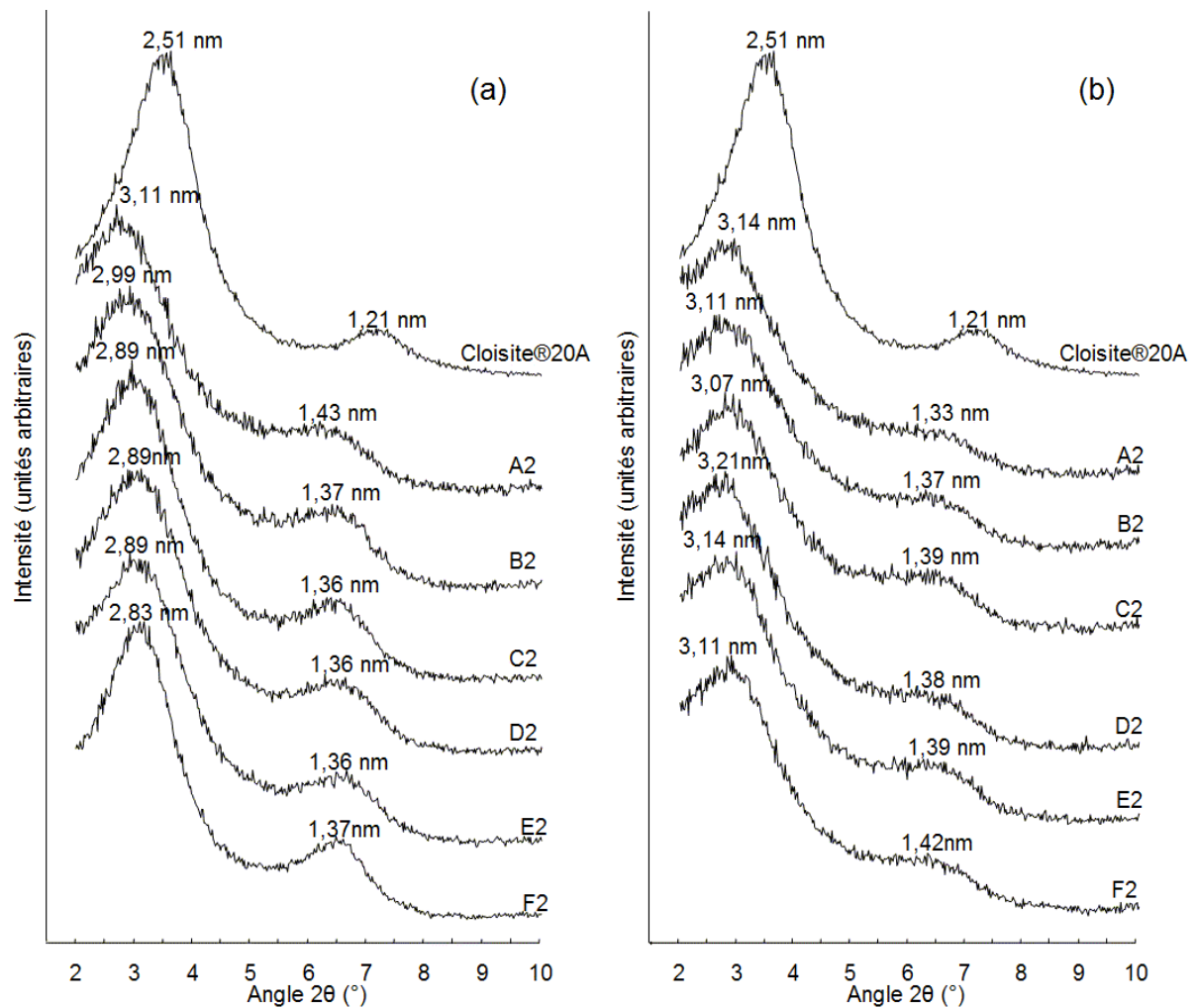


Figure IV.32 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des échantillons prélevés le long du profil de vis n°2 dans les conditions (a) $N = 200$ tr/min, $Q = 5,5$ kg/h et (b) $N = 200$ tr/min, $Q = 30,7$ kg/h.

Nous traçons sur la Figure IV.33 les évolutions de la distance d_{001} le long des vis pour les différents débits étudiés. Pour un débit égal ou supérieur à 15 kg/h, les résultats sont identiques à ceux observés pour le profil n°1. La distance d_{001} se situe entre 3,0 et 3,2 nm et n'évolue pas le long des vis. Une morphologie intercalée est obtenue dès la sortie de la zone de fusion. Cependant, à faible débit (~5 kg/h), nous observons une diminution significative de la distance d_{001} le long des vis. En sortie de la zone de fusion (point A1), le niveau d'intercalation est identique à celui du fort débit. Il diminue par la suite très rapidement, lors du passage de la première zone de mélange (B2 et C2), puis reste relativement constant. On peut donc penser que la diminution de la distance d_{001} peut être liée à la fois à une température élevée due à la dissipation visqueuse et à un temps de séjour plus long pour un faible débit. Les résultats calculés par le logiciel Ludovic® à ce débit (5,5kg/h) pour ce profil montrent que la température moyenne en sortie de la zone de fusion jusqu'au point C2 se situe entre 215°C et 223°C, pour un temps de séjour de l'ordre de 110 secondes (cf. la Section IV.3). Ceci indique qu'une éventuelle dégradation est possible. Cependant, il est difficile de confirmer l'origine de cette diminution, qu'elle soit due à la migration des chaînes de polymère déjà intercalées ou à la dégradation des tensioactifs.

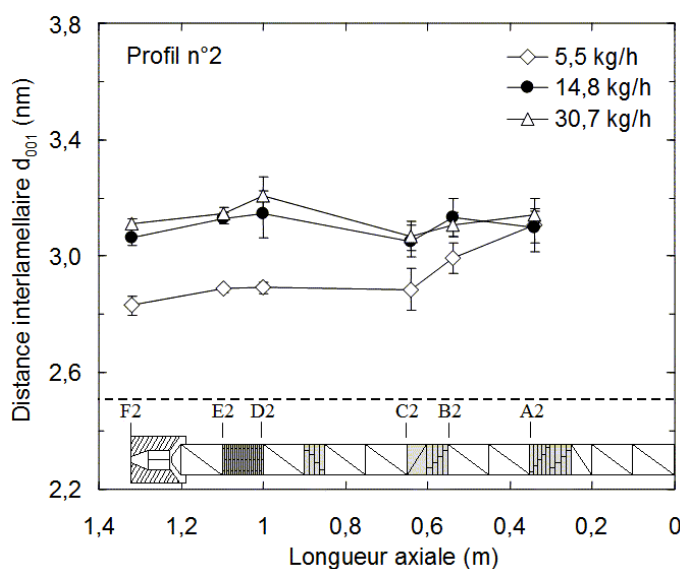


Figure IV.33 : Evolution de la distance interlamellaire le long du profil de vis n°2 pour les nanocomposites réalisés à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min. (- - -) représente la valeur de d_{001} de la Cloisite®20A.

Concernant l'évolution de l'état d'exfoliation le long des vis n°2, nous avons effectué les mesures rhéologiques sur chaque échantillon, comme dans le cas précédent. Les résultats sont présentés sur les Figures IV.34, IV.35 et IV.36. Nous obtenons des résultats différents de ceux indiqués par la diffraction des rayons X. Une augmentation du niveau d'exfoliation le long des vis est observée à faible débit (5,5kg/h), alors que le niveau d'intercalation diminue.

Nous avons constaté dans le chapitre précédent que l'état d'intercalation n'est pas étroitement lié au niveau d'exfoliation. Toutefois, la diminution de la distance d_{001} peut rendre éventuellement plus difficile la séparation des feuillets regroupés en cristallites. L'augmentation de la contrainte σ_0 peut être, dans ce cas, provoquée par l'évolution de la dispersion au niveau des cristallites plutôt qu'à celui des feuillets d'argile individuels.

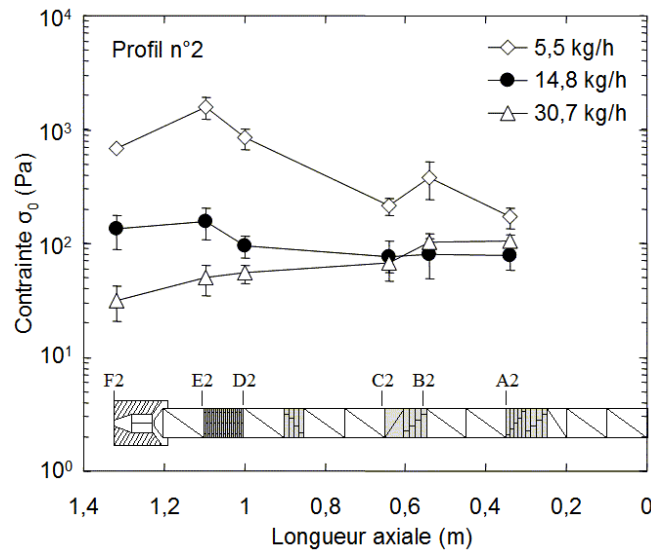


Figure IV.34 : Evolutions de la contrainte σ_0 le long des vis n°2 pour les nanocomposites réalisés à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min.

Dans le cas d'un débit plus important ($Q = 14,8$ kg/h), une évolution très légère de la morphologie le long des vis est observée. Pour le plus fort débit ($Q = 30,7$ kg/h), la contrainte σ_0 semble diminuer le long des vis. Cette diminution est difficile à expliquer. En effet, elle n'est certainement pas due à la dégradation du polypropylène car le comportement de l'extrudat (polypropylène pur) reste identique à celui du granulé.

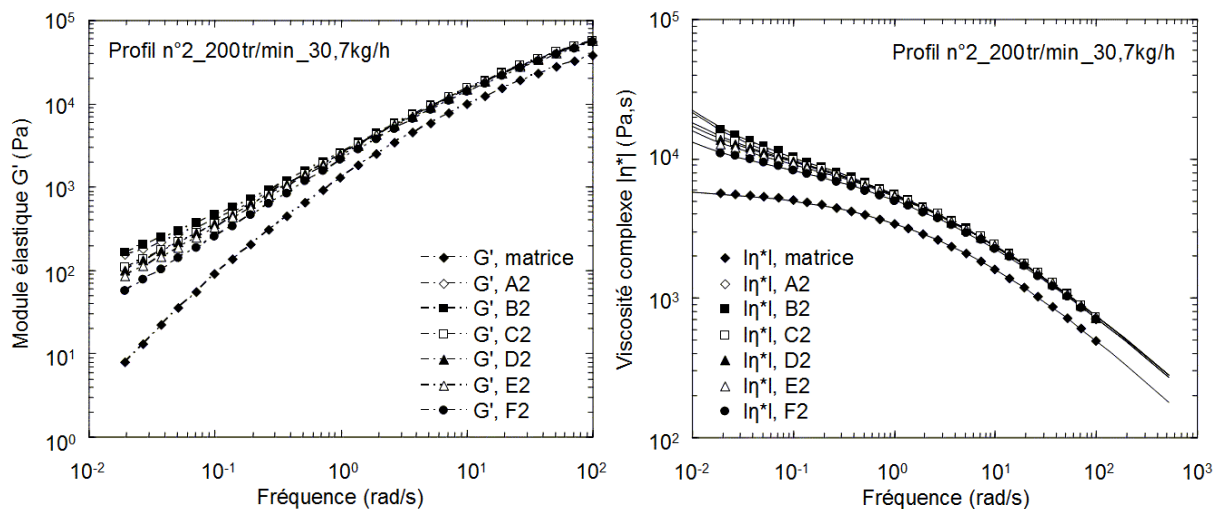


Figure IV.35 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2 à un débit de 30,7 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

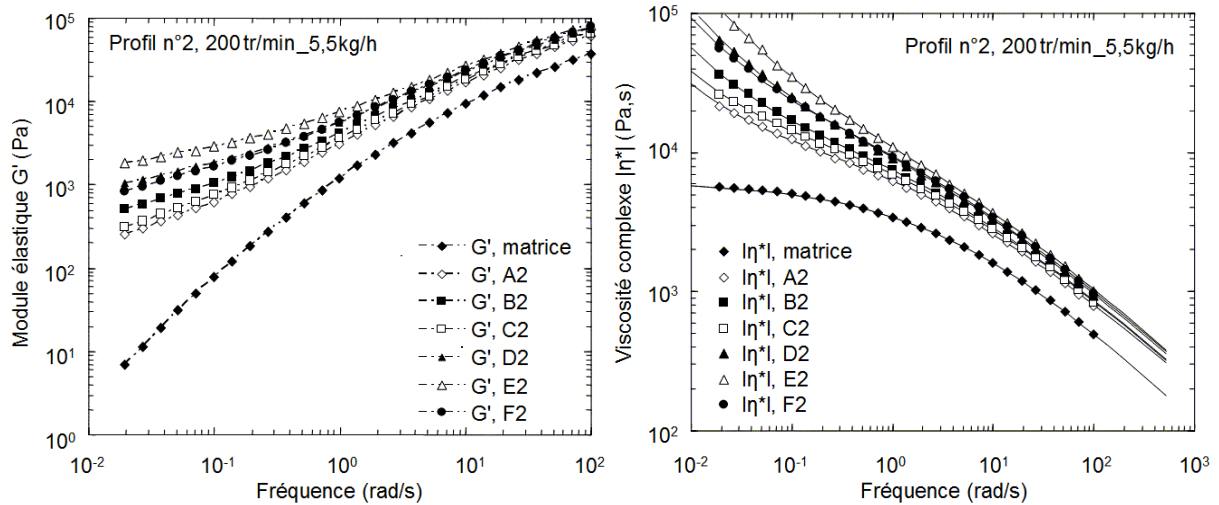


Figure IV.36 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2 à un débit de 5,5 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

IV.5.1.3 Profil n°3

Nous présentons dans cette partie l'évolution de la morphologie le long des vis n°3. Pour ce profil, deux débits ont été testés, en fixant la vitesse de rotation à 200 tr/min. La géométrie de ce profil est présentée sur la Figure IV.37. La zone de fusion est identique à celle du profil n°1. Elle est assurée par un élément de vis à pas inverse. Les vis comportent quatre zones de mélange, constituées d'un élément à pas inverse et de blocs malaxeurs. Ce profil est le plus sévère des trois profils étudiés.

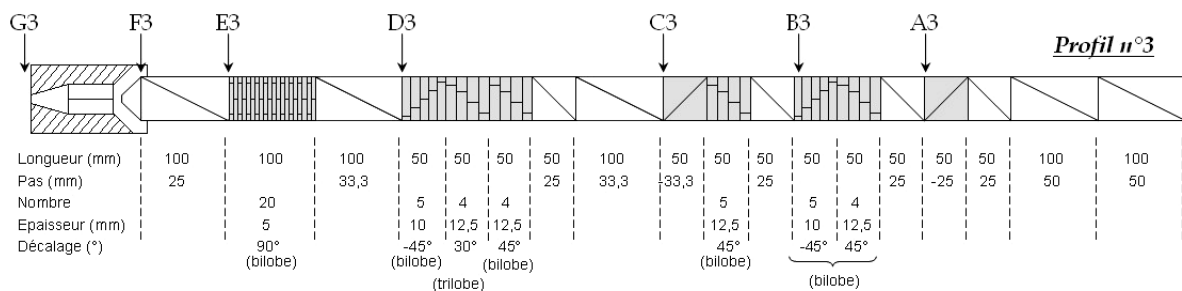


Figure IV.37 : Géométrie du profil de vis n°3.

La Figure IV.38 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons prélevés le long des vis à deux débits, 5,5 kg/h et 15,2 kg/h, pour la vitesse de rotation de 200 tr/min. Les résultats obtenus sont comparables à ceux issus du profil n°2. On observe, pour le faible débit, une diminution de la distance interlamellaire ainsi qu'une augmentation

de l'intensité du pic. Par contre, pour le fort débit, la distance interlamellaire ainsi que l'intensité du pic restent relativement identiques, quelle que soit la position.

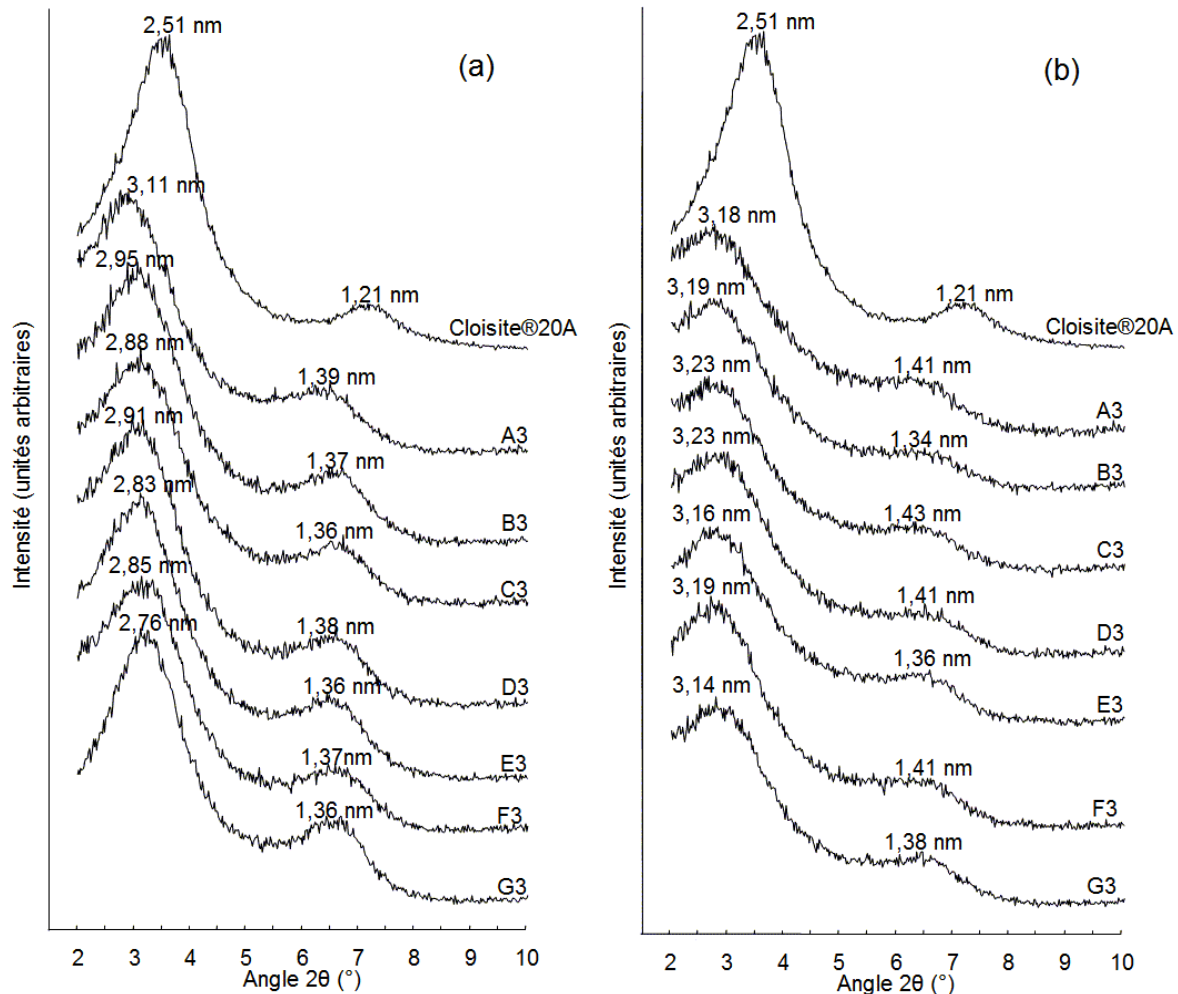


Figure IV.38 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des échantillons prélevés le long du profil de vis n°3 dans les conditions (a) $N = 200$ tr/min, $Q = 5,5$ kg/h et (b) $N = 200$ tr/min, $Q = 15,2$ kg/h.

La Figure IV.39 compare la distance interlamellaire obtenue le long des vis du profil n°3 pour les différents débits. On constate effectivement que les résultats sont relativement similaires à ceux des nanocomposites issus du profil n°2. La distance d_{001} diminue rapidement à faible débit (5,5 kg/h) lors du passage de la première et de la deuxième zone de mélange (B3 et C3), puis reste relativement constante. Ces zones (de A3 à C3) sont fortement cisailées, conduisant à une température située entre 212°C et 219°C (cf. Figure IV.14) avec un temps de séjour de l'ordre de 121 secondes.

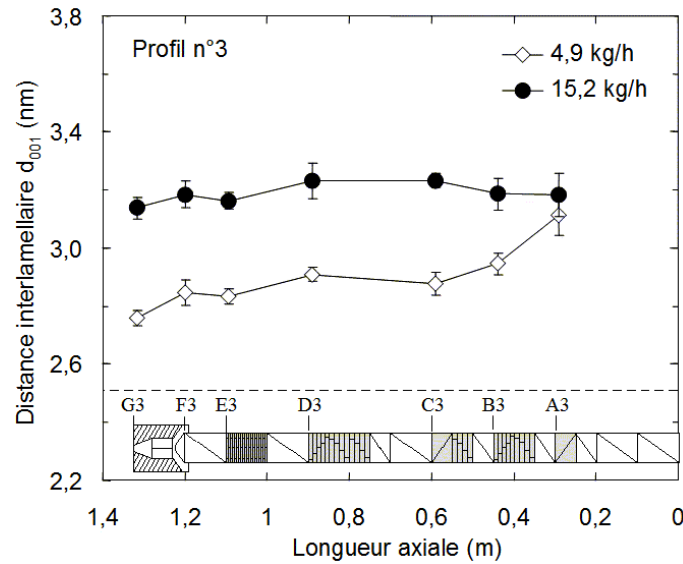


Figure IV.39 : Evolution de la distance interlamellaire le long du profil de vis n°3 pour les nanocomposites réalisés à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min.
(- - -) représente la valeur de d_{001} de la Cloisite®20A.

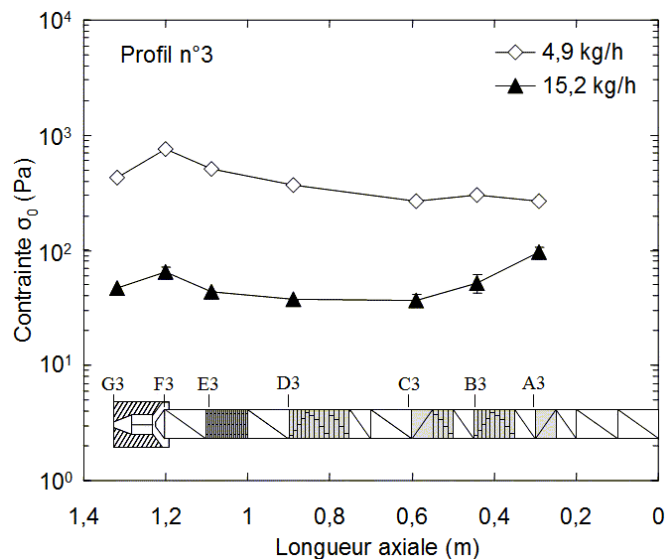


Figure IV.40 : Evolutions de la contrainte σ_0 le long des vis n°3 pour les nanocomposites réalisés à différents débits pour une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min.

La Figure IV.40 montre l'évolution de l'état d'exfoliation, caractérisé par les mesures rhéologiques, le long des vis n°3 pour différents débits. Les comportements rhéologiques pour chaque échantillon prélevé le long des vis sont présentés en Annexe-A10. Sur la Figure IV.40, on remarque encore une fois que l'évolution de la morphologie le long des vis est très limitée. A faible débit (4,9 kg/h), la contrainte σ_0 n'augmente que légèrement le long des vis. A fort débit (15,2 kg/h), nous observons une diminution progressive de la contrainte σ_0 lors du passage de la première (B3) et de la deuxième (C3) zone de mélange, suivie d'une stabilisation. Ce comportement a déjà été observé sur le profil de vis n°2, mais avec un débit plus élevé (30,7 kg/h).

IV.5.2 Comparaison de l'effet du profil de vis

L'analyse des évolutions de la morphologie le long des vis pour chaque profil va nous permettre de mieux comprendre l'influence de ce dernier sur la formation des nanocomposites. Nous comparons tout d'abord (Figures IV.41 et IV.42) l'évolution de l'état d'intercalation le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec les trois profils à deux débits ($\sim 5 \text{ kg/h}$ et $\sim 15 \text{ kg/h}$). En sortie de la zone de fusion, le niveau d'intercalation est relativement comparable, indépendant des éléments de vis utilisés pour la fusion (bloc d'éléments malaxeurs décalés en sens inverse ou élément de vis à pas inverse) et des conditions opératoires. La différence observée sur d_{001} reste dans le domaine d'incertitude de la mesure. d_{001} se situe entre 3,0 nm et 3,2 nm. Le niveau d'intercalation diminue par la suite significativement pour les profils n°2 et n°3 à faible débit. Pour le profil n°2, la diminution est constatée dès l'entrée de la première zone de mélange, comportant un bloc malaxeur décalé à -45° suivi par un élément de vis à pas inverse, puis d_{001} reste à peu près constante. Cette diminution est probablement due à une température élevée et à un temps de séjour long dans ces éléments de vis. Le profil n°3 confirme également la tendance à une diminution du niveau d'intercalation lorsque l'on utilise des éléments de vis sévères en opérant à faible débit. La distance d_{001} est significativement diminuée lors du passage de la première zone de mélange.

Un point intéressant concernant la diminution du niveau d'intercalation est que la distance d_{001} ne diminue pas de manière progressive le long des vis. Elle se stabilise par la suite, notamment pour le profil n°3 qui comporte un bloc de malaxeurs assez important (situé à la position $\sim 0,8 \text{ m}$). Pourtant, le polymère passe dans ce bloc malaxeur à une température située entre 217° et 219°C , pour un temps de séjour moyen de l'ordre d'une minute (cf. Figure IV.14). Ce traitement est relativement le même que celui subi dans le bloc d'éléments malaxeurs situé à la position $\sim 0,4 \text{ m}$, où le matériau passe approximativement 52 secondes à une température de l'ordre de 218°C .

Nous avons évoqué deux hypothèses concernant l'origine de la diminution du niveau d'intercalation : la dégradation des tensioactifs et la migration des chaînes de polymère déjà intercalées. Comme montré en Annexe-A3, en chauffant la Cloisite®20A à une température de 215°C à l'air ambiant pendant 10 min, la distance d_{001} reste relativement constante. Il est donc envisageable que la migration des chaînes déjà intercalées puisse être à l'origine de la diminution du niveau d'intercalation observée, même si nous n'avons pas pu le montrer d'une manière évidente.

