Incorporation de chaînes longues dans des alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins : extrusion réactive, structure et propriétés mécaniques

Léa Lea.Gani@espci.Fr Gani

▶ **To cite this version:**

Léa Lea.Gani@espci.Fr Gani. Incorporation de chaînes longues dans des alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins : extrusion réactive, structure et propriétés mécaniques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . pastel-00557087

HAL Id: pastel-00557087

https://pastel.hal.science/pastel-00557087

Submitted on 18 Jan 2011

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux
(ED 397)

Présentée par

M^lle Gani Léa

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Incorporation de chaînes longues dans des alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins : extrusion réactive, structure et propriétés mécaniques

Soutenue le 23 novembre 2010 devant le jury composé de :

M. Stéphane Bizet	Responsable industriel
M. Costantino Creton	Président
M. Johannes G. P. Goossens	Rapporteur
M. Ludwik Leibler	Directeur de thèse
M. Roland Séguéla	Rapporteur
M. Sylvie Tencé-Girault	Co-directrice de thèse

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 44 27 28 10
Fax : 01 44 27 23 95
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 44 27 28 07
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 44 27 28 05
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 44 27 28 02
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

A tous les êtres qui me sont chers

Remerciements

C’est avec beaucoup de plaisir que je profite de ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes qui ont, d’une manière ou d’une autre, contribué à la bonne réalisation de ma thèse.

Je souhaite tout d’abord remercier Ludwik Leibler, mon directeur de thèse, qui m’a accueillie au sein du laboratoire Matière Molle et Chimie à l’ESPCI, dès mon projet de 3ème année, et qui m’a encouragée à faire une thèse en me décrivant cette formation comme le « dessert indispensable d’un bon repas ». Merci de m’avoir donnée l’opportunité d’effectuer cette thèse sous votre direction, et de m’avoir accordé votre bienveillance et votre confiance pendant ces trois ans.

Je tiens aussi à remercier Sylvie Tencé-Girault, ma co-directrice de thèse. Je retiendrai votre disponibilité, votre enthousiasme et vos encouragements. Nos discussions scientifiques, les expériences (TEM et RX) et vos explications pédagogiques sur les rayons X m’ont permis d’apprendre beaucoup sur la physico-chimie des polymères et m’ont motivée tout au long de ma thèse.

Je souhaite également remercier les membres de mon jury de thèse : Costantino Creton pour avoir accepté de présider ce jury, et Han Goossens et Roland Séguéla pour avoir rapporté ce travail. Je les remercie pour leurs questions et leurs remarques constructives. Merci, en particulier, à Han Goossens de vous être remémoré vos connaissances en français pour lire mon manuscrit avec patience. Thank you, Han Goossens, for remembering your French knowledge in order to read my thesis with patience.

L’ensemble de ce travail est le fruit d’une collaboration avec Arkema. Je remercie principalement Stéphane Bizet qui m’a encadrée du côté d’Arkema et qui a toujours montré un grand intérêt pour l’avancée de mes travaux. J’ai aussi eu de fructueux échanges avec Dominique Jousset, Jean-Jacques Flat, Benoit Brulé et Christophe Degoulet, qui m’ont permis de mieux appréhender l’aspect industriel de mon travail. Je remercie aussi David Meslet, Micheline Gonnin et Sylvie Lebreton qui m’ont expliqué patiemment quelques astuces expérimentales.

Je remercie aussi les autres permanents du laboratoire MMC parmi lesquels il a été très agréable de travailler : Ilias, Sophie, Michel, Anne-Claire, François, Corinne et Sylvia. Je tiens aussi à remercier Marie-France, pour son efficacité et sa gentillesse pour résoudre les problèmes administratifs et logistiques, et Michèle Milléquant pour m'avoir dévoilé quelques notions en GPC. Je remercie enfin les deux stagiaires de l'école qui ont participé au travail réalisé, Guillaume et Paul.

Je suis aussi reconnaissante envers mes co-bureaux successifs, qui se sont suivis au gré des déménagements. J'ai apprécié la bonne ambiance dans le bureau des filles, avec France, Anne-Carine et Julie. Les garçons qui sont passés, Etienne et Alexandre, ou restés, Thomas et Ulysse, ont su redonner plus de sérieux à nos discussions. Je pense aussi aux autres thésards et post-doc avec qui j'ai partagé la vie du laboratoire et des relations amicales : les 2 Cécile, Ornella, Myriam, Clémentine, Damien, Jess, Florine, Victoria, Eva, Mathieu, Nick, Séverin, Nicolas, Angela, Nathalie et tous les autres. Un remerciement particulier à Fabrice, tu m'as « sauvée » plus d'une fois pour lutter contre des pas de vis abimés, des pièces coincées ou simplement pour ranger les bouteilles de champagne.

Enfin, je remercie affectueusement ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée. Merci Manu de m'avoir épaulée, d'avoir toujours cru en moi et surtout de m'avoir épargné les tâches ménagères et la cuisine, lors des derniers mois de rédaction.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 9

NOTATIONS 12

CHAPITRE 1 : SYNTHESE ET MORPHOLOGIE 15

1.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 17

1.B. INFLUENCE DE LA MASSE DU POLYAMIDE 6 SUR LA MORPHOLOGIE DE L'ALLIAGE 42

1.C. OPTIMISATION DU GREFFAGE DU MELANGE BIMODAL DE POLYAMIDES PAR LE MODE D'INTRODUCTION 49

ARTICLE 1: CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLEND BY REACTIVE BLENDING: INCORPORATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMERS 51

1.D. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'EXTRUSION 75

1.E. CONCLUSION DU CHAPITRE 1 90

1.F. BIBLIOGRAPHIE 92

CHAPITRE 2 : CRISTALLISATION 103

2.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 105

2.B. CRISTALLISATION DES ALLIAGES A BASE DE PA DE PETITE MASSE (SPA) 114

ARTICLE 2: CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE AND POLYAMIDE 6 IN A CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLEND 116

2.C. CRISTALLISATION DES MELANGES DES DEUX POLYAMIDES (SPA ET LPA) 136

2.D. CRISTALLISATION DES ALLIAGES CONTENANT LES DEUX POLYAMIDES 138

2.E. INFLUENCE DE LA TENEUR ET DE LA COMPOSITION DE LA PHASE DE POLYAMIDE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES 142

2.F. CONCLUSION DU CHAPITRE 2 151

2.G. BIBLIOGRAPHIE 153

CHAPITRE 3 : PROPRIETES MECANIQUES 159

3.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 161

3.B. BALAYAGE EN TEMPERATURES AUX FAIBLES DEFORMATIONS 181

3.C. GRANDES DEFORMATIONS A TEMPERATURE AMBIANTE 188

3.D. GRANDES DEFORMATIONS A 150°C 204

3.E. RELATION STRUCTURES-PROPRIETES MECANIQUES 216

ARTICLE 3 : TIE CHAINS BOOST MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE AND POLYAMIDE 6 CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLENDS **219**

3.F. CONCLUSION DU CHAPITRE 3 **241**

3.G. BIBLIOGRAPHIE **243**

CONCLUSION GENERALE **249**

ANNEXES **253**

ANNEXE A. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX **254**

ANNEXE B. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE DE PA DANS LES ALLIAGES **258**

ANNEXE C. INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION SUR LES COURBES DE DMA **265**

ANNEXE D. INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA TENEUR EN PA SUR LES RELAXATIONS MECANIQUES EN DMA **267**

Introduction Générale

Mélanger des polymères est une méthode simple, versatile et économique pour élaborer de nouveaux matériaux capables de satisfaire un grand spectre de propriétés exigées pour de nouvelles applications. Il est bien établi que le type et la finesse de la morphologie de l'alliage influencent fortement ses propriétés physiques (mécaniques, optiques, rhéologiques, diélectriques ou encore barrières). Pour faire face à la macroséparation de phase induite par l'incompatibilité de la plupart des couples de polymères et à la détérioration consécutive des propriétés mécaniques, les mélanges polymériques doivent être compatibilisés. De nombreux matériaux commerciaux combinent ainsi les propriétés avantageuses des deux polymères mélangés et compatibilisés, comme les mélanges Polyamide/Polypropylène, Polyamide/ABS (Acrylonitrile-b-butadiène-b-styrène) ou Polyamide/EPDM (éthylène-propylène-diène).

Des travaux antérieurs dans le laboratoire Matière Molle et Chimie ont montré que l'extrusion réactive permettait de synthétiser des alliages nanostructurés et stables thermodynamiquement, avec un polyéthylène multi-fonctionnalisé (FPE) et un polyamide 6 (PA) de faible masse molaire. [Pernot 03] Comme les deux polymères portent des groupements mutuellement réactifs, ils réagissent rapidement et forment une grande quantité de copolymères en peigne FPE-g-PA. Les chaînes non-greffées viennent gonfler la nanostructure des copolymères. De plus, le caractère cristallin des deux polymères est conservé dans ces morphologies nanostructurées. En choisissant judicieusement les caractéristiques chimiques des deux chaînes (masse moléculaire, polymolécularité, distribution des espèces réactives ...), ces alliages peuvent même adopter une morphologie co-continue. La phase minoritaire de polyamide et la phase majoritaire de polyéthylène sont alors continues et interpénétrées dans la structure. Ces alliages co-continus ont de bonnes propriétés mécaniques, en particulier un module élastique de quelques mégapascals, entre la fusion du polyéthylène et la fusion du polyamide. Pourtant, ces alliages ne résistent pas à de plus grandes déformations à chaud, car les polyamides utilisés jusqu'ici ont une masse inférieure à la masse critique d'enchevêtrement. [Fetters 94]

Remplacer les petites chaînes de polyamide par des chaînes plus grandes permettrait d'introduire des molécules liens et des enchevêtrements, utiles pour améliorer les propriétés mécaniques à haute température. En effet, ces alliages pourraient combiner une résistance

thermomécanique largement améliorée par rapport aux polyoléfines, une ductilité supérieure à celle des polyamides conventionnels et demeurer transparents grâce à leur nanostructuration. Plus légers, résistants en température et stables vis-à-vis des fluides automobiles, ces matériaux pourraient être de parfaits candidats pour des applications en câblerie, pour substituer des pièces métalliques sous moteur dans le secteur automobile, ou encore pour constituer les films dits "encapsulants" qui recouvrent et enserrent les capteurs des panneaux photovoltaïques.

Cependant, la conception d'alliages nanostructurés à base de polymères semi-cristallins de grandes masses molaires n'est pas aisée et constitue un grand défi. En effet, lorsque la masse des chaînes de polyamide augmente, la proportion de bouts de chaînes réactives diminue et la mobilité des chaînes est réduite. Le greffage est donc ralenti et limité, conduisant à des alliages submicroniques.

Pour contourner ce problème, un mélange de deux PA6 peut être utilisé dans l'extrusion réactive : le polyamide de faible masse (inférieure à la masse critique d'enchevêtrement) permet de former une grande quantité de copolymères, et celui de plus grande masse (supérieure à la masse critique d'enchevêtrement) introduit ses propriétés intrinsèques, notamment les enchevêtrements et les molécules liens. Cette thèse, réalisée en étroite collaboration avec Arkema, a pour objectif de synthétiser des alliages nanostructurés à base de polyéthylène et de ce mélange bimodal de polyamides, puis de caractériser ses propriétés.

Dans le manuscrit, nous cherchons à répondre aux questions suivantes.
- Comment optimiser le greffage des longues chaînes de polyamide ?
- Quelle est l'influence de la teneur et de la composition de la phase de polyamide dans les alliages ?
- Comment le confinement et le greffage modifient la cristallisation des deux polymères semi-cristallins dans les copolymères greffés et dans les alliages ?
- Les propriétés mécaniques sont-elles améliorées quand les longues chaînes de polyamide sont incorporées dans ces alliages ?

Ce mémoire est organisé en trois grands chapitres. Chaque chapitre est construit autour d'un article, déjà publié ou prochainement soumis dans une revue de langue anglaise. Le premier chapitre présente la synthèse des copolymères greffés par extrusion réactive. Les morphologies des alliages sont étudiées en relation avec la teneur, l'architecture et la

structuration des copolymères extraits. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés cristallines des alliages. Malgré le confinement des deux phases, le polyamide et le polyéthylène cristallisent dans les copolymères ainsi que dans les alliages. Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques des alliages et notamment à l'évolution des alliages quand les longues chaînes de polyamide sont introduites.

[Fetters 94] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten & A. Zirkbl. *Connection between polymer molecular-weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties*. Macromolecules, vol. 27, no. 17, pages 4639–4647, 1994.

[Pernot 03] H. Pernot. *Polymères nanostructurés à base de polyéthylène et de polyamide synthétisés par extrusion réactive : Conception et Propriétés*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.

Notations

θ	Angle de diffraction (°)
$(AB)_n$	Copolymères multiblocs AB
µE	Microémulsion bi-continue
Å	Angström
a_1, c_1 et c_2	Coefficients de l'équation de Teubner-strey
AB	Acrylate de butyle
ABS	Acrylonitrile-b-butadiène-b-styrène
AE	Acrylate d'éthyle
aPA	copolyamide semi-aromatique amorphe
CECEC–P	C polycyclohexyléthylène, E polyéthylène et P poly (éthylène-alt-propylène)
CL-b-B	Poly (ε-caprolactone-b-butadiène)
d	Périodicité
DMA	Analyse mécanique dynamique
DSC	Calorimétrie différentiel à balayage
E	Module d'Young
E'	Module de conservation
E''	Module de perte
E-b-EE	poly (éthylène-b-éthyle éthylène)
E-b-EE	poly (éthylène-b-éthyle éthylène)
E-b-EP ou PE-g-PEP	poly (éthylène-b-éthylène-alt-propylène)
E-b-hhP	poly (éthylène-b-(propylène tête à tête))
E-b-VCH	hydrogenated poly(1,4-butadiene)]-block-poly(vinylcyclohexane)
EPDM	Ethylène-propylène-diène
Φ_H	Fraction volumique en homopolymère
FPE	Polyéthylène fonctionnalisé
FPE-g-PA6 ou FPE-g-PA	Copolymère greffé avec un squelette de FPE et des greffons de PA6
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GPC, SEC	Chromatographie d'exclusion stérique

h(BI)	Poly (butadiène-b-isoprène) hydrogéné
h(BIB)	Poly (butadiène-b-isoprène-b-butadiène) hydrogéné
h(IBI)	Poly (isoprène-b-butadiène-b-isoprène) hydrogéné
hA ou hB	Homopolymères
HDPE	Polyéthylène haute densité
I	Intensité diffusée
IF	Indice de Fluidité
Ip	Indice de polymolécularité
LDPE	Polyéthylène basse densité
LPA	Polyamide 6 de 15 kg/mol
MAH	Anhydride maléique
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
N	Degré de polymerization
NH_2	Extrémité amide du polyamide 6
PA ou PA6	Polyamide 6
PCL-b-PEO-b-PCL	Poly (-ε-caprolactone-b-éthylène glycol-b-ε-caprolactone)
PE	Polyéthylène
PE-b-PCL	poly (éthylène- b-ε-caprolactone)
PE-b-PEO	Poly (éthylène- b-éthylène glycol)
PEO-b-PCL	Poly (éthylène glycol-b-ε-caprolactone),
PEO-b-PLLA	Poly (éthylène glycol-b-acide polylactique)
PEP	Poly (éthylène-alt-propylène)
PI	Polyisoprène
PLLA-b-PCL	poly (acide polylactique-b-ε-caprolactone),
PLLA-b-PE	poly(acide polylactique-b- éthylène)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPDX-b-PCL	poly (p-dioxanone)-b-ε-caprolactone)
PS	Polystyrène
PS-b-PEO-b-PS	poly (styrène-b-éthylène glycol-b-styrène)
q	Vecteur d'onde
RMN ^1H	Résonance magnétique nucléaire du proton
rpm	Tour par minute
SAXS	Diffusion des Rayons X aux petits angles
SB	poly (styrène-b-butadiène)
SBS	poly (styrène-b-butadiène-b-styrène)
SIS	poly (styrène-b-isoprène-b-styrène)
SPA	Polyamide 6 de 2.5 kg/mol
T	Température
Tan (delta)	Rapport du module de conservation et du module de perte
T_c , T_{c1} ou T_{c2}	Température de cristallisation
TEM	Microscopie électronique à transmission
T_f	Température de fusion
T_G	Température de transition vitreuse
T_{ODT}	Température de la transition Ordre-désordre

vol% ou ϕ ou ϕv	Fraction volumique
WAXS ou WAXD	Diffraction des rayons X aux grands angles
wt%	Fraction massique
ΔH	Enthalpie de cristallisation
Ip	indice de polymolécularité (rapport des masses molaires entre l'homopolymère et le bloc du copolymère correspondant)
α	Paramètre de gonflement
χ_c	Taux de cristallinité
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
ε	Taux de déformation (%)
$\varepsilon_{rupture}$	Elongation à la rupture (%)
γ	Cisaillement
η	Viscosité apparente
ν	Coefficient de poisson
σ ou τ	contrainte (MPa)
$\sigma_{rupture}$	Contrainte à la rupture
σ_y	Contrainte seuil
τ_{mic}	Temps minimum avant la formation de micelles
ξ	longueur de corrélation
hB	polybutadiène hydrogéné
hI	Polyisoprène hydrogéné
G	modules de cisaillement
E_R	Energie de rupture par unité de volume
E_{el}	Energie élastique emmagasinée pendant l'essai de traction
2ϕ	Macroséparation de phase

Chapitre 1 : Synthèse et morphologie

Dans ce chapitre, l'extrusion réactive de chaînes de polyéthylène fonctionnalisé et de polyamide 6 est utilisée pour la synthèse de copolymères greffés et la formation d'alliages nanostructurés. L'objectif de ce chapitre est de décrire l'optimisation du greffage de longues chaînes de polyamide, dont la masse molaire en nombre est supérieure à la masse critique d'enchevêtrement. Le greffage du polyamide sur le polyéthylène fonctionnalisé est caractérisé grâce à des extractions sélectives et par des analyses chromatographiques. Nous contrôlons la nanostructuration des copolymères greffés et des alliages par des observations en microscopie électronique à transmission (TEM) et aux rayons X aux petits angles (SAXS).

La première partie de ce chapitre présente une étude bibliographique sur l'extrusion réactive et sur les mélanges de polymères ainsi compatibilisés. Nous abordons aussi les propriétés de structuration des copolymères et des mélanges de copolymères et d'homopolymères. Enfin, nous insistons sur la difficulté d'obtention et de caractérisation des morphologies co-continues.

La deuxième partie du chapitre présente d'abord les caractéristiques chimiques des polymères que nous avons utilisés tout au long de cette étude. Les conditions d'extrusion réactive sont aussi décrites. Nous montrons, dans cette partie, que le greffage de longues chaînes de polyamide est beaucoup plus difficile que le greffage de petites chaînes.

Pour remédier à ce problème, nous choisissons d'utiliser un mélange bimodal de chaînes de polyamide 6. Nous étudions l'influence de la fonctionnalité des chaînes de polyéthylène et des conditions d'extrusion (ordre d'introduction des produits, vitesse et température d'extrusion) sur le greffage des petites et longues chaînes de polyamide (respectivement notés SPA et LPA).

CHAPITRE 1 : SYNTHESE ET MORPHOLOGIE 15

1.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 17
1.A.I. EXTRUSION REACTIVE 17
1.A.II. STRUCTURATION 26
1.A.III. MORPHOLOGIES CO-CONTINUES : DEFI D'OBTENTION ET DE CARACTERISATION 34
1.B. INFLUENCE DE LA MASSE DU POLYAMIDE 6 SUR LA MORPHOLOGIE DE L'ALLIAGE 42
1.B.I. COMPOSES INITIAUX 42
1.B.II. EXTRUSION REACTIVE 44
1.B.III. INFLUENCE DU TYPE DE POLYETHYLENE FONCTIONNALISE 44
1.B.IV. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 48
1.C. OPTIMISATION DU GREFFAGE DU MELANGE BIMODAL DE POLYAMIDES PAR LE MODE D'INTRODUCTION 49
ARTICLE 1: CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLEND BY REACTIVE BLENDING: INCORPORATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMERS 51
1.C.II. CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DES COPOLYMERES A BASE DE FPE1 68
1.C.III. GREFFAGE DES DEUX POLYAMIDES SUR UN AUTRE POLYETHYLENE FONCTIONNALISE 69
1.C.IV. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 73
1.D. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'EXTRUSION 75
1.D.I. CARACTERISATION D'UN ALLIAGE RECUIT 75
1.D.II. INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION 81
1.E. CONCLUSION DU CHAPITRE 1 90
1.F. BIBLIOGRAPHIE 92

1.A. Etude bibliographique

Dans cette partie bibliographique, nous nous intéressons d'une part à la chimie de l'extrusion réactive et d'autre part à la structuration et à la morphologie des copolymères et des alliages. En effet, la morphologie observée par microscopie électronique en transmission va nous permettre de caractériser nos différentes synthèses.

1.A.I. Extrusion réactive

1.A.I.1. Mélanges de polymères

Mélanger des polymères est un moyen peu onéreux et simple de créer de nouveaux matériaux pouvant combiner les bonnes propriétés des polymères mélangés. Il est toutefois difficile de conserver les bonnes propriétés de chaque composant du mélange. Des matériaux si prometteurs peuvent rapidement n'être caractérisés que par leurs défauts et devenir, alors, inutilisables.

Prenons le cas des quelques rares couples de polymères miscibles à l'échelle moléculaire, comme le couple polystyrène (PS)/polydiméthylphénylène oxyde. [Koning 98] Les propriétés de ces mélanges homogènes sont une moyenne des propriétés des polymères initiaux, cette moyenne étant pondérée par la composition du mélange. Dans la majorité des cas, mélanger deux polymères est défavorable thermodynamiquement. En effet, la contribution entropique à l'enthalpie libre de mélange est négligeable pour des longues chaînes de polymères et la contribution enthalpique est positive (les interactions entre deux polymères sont généralement répulsives). Les deux polymères sont dits « immiscibles ».

Lorsque deux polymères immiscibles sont mélangés intensivement dans le fondu, la phase minoritaire est d'abord étirée en feuillets ou en rubans (Figure 1-1). Ces bandes allongées se fragmentent ensuite en gouttelettes sous l'effet du cisaillement (instabilités de type Rayleigh). [Scott 95] Parallèlement, certaines gouttelettes peuvent coalescer et reformer des gouttes plus grosses. Il en résulte une morphologie grossière et hors-équilibre, avec une faible adhésion entre les deux phases. La morphologie de l'alliage dépend principalement de sa composition, du rapport des viscosités des deux polymères, de leur tension interfaciale, de la mobilité de l'interface et des conditions de mélangeage. [Sundararaj 95] Elle peut être une dispersion de la phase minoritaire dans la phase majoritaire ou une structure bi-continue où les deux phases sont interpénètrées. Ces morphologies macroséparées ont toujours des tailles caractéristiques

bien supérieures au micron et la distribution de la taille des domaines est très large. Comme les propriétés mécaniques d'un mélange de polymères sont fortement influencées par la morphologie du mélange et par l'adhésion entre les deux phases, ces mélanges ont généralement de mauvaises propriétés.

1.A.I.2. Stratégies de compatibilisation

1.A.I.2.a. Principe de la compatibilisation

Pour obtenir des mélanges stables de polymères avec des propriétés mécaniques attractives, il est nécessaire de modifier l'interface avec l'ajout d'un troisième composant, l'agent compatibilisant. [Utracki 89] Dans la suite, nous nous intéressons seulement aux copolymères blocs et greffés, comme agents compatibilisants. Chaque bloc, squelette ou greffon du copolymère est identique ou miscible avec un des deux polymères. Les copolymères recouvrant l'interface font alors diminuer les interactions défavorables entre les deux phases.

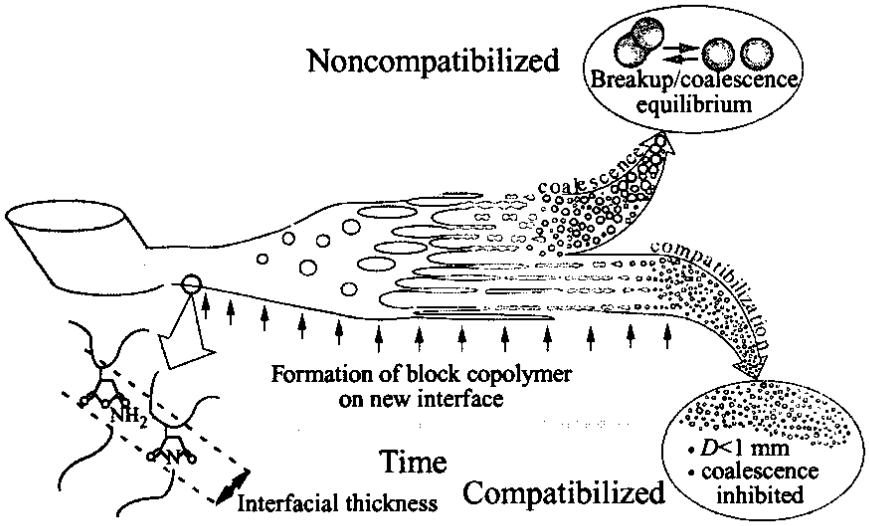


Figure 1-1 : Formation rapide des morphologies de deux alliages de polymères immiscibles, le premier non-compatibilisé et le second compatibilisé [Macosko 01]

La « compatibilisation » des deux polymères permet la réduction de la tension interfaciale, la stabilisation de la morphologie et l'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide. [Koning 98] En réduisant la tension interfaciale, les copolymères en faible quantité dans les mélanges permettent la formation de morphologies plus stables, plus fines et plus homogènes en taille. La taille caractéristique des morphologies est alors submicronique. La présence de compatibilisants aux interfaces d'une dispersion de polymères permet aussi de réduire les phénomènes de coalescence. [Macosko 96] [Sundararaj 95] En effet, les brosses de

copolymères à l'interface créent des interactions stériques répulsives inter-gouttes. [Lyu 02] De plus, le film entre deux gouttes en train de coalescer est très concentré en copolymères. L'incompressibilité du film empêche le film de se casser et donc les gouttes ne peuvent plus coalescer. [Lyu 03] Quand chaque bloc du copolymère pénètre suffisamment la phase d'homopolymère avec laquelle il est miscible, l'adhésion interfaciale peut être améliorée. Les mélanges ainsi compatibilisés auront un meilleur transfert des contraintes entre les deux phases et donc de meilleures propriétés mécaniques. [Boucher 96]