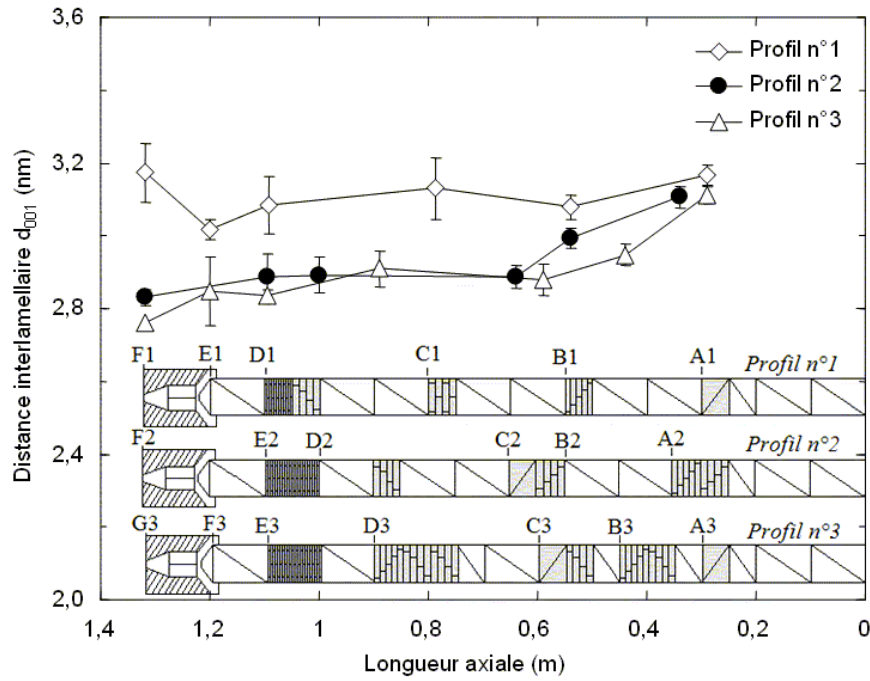


Figure IV.41 : Effet du profil de vis sur l'évolution de la distance interlamellaire (état d'intercalation) le long des vis pour une vitesse de rotation de 200 tr/min et un débit de ~5kg/h.

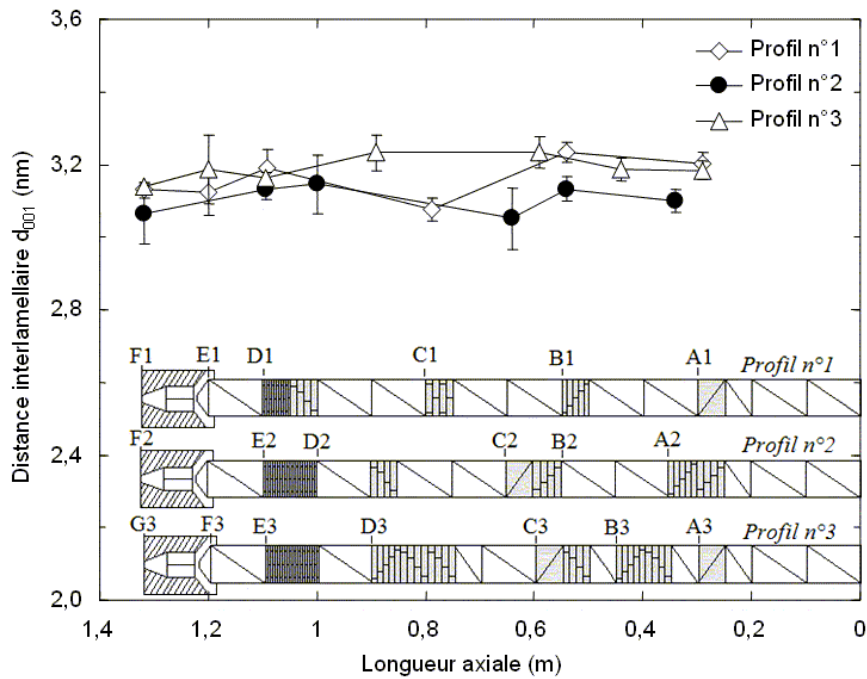


Figure IV.42 : Effet du profil de vis sur l'évolution de la distance interlamellaire (état d'intercalation) le long des vis pour une vitesse de rotation de 200 tr/min et un débit de ~15kg/h.

Les Figures IV.43 et IV.44 présentent une comparaison de l'effet du profil de vis sur l'évolution de l'état d'exfoliation le long des vis pour les nanocomposites réalisés à différents débits. Globalement, on observe une amélioration du niveau d'exfoliation le long des vis seulement à faible débit, quel que soit le profil de vis utilisé. En sortie de la zone de fusion, les profils n°1 et n°3 présentent relativement la même valeur de la contrainte σ_0 , quel que soit

le débit, ce qui montre une bonne reproductibilité des essais du fait que le profil de vis est identique dans cet zone (l'élément de vis à pas inverse est utilisé pour assurer la fusion). Pour le profil n°2, l'utilisation d'un bloc d'éléments malaxeurs dans la zone de fusion semble conduire à une valeur de contrainte σ_0 légèrement inférieure, notamment à faible débit. Cependant, le rôle joué par les différents éléments placés le long des vis après la zone de fusion ne semble pas évident. Pour le faible débit (Figure IV.43), si l'on compare les profils n°1 et n°3, les blocs d'éléments malaxeurs (de B1 à E1, et de C3 à E3) semblent améliorer le niveau d'exfoliation. Le niveau d'exfoliation inférieur observé pour le profil n°3 par rapport au profil n°1 peut être attribué à un niveau d'intercalation différent. Pourtant, si l'on regarde le profil n°2, l'amélioration du niveau d'exfoliation peut également se faire sans éléments très restrictifs. La contrainte σ_0 augmente significativement des points C2 à D2, avec seulement un bloc malaxeur décalé positivement. Vu ces résultats, il est extrêmement difficile d'identifier localement le rôle de chaque élément.

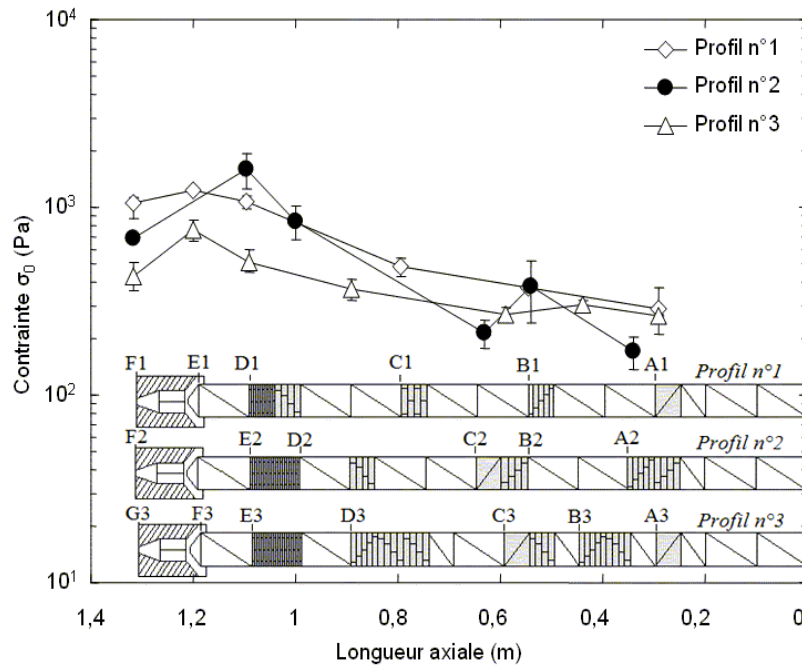


Figure IV.43 : Effet du profil de vis sur l'évolution de la contrainte σ_0 (état d'exfoliation) le long des vis pour une vitesse de rotation de 200 tr/min et un débit de ~ 5 kg/h.

Pour un fort débit (Figure IV.44), les différents éléments de vis ne semblent pas jouer leur rôle. Pour les profils n°1 et n°2, le niveau d'exfoliation final est quasiment obtenu dès la sortie de la zone de fusion. Pour le profil n°3, nous observons des résultats inattendus : une diminution du niveau d'exfoliation. Cette diminution est significative si l'on considère le niveau d'exfoliation en sortie de la zone de fusion, où la valeur de la contrainte σ_0 est similaire à celle du profil n°1. Nous rappelons que, pour cette condition opératoire, le niveau d'intercalation reste relativement similaire, quel que soit le profil de vis. Nous n'avons pas

pu trouver d'explications claires sur ce résultat. Quoi qu'il en soit, il apparaît que la dispersion de l'argile organophile se passe essentiellement au stade de la fusion. L'utilisation d'éléments restrictifs pour créer un profil sévère ne semble pas être une bonne solution pour la réalisation des nanocomposites. Ces éléments tendent à diminuer le niveau d'intercalation et, dans certaines conditions, ils peuvent également diminuer le niveau d'exfoliation obtenu en sortie de la zone de fusion.

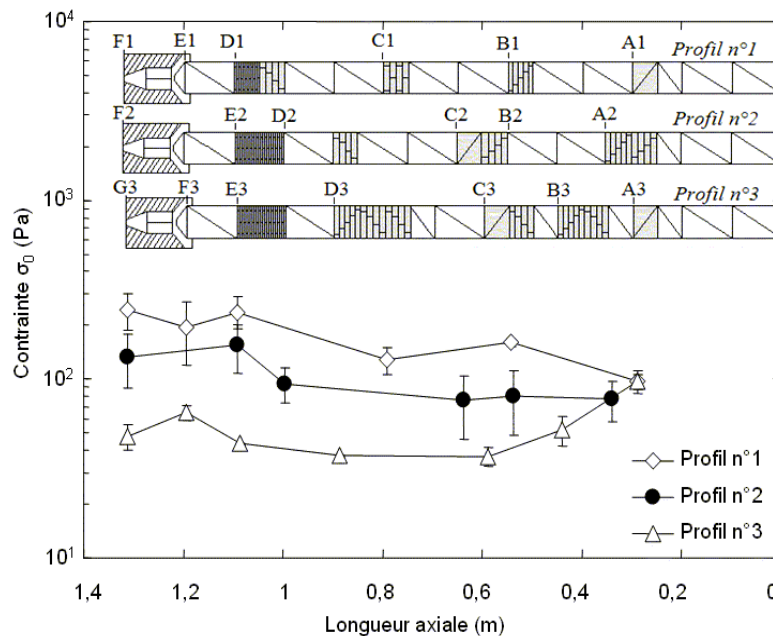


Figure IV.44 : Effet du profil de vis sur l'évolution de la contrainte σ_0 (état d'exfoliation) le long des vis pour une vitesse de rotation de 200 tr/min et un débit de $\sim 15 \text{ kg/h}$.

IV.5.3 Observations morphologiques

Comme nous l'avons observé par les mesures rhéologiques, l'évolution de la morphologie le long des vis à l'échelle des cristallites et des feuillettes est très limitée. Nous avons donc jugé inutile de procéder à une observation des échantillons à l'échelle nanoscopique par microscopie électronique à transmission. Cependant, il est intéressant d'effectuer des observations morphologiques à l'échelle microscopique par microscopie électronique à balayage, afin de constater la présence d'agglomérats ainsi que leur évolution le long de vis.

La Figure IV.45 présente la microstructure en sortie de filière pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1, pour les différentes conditions opératoires. Les observations ont été effectuées sur la surface parallèle au sens d'écoulement en sortie de filière (section du tube). Les taches noires représentent les particules d'argile au sein de la matrice. On observe effectivement des agglomérats créés lors de l'extrusion. Ces agglomérats peuvent atteindre parfois une taille très importante, de l'ordre de centaines de microns. Sur

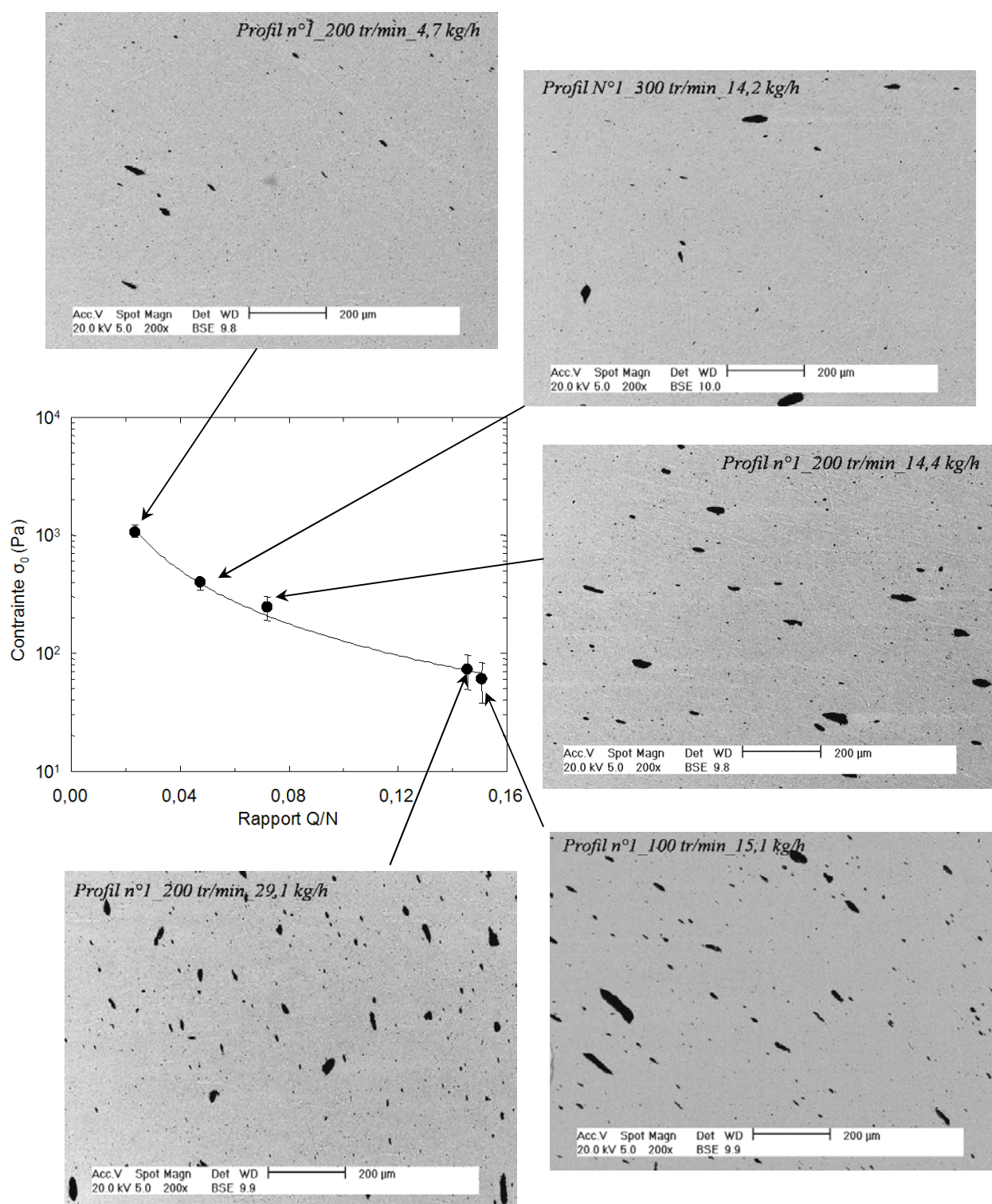


Figure IV.45 : Relation entre la microstructure observée par microscopie électronique à balayage et l'état d'exfoliation caractérisé par les mesures rhéologiques pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 pour différentes conditions opératoires. Les images correspondent aux échantillons récupérés en sortie de filière pour un grossissement de 200X.

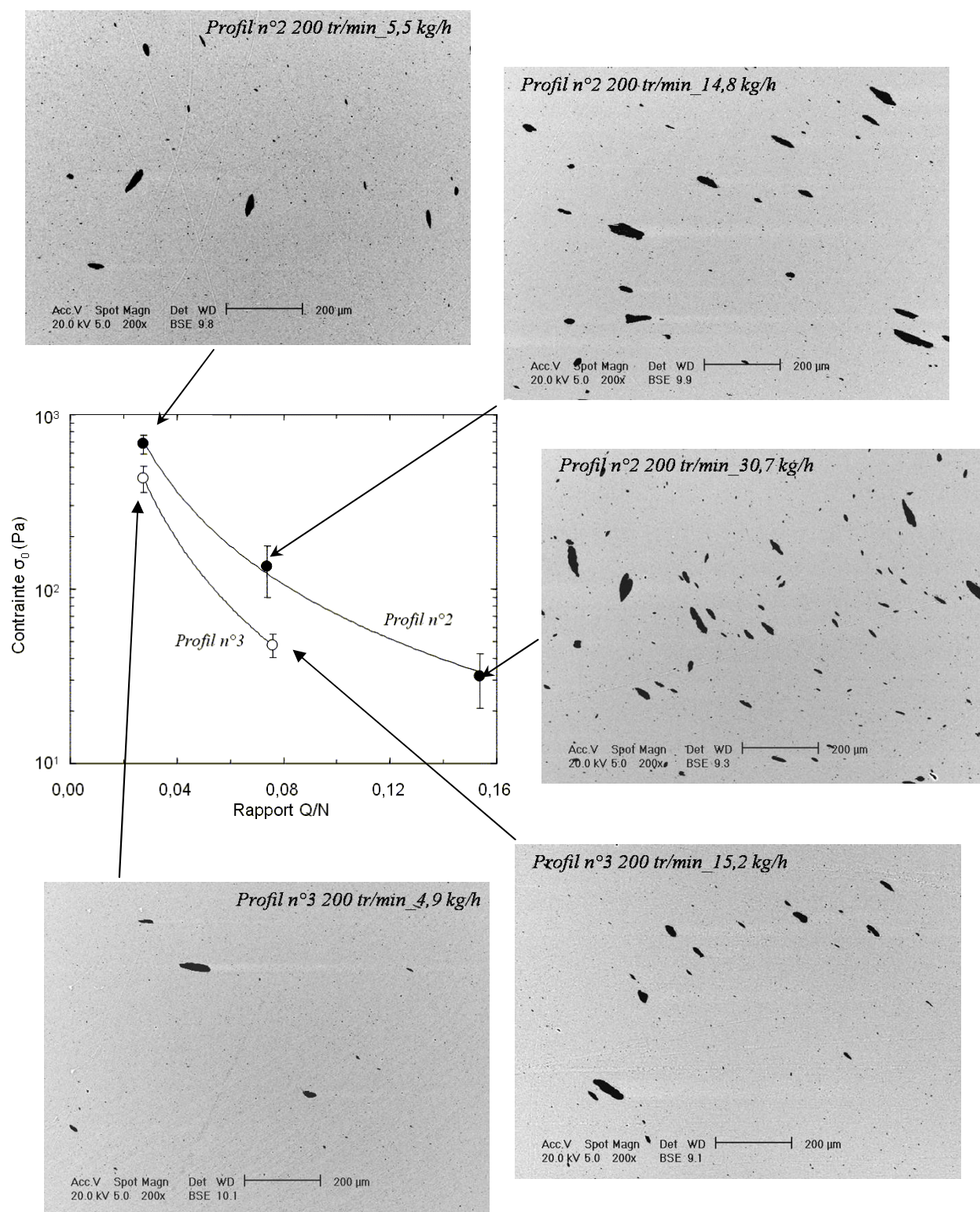


Figure IV.46 : Relation entre la microstructure observée par microscopie électronique à balayage et l'état d'exfoliation caractérisé par les mesures rhéologiques pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2 et le profil n°3, pour différents débits d'alimentation. Les images correspondent aux échantillons récupérés en sortie de filière pour un grossissement de 200X.

la Figure IV.45, l'effet des conditions opératoires, représentées sous forme du rapport Q/N , est évident. A faible rapport Q/N , l'état de dispersion à l'échelle microscopique est clairement amélioré. Les nanocomposites contiennent très peu de gros agglomérats. Pour un rapport Q/N important, les nanocomposites présentent des agglomérats à la fois d'une taille plus importante et aussi plus nombreux.

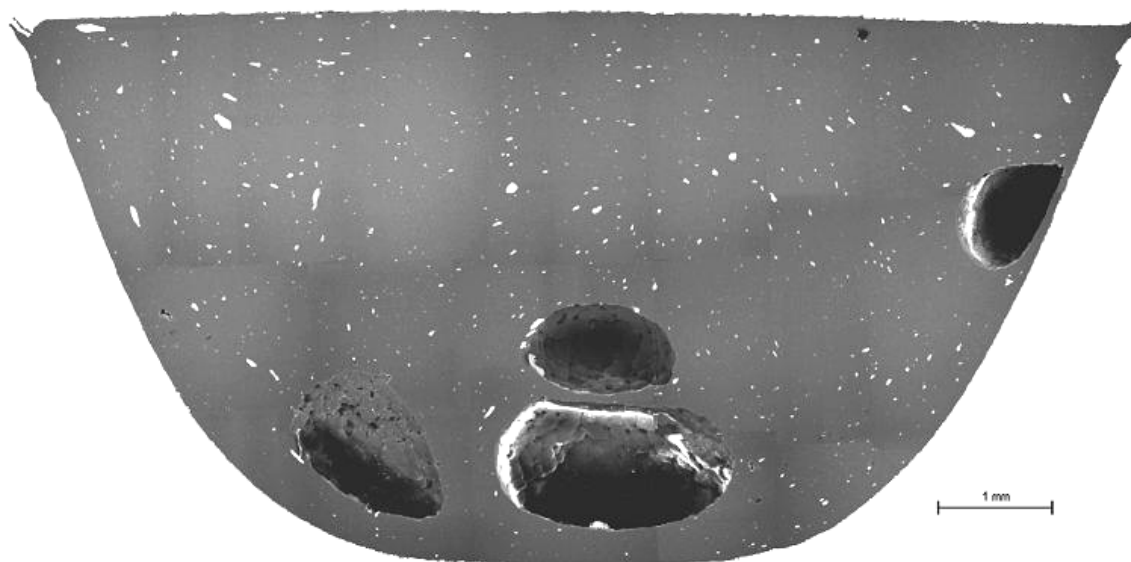
Les résultats obtenus au MEB sont cohérents avec ceux observés par MET et caractérisés par les mesures rhéologiques : l'état de dispersion est amélioré lorsque le rapport Q/N diminue. Les clichés MEB des échantillons en sortie de filière pour les nanocomposites réalisés avec les profils n°2 et n°3 (Figure IV.46) confirment également l'amélioration de l'état de dispersion à faible rapport Q/N . Les conditions opératoires influent donc sur l'état de dispersion à l'échelle microscopique, de la même manière qu'à l'échelle nanoscopique.

Comme l'on a vu que l'état de dispersion final des nanocomposites est quasiment établi dès la sortie de la zone de fusion, il est intéressant d'effectuer des observations de microstructure dans cette zone, afin de mettre en évidence son importance sur la formation des nanocomposites. Les résultats peuvent être également comparés à ceux observés en sortie de filière, pour observer le rôle des différents profils de vis sur la dispersion.

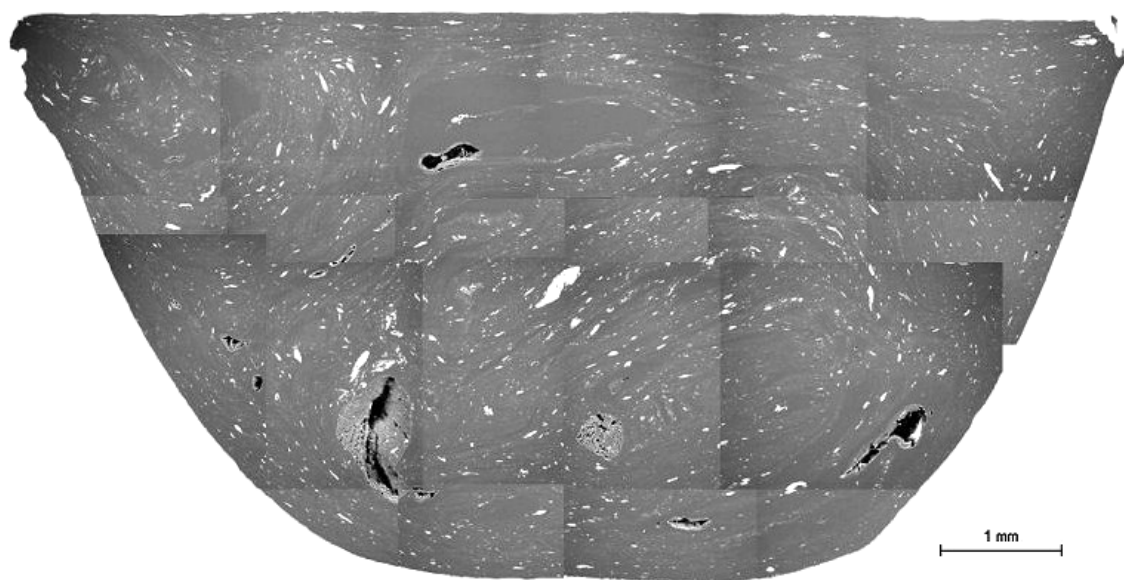
La Figure IV.47 montre une vue globale de l'état de la Cloisite®20A au sein de la matrice en sortie de la zone de fusion, pour le profil n°1 qui comporte l'élément de vis à pas inverse, dans deux conditions opératoires extrêmes (rapport Q/N maximal et minimal). Les particules d'argile sont cette fois-ci représentées par les taches blanches. Sur la Figure IV.47, on constate que l'état de dispersion est considérablement différent. Les clichés MEB montrent clairement qu'à faible rapport Q/N ($N = 200$ tr/min, $Q = 4,7$ kg/h), les nanocomposites contiennent beaucoup moins d'agglomérats. Ces derniers sont déjà répartis dans la matrice de manière homogène. Par contre, pour un fort rapport Q/N , la dispersion n'est pas encore homogène. On observe certains endroits où il n'y a que la matrice. On remarque par ailleurs que l'agglomération due au compactage des granulés de polymère et des poudres d'argile est très importante. Ceci peut remettre en question le mode d'introduction de la charge, simultanément avec le polymère solide. Toutefois, c'est aussi à cet endroit que l'essentiel de l'exfoliation de l'argile a eu lieu.

Les Figures IV.48 et 49 présentent les évolutions ultérieures de ces morphologies le long des vis (profil n°1). A faible rapport Q/N , on constate que l'état des agglomérats reste relativement identique. Ils n'ont quasiment pas évolué de la sortie de la zone de fusion jusqu'à la filière. Pour le fort rapport Q/N , l'évolution n'est observée qu'au début des vis et semblerait avoir simplement homogénéisé le mélange. Les agglomérats ont toujours la même taille et le nombre reste relativement identique, quel que soit l'endroit où l'on effectue les observations.

L'état de dispersion à l'échelle microscopique n'a pas évolué de manière très importante le long des vis. La dispersion à l'échelle microscopique est accentuée dans la zone de fusion, comme l'exfoliation à l'échelle nanoscopique, et dépend fortement des conditions opératoires.



(a)



(b)

Figure IV.47 : Comparaison de l'état de dispersion en sortie de la zone de fusion pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°1 dans différentes conditions opératoires (a) $N = 200$ tr/min, $Q = 4,7$ kg/h et (b) $N = 100$ tr/min, $Q = 15,1$ kg/h.