1.A.I.2.b. Addition de copolymères

Une première méthode de « compatibilisation » consiste à ajouter un copolymère à blocs ou greffé, pendant le mélange des deux polymères fondus. Ce copolymère doit venir se placer à l'interface des deux polymères pour jouer le rôle d'agrafe entre les deux phases. Il existe plusieurs contraintes dans cette compatibilisation. D'abord, tous les copolymères, utiles à la compatibilisation d'un mélange de polymères, n'existent pas forcément ou ne sont pas facilement synthétisables. De plus, pour des chaînes de copolymères très longues, l'efficacité de cette compatibilisation peut être limitée par la diffusion du copolymère vers l'interface. Quand la concentration micellaire critique de ces chaînes est en plus très faible, les copolymères préfèreront thermodynamiquement et cinétiquement former des micelles. Par ailleurs, des chaînes de copolymères moins enchevêtrées peuvent ne pas inhiber la coalescence du mélange pendant un recuit. [Macosko 96]

1.A.I.2.c. Compatibilisation in situ : extrusion réactive

Une seconde méthode consiste à synthétiser in situ un copolymère, pendant le mélange à l'état fondu des deux polymères fonctionnalisés. [Baker 01] Les deux polymères sont fonctionnalisés par des groupes réactifs, choisis pour être complémentaires et réagir rapidement à l'interface. Cette méthode est appelée « extrusion réactive ». La synthèse in situ de copolymères compatibilise plus efficacement les mélanges de polymères immiscibles que le simple ajout de copolymères. [Jeon 05]

Ide est le premier à avoir compatibilisé des mélanges de polymères par extrusion réactive en 1974. Ils sont à base de polyamide et de polypropylène fonctionnalisé avec des groupes anhydride maléique ([Baker 01]). L'extrusion réactive est largement utilisée aujourd'hui dans l'industrie car elle présente l'avantage économique de compatibiliser des polymères immiscibles, sans avoir à élaborer la synthèse, souvent compliquée, du compatibilisant. La synthèse de copolymères se fait, en effet, directement à l'interface des deux polymères, et cela

sans solvant. La nature et l'architecture des copolymères, ainsi synthétisés, peuvent devenir très complexes. En effet, de nombreux paramètres chimiques peuvent être modifiés dans une extrusion réactive.

1.A.I.3. Paramètres chimiques jouant sur le greffage

La réaction interfaciale est principalement influencée par quatre caractéristiques des homopolymères : l'interaction thermodynamique entre les polymères, la réactivité des groupes réactifs [Orr 01], la position des groupes fonctionnels le long de la chaîne et la fonctionnalité des polymères [Macosko 05] et la longueur des homopolymères. [Baker 01]

1.A.I.3.a. Interaction thermodynamique

Quand la force de ségrégation entre les deux polymères fonctionnalisés augmente, le rendement de la synthèse in situ du copolymère diminue. [Jones 03] Ceci est particulièrement remarquable lorsque des mélanges homogènes et hétérogènes sont comparés. [Guegan 94] [Orr 01] Le mauvais rendement en milieu hétérogène s'explique en grande partie par la réduction du volume où la réaction peut avoir lieu.

1.A.I.3.b. Réactivité

Le chapitre 2 du livre [Baker 01] présente de nombreux exemples de réactions de greffage couramment utilisées en extrusion réactive. Quelques couples de fonctions réactives greffées sur des chaînes de PS ou de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été comparés, en fondu homogène, en fonction de leur réactivité. Le classement est le même que celui des petites molécules en solvant. [Orr 01] [Macosko 05] Nous retiendrons simplement que la réaction anhydride maléique/ amine permet la formation rapide et irréversible d'un groupe imide. Cette réaction est très souvent utilisée pour la compatibilisation d'alliages à base de polyamide et de polyoléfine fonctionnalisé avec des anhydrides.

1.A.I.3.c. Position des groupes fonctionnels et fonctionnalité

Pour ne pas former un copolymère réticulé avec une chimie mal contrôlée, il est nécessaire qu'un des deux polymères participant à l'extrusion réactive soit fonctionnalisé en bout de chaîne. Pour former un dibloc, le second polymère est fonctionnalisé en bout de chaîne. Il est fonctionnalisé le long de la chaîne pour la synthèse d'un copolymère greffé à un ou plusieurs greffons. [Baker 01] La position du second groupe réactif modifie le rendement de la réaction interfaciale. [Jeon 04] La chaîne de polymère crée plus d'encombrement stérique autour de

l'espèce réactive au milieu de la chaîne. Le greffage du copolymère greffé est donc moins rapide que la synthèse du dibloc.

Lorsque le polymère porte plusieurs espèces réactives le long de la chaîne, des copolymères multi-greffés peuvent être synthétisés. Si la réaction interfaciale est rapide, une concentration élevée en groupements réactifs favorise la réaction de greffage. [Yin 03a] En effet, si un groupe réactif d'une chaîne multi-fonctionnalisée a déjà réagi, la même chaîne, déjà à l'interface, peut être regreffée plus facilement. [Dedecker 99] [Pagnoulle 01] Dans le cas de réaction lente, le greffage d'une nouvelle chaîne est plus probable, certainement à cause de la gêne stérique à l'interface. Le nombre de greffons par chaîne est alors indépendant de la fonctionnalité initiale de l'homopolymère. [Jeon 01] [Pagnoulle 01]

1.A.I.3.d. Longueur des chaînes

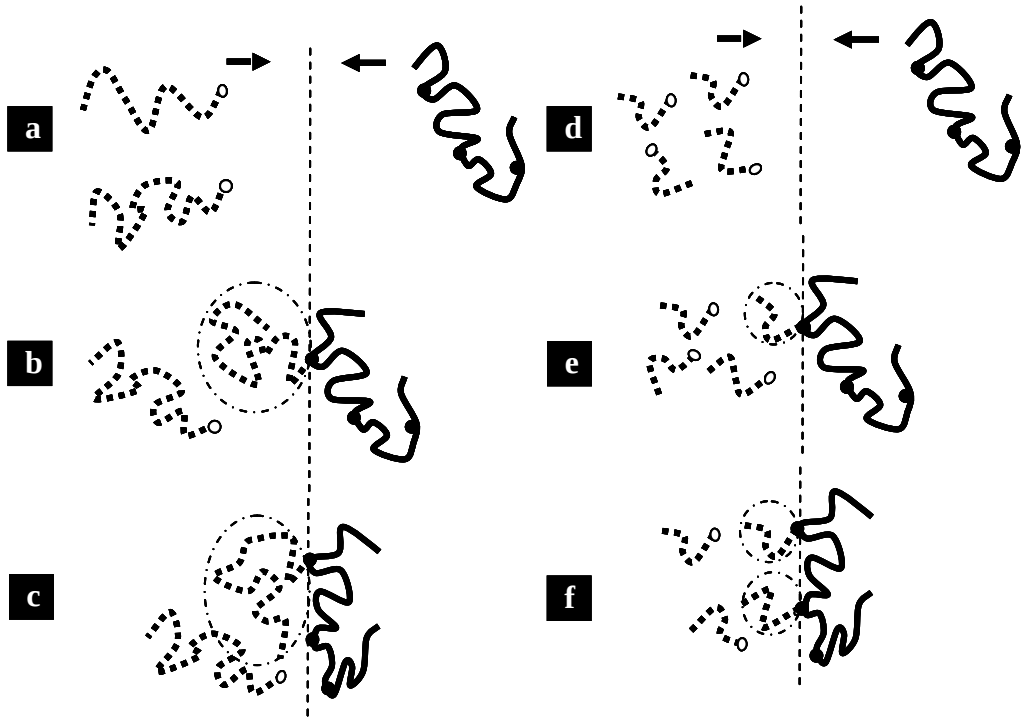


Figure 1-2 : Représentations schématiques du greffage de longues (a,b,c) et de petites (d,e,f) chaînes sur un squelette tri-fonctionnalisé
Le greffage des longues chaînes est plus difficile que celui des petites chaînes à cause de la faible quantité de terminaisons réactives (a et d), de la lente diffusion des chaînes vers l'interface (b et e) et de la gêne stérique des greffons à l'interface (c et f)

Les masses molaires des polymères influencent la viscosité du mélange. Elles peuvent donc modifier le développement de la morphologie. [Baker 01] De plus, pour une fraction massique constante en polymères fonctionnalisés, des petites chaînes diffusent plus rapidement vers l'interface que des grandes chaînes. Le renouvellement de l'interface est aussi ralenti pour des chaînes longues, à cause des enchevêtrements. Comme l'interface est bien

stabilisée une fois qu'un long greffon est greffé, les chaînes non-réagies ne peuvent plus atteindre l'interface et la réaction s'arrête. [Pan 01] [Yin 01] Par ailleurs, la localisation à l'interface de petites chaînes est aussi moins coûteuse entropiquement. Finalement, si les polymères sont mono-fonctionnalisés, quand leur masse molaire diminue, la concentration en espèces réactives augmente. Ces différents effets se cumulent. En conséquence, le rendement d'une réaction interfaciale augmente, quand la longueur des polymères à greffer diminue. [Yin 01] [Steurer 98] [Yin 03b] [Yin 02] C'est le problème majeur que nous rencontrerons pour greffer des chaînes de PA plus longues (Figure 1-2).

La morphologie finale et donc les propriétés mécaniques d'un alliage compatibilisé in situ dépendent aussi de la cinétique et du rendement de la réaction interfaciale. En effet, comme la morphologie d'un alliage de polymères se développe très rapidement, la formation du copolymère doit aussi se faire dans les premières minutes du mélange. L'étude de la cinétique de la formation du copolymère est donc un sujet très important pour l'amélioration de la compatibilisation par extrusion réactive.

1.A.I.4. Cinétique de réaction à l'interface

1.A.I.4.a. Greffage à une interface statique

Dans la plupart des études théoriques, la cinétique de formation du copolymère est perçue comme une compétition entre la diffusion des espèces réactives portées par les polymères et la réaction à l'interface. [Fredrickson 96b] [Fredrickson 96a] [O'Shaughnessy 96a] [O'Shaughnessy 96b] [O'Shaughnessy 99a] [O'Shaughnessy 99b]. En considérant que l'interface est statique et plane, les modèles prédisent plusieurs étapes pour la réaction à l'interface des deux phases polymères. Seule une faible fraction de chaînes est considérée fonctionnalisée. Les études théoriques les plus en accord avec les études expérimentales prédisent que la vitesse de formation du copolymère dépend d'abord de la vitesse de la réaction entre les groupes réactifs. Quand l'interface atteint un taux de recouvrement critique, la réaction est limitée par la barrière de potentiel imposée par le franchissement de la brosse de copolymères formée à l'interface.