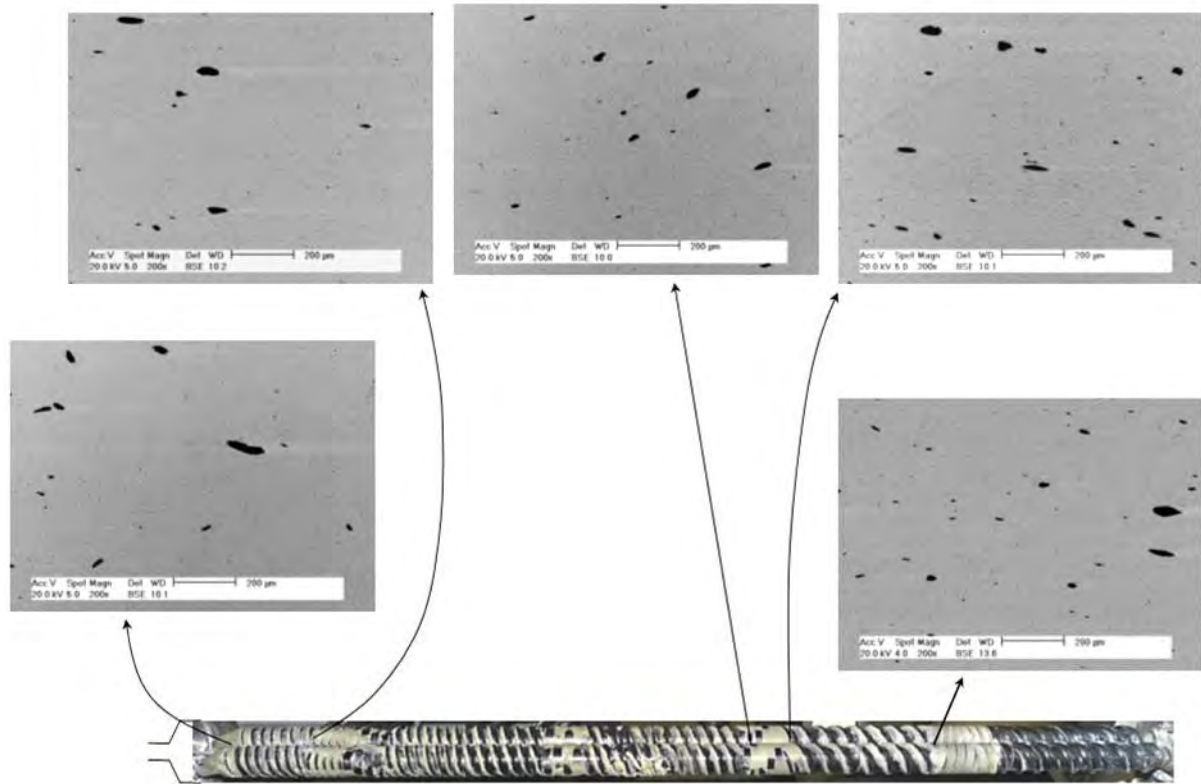


Figure IV.48 : Evolution de la microstructure le long des vis pour le profil n°1 pour un débit de 4,7 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min.

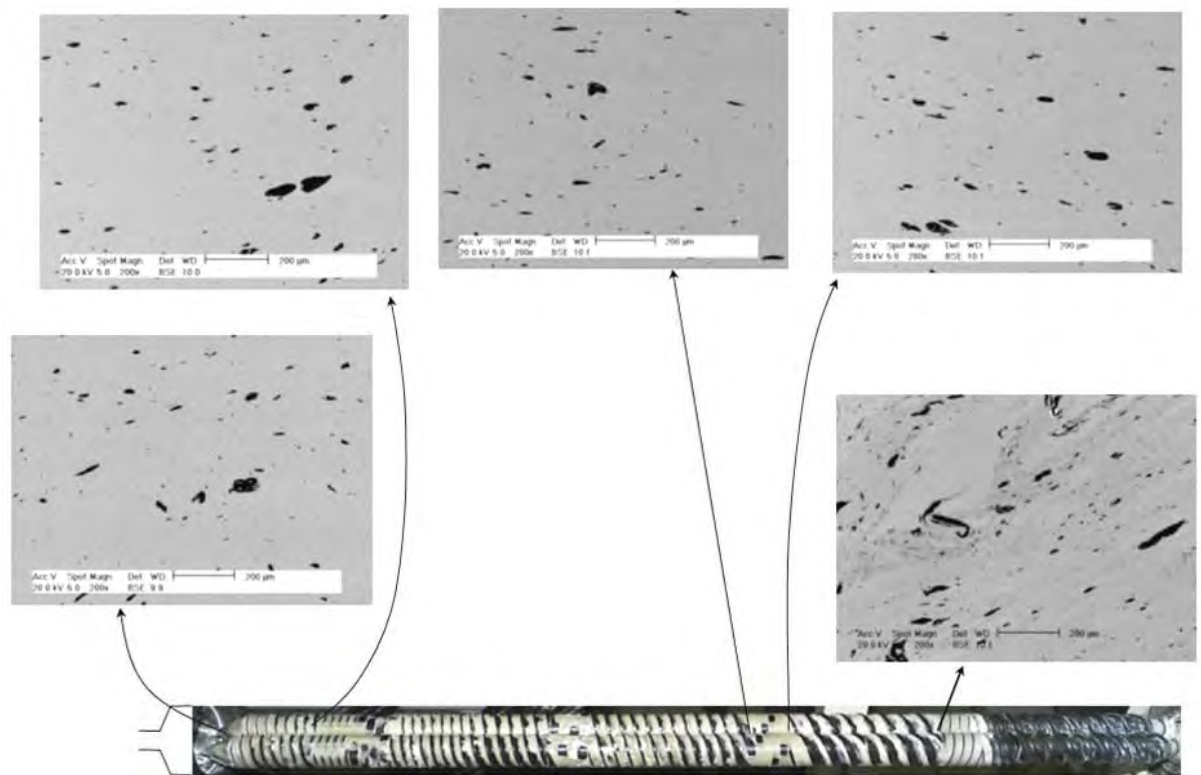
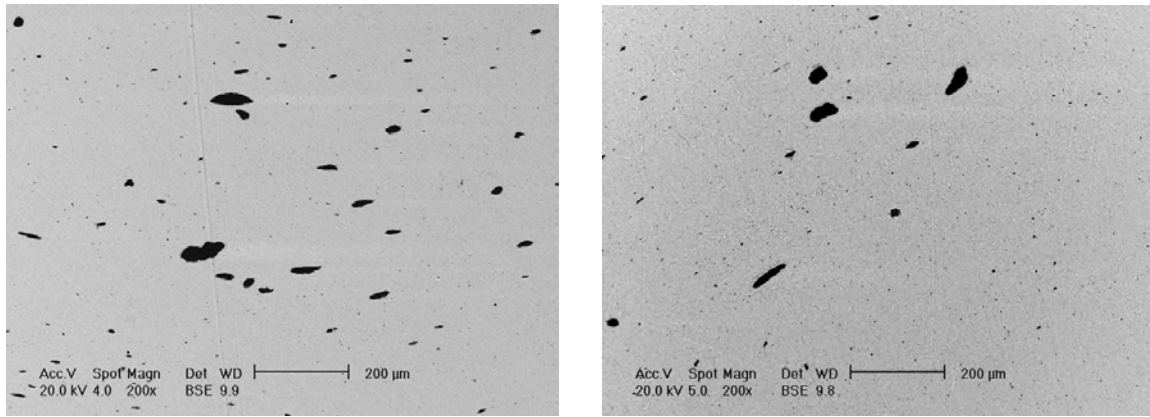


Figure IV.49 : Evolution de la microstructure le long des vis pour le profil n°1 pour un débit de 15,2 kg/h et une vitesse de rotation de 100 tr/min.

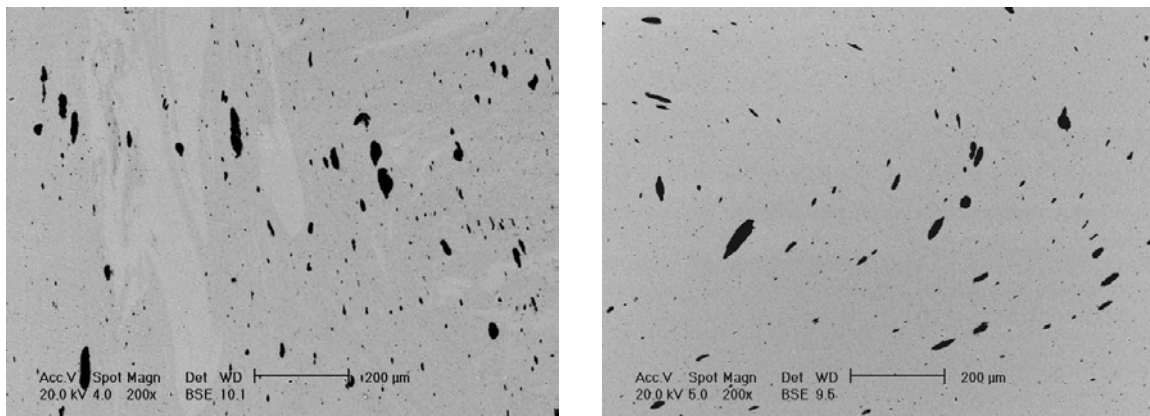
Nous avons également observé la microstructure des nanocomposites en sortie de la zone de fusion pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2. Du point de vue qualitatif, leur structure est relativement similaire à celle de la Figure IV.48, confirmant la reproductibilité des essais (même élément de vis pour la fusion).



(a)

(b)

Figure IV.50 : Comparaison de la microstructure (a) en sortie de la zone de fusion et (b) en sortie de filière pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2 à un débit de 5,5 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min.



(a)

(b)

Figure IV.51 : Comparaison de la microstructure (a) en sortie de la zone de fusion et (b) en sortie de filière pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°2 à un débit de 30,7 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min.

Les Figures IV.50 et IV.51 comparent, pour le profil n°2, l'état de dispersion en sortie de fusion et de filière, pour différents débits. Du point de vue qualitatif, il semble qu'il y ait une légère amélioration de l'état de dispersion le long des vis. Nous observons une diminution du nombre des gros agglomérats entre la fusion et la sortie de filière à faible débit. Toutefois, à fort débit, la différence est beaucoup plus limitée. On remarque par ailleurs que l'effet des conditions opératoires (comparer la Figure IV.50a et la Figure IV.51a) sur l'état de dispersion en zone de fusion (ici un bloc malaxeur) est moins marqué que dans

le cas précédent (élément de vis à pas inverse, Figure IV.47). Pour une même condition d'extrusion, l'utilisation de blocs malaxeurs pour assurer la fusion semble conduire à l'obtention de gros agglomérats, plus importants que ceux obtenus avec un élément de vis à pas inverse (comparer la Figure IV.48 et la Figure IV.50a)

Les résultats obtenus au MEB montrent que l'étape essentielle dans la dispersion de l'argile organophile à l'échelle microscopique en extrusion bivis est la fusion. C'est la même conclusion que nous avons constatée lors de la caractérisation de l'état de dispersion à l'échelle nanométrique par les mesures rhéologiques.

IV.6 Relations entre les paramètres de fonctionnement et l'état de dispersion

Nous essayons dans ce paragraphe de relier les différents états de dispersion aux différents paramètres qui caractérisent le traitement subi par le matériau lors de l'extrusion. Ces paramètres sont obtenus par la simulation à l'aide du logiciel Ludovic® et ont été présentés au paragraphe IV.3.2 et en Annexe-A7-A9. Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés en particulier sont l'énergie spécifique fournie au système et la déformation subie par le matériau. Le paramètre indiquant l'état de dispersion est la valeur de contrainte σ_0 déterminée par les mesures rhéologiques.

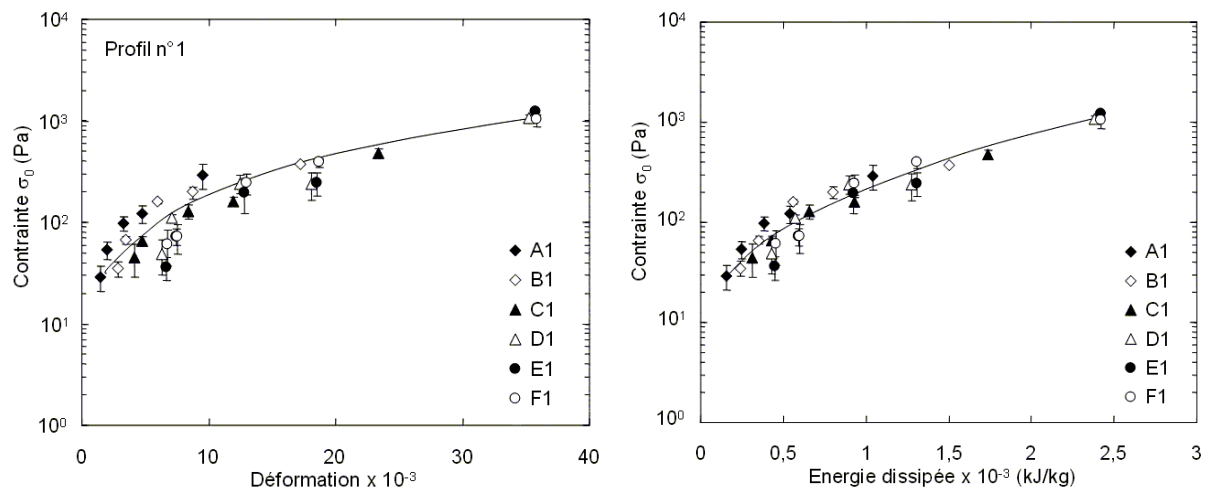


Figure IV.52 : Evolution de la contrainte σ_0 avec (a) la déformation et (b) l'énergie spécifique pour le profil n°1.

La Figure IV.52 présente l'évolution de la contrainte σ_0 avec la déformation subie par le matériau et l'énergie fournie au système, pour les échantillons prélevés le long du profil de vis n°1. Les essais ont été réalisés dans différentes conditions opératoires. Même si la superposition des points n'est pas parfaite, on peut constater que la contrainte σ_0 augmente à

la fois en fonction de la déformation et de l'énergie spécifique. Ceci confirme les résultats présentés à la Figure IV.23, où l'état d'exfoliation des nanocomposites était relié au rapport Q/N . En effet, la déformation peut être approximativement estimée par :

$$\Gamma = \bar{t} \bar{\dot{\gamma}} \quad (IV.3)$$

où $\bar{t}$ est le temps de séjour moyen et $\bar{\dot{\gamma}}$ le taux de cisaillement moyen.

En extrusion bivis, le temps de séjour moyen peut être estimé par l'équation IV.2 :

$$\bar{t} = \frac{a}{N} + \frac{b}{Q}$$

où a et b sont des paramètres qui dépendent de la géométrie de vis.

Pour le taux de cisaillement moyen, il est proportionnel à la vitesse de rotation :

$$\bar{\dot{\gamma}} = cN \quad (IV.4)$$

où c est également un paramètre qui dépend de la géométrie de la vis. En conséquence, on obtient :

$$\Gamma = \alpha + \beta \frac{N}{Q} \quad (IV.5)$$

Ceci montre que la déformation augmente inversement au rapport Q/N , ce qui explique donc l'amélioration de l'état d'exfoliation lorsque le rapport Q/N est faible.

Pour confirmer la relation entre l'état d'exfoliation et la déformation ou l'énergie fournie au système, nous avons effectué la même analyse sur les données obtenues avec les profils n°2 et n°3. Les résultats sont présentés Figures IV.53 et IV.54. Pour le profil n°2 (Figure IV.53), on constate que l'évolution de la contrainte σ_0 avec la déformation et l'énergie est moins bien définie que pour le profil n°1. Elle diminue même légèrement à faible déformation ($< 10 \times 10^3$). Néanmoins, une tendance globale de l'amélioration de l'état d'exfoliation est observée lorsque la déformation et l'énergie augmentent. Pour le profil n°3, par contre, un semblant de courbe maîtresse de l'évolution de l'état d'exfoliation avec la déformation ou l'énergie n'est observé que pour les échantillons prélevés après la position C3. Cela est vraisemblablement dû à la diminution de la contrainte σ_0 observée initialement le long de vis.

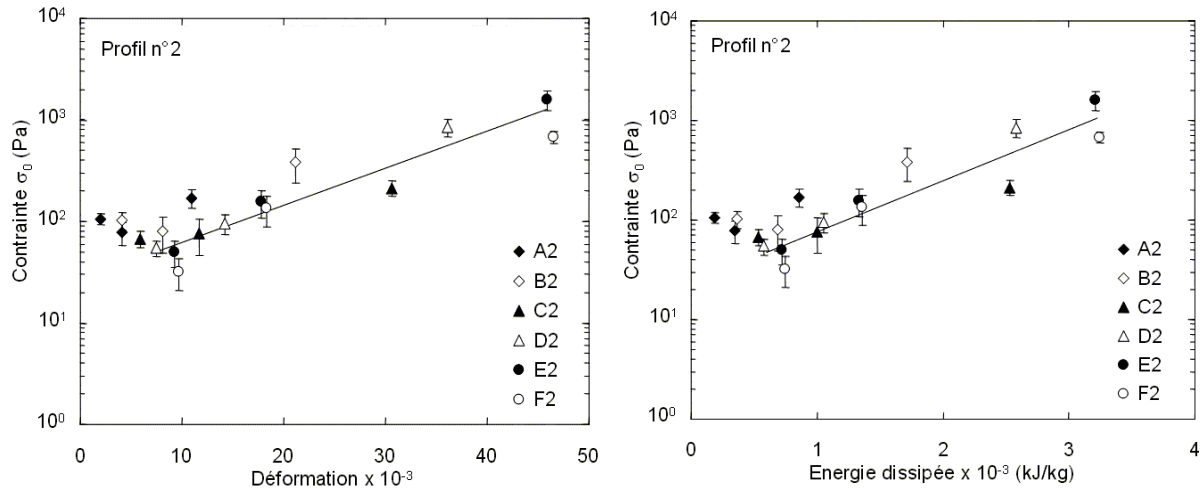


Figure IV.53 : Evolution de la contrainte σ_0 avec (a) la déformation et (b) l'énergie spécifique pour le profil n°2

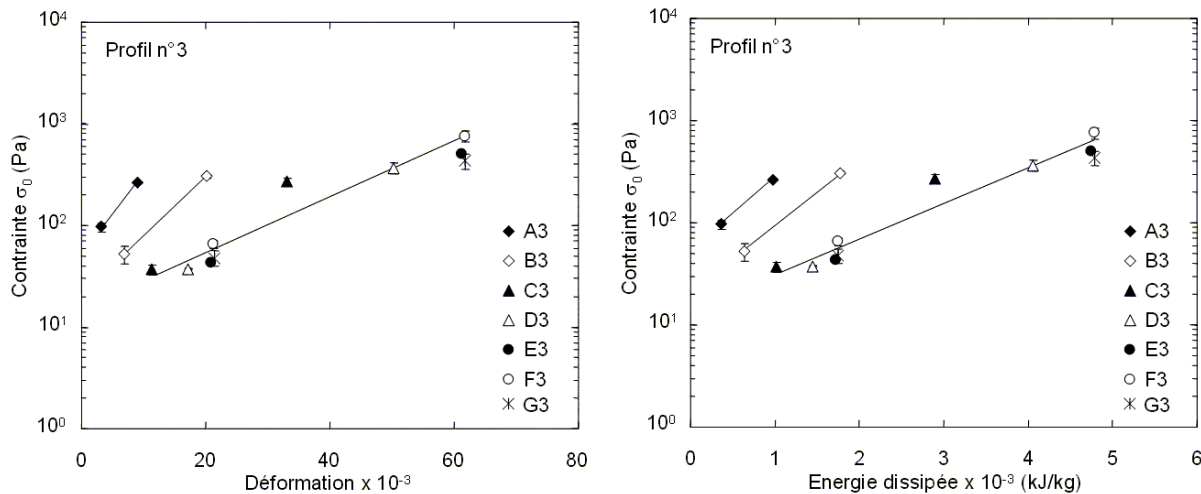


Figure IV.54 : Evolution de la contrainte σ_0 avec (a) la déformation et (b) l'énergie spécifique pour le profil n°3.

La Figure IV.55 présente l'évolution de la contrainte σ_0 avec la déformation et l'énergie spécifique pour les différents profils de vis (nous avons enlevé certains points qui n'évoluent pas avec l'énergie). On constate que, pour les différents profils de vis, les points sont loin d'être superposables. Ceci indique que l'évolution de l'état d'exfoliation avec l'énergie (ou la déformation) est différente suivant le profil utilisé : la même énergie fournie au matériau ne donne pas le même résultat pour différents profils de vis. Nous pensons que cela est dû probablement au fait que le niveau d'intercalation est diminué suivant le profil de vis dans certaines conditions opératoires, et notamment dans le cas des profils n°2 et n°3, ce qui tend à augmenter l'énergie nécessaire pour parvenir à disperser les feuillets.

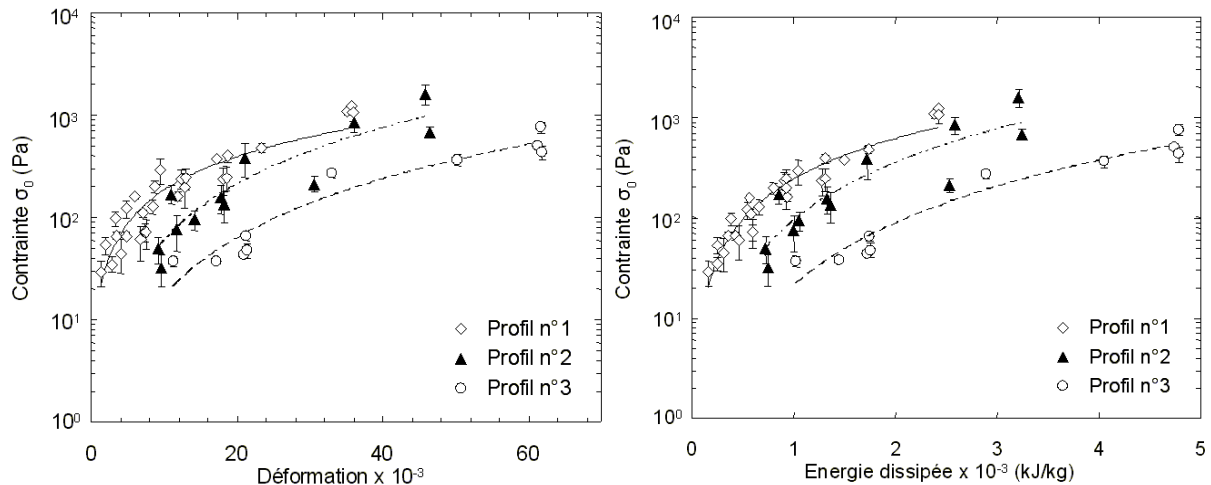


Figure IV.55 : Comparaison de l'évolution de la contrainte σ_0 avec la déformation et l'énergie spécifique pour les différents profils de vis.

En résumé, si, pour un profil donné, il est licite de s'appuyer sur les valeurs de déformation ou d'énergie pour optimiser un niveau d'exfoliation du nanocomposite, la comparaison des profils montre que la réalité est beaucoup plus complexe, et qu'un seul paramètre est insuffisant pour servir de critère de qualité de l'opération d'extrusion.

IV.7 Cas des mélanges-mâtres

Nous avons observé dans le Chapitre III que la réalisation des nanocomposites à partir de mélanges-mâtres permettait d'obtenir un niveau de dispersion bien supérieur à celui du mélange simultané. Nous avons donc testé cette technique en extrusion bivis. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par cette voie avec la précédente (introduction de tous les composants à la trémie), nous avons réalisé un mélange-mâtre m-PP2/20A d'une proportion de 3/1 dans le mélangeur interne, pour pouvoir obtenir la formulation finale de PP/m-PP2/20A à 80/5/5 lors de l'extrusion. Le choix d'utilisation du mélangeur interne pour préparer le mélange-mâtre est lié à la facilité de contrôler la proportion entre la charge (Cloisite®20A) et le compatibilisant (m-PP2). Les conditions de mélangeage utilisées pour réaliser le mélange-mâtre sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Conditions de mélangeage utilisées pour réaliser le mélange-mâtre m-PP2/20A

Vitesse de rotation (N) :	100 tr/min
Température de consigne ($T_{\text{rég}}$) :	180 °C
Temps de mélange (t_m) :	5 min

Le mélange-maître ainsi obtenu est ensuite injecté au milieu de l'extrudeuse bivis (Figure IV.56) à l'aide d'une extrudeuse monovis (Brabender) afin de le diluer pour une formulation finale de 80/15/5. Le profil de vis choisi pour cette étude est le profil n°1. Les paramètres étudiés sont le débit d'alimentation (de 5 à 15 kg/h) et la vitesse de rotation (de 100 à 300 tr/min). Il faut noter que les morphologies finales des nanocomposites obtenus par la voie mélange-maître sont indépendantes de la façon de préparer les mélanges-maîtres, dans cette proportion (m-PP2/20A, 3/1). L'état de dispersion en sortie de monovis peut donc être considéré comme identique.

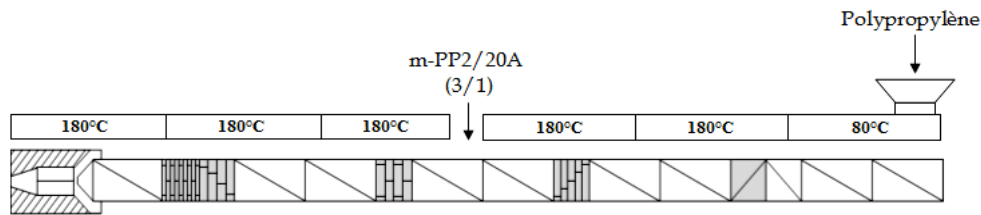


Figure IV.56 : Position d'injection du mélange maître par une extrudeuse monovis.

La Figure IV.57 présente l'effet du débit d'alimentation sur le comportement rhéologique des nanocomposites issus du mélange-maître. On constate qu'il ne varie quasiment pas avec le débit. L'effet très marqué du débit observé dans des cas du mélange simultané (Figures IV.20 et IV.21) a quasiment disparu. Le niveau d'exfoliation atteint pour les nanocomposites issus du mélange-maître est légèrement inférieur à faible débit et supérieur à fort débit, en comparaison avec le mélange simultané (Figure IV.58).

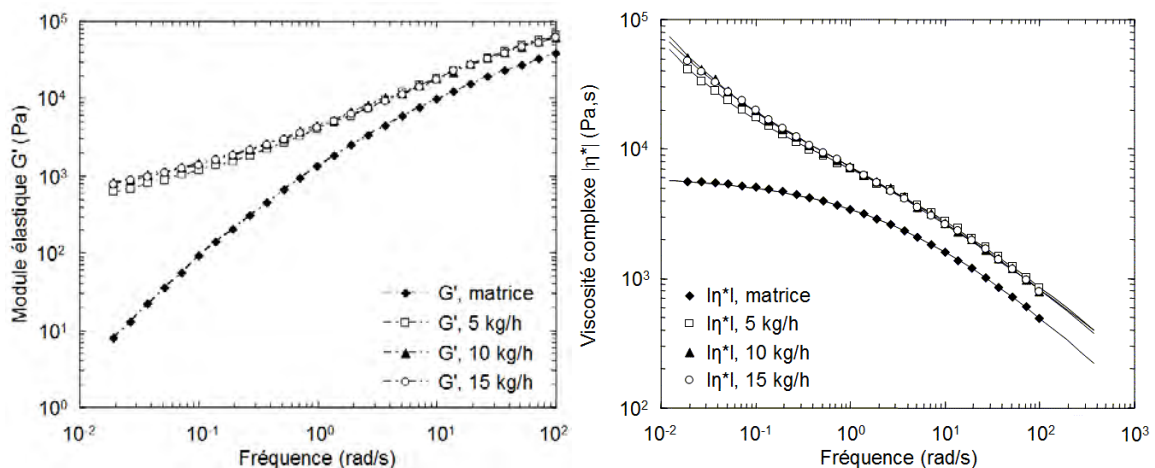


Figure IV.57 : Influence du débit d'alimentation sur le comportement rhéologique des nanocomposites réalisés à partir du mélange-maître m-PP2/20A d'une concentration de 3/1, pour une vitesse de rotation de 200 tr/min.

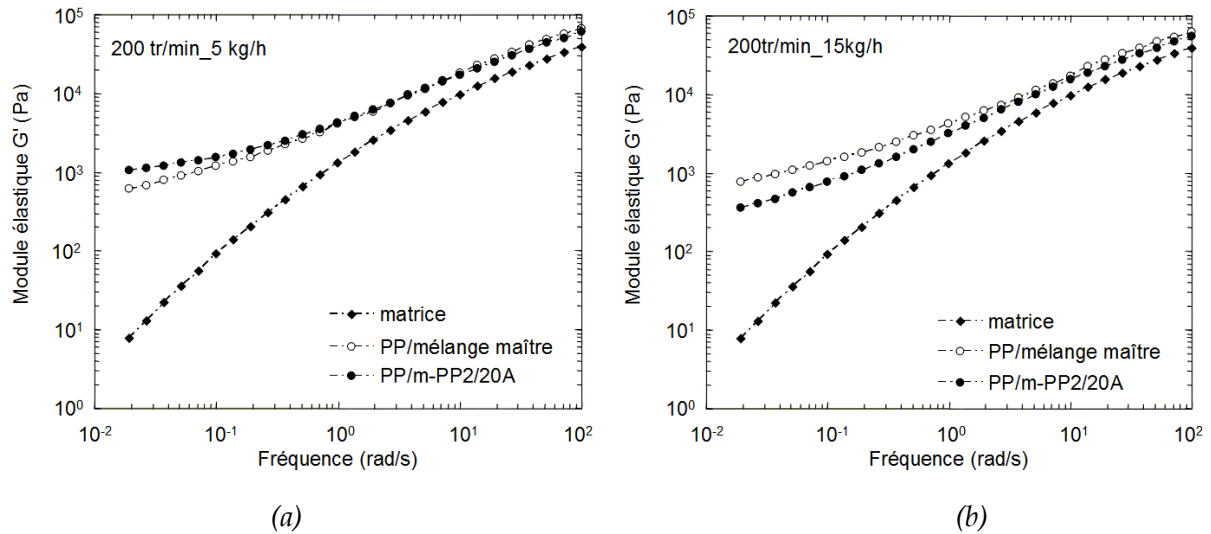


Figure IV.58 : Comparaison du comportement rhéologique des nanocomposites obtenus par la voie mélange-maitre et la voie classique pour (a) un faible débit et (b) un fort débit.

Les résultats obtenus par la voie mélange-maitre montrent qu'elle n'a pas conduit à un niveau d'exfoliation très supérieur à celui de la voie classique dans les conditions étudiées. Toutefois, ils montrent l'intérêt en terme de pouvoir augmenter le débit d'alimentation, sans pour autant diminuer la qualité de dispersion.

Concernant la vitesse de rotation, son effet est également très limité. Le niveau d'exfoliation semble très légèrement augmenter lorsque la vitesse de rotation augmente. Nous observons par ailleurs une diminution de la viscosité à haute fréquence, indiquant une éventuelle dégradation. Au vu des conditions d'extrusion ($N = 300$ tr/min, $Q = 5$ kg), la dégradation du polypropylène est fortement possible.

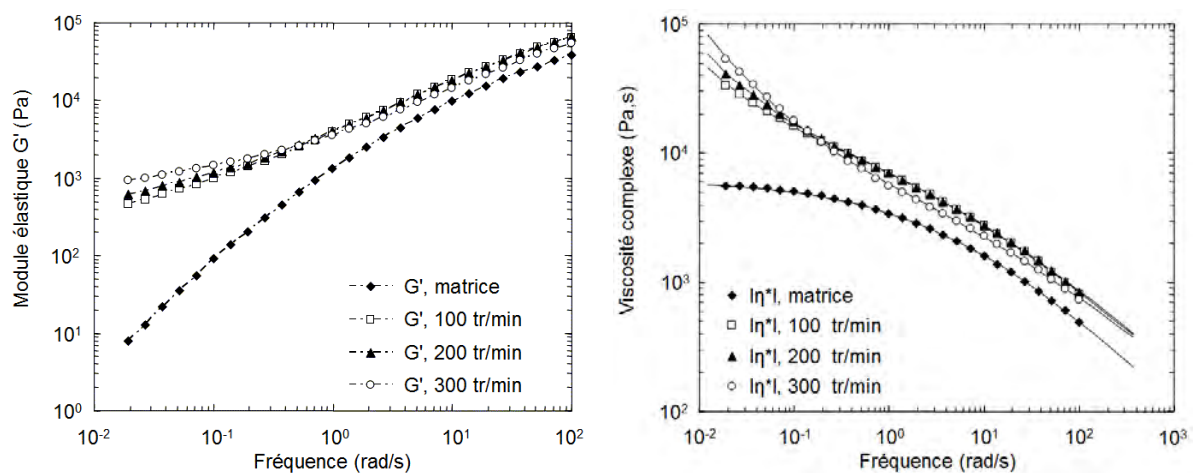


Figure IV.59 : Influence de la vitesse de rotation sur le comportement rhéologique des nanocomposites réalisés à partir du mélange-maitre m-PP2/20A d'une concentration de 3/1, pour un débit de 5 kg/h.

La voie mélange-maître ne semble pas améliorer le niveau d'exfoliation maximal que l'on peut atteindre par la voie classique (mélange simultané), dans les conditions étudiées. Faute de temps, l'introduction des mélanges-maîtres à la trémie n'a pas pu être réalisée. Ceci pourrait peut être fortement améliorer le niveau d'exfoliation car, dans les cas que nous avons étudiés, l'introduction du mélange-maître s'effectue au milieu de la vis, donc seule la moitié de celle-ci est effective, et de plus la dispersion ne se fait pas en passant par la zone de fusion, dans laquelle la dispersion de la charge est la plus importante.

IV.8 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre permet de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires et des géométries de vis sur la formation des nanocomposites de polypropylène. Les variables mises à l'étude sont principalement le débit, la vitesse de rotation et la différence de profil de vis, à la fois dans les sections de fusion et de mélange.

La méthode d'analyse développée au Chapitre III en se basant sur les mesures rhéologiques a permis de suivre l'évolution de l'état de dispersion le long des vis, ainsi que d'analyser quantitativement l'effet des conditions de mise en œuvre. Pour une formulation de nanocomposite donnée, nous avons montré que l'état de dispersion, qui comprend le niveau d'intercalation et le niveau d'exfoliation, dépend fortement des conditions opératoires. Le degré de dispersion est significativement amélioré à faible débit et à forte vitesse de rotation. Il dépend en effet du rapport Q/N : plus le rapport Q/N est faible, plus le degré de dispersion augmente, et ce quel que soit le profil que nous avons testé.

Les études de l'effet du profil de vis par les prélèvements locaux ont montré que la géométrie des vis influence faiblement le niveau de dispersion, notamment lorsqu'on travaille à fort rapport Q/N . L'essentiel de l'exfoliation s'est effectué lors de la fusion. Cette dernière apparaît comme l'étape gouvernant le processus de dispersion de l'argile organophile en extrusion bivis, dans le cas de l'introduction des composants à la trémie. L'observation de la morphologie le long des vis a montré par ailleurs que l'intercalation est rapide et peut être obtenue dès la sortie de la zone de fusion. L'utilisation d'un profil très sévère ne permet pas d'augmenter le niveau de dispersion et, dans certaines conditions, il diminue même à la fois les niveaux d'intercalation et d'exfoliation.

Chapitre V: Etude du comportement rhéologique transitoire des nanocomposites de polypropylène

Chapitre V. Etude du comportement rhéologique transitoire des nanocomposites de polypropylène

Dans ce dernier chapitre, nous allons nous intéresser au comportement rhéologique en régime transitoire de certains des nanocomposites préparés précédemment. Contrairement aux essais en mode oscillatoire utilisés dans les chapitres précédents, on se place ici dans le domaine des grandes déformations et de la viscoélasticité non-linéaire. En effet, ce type de mesure permet de mettre en évidence des comportements spécifiques de ces matériaux, liés à la possibilité qu'ont les feuilletés et les cristallites de s'orienter sous l'effet d'un écoulement. Nous allons dans un premier temps présenter les principaux résultats expérimentaux obtenus, puis nous montrerons comment il est possible de décrire plus ou moins fidèlement ces effets, en utilisant des modèles théoriques développés initialement pour des suspensions colloïdales ou des suspensions de fibres.

V.1 Matériaux et protocole expérimental

Nous allons tester dans ce chapitre des matériaux issus à la fois du mélangeur interne (Chapitre III) et de l'extrudeuse bivis (Chapitre IV), compatibilisés avec le m-PP2.

V.1.1 Matériaux utilisés

Nous avons vu précédemment qu'il était possible, à taux d'argile organophile constant (5%), de faire varier l'état de dispersion (niveau d'exfoliation) en jouant simplement, à condition opératoire fixée, sur le taux de PP-g-MA. Nous avons donc choisi trois produits réalisés au mélangeur interne ($N = 100$ tr/min, $T_{reg} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min) de formulation 90/5/5, 80/15/5 et 65/30/5. Nous y avons ajouté un échantillon de composition 80/15/5, réalisé en extrudeuse et présentant une meilleure exfoliation que celui de même composition préparé au mélangeur. Les quatre échantillons et leurs caractéristiques sont présentés au Tableau V.1.

Tableau V.1 : Echantillons de nanocomposites utilisés pour les essais transitoires

Nom	Procédé	Conditions opératoires	Composition
IM 90/5/5	Mélangeur interne	100 tr/min, 10 min, 180°C	90/5/5
IM 80/15/5	Mélangeur interne	100 tr/min, 10 min, 180°C	80/15/5
IM 65/30/5	Mélangeur interne	100 tr/min, 10 min, 180°C	65/30/5
TS 80/15/5	Extrudeuse bivis	200 tr/min, 5 kg h ⁻¹	80/15/5

V.1.2 Protocole expérimental

Tous les essais ont été effectués sur le rhéomètre à déformation imposée Rheometrics RMS 800, en configuration plan-plan, avec des outils de 25 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm. La température est de 180°C, avec un balayage d'azote pour éviter toute dégradation. Après avoir introduit l'échantillon, on respecte un temps d'attente de 30 min, pour permettre l'homogénéisation de la température et la stabilisation de la morphologie. Le protocole utilisé ensuite est directement inspiré des essais de Solomon et al. [54] : l'échantillon est d'abord cisailé à 0,1 s⁻¹ pendant 300 s (déformation maximale de 30). Puis la rotation est stoppée et le produit est laissé au repos pendant un temps donné (entre 1 et 1200 s). Ensuite, l'écoulement est redémarré, dans les mêmes conditions (0,1 s⁻¹ pendant 300 s), mais dans la direction opposée. La Figure V.1 présente la réponse typique en contrainte fonction de la déformation, pour les écoulements "aller" réalisés sur différents échantillons du même matériau (TS 80/15/5) pour lesquels on a fait varier le temps de repos (un nouvel échantillon a été utilisé à chaque essai). On constate tout d'abord que, dans ces conditions de faible cisaillement, la matrice (PP/m-PP2) ne présente aucun pic de contrainte. Par contre, celui-ci est systématiquement observé sur tous les nanocomposites. Le pic se situe autour d'une déformation de 1,7, ce qui est similaire aux résultats de Solomon et al. [54] sur le même type de nanocomposite.

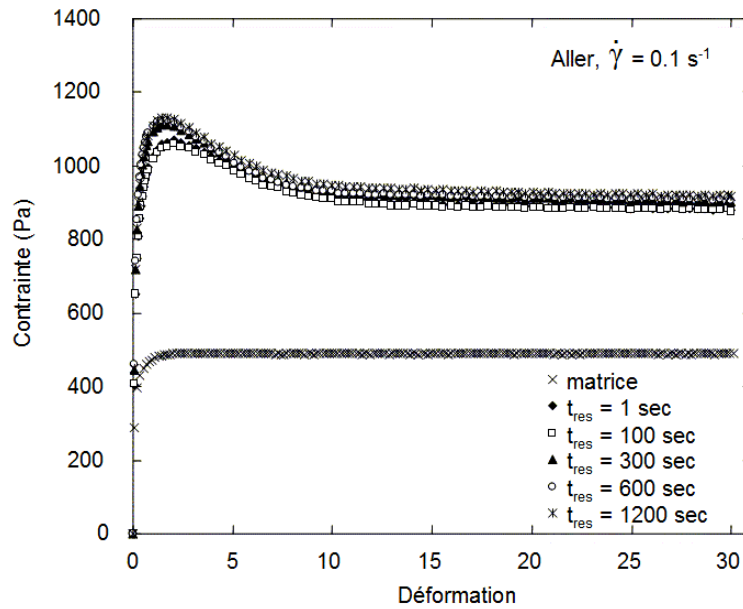


Figure V.1 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des écoulements "aller" (échantillon TS 80/15/5). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

Bien entendu, ces essais d'écoulement "aller" ne sont pas influencés par le temps de repos qui les suit. La bonne cohérence des différentes courbes est donc un excellent indicateur de la reproductibilité de ce type d'essai : l'écart sur la valeur du pic ou celle du plateau ne dépasse pas 10 %, ce qui peut aussi être attribué à une certaine hétérogénéité des échantillons.

Les résultats concernant les écoulements "retour" de ces mêmes essais sont présentés Figure V.2. Dans ce cas, on constate que les pics de contrainte sont très dépendants du temps de repos laissé à l'échantillon. Pour les temps courts (1 et 100 s), on n'observe aucun pic. Le pic se développe ensuite en fonction du temps de repos, entre 300 et 1200 s. Pour le temps le plus long, la valeur du pic est semblable à celle mesurée pour l'écoulement "aller" (autour de 1100 Pa). Pour de grandes déformations (supérieures à 10), les différentes courbes convergent vers un plateau unique, correspondant à l'état stationnaire. Tous ces résultats (tendances et ordres de grandeur) sont en accord avec ceux de Solomon et al. [54].

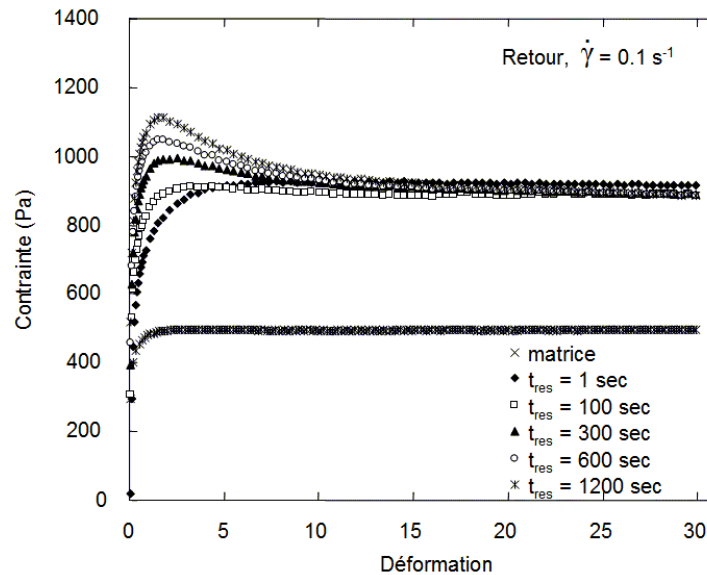


Figure V.2 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des écoulements "retour" (échantillon TS 80/15/5). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

V.2 Résultats expérimentaux

Le pic de contrainte de l'écoulement "aller" et la recouvrance progressive de la structure avec le temps de repos peuvent être attribués à deux phénomènes. A l'état initial, les feuillets ont une orientation isotrope et ils forment, au sein de la matrice, un réseau structuré. Quand l'échantillon est cisailé, ce réseau est détruit et les feuillets très anisotropes s'orientent progressivement dans la direction de l'écoulement. Ceci explique le pic de contrainte et la stabilisation une fois que tous les feuillets ont été orientés, comme cela s'observe aussi, par exemple, sur les suspensions de fibres [81,82]. Après un temps de repos court, les feuillets ont gardé leur orientation et, par conséquent, l'écoulement "retour" ne présente plus aucun pic. Par contre, si le temps est suffisamment long, les feuillets tendent à perdre leur orientation, retournent à une distribution isotrope et reforment une structure de réseau. En conséquence, le pic de contrainte réapparaît, avec une amplitude dépendant de l'orientation résiduelle après le repos. Si ce temps est assez long pour retrouver l'état d'isotropie initial, le pic retrouve aussi la valeur de l'écoulement "aller". Lele et al. [65] ont montré que les particules d'argile, lors de relaxations après cisaillement, pouvaient relaxer leur orientation en une durée de l'ordre de 1000 s, après quoi l'état d'orientation restait identique. Ce temps est semblable à celui observé dans nos essais (1200 s).

La Figure V.3 présente les résultats des écoulements "aller" et "retour" après différents temps de repos, pour deux échantillons présentant des taux différents de PP-g-MA.

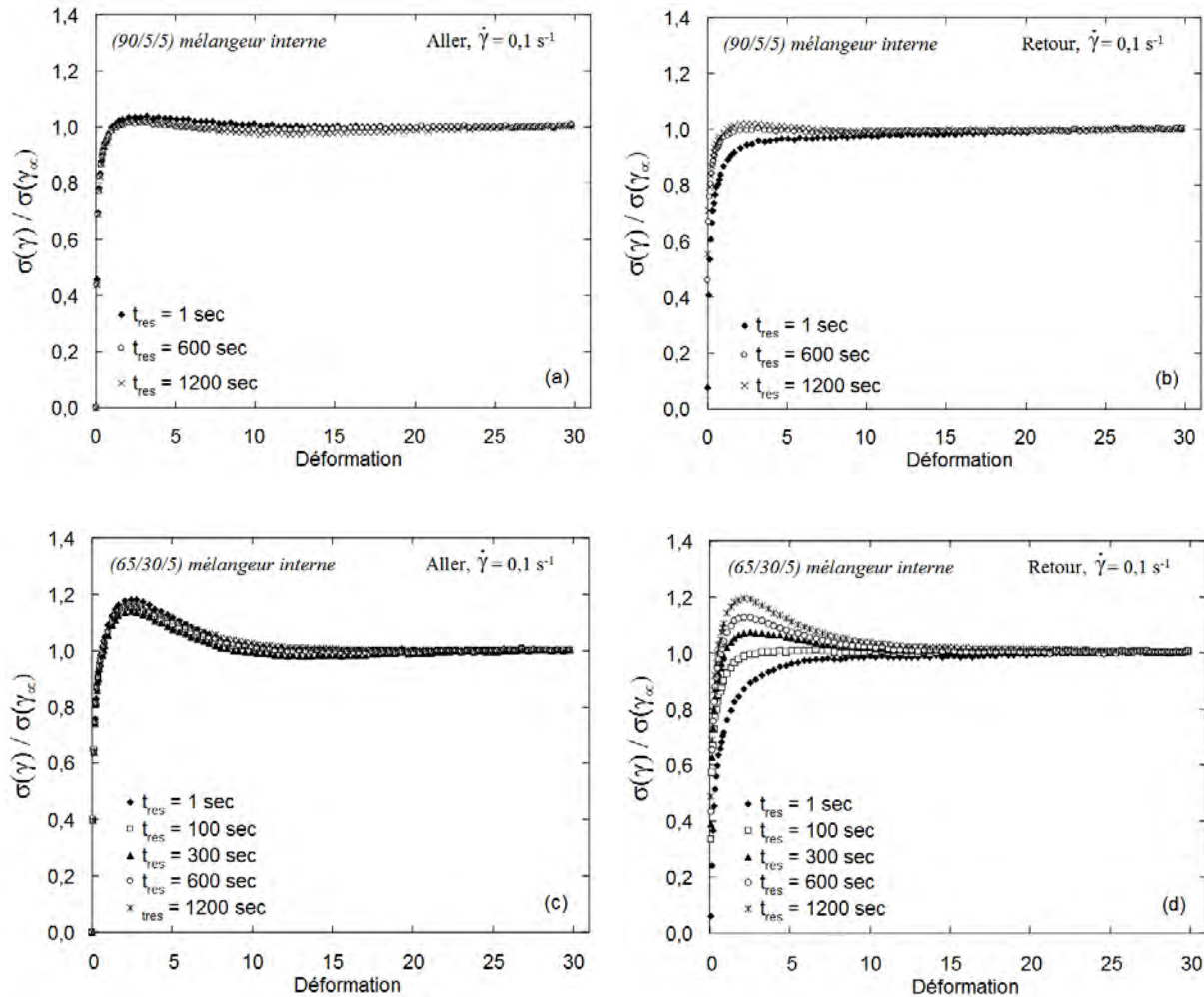


Figure V.3 : Evolution de la contrainte réduite en fonction de la déformation pour des écoulements "aller" (a,c) et "retour" (b,d) pour deux compositions différentes (échantillons IM 90/5/5 (a,b) et IM 65/30/5 (c,d)). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

Ces échantillons ont le même taux d'argile, mais des morphologies différentes : l'échantillon IM 90/5/5 présente une morphologie intercalée, sans exfoliation, alors que, pour l'échantillon IM 65/30/5, quasiment toutes les particules ont été exfoliées (cf. Chapitre III). Ceci explique les résultats observés : pour IM 90/5/5, on a affaire à un macrocomposite. Les domaines occupés par les agrégats d'argile sont importants et ont un rapport de forme faible. En conséquence, ils ne peuvent pas s'orienter sous écoulement, ce qui explique l'absence de pic.

Au contraire, les nombreux feuillets exfoliés de IM 60/35/5 peuvent facilement s'orienter, ce qui se traduit par des pics significatifs, à la fois sur l'écoulement "aller" et sur l'écoulement "retour". L'amplitude du pic est donc directement influencée par le niveau d'exfoliation des particules d'argile.

Cette influence de la morphologie est confirmée à la Figure V.4, où l'on compare des échantillons de même composition (80/15/5), mais réalisés avec des procédés différents (mélangeur interne et extrudeuse bavis). Ces deux échantillons présentent une morphologie mixte, à la fois intercalée et exfoliée, mais l'échantillon réalisé en bavis possède un niveau d'exfoliation supérieur (les contraintes σ_0 sont respectivement de 58 Pa et de 1051 Pa pour ces matériaux). On observe des pics beaucoup plus marqués (25 % de plus que la valeur plateau) pour l'échantillon réalisé en bavis, de même qu'une influence plus prononcée du temps de repos.

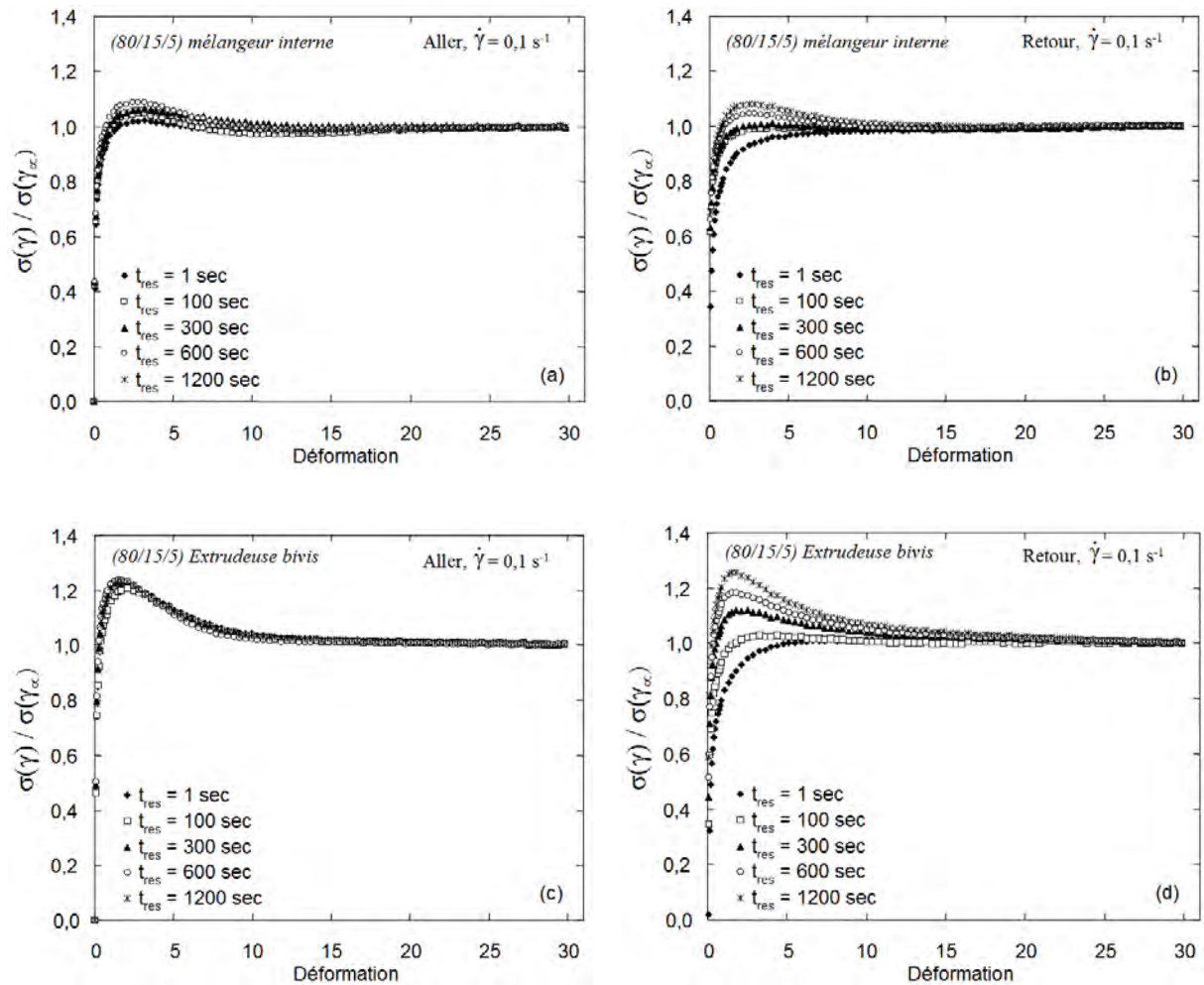


Figure V.4 : Evolution de la contrainte réduite en fonction de la déformation pour des écoulements "aller" (a,c) et "retour" (b,d) pour la même compositions, mais avec des procédés d'élaboration différents : mélangeur interne (échantillons IM 85/15/5 (a,b)) et extrudeuse bavis (échantillon TS 80/15/5 (c,d)). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

L'ensemble de ces résultats est résumé à la Figure V.5, où l'on a tracé l'amplitude du pic de contrainte en fonction du temps de repos pour les différents échantillons. On constate que le pic augmente à la fois avec le temps de repos et avec le niveau d'exfoliation. Ceci confirme que, à taux d'argile identique, la restructuration dépend énormément du niveau de dispersion.