Les études expérimentales discutent principalement de la cinétique de réaction, à l'interface statique de deux polymères immiscibles, au dessus de la fusion pour les polymères semi-cristallins ou de la température de transition vitreuse pour les polymères non-cristallins. Ces articles montrent que la formation du copolymère est contrôlée par la réaction entre les deux

groupes réactionnels portés par les chaînes des deux polymères. [Schulze 00] [Schulze 01] [Yin 03b] [Guegan 94] [Oyama 01a] [Oyama 01b] La diffusion des chaînes vers l'interface ne limite pas la formation du copolymère dans des conditions statiques. La réaction est peut-être limitée par la barrière de potentiel due à la formation du copolymère. Quand l'interface est recouverte de copolymères, les chaînes non-réagies doivent adopter une configuration étirée pour traverser les brosses de copolymères à l'interface. Les nouveaux groupes réactifs doivent aussi venir à l'interface pour que la réaction continue. Ces deux pénalités entropiques empêchent la formation de nouvelles chaînes de copolymères. [Schulze 00] [Yin 03b]

Dans le cas de chaînes longues et d'une réactivité élevée, certaines études théoriques introduisent un régime intermédiaire contrôlé par la diffusion de l'homopolymère vers l'interface. Ce régime correspond à une carence d'espèces réactives à l'interface. [Fredrickson 96b] Seul Harton a trouvé un premier régime très court, dominé par la diffusion, dans une étude expérimentale lorsque la température de mise en contact des deux films polymères est assez faible. [Harton 05]

1.A.I.4.b. Effet du greffage sur l'interface

La formation du copolymère à l'interface peut s'accompagner d'une augmentation de la rugosité de l'interface et de son épaississement. [Jiao 99a] [Jiao 99b] [Yin 03b] [Schulze 01] [Kim 07] [Schulze 00] Des structures nanostructurées (micelles ou microémulsions) peuvent même se former à partir de l'interface déformée (Figure 1-3). Deux mécanismes expliquent dans la littérature cette évolution. Sous cisaillement, quand les chaînes de copolymères formés in situ s'accumulent trop à l'interface, les chaînes sont forcées de s'étirer perpendiculairement à l'interface et cela déstabilise l'interface. Il en résulte la formation de micelles ou de microémulsions dans une des phases d'homopolymères. [Charoensirisomboon 99] [Charoensirisomboon 00c] [Pan 01] [Kim 03] En conditions statiques, les fluctuations locales de l'interface peuvent aussi survenir spontanément, quand une quantité suffisante de copolymères peut annuler la tension interfaciale. Il en résulte alors une microémulsion de copolymères. [Jiao 99a] [Jiao 99b] [Lyu 99] [Koriyama 99]

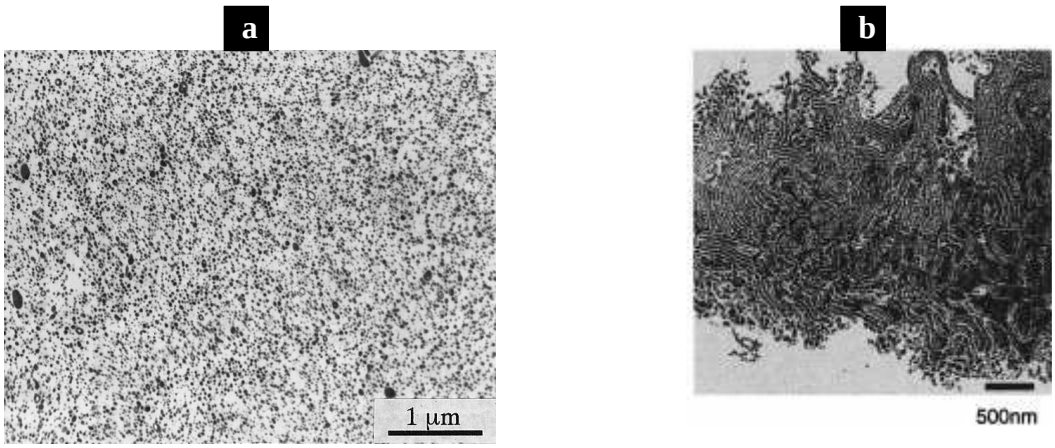


Figure 1-3 : Conséquences de la formation de copolymères à l'interface
(a) Micelles expulsées dans une des phases d'homopolymères [Charoensirisomboon 99]
(b) Formation d'une microémulsion de copolymères à l'interface [Lyu 99]

1.A.I.4.c. Effet du cisaillement

Lorsqu'un cisaillement extérieur est appliqué pendant la réaction entre les deux polymères immiscibles, le rendement de réaction augmente. [Macosko 05] L'application d'un cisaillement extérieur permet d'intensifier le taux de renouvellement de l'interface, d'augmenter la probabilité de collision entre les groupes réactifs complémentaires portés par les deux homopolymères et d'expulser les chaînes de copolymères de l'interface. [Jeon 04] [Jeon 05] Lorsque les brosses de copolymères ont recouvert l'interface, la réaction peut continuer si les chaînes de copolymères quittent l'interface et forment des microémulsions et des micelles (Figure 1-4). [Kim 03] Le rendement de la réaction interfaciale dépend de deux principaux paramètres : la vitesse de réaction à l'interface et le taux de renouvellement de l'interface.

1.A.I.4.d. Stabilité des copolymères

Jouer sur l'instabilité du copolymère à l'interface permet d'augmenter le taux de renouvellement de l'interface. Lorsque le couple est très réactif, l'interface devient vite saturée par la grande quantité de copolymères formés. [Pan 01] [Pan 02] [Charoensirisomboon 99] [Charoensirisomboon 00c] [Charoensirisomboon 00a] [Charoensirisomboon 00b] [Charoensirisomboon 01] Les instabilités hydrodynamiques créées par le cisaillement, mais aussi des instabilités thermodynamiques, peuvent extraire les chaînes de copolymères de l'interface. Un copolymère symétrique préfèrera rester à l'interface alors qu'un copolymère asymétrique préfèrera s'organiser en micelles dans une des phases d'homopolymères. [Leibler 88] Lorsqu'il y a moins de copolymères à l'interface, les chaînes sont plus stables thermodynamiquement. Cependant, selon son architecture, le copolymère peut aussi être extrait, plus ou moins facilement, par le cisaillement extérieur. Un copolymère

dibloc est alors moins stable qu'un copolymère greffé. Un copolymère greffé dont le squelette est miscible avec le polymère en matrice sera beaucoup plus stable à l'interface qu'un copolymère dont le squelette est miscible avec le polymère dispersé.

La stabilité du copolymère joue donc un rôle prédominant dans la réaction interfaciale. En effet, un copolymère instable à l'interface rend l'interface moins facilement saturable. La réaction interfaciale peut donc continuer si les chaînes de copolymères s'extraient de l'interface et s'organisent en micelles dans une des phases d'homopolymères. Il est ainsi possible d'obtenir des rendements de réaction très élevés et des morphologies très fines à l'échelle du nanomètre. [Charoensirisomboon 99] [Charoensirisomboon 00c]

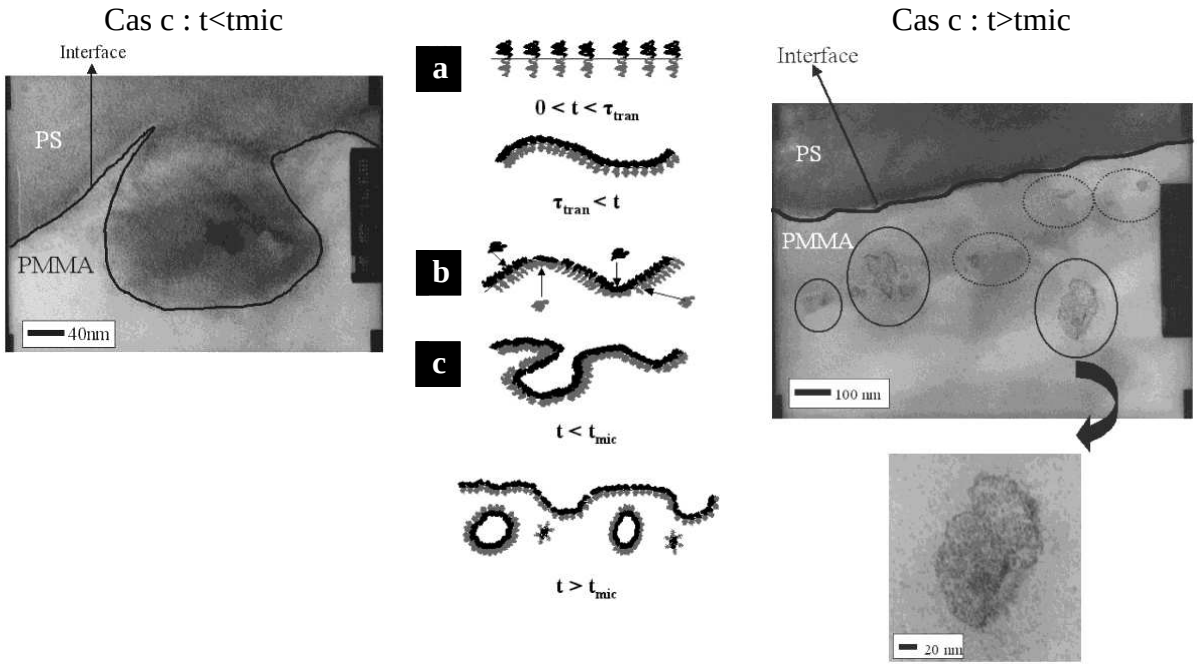


Figure 1-4 : Réaction à l'interface de PS-mCOOH/ PMMA-GMA à 180°C [Kim 03]
(a) Augmentation de la rugosité de l'interface due à la formation d'un copolymère greffé
(b) Diffusion des groupes réactifs vers l'interface et dans la brosse de copolymères
(c) Formation de microémulsions ($t<t_{mic}$) et de micelles ($t>t_{mic}$) pour des temps plus longs

1.A.I.5. Formation d'alliages nanostructurés

Une simple estimation de la fraction volumique de copolymère nécessaire pour recouvrir une sphère d'un micron de diamètre avec une épaisseur de 10 nm environ montre qu'il faut seulement quelques pourcents de copolymères pour obtenir une dispersion homogène, stable et fine, à l'échelle du micron. Pourtant, ces quelques pourcents ne permettront jamais d'avoir une dispersion largement inférieure au micron. Synthétiser une teneur plus importante de

copolymère peut devenir une solution prometteuse pour nanostructurer les mélanges, en utilisant les propriétés d'auto-structuration des copolymères à blocs.

L'extrusion réactive est un moyen efficace pour former une grande quantité de copolymères in situ et pour que les homopolymères non greffés viennent gonfler la structure du copolymère. En choisissant judicieusement les paramètres chimiques des composants et en optimisant les conditions de greffage, des alliages nanostructurés et stables thermodynamiquement peuvent être synthétisés. Macosko et al sont les premiers à former des alliages nanostructurés, à base de PS/polyisoprène (PI) [Orr 97] puis de PS/PMMA [Orr 01]. D'autres alliages, à base de polysulfone/polyamide [Charoensirisomboon 01] [Charoensirisomboon 00b] ou de PS/PMMA [Yin 01], présentent des structures micellaires.

Dans notre laboratoire, plusieurs matériaux nanostructurés ont été développés. Ils sont composés de polyéthylène fonctionnalisé et de polyamide 6 (FPE/PA) [Pernot 02] [Pernot 03] ou de polymères acryliques et de polyamide 6. [Freluche 05b] [Freluche 06] [Iliopoulos 06] [Flat 07] [Dronet 09] [Freluche 05a] Dans la partie 1.A.III, nous reviendrons plus en détail, sur l'alliage à base de FPE et de PA.

1.A.II. Structuration

Pour mieux comprendre comment les copolymères imposent une morphologie nanostructurée aux alliages extrudés, nous exposons, dans ce paragraphe, quelques aspects de la thermodynamique des copolymères, A cause de la présence des homopolymères non-greffés dans nos alliages, nous aborderons aussi les conditions d'incorporation et de gonflement des homopolymères dans les mélanges homopolymères/copolymères. Enfin, nous préciserons quel rôle joue la polymolécularité des polymères dans la formation des structures co-continues.

1.A.II.1. Auto-organisation des copolymères

Il n'est pas possible pour un copolymère, avec des blocs suffisamment incompatibles, de former une structure macroséparée, comme le feraient deux homopolymères incompatibles. A cause des liaisons covalentes qui lient chaque bloc, la morphologie du copolymère est homogène macroscopiquement et structurée à l'échelle mésoscopique (10-100 nm). Ce phénomène est appelé microséparation de phase. [Hamley 98]

1.A.II.1.a. Diblocs

La morphologie d'un dibloc AB dépend essentiellement de deux paramètres : la fraction volumique du bloc A et le degré d'incompatibilité χN. χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins des deux blocs et N est le degré de polymérisation du copolymère. Quand χN inférieure à $(\chi N)_{ODT}$, le copolymère est toujours dans un état désordonné. Quand le degré d'incompatibilité χN augmente au dessus de cette valeur, la force de ségrégation entre les deux blocs augmente et l'interface entre les deux blocs devient plus franche. Le copolymère s'auto-organise alors en mésostructures qui dépendent de sa composition. Comme χ est inversement proportionnel à la température, la transition ordre-désordre correspond aussi à une température particulière, la T_{ODT}. [Leibler 80]

Le diagramme de phase d'un dibloc monodisperse est présenté sur la Figure 1-5. Il a d'abord été établi théoriquement [Leibler 80] [Matsen 94] et [Matsen 96], puis vérifié expérimentalement sur un dibloc PS-PI. [Khandpur 95]. Le copolymère cherche à adopter une structure qui minimise son énergie libre, en faisant un compromis entre trois contributions : les interactions répulsives entre les blocs A et B ; une perte d'entropie de configuration ; une perte d'entropie de translation à cause de la localisation des points de jonction entre A et B sur l'interface A/B.

Les mésophases stables des copolymères diblocs sont donc : des sphères avec un empilement cubique centré, des cylindres avec un empilement hexagonal compact et une phase bi-continue cubique gyroïde et des lamelles. D'autres mésophases métastables existent autour de la phase gyroïde (lamelles perforées hexagonales par exemple). Dans le cas du dibloc symétrique lamellaire, l'étirement des blocs se fait au détriment de l'entropie de configuration, pour diminuer l'aire et l'énergie interfaciales. Dans le cas du dibloc asymétrique, l'interface se courbe pour que le plus petit bloc soit du côté concave. Cette courbure permet de réduire l'étirement du bloc le plus volumineux et est la plus favorable entropiquement. Dans ce cas, les chaînes de copolymères s'auto-organiseront en sphères ou en cylindres. Enfin, la mésostruture gyroïde est une phase pour laquelle l'état d'énergie minimale ne favorise pas un seul rayon de courbure. Le copolymère adopte une structure frustrée, avec plusieurs rayons de courbure, favorisant tantôt un bloc, tantôt l'autre bloc.

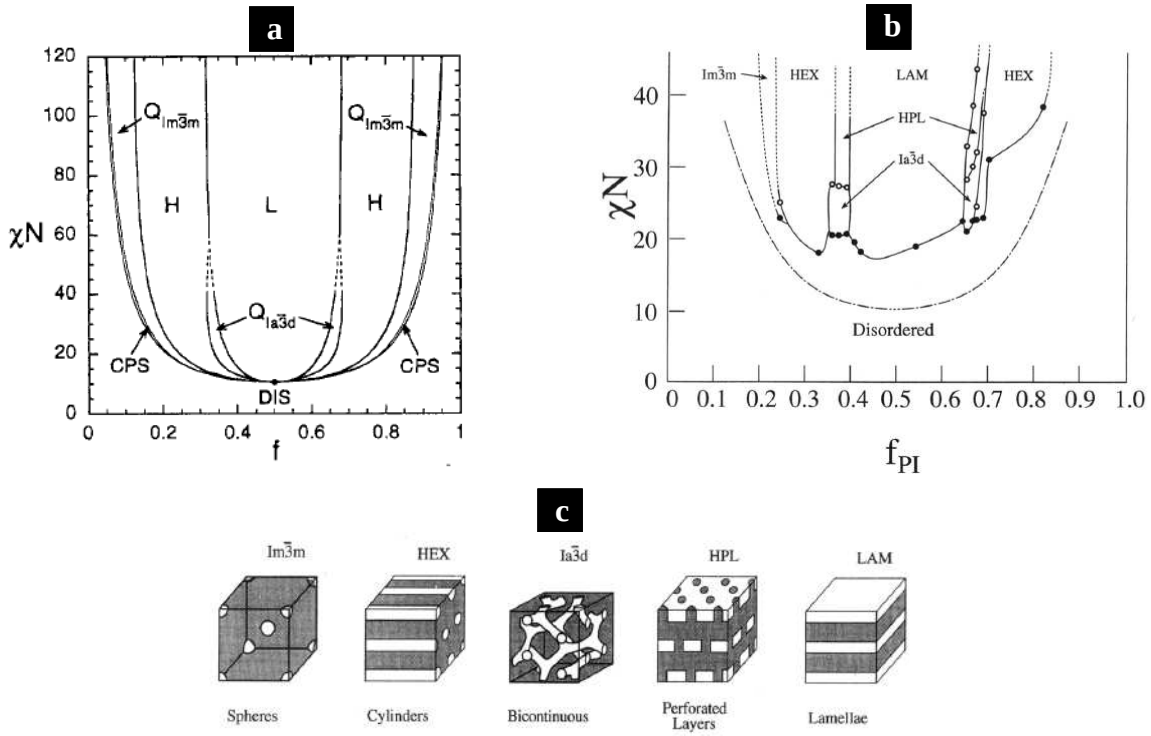


Figure 1-5 : (a) Diagramme de phase théorique d'un dibloc symétrique [Matsen 96] (b) Diagramme de phase expérimental pour le dibloc symétrique PS-b-PI [Khandpur 95] en fonction de χN et de la composition fPI (CPS : closed packed spheres) (c) Représentations des structures possibles pour un dibloc

1.A.II.1.b. Copolymères greffés

A même composition et même masse molaire, la morphologie d'un copolymère mono-greffé en Y (A_2B) se révèle être différente de celle d'un copolymère dibloc linéaire et symétrique (AB). [Pochan 96b] [Pochan 96a] [Milner 94] Quand le dibloc forme thermodynamiquement une phase lamellaire avec des lamelles de A et de B de même épaisseur, la conservation de cette morphologie pour A_2B nécessiterait que les deux blocs de A soient fortement étirés par rapport au bloc B (un bloc A est deux fois plus petit qu'un bloc B). Pour minimiser l'énergie libre du système, l'interface A-B aura donc tendance à se courber pour que le bloc B soit à l'intérieur de la courbure et ainsi limiter l'étirement des blocs A (Figure 1-6). Finalement, comme la phase de A préférera être du côté convexe de l'interface, les morphologies adoptées par le copolymère mono-greffé seront toujours décalées vers les plus grandes fractions volumiques de B par rapport au dibloc.

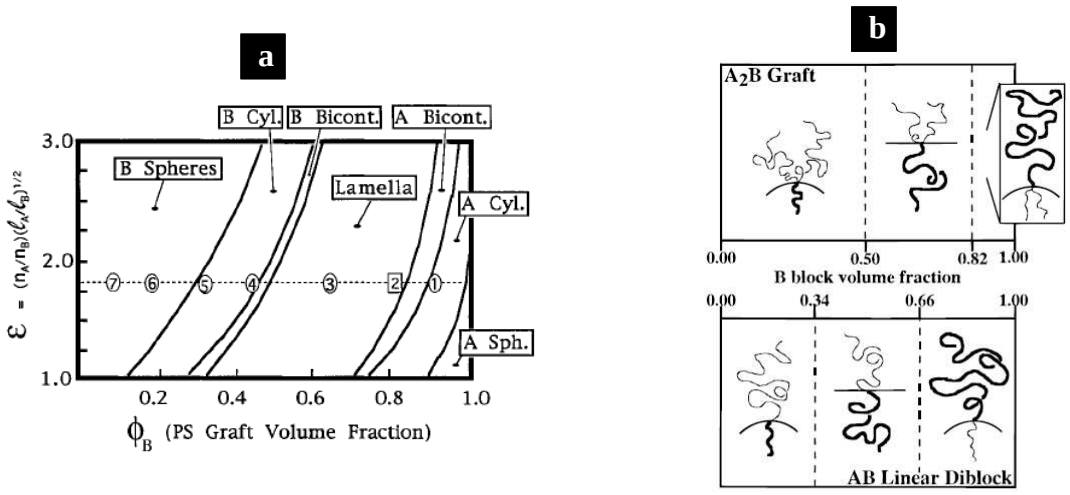


Figure 1-6 : (a) Diagramme de phase théorique d'un copolymère en Y [Milner 94]
(b) Représentation schématique des courbures interfaciales du copolymère [Pochan 96a]

Dans l'hypothèse de ségrégation forte, le modèle théorique de Milner montre que la structure du copolymère mono-greffé (vu comme un copolymère étoile à 3 branches) dépend de deux variables : la fraction volumique des blocs A et B et le paramètre moléculaire d'asymétrie ε. [Milner 94] Ce second paramètre est égal à $\varepsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2}$. n_A/n_B est le rapport du nombre de bras des blocs A et B (asymétrie due à l'architecture). L'asymétrie conformationnelle est prise en contact grâce à l_A/l_B, la racine du rapport de longueurs statiques définies par les rapports des volumes moléculaires v sur les rayons de giration R_g au carré de A et de B ($l=v/R_g^2$). Le diagramme de phase du copolymère A_2B est représenté en fonction de ε et de la fraction volumique de B, sur la Figure 1-6. Gido et al. ont vérifié expérimentalement la relation entre l'architecture complexe du copolymère en Y et sa morphologie.

Cette même équipe a aussi étendu la prédiction à des copolymères multi-greffés en peigne. Le facteur n_A/n_B du paramètre moléculaire d'asymétrie est alors remplacé par une fonction plus générale, qui dépend de la position des greffons sur le squelette. [Gido 96] [Lee 97] [Lee 98] Ces molécules complexes sont modélisées par une succession d'unités élémentaires. L'unité élémentaire est définie comme la structure moyenne par point de jonction du copolymère. Par exemple, la morphologie d'un copolymère multi-greffé avec A le squelette et n greffons B est approximativement équivalente à celle d'un copolymère mono-greffé en Y, A_2B (Figure 1-7). Cette approximation est vraie à condition que la distance entre points de jonction soit suffisamment grande pour que ceux-ci se comportent de manière indépendante. [Gido 96] Néanmoins, l'ordre à grande distance des structures sphériques et cylindriques diminue quand le nombre de greffons par chaîne augmente. [Beyer 00] [Zhu 06]

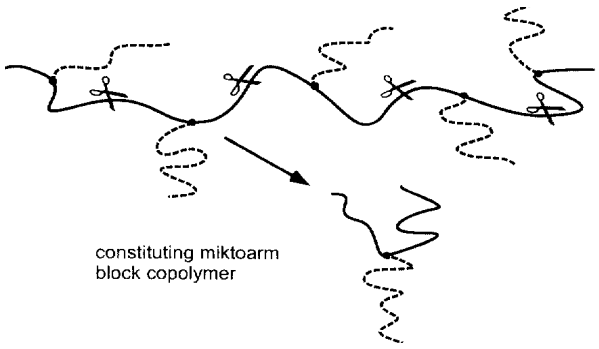


Figure 1-7 : Représentation schématique de l'équivalence Copolymères multi-greffés en peigne et copolymère en Y [Lee 97]

1.A.II.1.c. Polymolécularité des copolymères

Deux stratégies permettent d'étudier l'influence de la distribution des masses molaires d'un copolymère sur ses propriétés d'auto-assemblage : les mélanges simples de copolymères faiblement polymoléculaires et l'étude directe d'un copolymère avec une grande polymolécularité.

Les premières observations ont été faites sur des systèmes modèles, avec une polymolécularité créée artificiellement, grâce à des mélanges binaires de copolymères diblocs de faible polymolécularité. [Spontak 04] La composition du mélange, le degré de polymérisation et l'asymétrie de chaque dibloc sont autant de paramètres d'étude (Figure 1-8). [Chen 07] Si les copolymères sont miscibles à l'échelle moléculaire et partagent la même interface, le mélange binaire adopte la courbure de l'interface qui minimise l'étirement des blocs courts et permet de conserver une densité constante dans chaque microdomaine. Dans le cas d'un mélange de diblocs de deux longueurs différentes avec le plus court des diblocs légèrement asymétrique, la courbure de l'interface a tendance à augmenter, la morphologie est plutôt cylindrique. Dans le cas d'un autre mélange de diblocs, un symétrique court et un asymétrique long, la courbure de l'interface a tendance à diminuer, la morphologie est plutôt lamellaire. Dans le cas de mélange de diblocs asymétriques et de composition complémentaire, il est possible d'obtenir une phase doublement gyroïde.

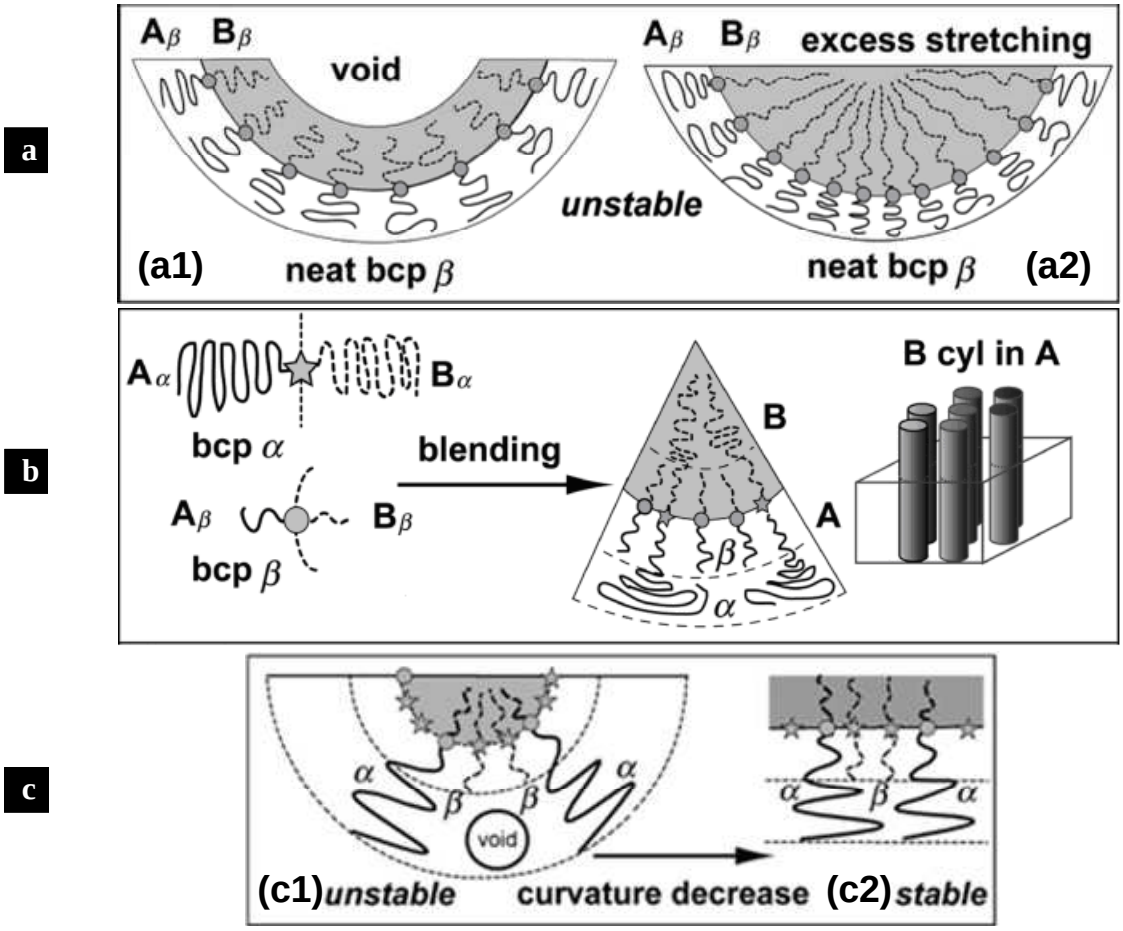


Figure 1-8 : Représentation schématique de l'interface d'un mélange de diblocs AB α et β
(a) Morphologies instables pour un copolymère légèrement asymétrique β
(a1) Densité non-constante dans les microdomaines de B (a2) Etirement défavorable du bloc B
(b) Mélange de diblocs AB α (symétrique long) et β (asymétrique court) adoptant une morphologie cylindrique pour satisfaire les contraintes d'empilement
(c) (c1) Instabilité de la morphologie cylindrique d'un copolymère α (asymétrique long) due à l'introduction du copolymère β (symétrique court)
(c2) Diminution de la courbure induisant une morphologie lamellaire stable [Chen 07]

Il est également possible de caractériser directement un copolymère dibloc avec une polymolécularité grande et continue, en contrôlant les polymolécularités de chaque bloc. [Lynd 08] La taille des microdomaines et l'épaisseur de l'interface augmentent avec la polymolécularité du copolymère. De la même manière que pour les mélanges de copolymères, deux arguments entropiques expliquent ces effets. Quand la distribution des chaînes s'élargit, la pénalité entropique due à l'étirement des chaînes diminue. De plus, la présence de petites chaînes dans la distribution de masse du copolymère permet une augmentation de l'entropie conformationnelle. L'augmentation des polymolécularités des blocs minoritaire et majoritaire induisent respectivement une augmentation et une diminution de la courbure de l'interface.