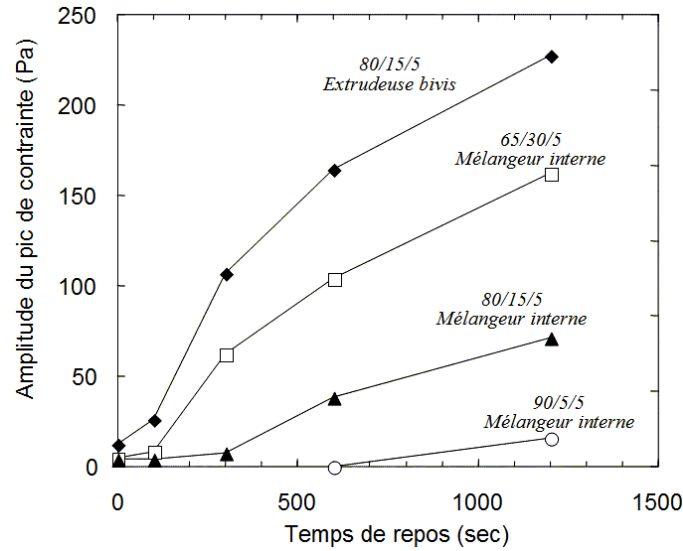


Figure V.5 : Amplitude du pic de contrainte de l'écoulement "retour" en fonction du temps de repos pour les différents échantillons (IM 90/5/5, IM 80/15/5, IM 65/30/5, TS 80/15/5).

Solomon et al. [54] ont obtenu le même type d'évolution de la contrainte avec le temps de repos, mais pour différents taux d'argile. Ils ont montré que l'on pouvait obtenir une courbe maîtresse de ces évolutions, en divisant la contrainte par le taux d'argile. Dans notre cas, on peut aussi obtenir une courbe maîtresse, en divisant la contrainte (ou plus exactement, comme Solomon et al., la contrainte normalisée par sa valeur à l'équilibre) par un facteur de glissement a . Ceci est fait à la Figure V.6. Malgré une certaine dispersion, le résultat est satisfaisant. Le facteur de glissement doit bien sûr ici être relié au niveau d'exfoliation de l'échantillon considéré, donc à la valeur de la contrainte σ_0 obtenue avec la loi de Carreau-Yasuda.

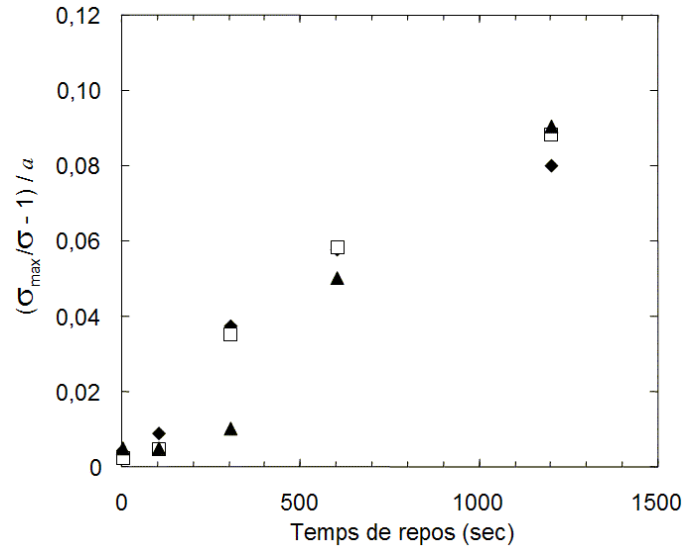


Figure V.6 : Courbe maîtresse pour les différents échantillons (IM 90/5/5, IM 80/15/5, IM 65/30/5, TS 80/15/5) obtenue à partir des données de la Figure V.5.

La relation entre a et σ_0 est présentée à la Figure V.7. Ces résultats montrent bien le lien entre la capacité de restructuration du nanocomposite et la morphologie de ce dernier, principalement son niveau d'exfoliation.

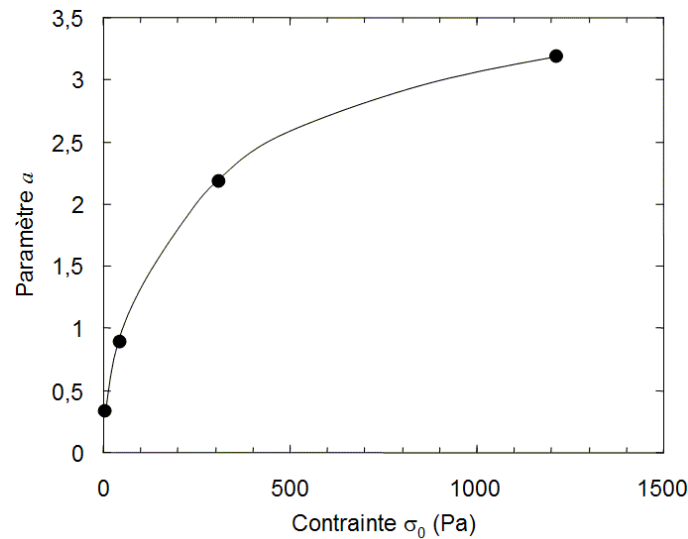


Figure V.7 : Variation du facteur de glissement "a" avec la contrainte seuil.

Enfin, nous avons effectué différents essais d'écoulement "aller" pour plusieurs taux de cisaillement, allant de 0,05 à 1 s⁻¹. On peut voir sur la Figure V.8 que l'amplitude du pic de contrainte augmente avec le taux de cisaillement, mais que la déformation à laquelle se situe ce pic est approximativement la même, voisine de 1,5-2. Ces résultats sont là encore similaires à ceux de Solomon et al. [54]. Ils sont typiques de matériaux qui n'ont pas de temps caractéristiques, comme les suspensions non-browniennes de disques [83].

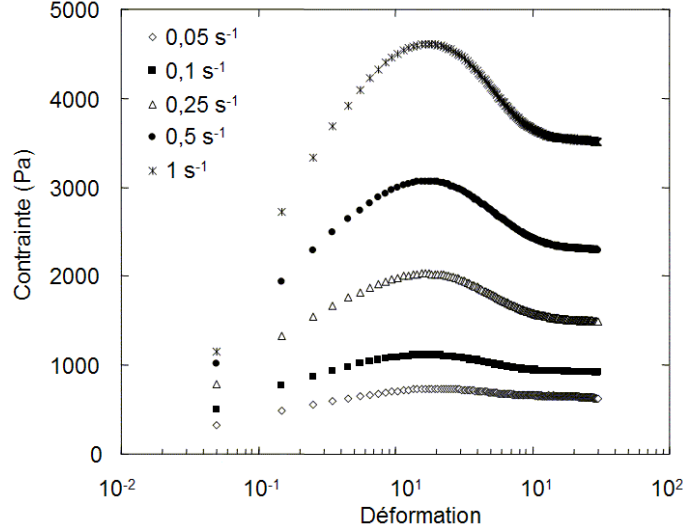


Figure V.8 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des écoulements "aller" avec des taux de cisaillement appliqués différents (échantillon TS 80/15/5).

V.3 Modélisation du comportement transitoire des nanocomposites

Les résultats précédents montrent qu'il existe, pour les nanocomposites réalisés, des phénomènes d'orientation sous écoulement et de restructuration au repos, qui reposent sur des mécanismes qui ne sont pas encore tous bien identifiés. L'objectif de cette partie du travail est de voir si certains modèles théoriques, développés initialement pour d'autres applications, peuvent être appliqués afin de décrire les comportements observés. Nous nous focaliserons sur deux de ces modèles : le premier, proposé par Yziquel et al. [84], concerne les suspensions colloïdales concentrées. Le second est une extension du modèle de Sepehr et al. [82] pour l'étude des suspensions de fibres courtes.

V.3.1 Modèle de suspension colloïdale

Ce modèle a été développé par Yziquel et al. [84] pour décrire le comportement non-linéaire de suspensions concentrées de particules interactives. Les propriétés du fluide sont contrôlées par l'évolution (rupture et restructuration) de la microstructure de la suspension.

La contrainte est décrite par un modèle de Jeffreys sur-convecté, avec un seul temps de relaxation :

$$\frac{1}{G(\xi)} \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} + \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\eta(\xi)} = \left(1 + \frac{\eta_\infty}{\eta(\xi)} \right) \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \frac{\eta_\infty}{G(\xi)} \frac{\delta \dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\delta t} \quad (\text{V.1})$$

où $\delta/\delta t$ est la dérivation sur-convectée, $\boldsymbol{\sigma}$ la contrainte et $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ le taux de cisaillement. $G(\xi)$ et $\eta(\xi)$ sont deux fonctions définies par :

$$G(\xi) = G_0\xi + G_\infty, \quad (V.2)$$

$$\eta(\xi) = \eta_0 / f(\xi). \quad (V.3)$$

où G_∞ et η_∞ sont le module élastique et la viscosité du matériau déstructuré (ici, la matrice chargée de particules non interactives). $G_0 + G_\infty$ est le module élastique du matériau structuré à l'équilibre, η_0 est une viscosité caractéristique, ξ est le paramètre de structure, qui varie entre 0 (matériau déstructuré) et 1 (réseau structuré). $\eta(\xi)$ est la viscosité correspondante du matériau et $f(\xi)$ est une fonction de structure, définie empiriquement par :

$$f(\xi) = \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)^{\frac{1-n}{1+n}}. \quad (V.4)$$

$f(\xi)$ est telle qu'un comportement élastique est prédit à très faible déformation et que la viscosité en régime établi est décrite par une loi puissance modifiée :

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty, \quad (V.5)$$

η_∞ est une viscosité limite à fort cisaillement, m et n sont les paramètres classiques de la loi puissance.

L'évolution du paramètre de structure ξ avec le temps est décrite par une équation cinétique, dans laquelle la rupture de la structure est liée à l'énergie dissipée dans l'écoulement ($\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}$) :

$$\frac{\lambda_0}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{\lambda_0^2}{\eta_0} \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \xi |\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}| \quad (V.6)$$

où λ_0 est un temps caractéristique, supposé constant, donné par $\lambda_0 = \eta_0 / (G_0 + G_\infty)$.

Dans ce modèle, n et η_∞ sont définis à partir des données de rhéométrie en cisaillement. $(G_0 + G_\infty)$ et G_∞ sont les valeurs de plateau de G' en petites déformations, respectivement pour le nanocomposite et le mélange binaire (PP/PP-g-MA). Les constantes cinétiques k_1 et k_2 , ainsi que le temps caractéristique λ_0 sont considérés comme des paramètres ajustables.

V.3.2 Modèle de suspension de sphéroïdes

Un ellipsoïde défini par deux axes est la forme la plus simple pour modéliser une particule anisotrope. Les fibres et les plaquettes peuvent ainsi être approximés par des sphéroïdes respectivement prolates ou oblates. Le rapport d'aspect r des sphéroïdes est le rapport entre la longueur suivant l'axe de rotation sur la dimension perpendiculaire. r est supérieur à 1 pour les sphéroïdes prolates et inférieur à 1 pour les oblates [99]. Dans de nombreuses études, les fibres courtes sont modélisées par des sphéroïdes prolates, où la dimension la plus longue est suivant l'axe de rotation. Dans notre cas, les feuillets d'argile peuvent être approchés par des sphéroïdes oblates, où la dimension la plus petite est suivant l'axe de rotation.

L'orientation de sphéroïdes peut être décrite par un vecteur unitaire $\mathbf{p}$, parallèle à l'axe de rotation. Il en est donc de même pour les feuillets. Une fonction de distribution d'orientation peut ensuite être définie pour décrire l'état d'orientation moyen d'une population de feuillets dans une matrice. Advani et Tucker [85] ont ainsi défini des tenseurs d'orientation d'ordre 2 et d'ordre 4 par :

$$\mathbf{a}_2 \Leftrightarrow a_{ij} = \int_{\mathbf{p}} p_i p_j \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (\text{V.7})$$

$$\mathbf{a}_4 \Leftrightarrow a_{ijkl} = \int_{\mathbf{p}} p_i p_j p_k p_l \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (\text{V.8})$$

où $\mathbf{a}_2$ est un tenseur symétrique de trace égale à 1. Une approximation de fermeture est nécessaire pour évaluer le tenseur d'ordre 4.

La position et l'orientation des feuillets peuvent être modifiées par l'écoulement, et éventuellement pendant le repos. L'importance des forces browniennes par rapport aux forces visqueuses peut être estimée par la valeur du nombre de Peclet Pe . Si Pe est très élevé, la diffusion brownienne peut être négligée dans l'écoulement. Cependant, certains auteurs prétendent que les forces browniennes peuvent induire des rotations des particules au repos [87].

La dérivée temporelle du tenseur $\mathbf{a}_2$ peut être obtenue à partir de l'expression de $\mathbf{p}$ établie par Jeffery pour des ellipsoïdes [88]. Pour une suspension diluée de sphéroïdes dans un fluide newtonien soumis à un gradient de vitesse uniforme et à faible nombre de Reynolds, on obtient :

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\boldsymbol{\Omega}) + \frac{\lambda}{2}(\dot{\gamma}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\gamma} - 2\dot{\gamma} : \mathbf{a}_4) \quad (\text{V.9})$$

où $\lambda = (r^2 - 1)/(r^2 + 1)$. Pour des sphéroïdes prolates de grand rapport de forme, λ tends vers 1, alors qu'il tend vers -1 pour des sphéroïdes oblates de grand rapport de forme. $\dot{\gamma}$ et Ω sont les tenseurs de taux de déformation et de vorticité, définis par $\dot{\gamma} = (\kappa + \kappa^t)$ et $\Omega = (\kappa - \kappa^t)$, où κ est le tenseur gradient de vitesse.

Ce modèle est valide pour des suspensions diluées, c'est-à-dire qu'il néglige les interactions entre particules voisines. Pour des suspensions non-diluées, Folgar et Tucker [89] prennent en compte l'effet de ces interactions en ajoutant un terme de diffusion à l'équation de Jeffery :

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = \frac{1}{2}(\Omega\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\Omega) + \frac{\lambda}{2}(\dot{\gamma}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\gamma} - 2\dot{\gamma}:\mathbf{a}_2) + 2C_I\bar{\gamma}(\mathbf{I} - 3\mathbf{a}_2), \quad (\text{V.10})$$

où $\bar{\gamma}$ est le taux de cisaillement généralisé et C_I un coefficient phénoménologique appelé coefficient de diffusion d'interaction. Ce terme n'est pas dépendant de la forme des particules. Nous avons donc utilisé cette formulation telle quelle pour le cas des feuillets.

De nombreuses approximations de fermeture ont été proposées pour évaluer le tenseur d'ordre 4, $\mathbf{a}_4$. Les développements les plus récents sont les approximations orthotropiques [86,90-92,96,98] et naturelles [93]. Elles sont semblables sur le principe : les invariants du tenseur du deuxième ordre sont utilisés pour calculer le tenseur d'ordre 4. Dans notre cas, nous avons retenu l'approximation de fermeture naturelle [93].

La forme générale de l'équation constitutive pour des particules en suspension peut s'écrire :

$$\sigma = -P\mathbf{I} + \eta_0\dot{\gamma} + \eta_0\phi[P_0\mathbf{I} + A\dot{\gamma}:\mathbf{a}_4 + B(\dot{\gamma}:\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2:\dot{\gamma}) + C\dot{\gamma} + DD_r\mathbf{a}_2] \quad (\text{V.11})$$

où η_0 est la viscosité de la matrice, ϕ la fraction volumique de particules, P_0 la contribution des particules à la pression hydrostatique et A, B, C, D des coefficients rhéologiques. Le dernier terme du membre de droite vient de la diffusion brownienne. Cependant, dans notre cas, le nombre de Peclet étant très élevé, nous avons choisi D égal à 0

A partir des travaux de Jeffery [88], Hand [94] et Lipscomb et al. [95] ont proposé des équations pour calculer les coefficients rhéologiques pour des sphéroïdes de prolates à oblates, en régime dilué. Pour des sphères ($r = 1$), ils retrouvent l'équation classique d'Einstein, avec $A = 0, B = 0$ et $C = 2,5$. Pour des particules non-sphériques, ces coefficients dépendent du facteur de forme et peuvent s'écrire:

$$A = \frac{2(r^2 - 1)^2(4\Theta r^2 + 5\Theta + 2r^2 - 11)}{r^2(3\Theta + 2r^2 - 5)(2\Theta r^2 + \Theta - 3)} - \frac{8(r^2 - 1)^2}{(r^2 + 1)(r^2 - 3r^2\Theta + 2)}, \quad (V.12)$$

$$B = -\frac{4(r^2 - 1)^2}{r^2(3\Theta + 2r^2 - 5)} + \frac{2(r^2 - 1)^2}{(r^2 + 1)(r^2 - 3r^2\Theta + 2)}, \quad (V.13)$$

$$C = \frac{4(r^2 - 1)^2}{r^2(3\Theta + 2r^2 - 5)}, \quad (V.14)$$

avec

$$\Theta = \frac{1}{2r\sqrt{r^2 - 1}} \ln \left[\frac{r + \sqrt{r^2 - 1}}{r - \sqrt{r^2 - 1}} \right] \text{ pour } r > 1, \quad (V.15)$$

$$\Theta = \frac{1}{r\sqrt{1 - r^2}} \arctan \left[\frac{\sqrt{1 - r^2}}{r} \right] \text{ pour } r < 1, \quad (V.16)$$

λ , A , B et C sont des coefficients qui dépendent du facteur de forme. Pour des feuillets très fins ($r \rightarrow 0$), les limites sont les suivantes : $A \rightarrow 20/3\pi$, $B \rightarrow -8/3\pi$ et $C \rightarrow 8/3\pi$ [95]. Dans notre cas, nous ne connaissons pas réellement le facteur de forme, ni le coefficient de diffusion qui seront donc utilisés comme paramètres d'ajustement. Le premier contrôle l'amplitude du pic, alors que le second détermine la valeur du plateau.

V.3.3 Confrontation des modèles et des résultats expérimentaux

Dans la géométrie plan-plan utilisée lors des essais, la contrainte, le taux de cisaillement et donc la viscosité varient suivant la position radiale. La viscosité est calculée par le rhéomètre à partir de la mesure du couple sur le plan supérieur, en intégrant le long du rayon et en supposant un comportement newtonien. Pour la comparaison entre résultats du modèle et de l'expérience, la contrainte est calculée en supposant un taux de cisaillement constant, estimé sur le rayon externe. Cette approche est bien sûr une approximation, mais elle facilite très largement le calcul. De plus, nous avons vérifié, avec le modèle de suspension de sphéroïdes, que les résultats étaient très proches de ceux obtenus sans cette approximation. Dans le calcul sans approximation, la géométrie a été divisée en 10 segments annulaires, sur lesquels la contrainte a été intégrée. La Figure V.9 montre que la prédiction approchée est très proche de la prédiction corrigée, que ce soit pour l'écoulement "aller" ou l'écoulement "retour".

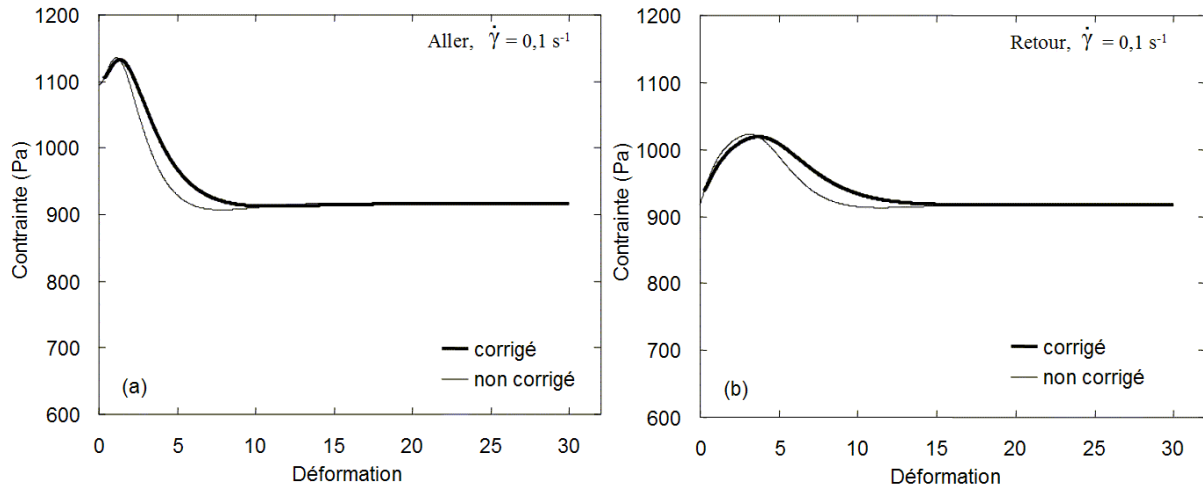


Figure V.9 : Comparaison de l'évolution de contrainte corrigée et non-corrigée, pour le modèle de suspension de sphéroïdes; (a) écoulement "aller", (b) écoulement "retour".

V.3.3.1 Modèle de suspension colloïdale

Les deux modèles ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon extrudé (TS 80/15/5). Les paramètres n , m et η_∞ ont été obtenus à partir des données rhéométriques en cisaillement, en utilisant l'équation V.5 (Figure V.10). La viscosité de la matrice est également indiquée comme référence.

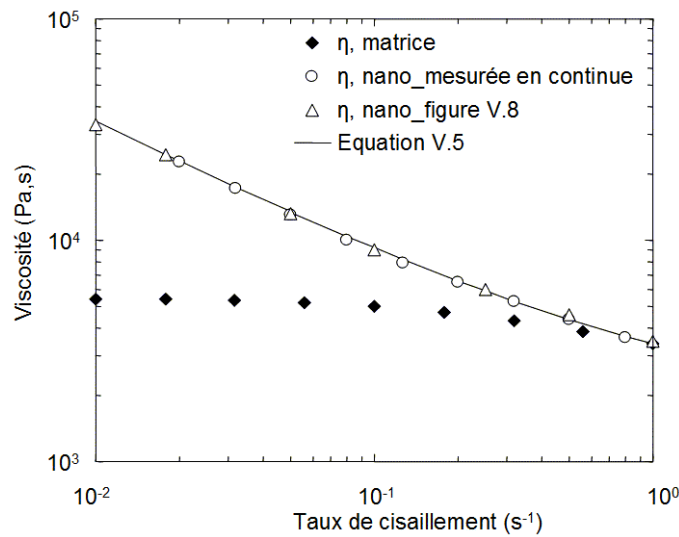


Figure V.10 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon TS 80/15/5 (données obtenues lors des tests de démarrage et de tests d'écoulement continu) et pour la matrice PP/PP-g-MA (84/16).

Les valeurs de $G_0 + G_\infty$ et G_∞ sont obtenues à partir de mesures en balayage de déformation (à 1 Hz, dans le domaine linéaire), pour le nanocomposite et pour la matrice. Les équations (V.1) et (V.6) ont été résolues numériquement avec une méthode de Runge-Kutta du 5^{ème} ordre. Comme indiqué précédemment, λ_0 , k_1 et k_2 sont utilisés comme

paramètres pour ajuster au mieux les courbes d'écoulement "aller". Les valeurs obtenues pour l'échantillon TS 80/15/5 sont indiquées dans le Tableau V.2. La Figure V.11 compare la prédiction du modèle à l'expérience.

Tableau V.2 : Paramètres du modèle de suspension colloïdale pour l'échantillon TS 80/15/5

$G_0 + G_\infty$ (Pa)	G_∞ (Pa)	n	m (Pa.s ^m)	η_∞ (Pa.s)	λ_0 (sec)	k_1	k_2
3600	700	0,362	1739	1672	33	0,065	27,98

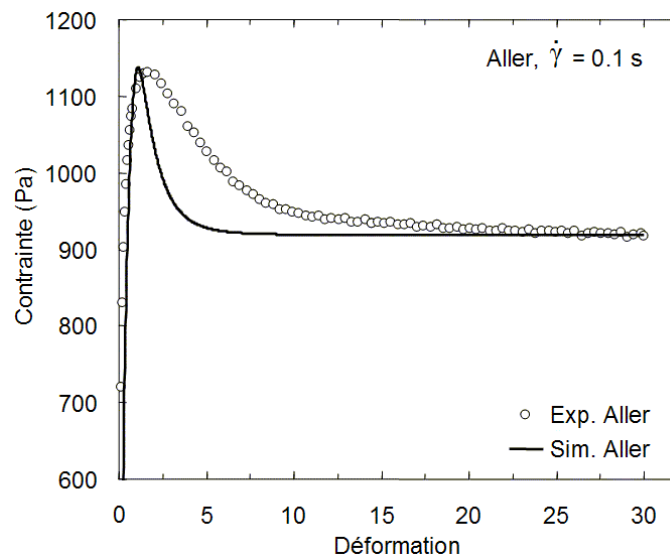


Figure V.11 : Comparaison du modèle de suspension colloïdale et de l'expérience pour l'écoulement "aller" sur l'échantillon TS 80/15/5.

On constate que les valeurs du pic et du plateau de contrainte sont bien estimées par le modèle. Par contre, le modèle prédit le pic à une déformation plus petite (0,8 au lieu de 1,7) et la décroissance de la contrainte est très rapide par rapport à la réalité : le plateau est atteint pour une déformation de 4,9 au lieu de 16,9 dans l'expérience.

Les résultats pour l'écoulement "retour" sont comparés à la Figure V.12 pour différents temps de repos (1, 300, 600 et 1200 s). Les mêmes paramètres que pour l'écoulement "aller" ont été utilisés (Tableau V.2). On observe des résultats similaires pour la comparaison entre modèle et expérience. Si les valeurs de pic et de plateau sont correctement estimées, le pic apparaît trop tôt et la décroissance de contrainte est trop rapide.