Une polymolécularité continue ne semble pas induire de macroséparation de phase alors que dans un mélange binaire de copolymères, avec un rapport de masses molaires entre les deux diblocs supérieur à 5, il peut coexister deux types de microdomaines séparés, voire une macroséparation de phase.

1.A.II.2. Incorporation des homopolymères

Cette partie traite de l'incorporation des homopolymères vitreux dans des copolymères vitreux. Le caractère cristallin d'un des blocs du copolymère et de l'homopolymère modifie peu les critères de miscibilité de l'homopolymère mais joue significativement sur la cristallisation du copolymère. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre 2.

1.A.II.2.a. Mélange binaire AB/hA

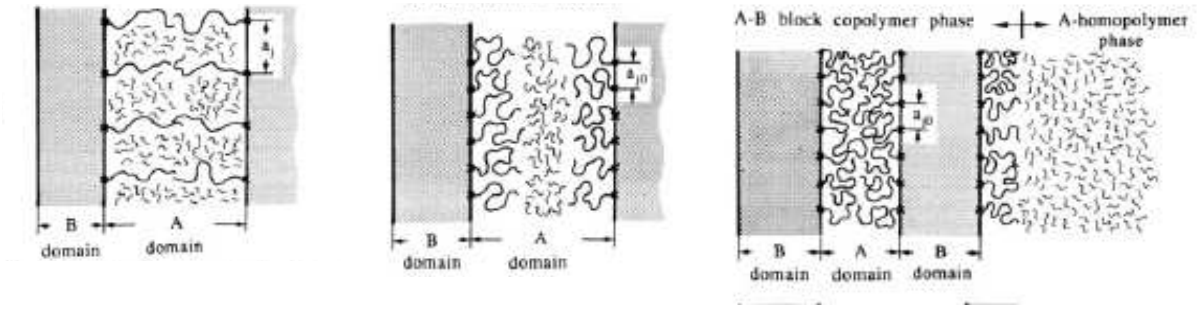
Les mélanges d'un copolymère AB et des homopolymères hA et hB, tous vitreux, sont soumis à deux types de transition : la transition de microphase (ou ordre-désordre) des copolymères et la transition macrophase (ou séparation de phase-miscibilité de l'homopolymère et du copolymère). [Tanaka 91] Dans le cas simple d'un mélange binaire d'un dibloc AB et d'un homopolymère hA, le paramètre qui dicte l'incorporation de hA dans A est appelé α il correspond au rapport des masses molaires de hA et du bloc A. Ce paramètre définit la limite de solubilité de l'homopolymère dans le copolymère. Quand α diminue, la quantité d'homopolymère maximale, miscible dans le mélange augmente. [Hamley 98]

Deux études expérimentales de Hasegawa et Hashimoto et de Winey [Winey 91] ainsi qu'un modèle théorique [Matsen 95] montrent qu'il existe trois régimes de gonflement du dibloc symétrique par l'homopolymère (Figure 1-9). La concentration en copolymères doit être suffisante pour que le copolymère forme des microdomaines lamellaires sur une assez longue distance.

Si $\alpha << 1$, le régime est appelé « brosses humides ». Les chaînes d'homopolymères hA viennent gonfler le bloc A, comme le ferait un bon solvant du polymère. Le gonflement provoque l'étirement des chaînes A et hA, perpendiculairement à l'interface. La fraction volumique effective de A, alors modifiée, entraîne une augmentation de l'aire interfaciale par bloc. Le maintien de la densité constante oblige la contraction de l'épaisseur des lamelles de B. Au final, l'épaisseur totale d'une lamelle AB a tendance à augmenter, sauf si la pénalité entropique due à l'étirement des A peut être compensée par une modification de la courbure de l'interface, et donc par un changement de morphologie. [Tanaka 91] [Hashimoto 90]

Si α~1, le régime est appelé « brosses sèches ». Les chaînes d'homopolymères hA sont solubilisées dans les microdomaines de A mais ne gonflent pas le bloc A. L'homopolymère tend à être localisé au milieu des microdomaines. L'aire interfaciale n'est pas significativement modifiée, l'épaisseur des lamelles de A augmente sans perturber significativement la conformation du bloc B. [Hashimoto 90] [Koizumi 94b] Quand la concentration en homopolymères est grande, le mélange s'organise en vésicules lamellaires et préserve ainsi l'organisation lamellaire attendue pour le copolymère pur.

Si α>>1, les chaînes d'homopolymères hA sont trop longues pour venir gonfler le bloc A sans l'étirer. Les deux polymères hA et A se repoussent pour des raisons entropiques. Le mélange possède deux phases macroséparées : la première riche en copolymères, la seconde riche en homopolymères. [Koizumi 94a]



α<<1 α~1 a) α>>1

Figure 1-9 : Représentations schématiques des trois structures possibles pour les mélanges de dibloc symétrique AB et de l'homopolymère A [Tanaka 91]

Lorsque le copolymère à bloc A-B a une composition asymétrique (morphologie cylindrique en particulier), la solubilité de l'homopolymère hA du côté concave de l'interface est très limitée, et ceci, indépendamment de α et de la concentration de l'homopolymère. [Winey 92] En effet, le gonflement du bloc minoritaire est favorisé par l'entropie de mélange mais la pénalité entropique, due à l'étirement du bloc minoritaire, est beaucoup plus défavorable et entraîne rapidement une macroséparation de phase.

1.A.II.2.b. Mélange ternaire hA/AB/hB

Le mélange ternaire à base d'un copolymère AB et des deux homopolymères hA et hB, de même nature chimique que les blocs du copolymère, correspond le mieux aux alliages formés par extrusion réactive. Les deux critères sur le rapport des masses molaires ($\alpha_a=N_{hA}/N_A$ et $\alpha_b=N_{hB}/N_B$), et les arguments d'étirement du copolymère, décrits pour les mélanges binaires, sont encore applicables au mélange ternaire. [Thompson 00] [Janert 97]

Lorsque le mélange ternaire contient une grande quantité de copolymères symétriques, la nanostructuration du copolymère peut être conservée. La gamme de concentration en copolymères, où la nanostructuration est préservée, dépend des paramètres α_a et α_b. Quand deux homopolymères très petits (α<0,1) gonflent un copolymère lamellaire, la structure lamellaire est conservée et la période lamellaire augmente, quelle que soit la concentration en homopolymères. [Tanaka 91]

Quand la quantité d'homopolymères augmente, les chaînes d'un copolymère lamellaire sont capables de réduire suffisamment la tension de surface entre les deux homopolymères pour former une « microémulsion bi-continue ». [Messe 03] Le copolymère est à l'interface des domaines continus et nanostructurés des deux homopolymères ; il écrante donc les interactions répulsives entres les deux homopolymères. [Thompson 00]. Pour former une microémulsion bi-continue, il semble nécessaire d'avoir deux homopolymères relativement petits (α<0,8) et un copolymère symétrique. Nous reviendrons plus en détail sur cette phase particulière dans la partie 1.A.III.

Enfin, lorsque la fraction d'homopolymères devient trop élevée et/ou que les homopolymères sont trop longs, une macroséparation de phase a lieu dans le mélange ternaire. [Janert 97]

1.A.II.2.c. Effet de la polymolécularité du copolymère sur l'incorporation des d'homopolymères

Une étude théorique [Thompson 00] et plusieurs résultats expérimentaux [Pernot 02] [Ellison 09] montrent que la polymolécularité des copolymères facilite l'incorporation des homopolymères. En effet, la large distribution de masses molaires d'un copolymère permet de créer un gradient d'interfaces qui rend les monocouches de copolymères plus flexibles et moins attractives entre elles.

1.A.II.3. Conclusion intermédiaire

La structuration des copolymères est majoritairement étudiée avec des copolymères modèles, caractérisés par des distributions massiques très bien contrôlées et des nombres de greffons constants par chaîne. Il est donc évident que l'extrusion réactive synthétise des copolymères greffés moins parfaits, surtout lorsqu'elle utilise des polymères industriels polymoléculaires.

1.A.III. Morphologies co-continues : défi d'obtention et de caractérisation

Un copolymère, un mélange de copolymères, ou un mélange d'homopolymères et d'un copolymère, ou même un alliage de polymères, peuvent adopter une structure « co-continue »

ou « bi-continue ». La morphologie des différents systèmes considérés peut alors être décrite, comme deux phases polymériques continues et interconnectées. Le nom de structure « co-continue » ou « bi-continue » est donné par analogie aux microémulsions bi-continues trouvées dans les systèmes eau/huile/surfactant.

Les systèmes co-continus suscitent l'intérêt car la bi-continuité des deux phases doit permettre d'obtenir des propriétés physiques optimales pour de nombreuses applications (propriétés mécaniques, perméabilité, conductivité). [Fleury 10] [Fredrickson 97] Dans cette partie, notre objectif est de montrer que ces structures sont difficiles à obtenir, qu'elles peuvent être nanométriques ou macroscopiques, en fonction de la nature de l'alliage. Enfin, nous voulons insister sur la difficulté de caractérisation de ce type de morphologie.

1.A.III.1. Copolymères co-continus

Pour un copolymère pur, la phase co-continue a été difficile à mettre en évidence théoriquement et expérimentalement. [Meuler 09] Obtenir une phase co-continue, par le simple biais d'un copolymère avec la bonne composition, ou en mélangeant deux diblocs [Hashimoto 92] [Sakurai 98], peut s'avérer remplis d'obstacles. De plus, les copolymères sont des polymères chers et difficilement synthétisables. La gamme des tailles caractéristiques de ces structures est toujours très restreinte (5-30 nm) et insuffisante pour certaines applications.

Aussi, les chercheurs se sont demandé s'il était possible d'obtenir cette structure en formant un alliage à base de ce copolymère gyroïde et d'homopolymères, moins onéreux et plus faciles à synthétiser. Le gonflement des copolymères à structure gyroïde est difficile à réaliser. Cependant, l'obtention de structure bi-continue par le mélange d'un copolymère symétrique avec deux homopolymères de même nature chimique semble plus aisée.

1.A.III.2. Microémulsions bi-continues polymériques modèles

Lorsque deux homopolymères, relativement petits (avec $0,2 < \alpha_A$ et $\alpha_B < 0,8$), gonflent symétriquement (fractions volumiques de A et B égales) un copolymère symétrique et lamellaire, la théorie du champ moyen prédit que la période lamellaire augmente avec la concentration en homopolymères. Cette théorie prédit que la distance caractéristique peut même diverger jusqu'à la perte de l'ordre lamellaire et la formation de deux phases macroséparées. [Janert 97] Le point critique isotrope de Lifshitz correspond à la tri-existence de la phase lamellaire, de l'état désordonné et des deux phases d'un état macroscopique séparé. En réalité, l'expérience montre qu'à faibles températures, cette transition lamelles/macroséparation est contrecarrée par la formation d'une microémulsion bi-continue.

La théorie du champ moyen ne prédit pas l'apparition de cette phase, probablement car elle ne tient pas compte des fluctuations thermiques du système. [Bates 95] [Bates 97]

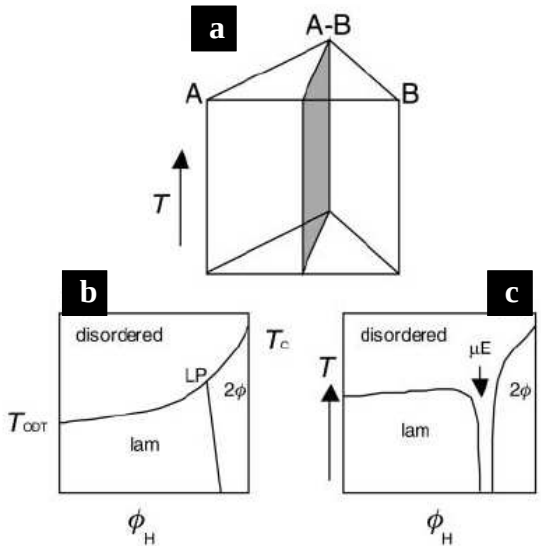


Figure 1-10 : (a) Prisme de phase pour le mélange ternaire en fonction de la température
(b) Schéma du diagramme de phase théorique, prédit à fractions volumiques égales en A et B, en fonction de la teneur en homopolymère $\phi_H = \phi_A = \phi_B$
(c) Schéma du diagramme de phase expérimentale, à fractions volumiques égales en A et B, en fonction de la teneur en homopolymère ϕ_H

Les trois températures caractéristiques sont LP~ point de Lifshitz, T_{ODT} : température ordre-désordre du copolymère pur et Tc : température critique pour le mélange d'homopolymères
En fonction de ϕ_H et de la température, le mélange ternaire s'organise en lam : lamelles, en μE : microémulsion bi-continue ou en 2ϕ : macoséparation de phase [Corvazier 01]

Un schéma du diagramme de phase d'un mélange ternaire (avec les conditions données ci-dessus) est présenté Figure 1-10, en fonction de la température et de la composition en homopolymères. [Corvazier 01] Aux fortes teneurs en copolymères, le mélange est lamellaire, en dessous de la T_{ODT} du copolymère, et dans un état désordonné, au dessus de T_{ODT}. Aux fortes teneurs en homopolymères, le mélange d'abord macroséparé à faible température, est désordonné quand la température augmente. Sur une faible plage de composition intermédiaire, le mélange adopte la structure de microémulsion bi-continue. [Bates 97] [Hillmyer 99] La prédiction théorique du point critique isotrope de Lifshitz peut aider à localiser expérimentalement la région de microémulsion bicontinue. [Fredrickson 97] [Schwahn 00] De plus, le diagramme de phase peut présenter des domaines de coexistence de phases [Lee 01] [Washburn 00] ou une phase hexagonale, quand le copolymère est légèrement asymétrique. [Lee 01] [Hillmyer 99]

La flexibilité des monocouches de copolymères, situées le long des interfaces du mélange, doit être suffisante pour permettre des fluctuations thermiques qui stabilisent la structure bi-continue. [Thompson 00] Une grande polymolécularité (Ip) pour le copolymère aide à la

flexibilité des monocouches et améliore donc la stabilité des microémulsions bi-continues. [Ellison 09]

En se basant sur le développement théorique de l'énergie libre de Landau, Teubner et Strey écrivent une formule empirique pour l'intensité de diffusion statique I(q) de microémulsions eau/huile/surfactant : $I(q) = \frac{A}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}$ avec A une constante, a_2, c_1 et c_2 des coefficients dépendants de la composition et q vecteur d'onde. [Teubner 87] Le coefficient a_2 décrit les fluctuations de composition et de courbure du système alors que c_2 indique l'élasticité des interfaces. [Brinker 07]

Ce modèle empirique a aussi été appliqué aux microémulsions bi-continues de polymères. En effet, la phase lamellaire d'un copolymère pur se caractérise par, au moins, un pic gaussien, en dessous de T_{ODT}. Au dessus de T_{ODT}, le pic devient moins intense et plus large et le pic se modélise par une fonction lorentzienne. Les microémulsions bi-continues sont caractérisées par un pic de diffusion large et non-gaussien et par des coefficients dans l'équation de Teubner et Strey vérifiant: $a_2>0$, $c_1<0$ et $c_2>0$. La condition de stabilité de cette phase est alors: $4a_2 * c_2 - c_1^2 > 0$. Enfin, une phase isotrope homogène ou désordonnée vérifiera : $a_2>0$, $c_1>0$ et $c_2=0$. Comme chaque phase (lamellaire, désordonnée, bi-continue et macroséparée) a une signature différente en diffusion, cette méthode de caractérisation est très utilisée pour construire le diagramme de phase entier des mélanges ternaires. [Hillmyer 99] [Messe 03] [Ellison 09]

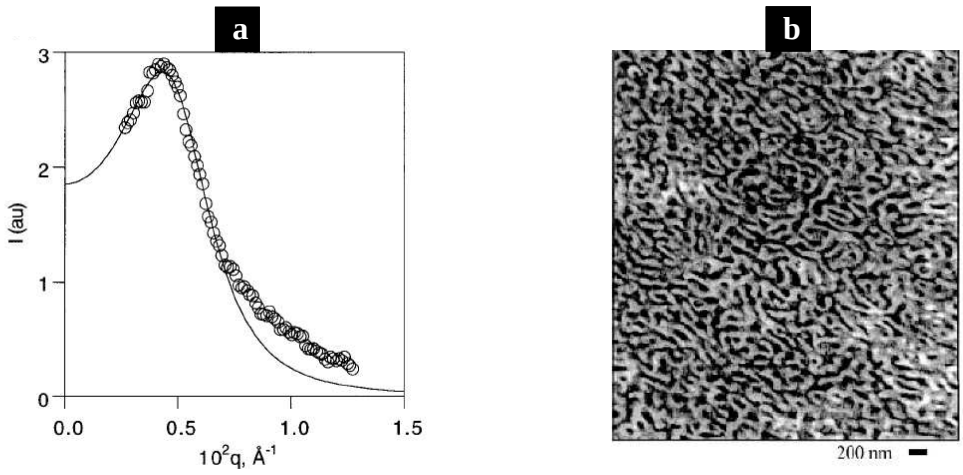


Figure 1-11 : (a) SAXS et (b) TEM du mélange ternaire polyéthylène/ poly (éthylène-alt-propylène) (PEP) et le dibloc symétrique de ces deux polymères (10vol%) La phase PEP est marquée et apparaît en noir [Hillmyer 99]

Deux grandeurs caractéristiques peuvent être extraites de cette modélisation (Figure 1-11). La périodicité des domaines, d, vaut : $d = 2\pi\left[\frac{1}{2}*\left(\frac{a_2}{c_2}\right)^{0,5} - \frac{1}{4}*\frac{c_1}{c_2}\right]^{-0,5}$ et la longueur de corrélation ξ est égale à : $\xi = 2\pi\left[\frac{1}{2}*\left(\frac{a_2}{c_2}\right)^{0,5} + \frac{1}{4}*\frac{c_1}{c_2}\right]^{-0,5}$. La longueur de corrélation donne une idée de la rigidité des interfaces du mélange.

De nombreux diagrammes de phase de mélanges ternaires modèles dibloc / homopolymère / homopolymère, avec une composition égale en homopolymères, mettent en évidence des structures de type « microémulsion bi-continue ». La composition du mélange et les conditions de température sont toujours très judicieusement choisies, car la région où les microémulsions bi-continues existent est toujours très étroite dans les diagrammes de phase. Cependant, les masses molaires (avec la condition $\alpha<1$) et la structure chimique des trois composants du mélange semblent avoir peu d'importance. En effet, des microémulsions bi-continues existent pour des mélanges polyoléfine/polyoléfine[Bates 95] [Bates 97], polyoléfine/polyéther ([Hillmyer 99] [Washburn 00]), polyoléfine/polydiméthylsiloxane [Schwahn 00], polyisoprène/polystyrène [Winey 92] [Corvazier 01] [Brinker 07] [Messe 03], polystyrène/polybutadiène [Corvazier 01]. Un mélange vitreux/semi-cristallin à base d'un multi-bloc CECEC–P, de P et de E (C polycyclohexyléthylène, E polyéthylène et P poly (éthylène-alt-propylène) (P)) présente aussi une région étroite de microémulsion bi-continue, surtout visible au dessus de la fusion du polyéthylène. [Fleury 10] Récemment, une microémulsion bi-continue, avec des tailles caractéristiques entre 0.2 et 4 microns, a été formée et modélisée par l'équation de Teubner-Strey. [Wanakule 08]

1.A.III.3. Alliages macroséparés

Des exemples d'alliages de polymères non-compatibilisés et co-continus ne manquent pas dans la littérature. [Potschke 03] D'un point de vue thermodynamique, ils sont très différents des microémulsions bi-continues précédemment décrites. En effet, les microémulsions bi-continues sont stables thermodynamiquement alors que les alliages de polymères non-compatibilisés et co-continus sont des structures piégées cinétiquement, après une étape de mélangeage dans le fondu, à haut cisaillement. Appliquer un second procédé de transformation à chaud sur ces alliages non-compatibilisés et co-continus, peut, soit casser la morphologie et la transformer en dispersion, soit induire de la coalescence. [Lopez-Barron 09a]

De plus, les microémulsions bi-continues ont des tailles caractéristiques de 10 à 100 nm, semblables à celles des copolymères alors que les alliages non-compatibilisés et co-continus sont micrométriques. Plusieurs modèles ont été établis à partir des viscosités des constituants du mélange. Ces modèles prédisent la plage de fraction volumique qui mène à une morphologie co-continue pour les alliages macroséparés. [Potschke 03] Ils ne sont pas applicables à des alliages compatibilisés. [Baker 01]

L'effet de la compatibilisation sur les alliages non-compatibilisés restent encore incompris. [Baker 01] Ainsi, l'ajout de quelques pourcents de copolymères semble réduire la plage de composition où la phase co-continue existe. [Li 02] [Dedecker 98] La compatibilisation permet surtout de diminuer la taille caractéristique de la structure et de retarder, voire d'arrêter la coalescence des alliages, pendant un recuit dans le fondu. [Zhang 08] [Galloway 05] [Omonov 07a] [Bell 10] [Harrats 03]

Pour caractériser les structures co-continues des alliages macroséparés, différentes méthodes expérimentales sont utilisées mais elles donnent toutes des résultats partiels. Les méthodes microscopiques (microscopie optique, microscopies électroniques à balayage ou en transmission, microscopie à force atomique) permettent d'observer qualitativement ces structures et de quantifier approximativement une longueur caractéristique ou l'aire interfaciale. [Galloway 02] [Harrats 03] Comme la structure co-continue est en trois dimensions, ces observations en deux dimensions peuvent induire des erreurs d'interprétation. Récemment, l'utilisation de la microscopie confocale à balayage laser a permis de reconstruire la structure co-continue d'un alliage. [Lopez-Barron 09b] [Lopez-Barron 09a]
D'autres méthodes plus indirectes, comme l'extraction de chaque phase sélective par un bon solvant [Li 02] [Sarazin 07], la mesure des modules mécaniques (rhéologie, traction ou DMA) [Dedecker 98] [Luzinov 00] [Omonov 07b], la technique d'adsorption BET [Li 01] ou des caractérisations rhéologiques, permettent de différencier une structure co-continue d'une dispersion.

1.A.III.4. Alliages nanostructurés par extrusion réactive

La thèse d'Hélène Pernot [Pernot 03] a permis de mettre au point la synthèse par extrusion réactive des alliages nanostructurés et co-continus à base de polyamide 6 (PA), de petite masse molaire, et de polyéthylène (FPE) fonctionnalisé statistiquement par des groupements anhydride maléique. Contrairement aux systèmes modèles des microémulsions bi-continues

polymériques, la synthèse de ces alliages par extrusion réactive est transposable industriellement. Contrairement aux alliages de polymères macroséparés et co-continus, ces alliages nanostructurés sont stables thermodynamiquement.

La grande quantité de copolymères formés à l'interface (environ de 50% en masse) permet de stabiliser les domaines microséparés. La polymolécularité du FPE est grande, les chaînes les plus longues possèdent plus d'espèces réactives que les plus courtes. Les chaînes les plus longues sont donc préférentiellement greffées. Les chaînes de FPE non-greffées sont donc plus courtes, elles pourront gonfler la brosse formée par le copolymère. Les chaînes de PA6 non-réagies gonfleront aussi la brosse du copolymère. Trois morphologies caractéristiques ont été obtenues en jouant sur le rapport de taille entre les greffons de PA6 et la distance entre deux points de jonction :

- des micelles de PA nanométriques et connectées dans une matrice de FPE (Figure 1-12-a)
- une structuration co-continue (Figure 1-12-b)
- des domaines de PA discontinus avec des inclusions de FPE à l'intérieur dans une matrice de FPE.