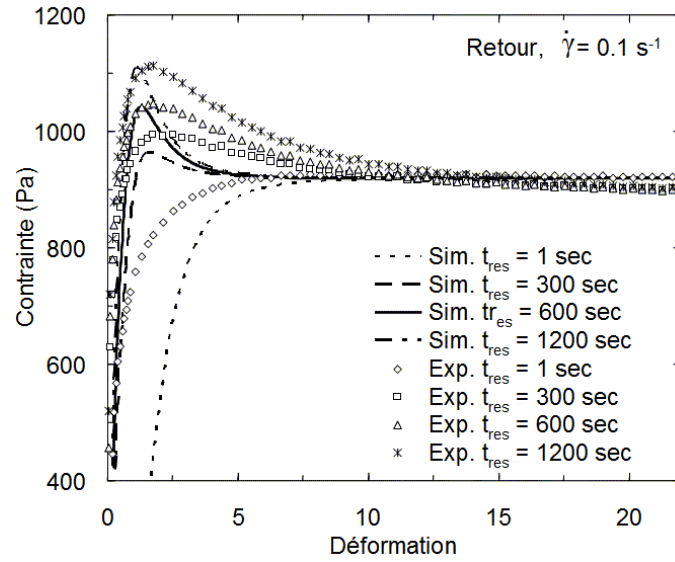


Figure V.12 : Comparaison du modèle de suspension colloïdale et de l'expérience pour l'écoulement "retour" sur l'échantillon TS 80/15/5, après différents temps de repos.

L'effet du temps de repos est qualitativement bien décrit par l'évolution du paramètre de structure ξ (Equation (V.6)). Les évolutions calculées de ξ pendant l'écoulement "aller" et pendant le repos sont représentées Figures 13a et 13b. Au début, le matériau est complètement structuré, avec une valeur de ξ égale à 1. Dès que l'échantillon est cisailé, ξ diminue et atteint rapidement un plateau égal à 0,0026, correspondant à un matériau presque complètement déstructuré (Fig. 13a). Quand l'écoulement est stoppé, la structure se reforme et ξ augmente progressivement avec le temps (Fig. 13b). La valeur initiale ($\xi = 1$) est récupérée au bout de 1000 s environ.

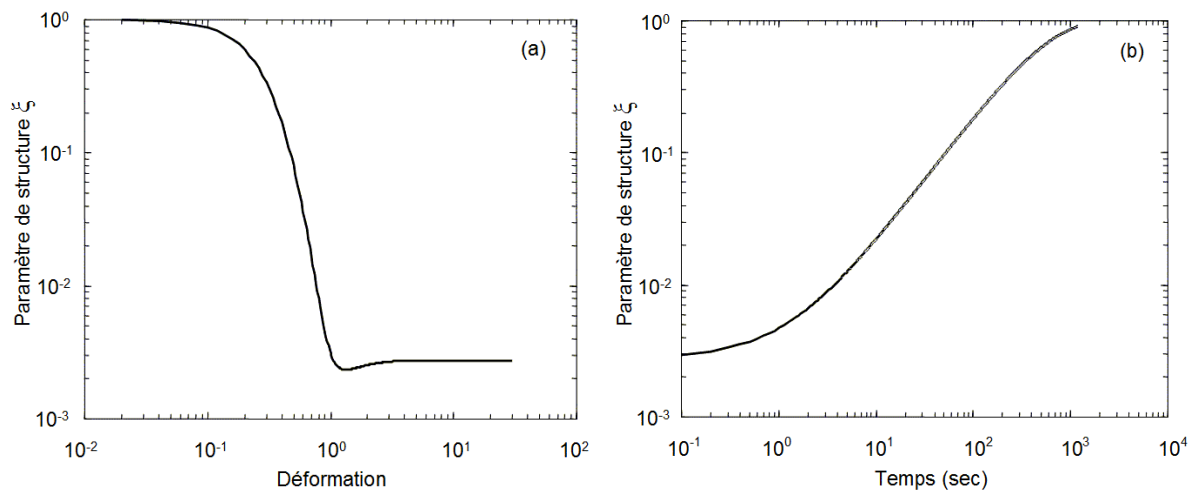


Figure V.13 : Variation du paramètre de structure ξ , calculé avec les valeurs du Tableau V.2, en fonction (a) de la déformation pendant l'écoulement "aller"; (b) du temps de repos suivant l'écoulement "aller".

En résumé, le modèle de suspension colloïdale permet une description qualitative de l'ensemble des phénomènes observés (pic de contrainte, relaxation de contrainte, influence du temps de repos), mais le pic est prédit à un temps trop court et la contrainte se stabilise trop rapidement. Nous pensons que cela est peut être dû à l'utilisation d'un temps de relaxation unique dans le modèle de Jeffreys et à la trop forte influence de l'énergie dissipée dans le modèle de déstructuration (Equation (V.6)).

V.3.3.2 Modèle de suspension de sphéroïdes

Comme indiqué Figure V.10, la viscosité de la matrice (mélange PP/PP-g-MA, 84/16) à faible cisaillement, η_0 , est égale à 5630 Pa.s. La fraction volumique d'argile est estimée à 0,01, en prenant le contenu organique de l'argile modifiée égal à 38 % en masse et la densité de la montmorillonite égale à 2,86. Le modèle contient deux paramètres ajustables, le coefficient de diffusion C_I et le facteur de forme r . Comme dit plus haut, C_I permet d'ajuster le plateau et r l'amplitude du pic [82]. L'état initial est supposé isotrope. La Figure V.14 compare la prédiction du modèle et l'expérience pour l'écoulement "aller", en utilisant $C_I = 0,022$ et $r = 1/165$ pour avoir le meilleur résultat. La déformation à laquelle se situe le pic et la valeur du plateau sont bien décrites, mieux qu'avec le modèle précédent, mais la phase de relaxation suivant le pic est encore trop rapide comparée à l'expérience. Par contre, la valeur de 165 pour le facteur de forme apparaît comme réaliste, au vu de nos connaissances sur la géométrie des feuillets d'argile.

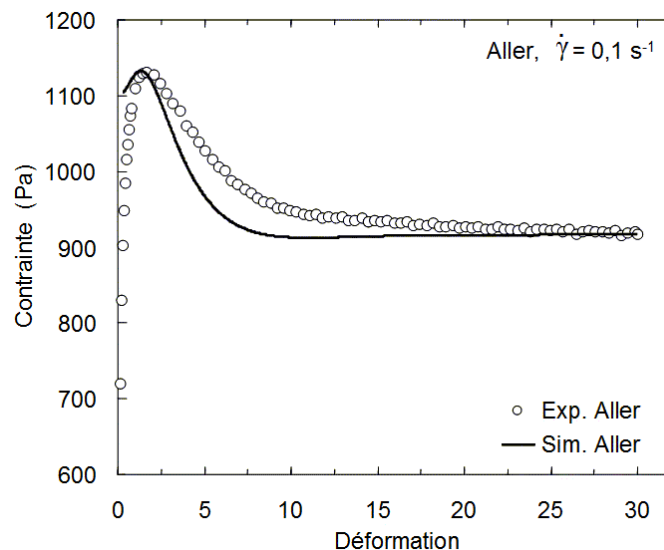


Figure V.14 : Comparaison du modèle de suspension de sphéroïdes et de l'expérience pour l'écoulement "aller" sur l'échantillon TS 80/15/5.

L'évolution des valeurs calculées des termes du tenseur d'orientation $\mathbf{a}_2$ pendant l'écoulement "aller" est présentée Figure V.15. L'orientation évolue d'un état initial isotrope ($a_{ii} = 1/3$ et $a_{ij} = 0$) à un état orienté. Dans le cas de feuillets parfaitement alignés, a_{22} serait égal à 1 et les autres termes à 0. Les résultats de la Figure V.15 indiquent que les feuillets s'alignent dans la direction de l'écoulement à forte déformation (temps longs), mais de manière incomplète.

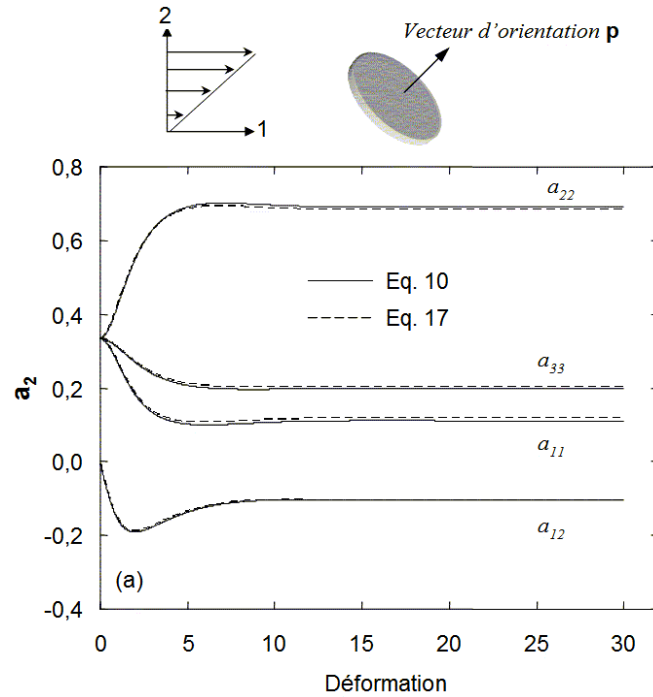


Figure V.15 : Variation des termes du tenseur d'orientation a_2 en fonction de la déformation (Equations (V.10) et (V.17) pour l'écoulement "aller" de la Figure V.14.

Comme le modèle ne prédit aucun changement pendant le temps de repos, l'état d'orientation (tenseur $\mathbf{a}_2$) à la fin de l'écoulement "aller" est pris comme condition initiale pour calculer l'écoulement "retour". Dans les Figures suivantes, nous avons choisi de comparer le calcul à l'expérience menée avec un temps de repos de 1 s, pour laquelle aucun changement de structure n'est attendu durant ce temps très court. La Figure V.16 montre que le modèle prédit un petit pic de contrainte, pour une déformation de 3,8, qui n'est pas observé expérimentalement.

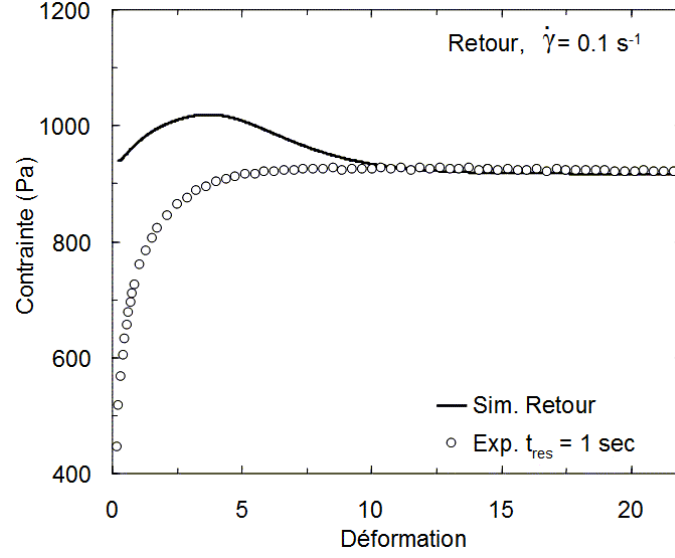


Figure V.16 : Comparaison entre le modèle de suspension de sphéroïdes et l'expérience pour l'écoulement "retour" après un temps de repos de 1 s. Les valeurs du tenseur $\mathbf{a}_2$ à forte déformation de la Figure V.15 ont été choisies comme conditions initiales

L'absence de pic dans l'expérience est probablement due à un alignement quasi-parfait des feuillets après l'écoulement "aller". Le pic prédit par le modèle résulte de l'état d'orientation imparfait calculé par le modèle dans ces conditions. Si nous avons choisi comme conditions initiales des valeurs de $\mathbf{a}_2$ correspondant à un alignement idéal, aucun pic n'aurait été calculé. Si l'écoulement "aller" est donc globalement bien décrit par le modèle, il semble bien toutefois que l'état d'orientation prédit à l'état stationnaire sous-estime la réalité. De plus, tel que défini plus haut, ce modèle ne peut prendre en compte aucun effet de restructuration.

Pour pallier cette lacune et tenir compte d'une évolution structurale pendant le temps de repos, nous allons modifier l'équation de Folgar-Tucker (Equation (V.10)) en ajoutant un terme de diffusion moléculaire D_r , tel que :

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\boldsymbol{\Omega}) + \frac{\lambda}{2}(\dot{\gamma}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\gamma} - 2\dot{\gamma}:\mathbf{a}_4) + 2(C_I\bar{\gamma} + D_r)(\mathbf{I} - 3\mathbf{a}_2) \quad (\text{V.17})$$

Nous supposons que D_r est relié au mouvement brownien et peut être calculé par l'expression suivante [83,97] :

$$D_r = \frac{3kT}{4\eta_0 d^3} \quad (\text{V.18})$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température, η_0 la viscosité du polymère et d le diamètre de la particule. Si nous supposons $d = 165 \text{ nm}$ (à partir d'une

épaisseur de 1 nm et d'un rapport de forme de 1/165), $\eta_0 = 5630 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et $T = 453 \text{ K}$, nous obtenons $D_r = 1,855 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Les résultats du modèle de Folgar-Tucker modifié pour les écoulements "aller" et "retour" sont présentés Figure V.17. Ces deux simulations ont été faites avec les mêmes paramètres : $C_I = 0,022$ et $r = 1/165$.

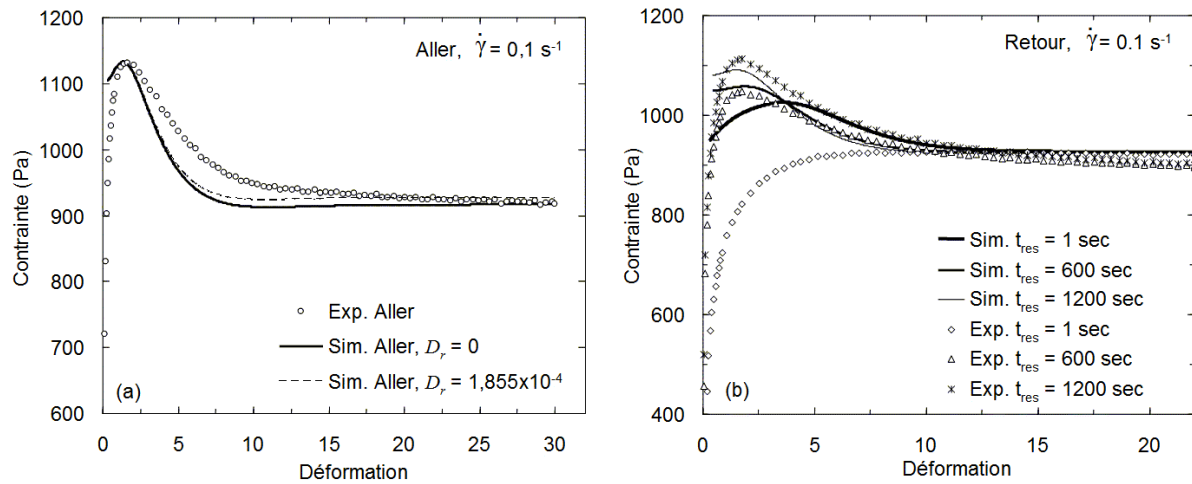


Figure V.17 : Comparaison entre le modèle de suspension de sphéroïdes basé sur l'équation de Folgar-Tucker modifiée et l'expérience, (a) pour l'écoulement "aller" (les résultats du modèle initial (Equation V.10, avec $D_r = 0$) sont également indiqués) et (b) pour l'écoulement "retour" après différents temps de repos.

Pour l'écoulement "aller" (Fig. V.17a), on observe une légère différence de la valeur du plateau par rapport au résultat précédent (modèle de Folgar-Tucker initial). Par contre, comme attendu, des différences majeures sont visibles sur l'écoulement "retour" (Fig. V.17b). L'augmentation du pic de contrainte pour des temps de repos de 1, 600 et 1200 s est qualitativement bien rendue. Cependant, le pic se produit à une valeur de déformation qui décroît avec le temps de repos, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. De plus, comme on peut le voir sur la Figure V.18, l'amplitude calculée du pic augmente moins vite avec le temps de repos, comparativement à l'expérience. Ceci montre que la cinétique de désorientation des particules, basée sur le mouvement brownien, est trop lente par rapport à la réalité. Comme indiqué par Solomon et al. [54], Lele et al. [65] et Ren et al. [97], la désorientation qui suit l'alignement est plus rapide que celle qui serait prédite par le seul mouvement brownien.

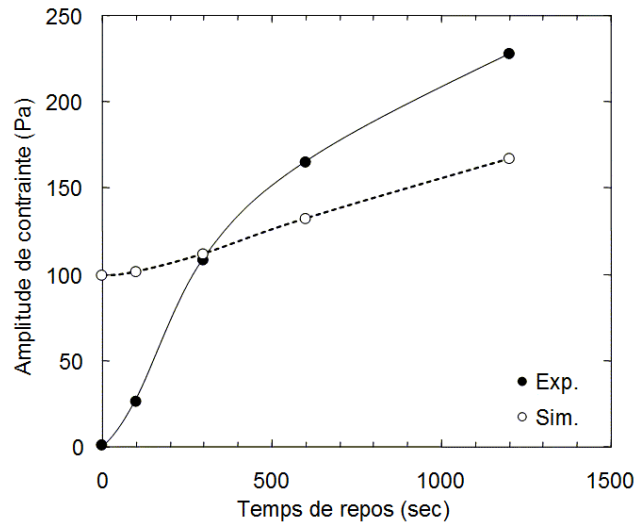


Figure V.18 : Comparaison entre l'amplitude du pic calculée avec le modèle de Folgar-Tucker modifié et celle mesurée expérimentalement, pour l'écoulement "retour" après différents temps de repos

Les valeurs des composantes du tenseur d'orientation $\mathbf{a}_2$, calculé pour l'écoulement "aller" à partir de l'équation de Folgar-Tucker modifiée (Equation V.17)), sont comparées à celles du modèle initial à la Figure V.15. Comme prévu, la contribution du terme de diffusion D_r est négligeable dans ces conditions d'écoulement. Par contre, l'incorporation de ce terme permet, en l'absence d'écoulement, de calculer la désorientation des particules au cours du temps, comme montré sur la Figure V.19. Les composantes de $\mathbf{a}_2$ évoluent progressivement avec le temps et une orientation isotrope ($a_{ii} = 1/3$ et $a_{ij} = 0$) tend à se rétablir. On remarquera que l'orientation calculée à 1200 s n'est pas encore totalement isotrope, ce qui explique une valeur calculée du pic plus faible que celle mesurée expérimentalement.

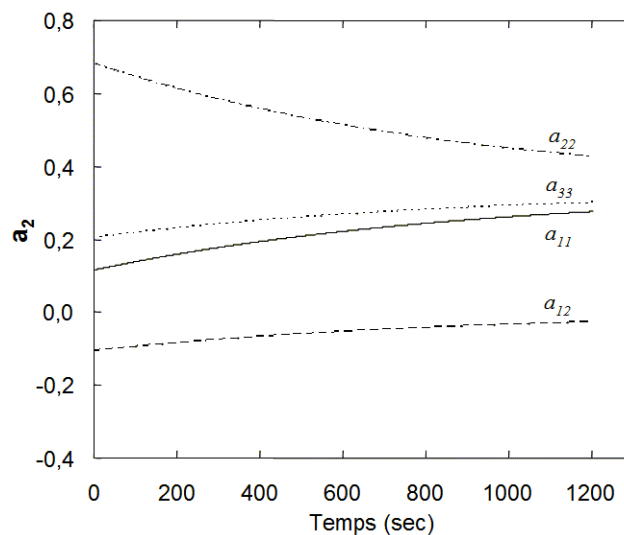


Figure V.19 : Variation des composantes du tenseur d'orientation $\mathbf{a}_2$ en fonction du temps de repos, après l'écoulement "aller" de la Figure V.14.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique transitoire des nanocomposites de polypropylène, par le biais d'écoulements de cisaillement "aller" et "retour" à taux de cisaillement constant. Nous avons mis en évidence l'existence de pics de contrainte pour ces deux types d'écoulement, tout au moins après un certain temps de repos pour les écoulements "retour". L'amplitude de ces pics apparaît liée à la microstructure du nanocomposite, et en particulier au niveau d'exfoliation. Il paraît clair que, comme pour les suspensions de fibres courtes, ces pics sont dus à l'orientation des feuillets d'argile pendant l'écoulement. Au repos, cette orientation tend à disparaître et une distribution isotrope est retrouvée aux temps longs.

Nous avons testé les capacités de deux modèles théoriques à décrire les phénomènes observés sur le plan expérimental. Le premier, modèle de suspension colloïdale, permet de décrire l'amplitude du pic, comme résultant des effets opposés de réorganisation de la structure pendant le repos et de destruction de celle-ci sous écoulement. Cependant, la décroissance de la contrainte après le pic est trop rapide par rapport à l'expérience. Le deuxième modèle, modèle de suspension de sphéroïdes, est fondé sur les équations de Folgar-Tucker. Il décrit bien le pic de contrainte de l'écoulement "aller", mais ne peut prédire aucun effet du temps de repos. Pour cette raison, nous lui avons rajouté un terme de diffusivité moléculaire, liée au mouvement brownien. On peut ainsi décrire qualitativement la réorganisation de la structure au repos, mais la cinétique demeure trop lente par rapport à l'expérience.

Finalement, à partir de l'ensemble de ces résultats, il apparaît probable que le pic de contrainte résulte de l'orientation des feuillets exfoliés, plutôt que de la rupture d'un réseau structuré. Toutefois, l'hypothèse d'orientation des feuillets sous l'effet de l'écoulement devra être vérifiée, par exemple par des mesures de diffraction X en ligne, pendant les essais rhéométriques. En parallèle, un modèle théorique spécifique devra être développé pour décrire correctement l'orientation des feuillets, en particulier pour tenir compte des phénomènes de réorganisation de la structure pendant les temps de repos.

Conclusions générales

Conclusions générales

Ce mémoire sur l'étude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile organophile s'est focalisé sur la technique de mélange à l'état fondu. Il s'est articulé autour de trois thèmes principaux, qui sont l'effet des compatibilisants de type PP-g-MA, l'influence des paramètres du procédé sur l'état de dispersion des argiles, ainsi que le comportement rhéologique des nanocomposites en régime transitoire. Concernant les compatibilisants, nous avons étudié trois PP-g-MA, nommés m-PP1, m-PP2 et m-PP3, de différentes caractéristiques, notamment le taux de greffage d'anhydride maléique ainsi que leur concentration dans le système PP/PP-g-MA/argile organophile. Concernant l'influence du procédé, nous nous sommes intéressés particulièrement au procédé d'extrusion baxis co-rotative. Les influences des conditions opératoires (vitesse de rotation et débit d'alimentation) ainsi que des profils de vis ont été étudiées. Ceci a été effectué par des prélèvements d'échantillons à la fois en sortie de filière et le long de vis. Trois techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X, l'observation microscopique et les mesures rhéologiques, ont été utilisées simultanément afin de caractériser l'état de dispersion. Enfin, le comportement de nanocomposites avec différents états de dispersion a été étudié par des essais de démarrage, afin de mettre en relation la différence de morphologie et la réponse rhéologique.

Les résultats révèlent que l'état de dispersion dépend de la concentration en PP-g-MA dans le système, des caractéristiques du PP-g-MA, ainsi que des conditions opératoires utilisées lors de la préparation. Nous observons, avec tous les PP-g-MA testés, que la qualité de la dispersion augmente avec la concentration en PP-g-MA. L'utilisation de PP-g-MA fortement greffé (m-PP3, 3 % d'anhydride maléique) permet de diminuer la concentration nécessaire pour parvenir à disperser les feuillets d'argile. Cependant, un taux de greffage élevé peut rendre la distribution des feuillets difficile, en raison d'une éventuelle séparation de phase entre le polypropylène et le PP-g-MA en question. Sur les trois PP-g-MA étudiés, le taux de PP-g-MA nécessaire reste toutefois important (> 10 % en poids) pour arriver à séparer significativement les feuillets ou bien simplement les cristallites.

Une loi de Carreau-Yasuda à seuil, dont les paramètres dépendent de l'état de dispersion, est proposée pour décrire le comportement rhéologique en régime dynamique de ces matériaux. Elle permet de caractériser quantitativement l'état de dispersion à travers la valeur de la contrainte σ_0 . Cette technique d'analyse permet par la suite d'étudier l'influence du procédé d'extrusion, à la fois au niveau des conditions opératoires et des profils de vis.

Pour une formulation de nanocomposite donnée, nous avons montré que l'état de dispersion, qui comprend le niveau d'intercalation et le niveau d'exfoliation, dépend fortement des conditions opératoires. La qualité de dispersion est significativement améliorée à faible débit et à forte vitesse de rotation. Elle dépend en effet du rapport Q/N : plus le rapport Q/N est faible, plus la qualité de la dispersion augmente, et ce quel que soit le profil que nous avons testé.

Les études de l'effet du profil de vis par les prélèvements locaux ont montré que la géométrie des vis influence faiblement le niveau de dispersion, notamment lorsqu'on travaille à fort rapport Q/N . Les résultats obtenus par les mesures rhéologiques et les observations microscopiques ont révélé que l'essentiel de l'exfoliation s'est effectué lors de la fusion. Cette dernière apparaît comme l'étape gouvernant le processus de dispersion de l'argile organophile en extrusion bivis, dans le cas de l'introduction de tous les composants à la trémie.

Enfin, nous avons mis en évidence, lors d'essais de démarrage en rhéométrie plan-plan, l'existence de pics de contrainte pour les nanocomposites obtenus. L'amplitude de ces pics apparaît reliée à la microstructure du nanocomposite, et en particulier au niveau d'exfoliation. Nous avons attribué ces résultats à l'effet d'orientation des feuillettes ou des cristallites sous écoulement. Nous observons également que cette orientation tend à disparaître au repos et que la distribution initiale est retrouvée aux temps longs. Pour décrire les phénomènes observés, nous avons utilisé deux modèles théoriques développés initialement pour des suspensions colloïdales et des suspensions de fibres. Le premier, modèle de suspension colloïdale, permet de décrire l'amplitude du pic, comme résultant des effets opposés de réorganisation de la structure pendant le repos et de destruction de celle-ci sous écoulement. Cependant, la décroissance de la contrainte après le pic est trop rapide par rapport à l'expérience. Le deuxième modèle, modèle de suspension de sphéroïdes, semble bien décrire le pic de contrainte mais ne prend pas en compte l'effet de restructuration observé. En ajoutant un terme de diffusivité moléculaire liée au mouvement brownien dans le modèle, on peut décrire qualitativement la réorganisation de la structure au repos, mais la cinétique demeure trop lente par rapport à l'expérience.

En dépit des influences importantes des compatibilisants et des paramètres du procédé sur l'état de dispersion, la plupart des résultats obtenus sont essentiellement limités à une morphologie partiellement exfoliée. La qualité de dispersion de l'argile organophile dans le système complet PP/PP-g-MA/argile organophile reste bien inférieure à celle obtenue lors de la dispersion de cette dernière dans les PP-g-MA purs. Pour parvenir à

dispenser les feuillets d'argile de manière satisfaisante, une importante concentration en PP-g-MA est nécessaire. En outre, malgré l'importance du procédé de mise en œuvre, les résultats semblent révéler que la qualité de dispersion est plus sensible à la formulation (type de PP-g-MA et concentration) qu'au procédé, tout au moins dans les systèmes que nous avons étudiés.

En se basant sur les argiles organophiles commercialement accessibles, une première perspective serait une étude plus approfondie, portant sur les caractéristiques des compatibilisants, comme par exemple la répartition du groupement polaire le long des chaînes, le taux de greffage (plus systématiquement que dans notre cas), la masse moléculaire, etc.

En ce qui concerne le procédé, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. La voie mélange-maître s'est révélée comme une méthode prometteuse. On peut aussi penser à étudier l'état physique des matériaux, comme par exemple l'utilisation de polymères en poudre au lieu de granulés, ou bien une nouvelle stratégie comme celle proposée par Kato et al. [49,50], en fixant les feuillets d'argile exfoliés dans l'eau au sein du polymère.

L'un des problèmes majeurs dans le domaine des nanocomposites est la caractérisation. Comme nous avons montré que l'état de dispersion est très sensible au comportement rhéologique, il est donc intéressant d'approfondir ce sujet pour parvenir à caractériser l'état de dispersion global des nanocomposites. La technique rhéologique proposée dans ce travail permet d'étudier comparativement l'effet des différents paramètres sur l'état de dispersion. Toutefois, elle ne permet pas de caractériser précisément les caractéristiques intrinsèques, comme la taille des particules et leur distribution. Les résultats du dernier chapitre permettent de remonter plus ou moins facilement au facteur de forme des particules. Toutefois, ils restent au stade préliminaire et nécessiteraient le développement de modèles théoriques appropriés pour tenir compte des différents phénomènes observés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. 1. Structure et propriétés physico-chimiques, 2ème édition, Masson, (1982)
- [2] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Karmer, E.P. Giannelis, Kinetics of polymer melt intercalation, *Macromolecules*, 28, p. 8080-8085, (1995)
- [3] F. Bultel, *Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels*, Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, (2001)
- [4] D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, (1997)
- [5] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. 2. Classification et nomenclature, 2ème édition, Masson, (1982)
- [6] E. Eslinger, D. Peaver, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA., (1988)
- [7] C. Larpent, *Tensioactifs*, Techniques de l'ingénieur, Ref. K342, (1995)
- [8] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, J.F. Gérard, Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites, *J. Adhes.*, 78, p. 645-662, (2002)
- [9] Z. Zhao, T. Tang, Y. Qin, B. Huang, Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants, *Langmuir*, 19, p. 9260-9265, (2003)
- [10] J.W. Jordan, Alteration of the properties of bentonite by reaction with amine, *Mineralogy Magazine*, 28, p. 598-605, (1949)
- [11] G. Lagaly, Characterization of clays by organic compounds, *Clay Minerals*, 16, p. 1-21, (1981)
- [12] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different type of layered compounds, *Solid State Ionics*, 22, p. 43-51, (1986)
- [13] E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates, *J. Chem. Phys.*, 108, p. 7410-7415, (1998)
- [14] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem. Mater.*, 6, p. 1017-1022, (1994)
- [15] M. Gelfer, C. Burger, A. Fadeev, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao, A. Heintz, K. Kojo, S-L. Hus, M. Si, M. Rafailovich, Thermally induced phase transitions and morphological changes in organoclays, *Langmuir*, 20, p. 3746-3758, (2004)

- [16] W. Xie, Z. Gao, W-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chem. Mater.*, 13, p. 2979-2990, (2001)
- [17] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W-P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367-368, p. 339-350, (2001)
- [18] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p. 1-63, (2000)
- [19] P.C. Lebaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay. Sci.*, 15, p. 11-29, (1999)
- [20] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, p. 1539-1641, (2003)
- [21] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymer and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.*, 138, p. 107-147, (1998)
- [22] R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, vol. 114, n°11, p. 4963-4973, (2001)
- [23] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Research*, Vol.8, n°5, p. 1179-1184, (1993)
- [24] A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng.*, C3, p. 109-115, (1995)
- [25] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, p. 2144-2150, (1995)
- [26] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tatayana, Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposite via *In Situ* intercalative polymerization, *Polymer*, 41, p. 3887-3890, (2000)
- [27] P. Ammarelis, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (2005)
- [28] R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. Tse, E.P. Giannelis, Relations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci.*, 35, p. 59-67, (1997)
- [29] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, Poly(Vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 576-581, (1997)
- [30] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chem. Mater.*, 5, p. 1694-1696, (1993)

- [31] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, *Macromolecules*, 30, p. 7990-7999, (1997)
- [32] R.A. Vaia, EP. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30, p. 8000-8009, (1997)
- [33] C. Chen, D. Curliss, Processing and morphological development of montmorillonite epoxy nanocomposites, *Nanotechnology*, 14, p. 643-648, (2003)
- [34] M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, Development of new production method for a polypropylene-clay nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 44, p. 1205-1211, (2004)
- [35] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-clay nanocomposites, John Wiley & Sons, (2000)
- [36] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties, *Chem. Mater.*, 13, p. 3516-3523, (2001)
- [37] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 87-92 (1998)
- [38] M. Kato, A. Usuki, A. Okada. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 1781-1785 (1997)
- [39] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, *Macromol.*, 30, p. 6333-6338, (1997)
- [40] L. Szasdi, B. Pukanszky Jr., E. Földes, B. Pukanszky, Possible mechanism of intercalation among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites, *Polymer*, 46, p. 8001-8010, (2005)
- [41] W. Xu, G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, W-P. Pan, PP-PP-g-MAH-Org-MMT nanocomposites. I. Intercalation behaviour and microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, p. 3225-3231, (2003)
- [42] D. Marchant, K. Jayaraman, Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 6402-6408, (2002)
- [43] S. Boucard, Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004)
- [44] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposite, *Polymer*, 42, p. 9513-9522, (2001)
- [45] M. Kwak, M. Lee, B.K. Lee. Effects of processing parameters on the preparation of high density polyethylene/layered silicate nanocomposites, *SPE ANTEC Tech. Papers*, CD Rom, (2002)

- [46] L. Zhu, M. Xanthos, Effects of processing conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, p. 1891-1899, (2004)
- [47] Y. Wang, F.-B. Chen, K.-C. Wu, Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, p. 100-112, (2004)
- [48] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites, *Polymer*, 46, p. 10237-10245, (2005)
- [49] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, N. Sato, Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding-Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry, *Polymer*, 44, p. 2933-2937, (2003)
- [50] M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 44, p. 1205-1211, (2004)
- [51] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layer silicate nanocomposites, *Chem. Mater.*, 8, p. 1728-1734, (1996)
- [52] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 30, p. 4097-4102, (1997)
- [53] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, P. Dubois. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation : mechanical, thermal and rheological properties, *Polymer*, 43, p. 4017-4023 (2002)
- [54] M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromolecules*, 34, p. 1864-1872, (2001)
- [55] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34, p. 852-858, (2001)
- [56] L. Xu, S. Reeder, M. Thopasridharan, J. Ren, D.A. Shipp, R. Krishnamoorti, Structure and melt rheology of polystyrene-based layered silicate nanocomposites, *Nanotechnology*, 6, p. S514-S521, (2005)
- [57] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mülhaupt. Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, p. 57-61, (2000)
- [58] O. Meincke, B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Friedrich, Viscoelastic properties of polystyrene nanocomposites based on layered silicates, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, p. 823-830, (2003)
- [59] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, p. 9929-9940, (2001)

- [60] J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered silicate nanocomposites, *Macromol.*, 33, p. 3739-3746 (2000)
- [61] F. Lortie, C.W. Macosko. Rhéologie de nanocomposites de polypropylène. 37^{ème} colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, St. Etienne, France, CD Rom, (2002)
- [62] H.A. Barnes, The yield stress-A review of $\pi\alpha\nu\tau\alpha\ \pi\epsilon\iota$ - everything flows?, *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, 81, p.133-178, (1999)
- [63] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, p. 464-470, (2001)
- [64] K.M. Lee, C.D. Han, Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites, *Polymer*, p. 4573-4588, (2003)
- [65] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh, In situ rheo-X-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt, *J. Rheol.* 45, p.1091-1110, (2002)
- [66] R. Wagener, T.J.G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, p. 7513-7518, (2003)
- [67] F. Berzin, B. Vergnes, L. Delamare, Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, p. 1243-1252, (2001)
- [68] L. Le Pluart, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002)
- [69] X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Bergluna, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, 42, p. 1303-1310, (2001)
- [70] C. Chartier, Etude de mélanges polyoléfine-nanoparticules d'élastomère : morphologie et rhéologie, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2004)
- [71] A. Colbeaux, Compatibilisation de mélanges polypropylène/polyéthylène par extrusion réactive, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2001)
- [72] D. Graebing, R. Muller, J.F. Paliarne, Linear viscoelastic behaviour of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids, *Macromolecules*, 26, p. 320-329, (1993)
- [73] A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, D.R. Paul, Morphology of nylon6/polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 33, p. 1751-1767 (1995)

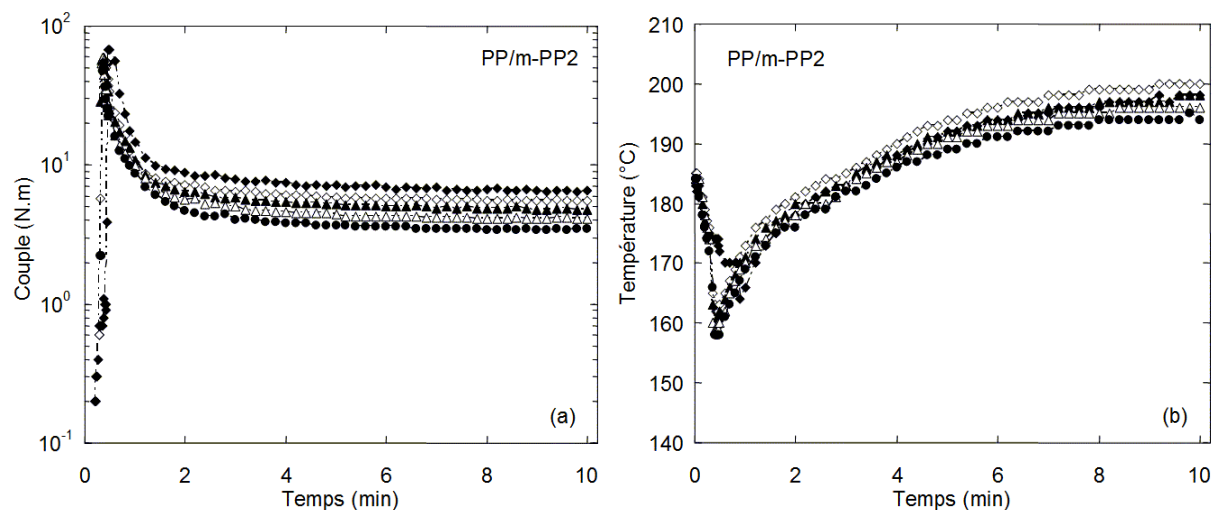
- [74] S. Li, P.K. Järvelä, P.A. Järvelä, A comparison between apparent viscosity and dynamic complex viscosity for polypropylene/maleated polypropylene blends, *Polym. Eng. Sci.*, 37, p. 18-23 (1997)
- [75] S. Li, P.K. Järvelä, P.A. Järvelä, Melt rheological properties of polypropylene-maleated polypropylene blends, II. Dynamic viscoelastic properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, p. 1649-1656, (1999)
- [76] C.D. Han, H.K. Chuang, Criteria for rheological compatibility of polymer blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, p. 4431-4454, (1985)
- [77] C.D. Han, H.K. Yang, Rheological behaviour of compatible polymer blends. I. Blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(ϵ -caprolactone), *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, p. 1199-1220, (1987)
- [78] A. Aji, L. Choplin, R.E. Prud'homme, Rheology and phase separation in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends, *J. Polym. Sci.*, 26, p. 2279-2289, (1988)
- [79] L. Li, T. Masuda, Effect of dispersion of particles on viscoelasticity of CaCO_3 -filled polypropylene melts, *Polym. Eng. Sci.*, 30, p. 841-847, (1990)
- [80] Y. Wang, J.-J. Wang, Shear yield behavior of calcium carbonate-filled polypropylene, *Polym. Eng. Sci.*, 39, p. 190-198, (1999)
- [81] G. Ausias, J.F. Agassant, M. Vincent, P.G. Lafleur, P.A. Lavoie, P.J. Carreau, Rheology of short fiber reinforced polypropylene, *J. Rheol.*, 36, p.525-541, (1992)
- [82] M. Sepehr, G. Ausias, P.J. Carreau, Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 123, p.19-32 (2004)
- [83] R.G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, (1999)
- [84] F. Yziquel, P.J. Carreau, M. Moan, P. Tanguy, Rheological modelling of concentrated colloidal suspension, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 86, p. 133-155, (1999)
- [85] A.G. Advani, C.L. Tucker, The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites, *J. Rheol.*, 31, p. 751-784, (1987)
- [86] S.G. Advani, C.L. Tucker, Closure approximation for 3-dimensional structure tensors, *J. Rheol.*, 34, p.367-386, (1990)
- [87] D. Wu, C. Zhou, Z. Hong, D. Mao, Z. Bian, Study on rheological behaviour of poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *Europ. Polym. J.*, 41, p. 2199-2207, (2005)
- [88] G.B. Jeffery, The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. Roy. Soc.*, A102, p. 161-179, (1922)
- [89] F.P. Folgar, C.L. Tucker, Orientation behaviour of fibers in concentrated suspensions, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 3, p. 98-119, (1984)

- [90] J.S. Cintra, C.L. Tucker, Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation, *J. Rheol.*, 39, p. 1095-1122, (1984)
- [91] E. Wetzel, C.L. Tucker, Area tensors for modelling microstructure during laminar liquide-liquid mixing, *Int. J. Multiphase Flow*, 25, p. 35-61, (1999)
- [92] B.E. VerWeyst, C.L. Tucker, Fiber suspensions in complex geometries: Flow/orientation coupling, *Can. J. Chem. Eng.*, 80, p.1093-1106 (2002).
- [93] V. Verleye, F. Dupret, Numerical prediction of fiber orientation in complex injection molded parts, ASME Winter Annual Meeting, (1994)
- [94] G.L. Hand, A theory of dilute suspensions, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 7, 81-86 (1961).
- [95] G.G. Lipscomb, M.M. Denn, D.U. Hur, D.V. Boger, The flow of fiber suspensions in complex geometries, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 26, 297-325 (1988)
- [96] J.S. Cintra, C.L. Tucker, Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation, *J. Rheol.*, 39, 1095-1122 (1995)
- [97] J. Ren, B.F. Casanueva, C.A. Mitchell and R. Krishnamoorti, Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposite, *Macromolecules*, 36, 4188-4194 (2003)
- [98] B.E. VerWeyst, Numerical simulations of flow-induced fiber orientation in three dimensional geometries, Ph.D. thesis, University of Illinois at Urbabana-Champaign, Urbana, IL, (1988)
- [99] W. Pabst, E. Gregorova, C. Berthold, Particle shape and suspension rheology of sort-fiber systems, *J. Europ. Ceramic Soc.*, 26, p. 149-160, (2006)
- [100] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, J.B. Faisant, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *J. Rheol.*, 43, p. 415-433, (1999)
- [101] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, La mise en forme des matière plastique, Lavoisier, Tec et Doc, 3^{ème} édition, Paris, (1996)
- [102] B. Vergnes, M. Chapet, Les procédés d'extrusion bivis, Techniques de l'Ingénieur, Ref. AM3653, (2001)
- [103] Z. Linjie, G. Xiaozheng, Physical model of polymer pellets melting in co-rotating twin-screw extrusion, SPE. Antec, CD-ROM, (2000)
- [104] B. Vergnes, G. Souveton, M.L. Delacour, A. Ainser, Experimental and theoretical study of polymer melting in co-rotating twin screw extruder, *Intern. Polym. Proc.*, 16, p. 351-362, (2001)
- [105] M. H. Kim, C.G. Gogos, Melting phenomena and mechanism in co-rotating twin screw extruder, SPE. Antec, CD-ROM, (2001)
- [106] J.L. White, H. Jung, Simulation of the mechanism of melting in a modular co-rotating twin screw extruder: Effect of barrel temperature screw speed and feed rate, PPS-19 Annual Meeting, Melbourne Australia, (2003)

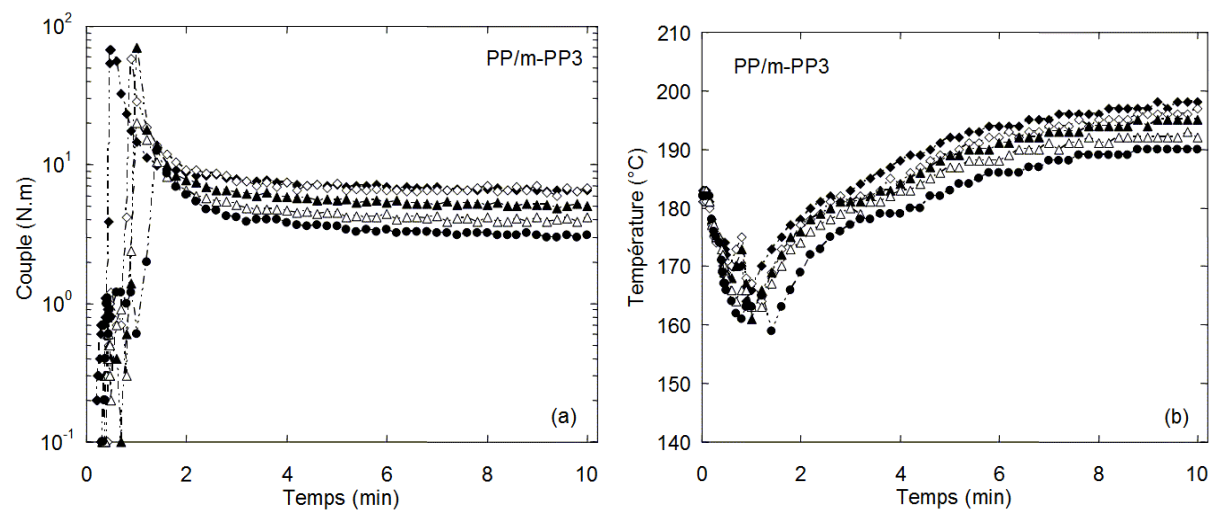
-
- [107] I. Noé, Etude des écoulements dans une extrudeuse bavis corotative, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (1992)
- [108] L. Delamare, Evolutions morphologiques d'un mélange de polymères incompatibles dans une extrudeuse bavis corotative, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (1995)
- [109] O.S. Carneiro, J.A. Covas, B. Vergnes, Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, p. 1419-1430, (2000)
- [110] J. Tayeb, G. Della Valle, B. Vergnes, Modélisation thermomécanique du procédé d'extrusion bi-vis ; exemples d'applications, dans : La Cuisson-Extrusion, Lavoisier Paris, p. 489-536, (1994)
- [111] J. Tayeb, G. Della Valle, C. Barrès, B. Vergnes, Simulation of transport phenomena in twin-screw extruders, in : Food Extrusion, Science and Technology, J.L. Kokini, C.-T. Ho, M.V. Karve Eds., M. Dekker, New York, (1992)
- [112] B. Vergnes, G. Della Valle, L. Delamare, A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders, *Polym. Eng. Sci.*, 38, p. 1781-1792, (1998)
- [113] A. Poulesquen, Contribution à la modélisation de l'extrusion réactive en machine bavis, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2001)
- [114] F. Berzin, Etude expérimentale et modélisation d'une opération d'extrusion réactive, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (1998)

ANNEXES

ANNEXE-A1. Comportement lors du mélange.



ANNEXE-A1.1 : Evolution du couple (a) et de la température (b) au cours du mélange pour les mélanges binaires PP/m-PP2 de compositions différentes ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min).
 (◆) PP; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,1



ANNEXE-A1.2 : Evolution du couple (a) et de la température (b) au cours du mélange pour les mélanges binaires PP/m-PP3 de compositions différentes ($N = 100$ tr/min, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min).
 (◆) PP; (◇) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (△) 68,42/31,58; (●) 57,89/42,1

ANNEXE-A2. Valeurs des constantes rhéologiques pour les mélanges binaires obtenus en lissant les courbes de la viscosité mesurée à $T = 180^{\circ}\text{C}$.

ANNEXE-A2.1 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi Carreau-Yasuda et la loi Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges PP/m-PP1 mesurés à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (indice $a = 0,48$).

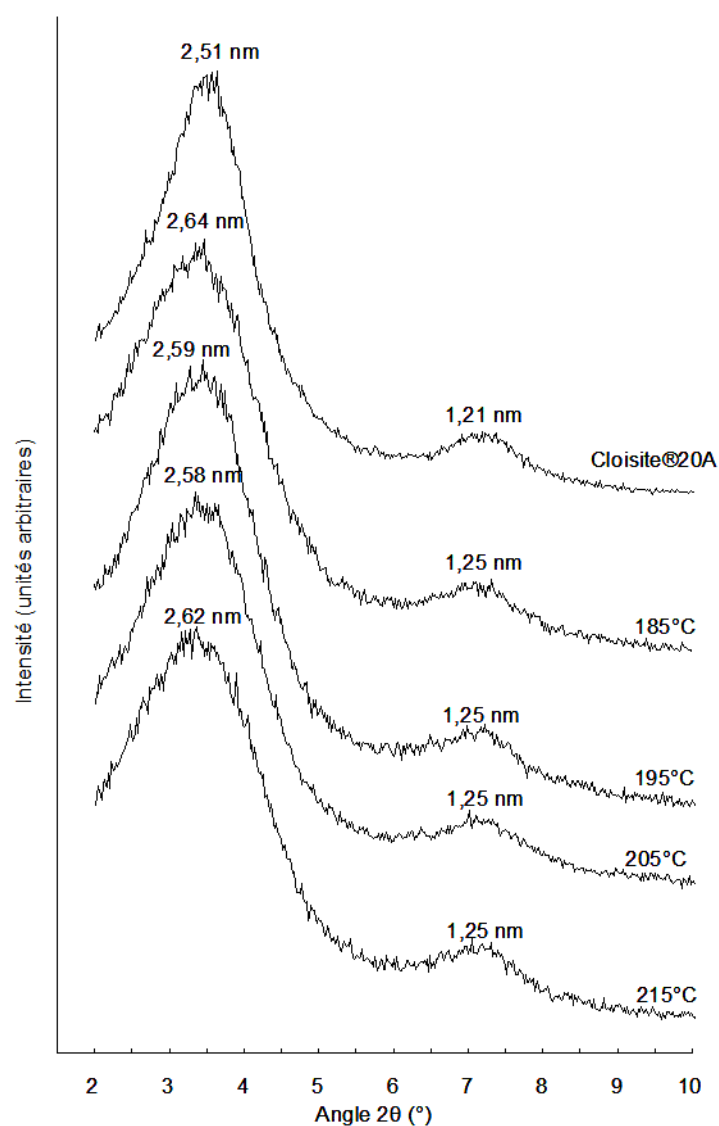
Mélanges PP/m-PP1	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	m	σ_0 (Pa)	E_a (J/mol)
100/0	9750,3	0,38	0,29	0	48159
89,48/10,52	5783,3	0,16	0,28	0	47807
84,21/15,79	5107,6	0,16	0,29	0	48041
78,95/21,05	3967,1	0,14	0,29	0	44663
68,42/31,58	2649,0	0,12	0,32	0	41496
57,89/42,11	1731,5	0,11	0,35	1,49	46818

ANNEXE-A2.2 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi Carreau-Yasuda et la loi Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges PP/m-PP2 mesurés à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (indice $a = 0,48$).

Mélanges PP/m-PP2	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	m	σ_0 (Pa)	E_a (J/mol)
100/0	9750,3	0,38	0,29	0	48159
89,48/10,52	6993,8	0,26	0,29	0	47850
84,21/15,79	5630,5	0,23	0,29	0	48146
78,95/21,05	5366,6	0,23	0,30	0	50420
68,42/31,58	4108,6	0,22	0,33	5,50	48041
57,89/42,11	2974,1	0,23	0,36	6,73	50486

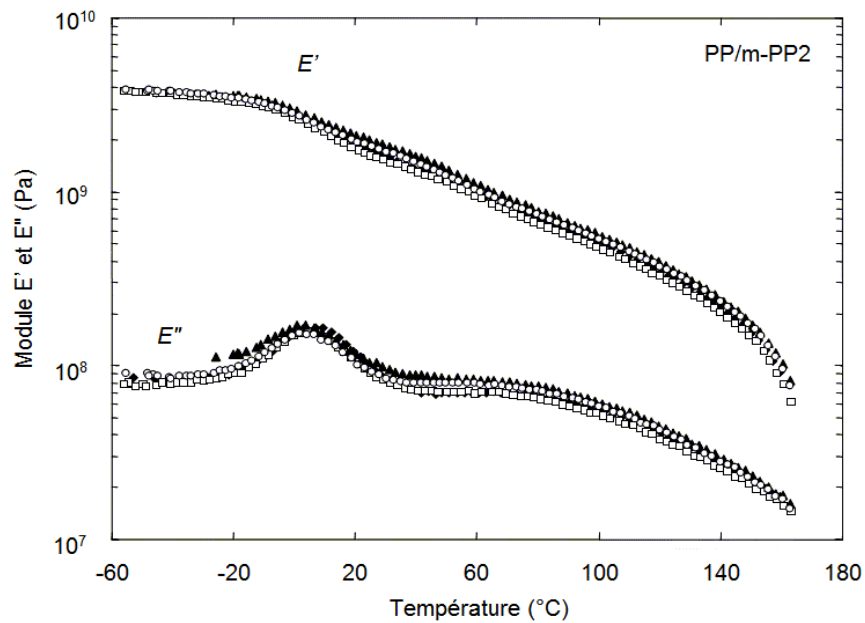
ANNEXE-A2.3 : Paramètres de la viscosité modélisée par la loi Carreau-Yasuda et la loi Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges PP/m-PP3 mesurés à $T = 180^{\circ}\text{C}$ (indice $a = 0,48$).

Mélanges PP/m-PP3	η_0 (Pa.s ^m)	λ (sec)	m	σ_0 (Pa)	E_a (J/mol)
100/0	9750,3	0,38	0,29	0	48159
89,48/10,52	7041,3	0,28	0,32	2,17	42740
84,21/15,79	6018,8	0,28	0,34	16,60	43841
78,95/21,05	5290,2	0,29	0,35	22,90	44094
68,42/31,58	3460,1	0,23	0,36	20,76	45039
57,89/42,11	2620,7	0,18	0,34	13,53	50749

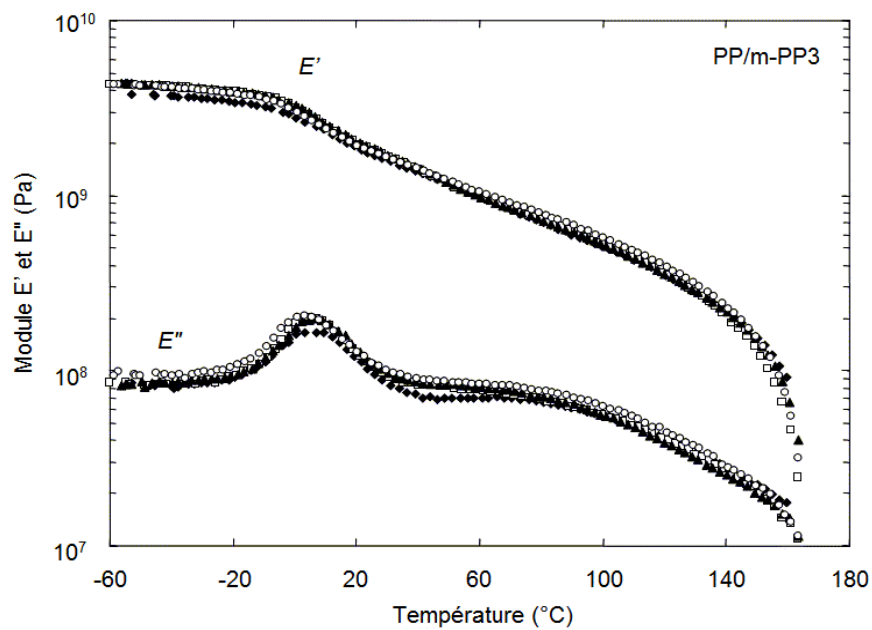
ANNEXE-A3. Recuit de l'argile organophile (Cloisite®20A) à l'air ambiant dans le rhéomètre.

ANNEXE-A3 : Evolution de la distance interlamellaire de la Cloisite®20A réchauffée pendant 10 min à l'air ambiant.

ANNEXE-A4. Comportement mécanique aux petites déformations des mélanges binaires.



ANNEXE-A4.1 : Comportement mécanique aux petites déformations des mélanges binaire PP/m-PP2 avec différentes proportions. (◆) 100/0; (□) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (○) 68,42/31,58

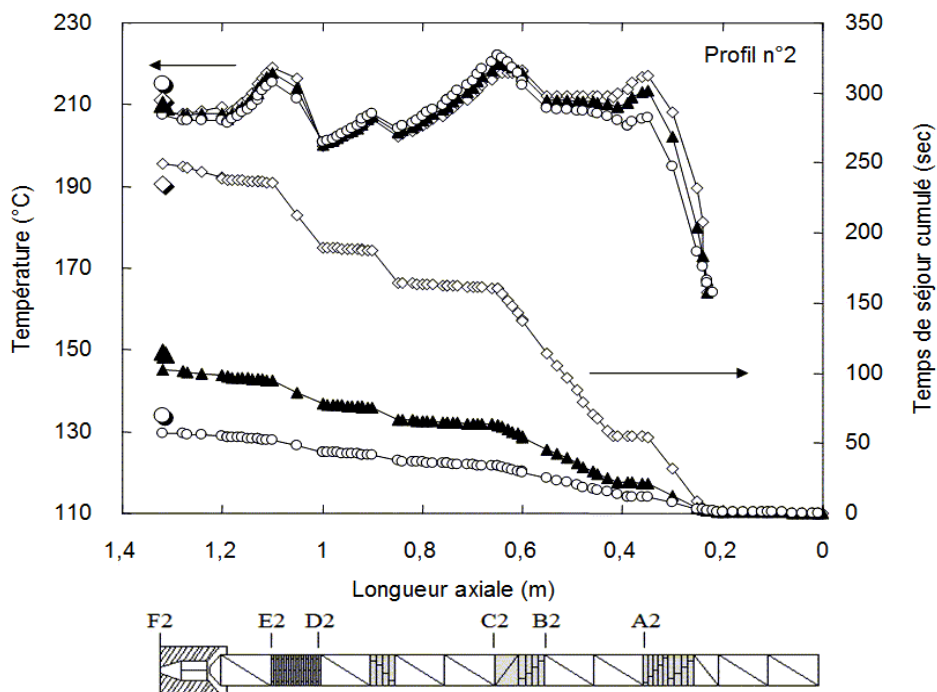


ANNEXE-A4.2 : Comportement mécanique aux petites déformations des mélanges binaire PP/m-PP3 avec différentes proportions. (◆) 100/0; (□) 89,48/10,52; (▲) 78,95/21,05; (○) 68,42/31,58

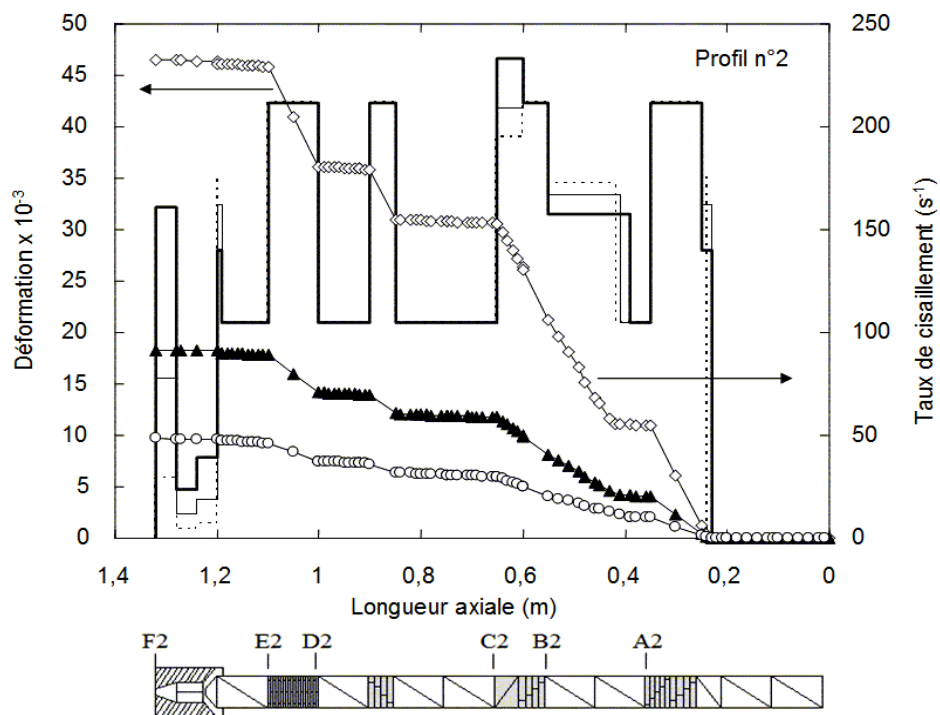
ANNEXE-A5. Valeurs des coefficients de transfert correspondant aux différents calculs pour le profil n°1.

Vitesse de vis (tr/min)	Débit (kg/h)	Coefficient de transfert (w/m².K)
200	4,7	2029
200	14,4	2087
200	29,1	1565
100	15,1	1507
300	14,2	2318

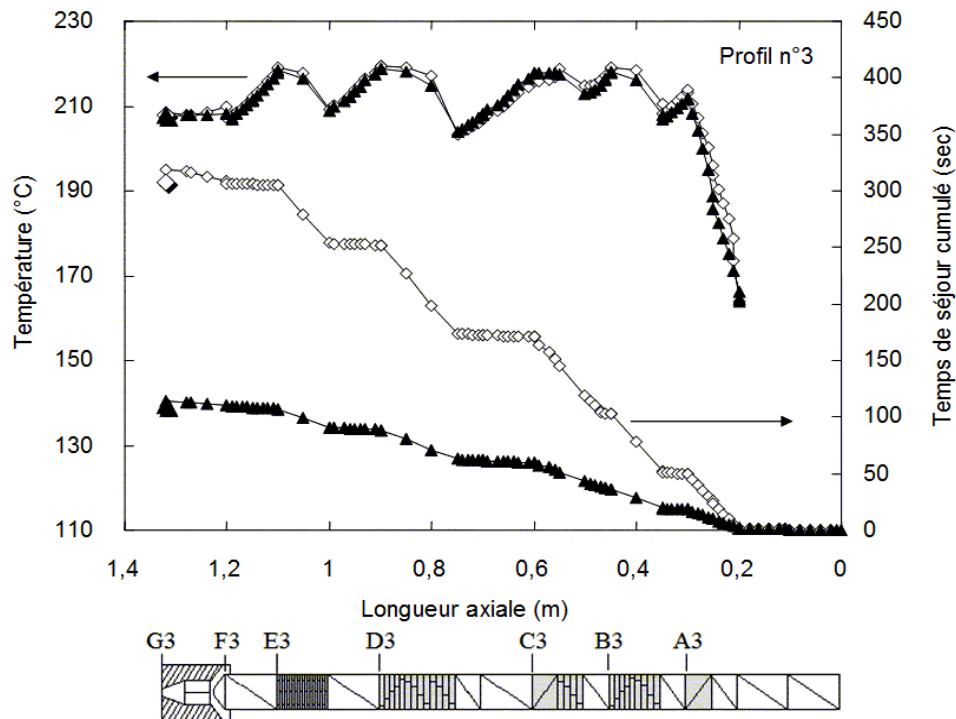
ANNEXE-A6. Evolution des paramètres de fonctionnement pour le profil n°2 et le profil n°3.



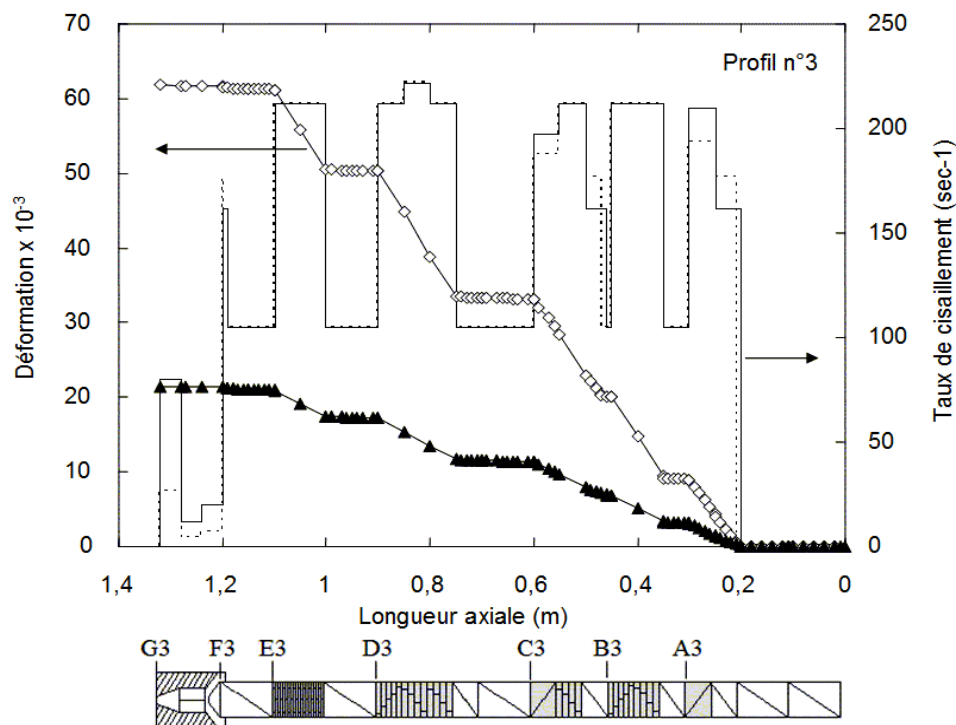
ANNEXE-A6.1 : Variation du temps de séjour moyen et de la température matière en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°2. ($\diamond$) 5,5 kg/h; ($\blacktriangle$) 14,8 kg/h; ($\circ$) 30,7 kg/h. Les symboles ombrés représentent les valeurs expérimentales du temps de séjour.



ANNEXE-A6.2 : Variation de la déformation cumulée et du taux de cisaillement le long des vis en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°2. ($\diamond$, ----) 5,5 kg/h; ($\blacktriangle$, —) 14,8 kg/h; ($\circ$, —) 30,7 kg/h



ANNEXE-A6.3 : Variation du temps de séjour moyen et de la température matière en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°3. ($\diamond$) 4,9 kg/h; ($\blacktriangle$) 15,2 kg/h. Les symboles ombrés représentent les valeurs expérimentales du temps de séjour et de la température.



ANNEXE-A6.4 : Variation de la déformation cumulée et du taux de cisaillement le long des vis en fonction du débit à une vitesse de rotation fixée à 200 tr/min pour le profil de vis n°3. ($\diamond$, ----) 4,9 kg/h; ($\blacktriangle$, —) 15,2 kg/h

ANNEXE-A7. Valeurs des paramètres de fonctionnement calculées par le logiciel Ludovic® correspondant à chaque position où les prélèvements des échantillons ont été effectués le long des vis pour le profil n°1.

Conditions opératoires N Q		Position A1 0,3 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	9,492	1,04	52,46	3,165	289,62
200	14,4	3,268	0,3818	18,82	3,203	97,9
200	29,1	1,971	0,2479	11,95	3,042	53,3
100	14,6	1,433	0,1557	18,53	3,106	29
300	14,0	4,764	0,5412	17,92	3,086	120,9

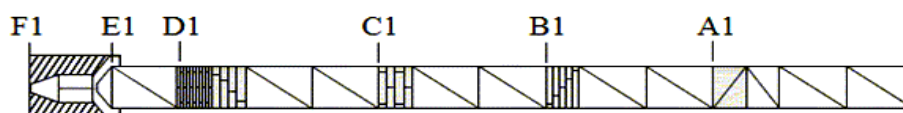
Conditions opératoires N Q		Position B1 0,545 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	17,26	1,505	92,33	3,078	371,4
200	14,4	5,987	0,5613	33,66	3,234	159,6
200	29,1	3,455	0,35	20,67	3,081	66,4
100	14,6	2,856	0,2429	35,38	3,154	34,8
300	14,0	8,749	0,801	31,99	3,094	199,6

Conditions opératoires N Q		Position C1 0,795 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	23,36	1,738	123,1	3,131	481,1
200	14,4	8,426	0,6586	46,26	3,075	128,7
200	29,1	4,783	0,43	28,88	3,045	66,1
100	14,6	4,134	0,3116	51,32	3,103	44,7
300	14,0	11,98	0,9335	43,44	3,106	161

Conditions opératoires N Q		Position D1 1,095 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	35,22	2,384	123,1	3,085	1072,1
200	14,4	12,43	0,8993	46,26	3,190	237,2
200	29,1	7,083	0,5713	28,88	3,052	109,5
100	14,6	6,332	0,4312	51,32	3,091	48,8
300	14,0	18,1	1,278	43,44	3,189	236,5

Conditions opératoires N Q		Position E1 1,2 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	35,76	2,422	185,4	3,018	1232,2
200	14,4	12,85	0,9266	71,62	3,122	195,9
200	29,1	7,444	0,5936	45,08	3,104	72,21
100	14,6	6,687	0,4505	82,71	3,114	35,9
300	14,0	18,56	1,309	66,66	3,190	246,3

Conditions opératoires N Q		Position F1 1,318 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,7	35,87	2,423	196,8	3,173	1051
200	14,4	12,95	0,9292	75,35	3,130	244,4
200	29,1	7,544	0,5973	46,92	3,113	72,1
100	14,6	6,787	0,4538	86,2	3,172	60,5
300	14,0	18,66	1,311	70,38	3,140	396,8



ANNEXE-A8. Valeurs des paramètres de fonctionnement calculées par le logiciel Ludovic® correspondant à chaque position où les prélèvements des échantillons ont été effectués le long des vis pour le profil n°2.

Conditions opératoires N Q		Position A2 0,34 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	10,95	0,8548	54,55	31,058	169,9
200	14,8	4,06	0,3477	21,43	30,996	77,4
200	30,7	1,98	0,1863	11,48	31,403	105,1

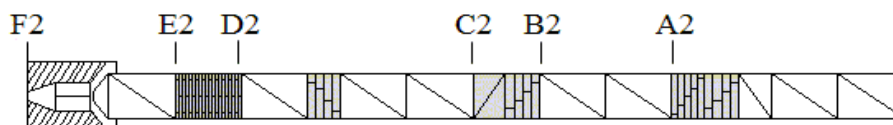
Conditions opératoires N Q		Position B2 0,54 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	21,17	1,719	114,2	29,934	380,8
200	14,8	8,078	0,6861	45,86	31,328	80,1
200	30,7	4,095	0,3643	25,13	31,089	101,7

Conditions opératoires N Q		Position C2 0,64 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	30,58	2,531	160,6	28,864	212,4
200	14,8	11,7	1,002	63,11	30,516	75,6
200	30,7	5,946	0,5309	33,5	30,693	67,8

Conditions opératoires N Q		Position D2 1 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	36,11	2,582	189,9	28,922	843,1
200	14,8	14,17	1,053	77,94	31,452	94,3
200	30,7	7,487	0,5783	43,8	32,069	54,53

Conditions opératoires N Q		Position E2 1,905 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	45,86	3,21	236	28,876	1582,6
200	14,8	17,79	1,332	95,05	31,301	155,6
200	30,7	9,233	0,7184	52	31,442	49,8

Conditions opératoires N Q		Position F2 1,318 m				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	5,5	46,48	3,248	249,7	28,304	677,8
200	14,8	18,31	1,362	102,1	31,045	133,8
200	30,7	9,69	0,745	57	31,126	31,8



ANNEXE-A9. Valeurs des paramètres de fonctionnement calculées par le logiciel Ludovic® correspondant à chaque position où les prélèvements des échantillons ont été effectués le long des vis pour le profil n°3.

Conditions opératoires N Q		Position A3 0,3				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	8,965	0,9807	49,62	3,112	265,2
200	15,2	3,118	0,3653	18,2	3,183	96,6

Conditions opératoires N Q		Position B3 0,44				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	20,11	1,771	103,1	2,947	304,6
200	15,2	6,871	0,6396	36,49	3,186	51,9

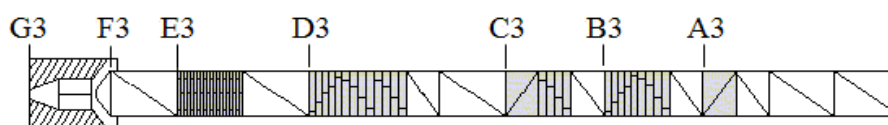
Conditions opératoires N Q		Position C3 0,59				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	33,11	2,892	170,5	2,878	268,8
200	15,2	11,31	1,023	59,63	3,232	36,9

Conditions opératoires N Q		Position D3 0,89				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	50,27	4,055	251,8	2,909	365,6
200	15,2	17,17	1,444	88,5	3,233	37,3

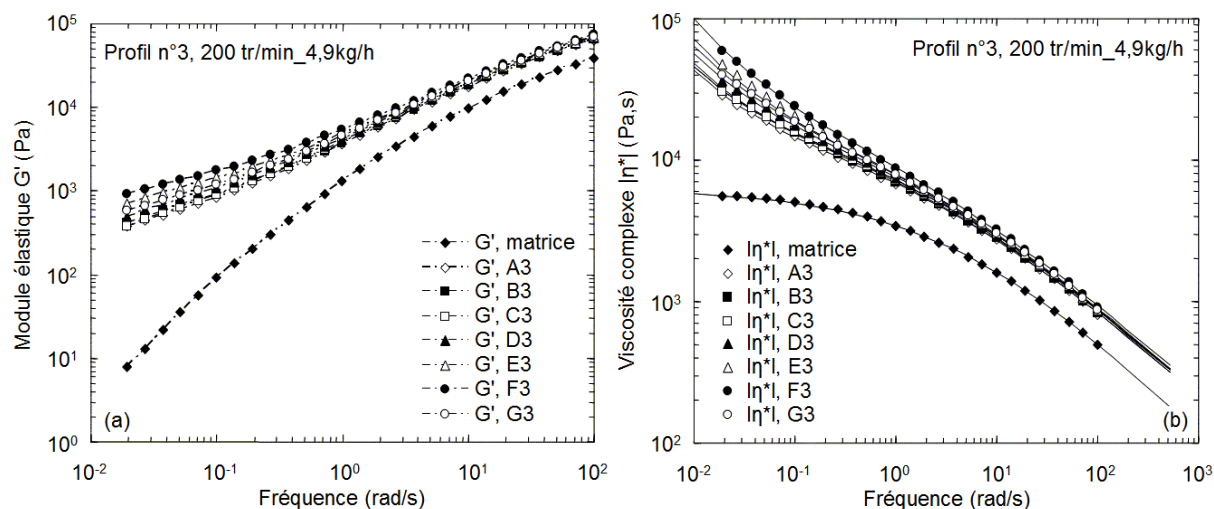
Conditions opératoires N Q		Position E3 1,095				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	61,18	4,748	304,4	2,834	505,3
200	15,2	20,9	1,721	107,1	3,164	43,4

Conditions opératoires N Q		Position F3 1,2				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	61,72	4,786	308,4	2,848	754,3
200	15,2	21,31	1,747	110,4	3,185	65,02

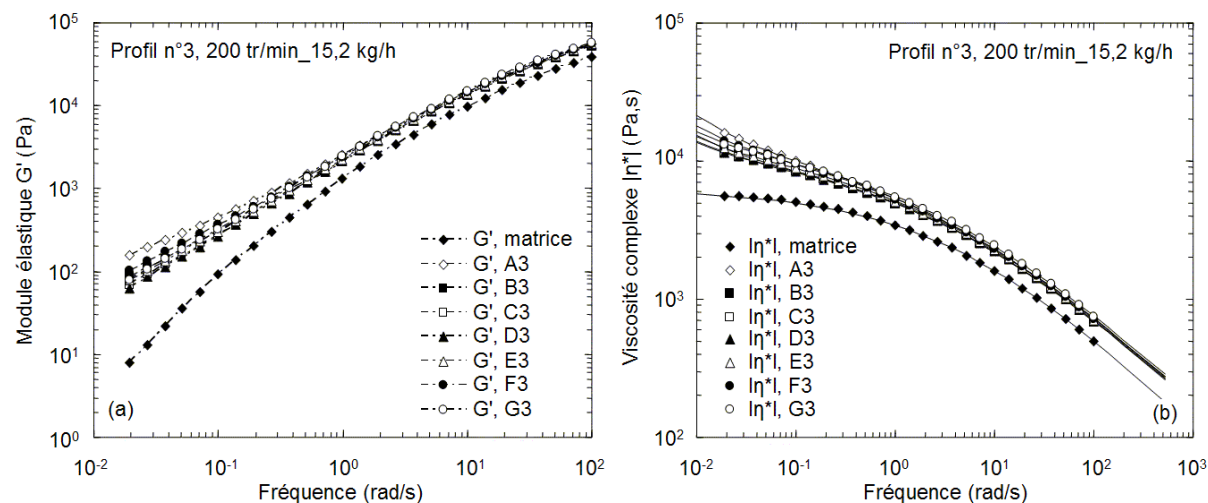
Conditions opératoires N Q		Position G3 1,318				
		Déformation	Energie (kJ/kg)	TSJ moy (sec)	d_{001}	Contrainte σ_o
200	4,9	61,82	4,787	319,1	2,760	431,7
200	15,2	21,41	1,75	114	3,138	47,5



ANNEXE-A10. Comportements rhéologiques pour chaque échantillon prélevé le long des vis (Profil n°3).



ANNEXE-A10.1 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°3 à un débit de 4,9 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.



ANNEXE-A10.2 : Evolution du comportement rhéologique ((a) module élastique et (b) viscosité complexe) le long des vis pour les nanocomposites réalisés avec le profil n°3 à un débit de 15,2 kg/h et une vitesse de rotation de 200 tr/min. (—) représente les courbes calculées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil.

RÉALISATION DE NANOCOMPOSITES POLYPROPYLENE/ARGILE PAR EXTRUSION BIVIS

Résumé:

Ce travail a pour objectif l'étude de la réalisation de nanocomposites polypropylène (PP)/argile organophile (org-MMT) par mélange à l'état fondu. Il s'est articulé autour de trois thèmes principaux, qui sont l'effet des compatibilisants de type PP-g-MA et l'influence du procédé d'extrusion bivis sur l'état de dispersion, ainsi que le comportement rhéologique des nanocomposites en régime transitoire.

L'importance des compatibilisants (PP-g-MA), et notamment leur concentration dans le système PP/PP-g-MA/org-MMT, a été mise en évidence. Un modèle rhéologique simple (loi de Carreau-Yasuda à seuil), a été proposé pour caractériser quantitativement le degré de dispersion à travers la valeur du seuil d'écoulement.

En extrusion bivis, l'état de dispersion dépend fortement des conditions opératoires (vitesse de rotation N et débit Q), principalement du rapport Q/N . Des prélèvements locaux le long des vis ont révélé que l'essentiel de l'exfoliation s'est effectué lors de la fusion. Cette dernière apparaît comme l'étape gouvernant le processus de dispersion en extrusion bivis. Les relations entre le procédé et l'état de dispersion ont également été étudiées à l'aide du logiciel Ludovic®.

Enfin, le comportement rhéologique des nanocomposites en régime transitoire a été étudié. On observe un pic de contrainte au démarrage, ainsi qu'un effet de restructuration après un temps de repos. Deux modèles théoriques développés initialement pour des suspensions colloïdales et des suspensions de fibres ont été utilisés pour décrire les phénomènes observés.

Mots clés : *Nanocomposites, Extrusion bivis, Rhéologie, Argile organophile, Montmorillonite, Suspension*

REALISATION OF POLYPROPYLENE/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES USING TWIN SCREW EXTRUSION

Abstract:

The aim of this work is the study of the formation of polypropylene (PP)/organoclay (org-MMT) nanocomposites via direct melt intercalation process. It has been focused on three main subjects: the effect of PP-g-MAs compatibilizers, the effect of twin screw extrusion processing, as well as the rheological behavior of nanocomposites in transient shear flow.

The importance of PP-g-MA compatibilizers, especially the PP-g-MA loading in the system PP/PP-g-MA/org-MMT, has been studied. A Carreau-Yasuda rheological model with a yield stress is proposed to characterize quantitatively the state of dispersion through the value of melt yield stress.

In twin screw extrusion process, the state of dispersion is depending on the operating conditions (screw speed N and feed rate Q). In fact, it depends on the ratio Q/N . Investigation of the morphology changes along the screws reveals that the essential exfoliation has been achieved in the melting zone. It seems to be the step governing the dispersion of organoclays in the twin screw extrusion process. The relationships between processing conditions and the state of dispersion are also investigated, using the software Ludovic®.

Finally, the transient rheological behaviour of nanocomposites has been studied. A stress overshoot in shear flow is observed, followed by a structure reorganization after a rest time. Two models, initially developed for colloidal suspensions and fiber suspensions, have been used to describe the observed phenomena.

Key words: *Nanocomposites, Twin screw extrusion, Rheology, Organoclay, Montmorillonite, Suspension*