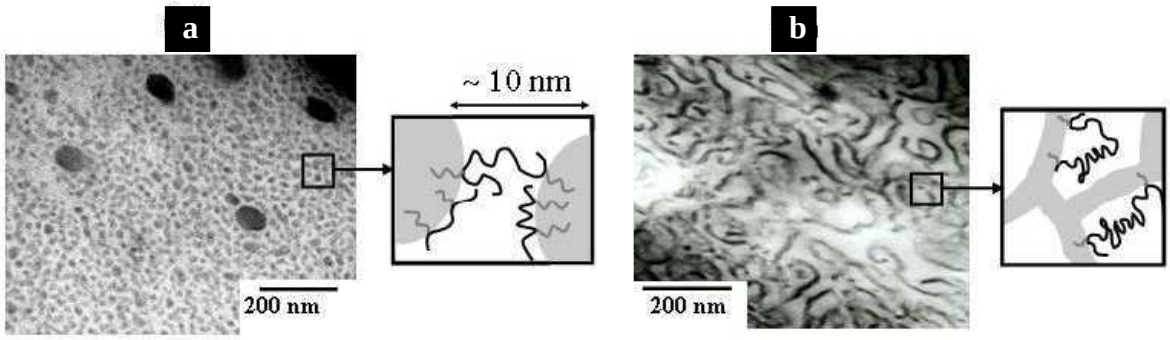


Figure 1-12 : Alliages nanostructurés FPE/PA6 obtenus par extrusion réactive. Images TEM (FPE blanc, PA noir) et schémas explicatifs de la connectivité inter-domaine (a) morphologie micellaire (b) morphologie co-continue

La formation de ponts moléculaires entre les microdomaines de PA est possible grâce aux copolymères greffés par plusieurs greffons de PA. Elle permet d'obtenir des propriétés mécaniques améliorées par rapport à un mélange PA/PE non-réactif. La morphologie co-continue correspond à la meilleure connectivité du PA6 et aux meilleures propriétés mécaniques (Figure 1-13). Contrairement aux mélanges PA/PE non-réactifs qui s'écoulent dès la température de fusion de la matrice, donc du PE, les alliages micellaires ou bi-continus présentent un plateau pour le module de conservation en DMA (Analyse mécanique dynamique) à partir de la température de fusion du FPE et s'écoulent seulement à la

température de fusion du PA. Ce plateau est d'autant plus haut que les domaines de PA sont connectés.

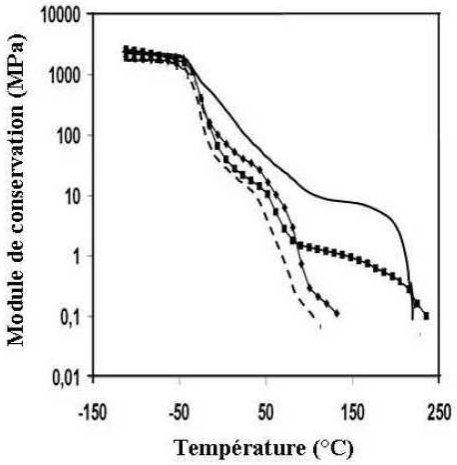


Figure 1-13 : Mesures par analyse mécanique dynamique (DMA) en tension film pour une amplitude de déformation de 0.1 % à une fréquence d'1 Hz et un balayage en température de 3ºC/min

Evolution de E' avec la température pour le PE (trait pointillé), un mélange FPE/PA-6 non réactif (♦), un mélange PE/PA-6 organisé en phase micellaire (●) ou en phase bicontinue (trait plein)

.

La synthèse de ces alliages est réalisée en utilisant un polyamide de faible masse molaire. Ce polyamide n'est pas commerciaux, probablement car il est fragile et non-utilisable en tant que matériau. La synthèse spécifique de ce polyamide pour ces alliages est donc coûteuse. L'absence d'enchevêtrements et de molécules liens dans la phase de polyamide 6 limite probablement les propriétés de ces alliages. Il y a donc à la fois un intérêt économique et technique à remplacer ce polyamide de petite masse par un polyamide commercial de masse plus grande. L'objectif de cette première partie est donc la réalisation par extrusion réactive d'alliages nanostructurés à base de polyamide 6 de grande masse et de polyéthylène portant des groupements anhydride maléique (polyéthylène FPE).

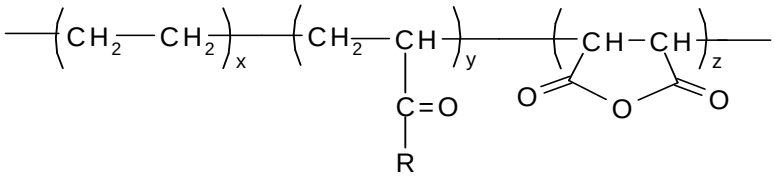
1.B. Influence de la masse du polyamide 6 sur la morphologie de l'alliage

1.B.I. Composés initiaux

Dans cette partie, nous comparons les morphologies d'alliages obtenus par extrusion réactive d'un polyéthylène fonctionnalisé et d'un polyamide 6. Nous présentons d'abord les caractéristiques des polymères initiaux.

1.B.I.1. Les polyéthylènes fonctionnalisés (FPE)

Les polyéthylènes fonctionnalisés utilisés sont des terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate d'éthyle (AE) ou de butyle (AB) et d'anhydride maléique (MAH). Ils sont synthétisés par polymérisation radicalaire haute pression dans un réacteur autoclave, par Arkema.



avec AE = (CH_2)-CH_3
avec AB = $(CH_2)_3$-CH_3

Le Tableau 1-1 récapitule les informations sur les quatre FPE utilisés. Ils diffèrent par leur teneur massique en anhydride maléique, par leur masse molaire en nombre (Mn), par leur teneur en acrylate d'éthyle ou de butyle. Nous avons surtout travaillé avec des FPE à forte teneur en acrylate pour permettre une meilleure solubilité dans le chloroforme. Les masses molaires moyennes en nombre sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans le 1,2,4-trichlorobenzène, à 140°C. Les FPE ont une forte polymolécularité, conséquence de leur mode de synthèse. Les FPE2 et FPE3 présentent clairement une distribution bimodale sur les élugrammes de GPC. Nous avons aussi évalué le nombre moyen de MAH par chaîne et la masse molaire moyenne en nombre entre deux MAH (M entre MAH). L'indice de fluidité (IF) est la mesure de la quantité de matière qui passe à travers une filière pendant une durée fixée sous l'action d'un poids.

Nom	%MAH massique	%AE ou AB massique	Mn (kg/mol)	Ip	Nombre de MAH par chaîne	M entre MAH (kg/mol)	IF (g/cm)
FPE1	2.9	AE : 17	16	5	4.7	3.4	70
FPE2	2.9	AE : 20	18	6	5.3	3.4	20
FPE3	0.8	AB : 9	19	9	1.6	12	3

Tableau 1-1 : Récapitulatif des caractéristiques des matrices

1.B.I.2. Les polyamides (PA)

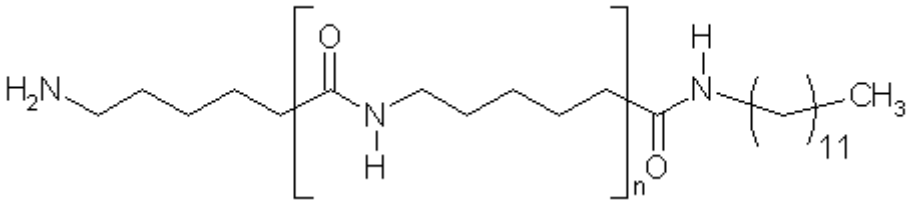
Deux polyamides ont été utilisés, SPA et LPA. La distribution des masses molaires est caractérisée par GPC couplé à deux détecteurs (réfractomètre et viscosimètre) dans de l'alcool benzylique et par RMN ^{1}H (résonance magnétique nucléaire du proton à 400MHz) dans un mélange 50/50 Anhydride Trifluoroacétique/Chloroforme. La teneur en fonctions terminales COOH, NH_2 et CH_3 a aussi été déterminée par RMN ^{1}H. Ils sont synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle de la ε-caprolactame et par une étape de polycondensation. [Kohan 95]

PA		GPC		RMN ^{1}H	Dosage des extrémités de chaînes par RMN		
		Mn	Ip	Mn	$\%CH_3$	%COOH	$\%NH_2$
SPA	2500	« 5.5 »*	2.0	2.6	42	4	54
LPA	Domamid24	15.1	2.0	16.5	0	65	35

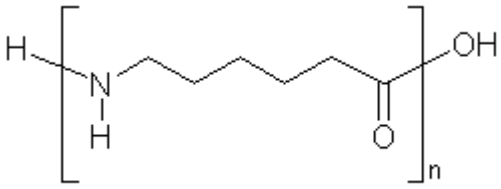
Tableau 1-2 : Récapitulatif des données sur les polyamides utilisés
(Masse molaire moyenne en nombre en kg/mol)
** La masse molaire en nombre du SPA est surestimée car elle est dans les limites d'étalonnage de l'appareil*

Le polyamide SPA est synthétisé par Arkema, en utilisant H_2O comme amorceur et la laurylamine comme réducteur de chaine. Les terminaisons des chaînes sont CH_3 /NH_2. Le SPA a une faible masse molaire moyenne en nombre, de 2.5 kg/mol. Les terminaisons alkyle des chaînes permettent d'éviter la condensation des chaînes de PA par amidation lors de l'extrusion. Le polyamide LPA, de plus grande masse molaire moyenne en nombre (15 kg/mol), est commercialisé par Domo, sous le nom de « Domamid 24 ». Les chaînes de LPA sont terminées en COOH/NH_2.

SPA



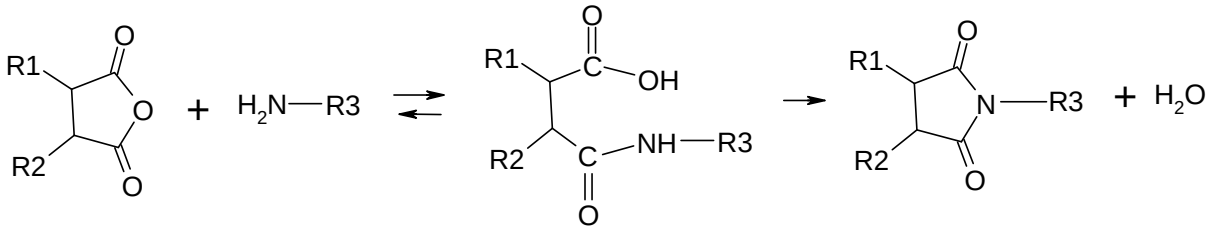
LPA



1.B.II. Extrusion réactive

1.B.II.1. Réaction

La réaction entre les fonctions MAH de la polyoléfine et les fonctions NH_2 du PA qui se déroule pendant l'extrusion suit le schéma réactionnel suivant :



Elle s'effectue en deux étapes : d'abord l'ouverture du cycle anhydride pour former un amide et un acide carboxylique, puis la recyclisation pour former un cycle imide très stable.

1.B.II.2. Conditions d'extrusion

Les alliages de polyéthylène/polyamide sont extrudés pendant 3 minutes 30, à 60 tours/minute (rpm), sous balayage d'azote, pour éviter la dégradation des produits. La température d'extrusion a été adaptée en fonction de la température de fusion des polyamides. Pour les petites masses, celle-ci est de 220°C. Pour les grandes masses, celle-ci est de 250°C. Lorsque la température d'extrusion et la vitesse d'extrusion sont différentes de celles indiquées ci-dessus, nous le préciserons dans le texte.

1.B.III. Influence du type de polyéthylène fonctionnalisé

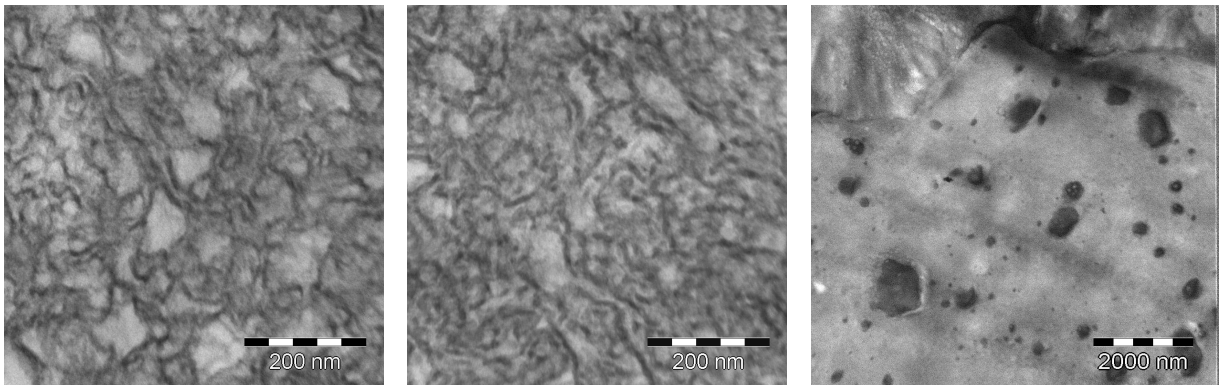
Pour commencer notre étude, nous avons comparé les propriétés d'alliages composés de 64wt% de FPE et de 36wt% de PA6 (wt% pourcentage en masse). La phase polyamide est constituée d'un seul type de PA6. Les observations des morphologies des alliages et des

copolymères purifiés sont faites en microscopie électronique en transmission (TEM), selon le protocole décrit dans l'annexe A.II. Après marquage des alliages, la phase de polyamide apparaît noire et la phase de polyéthylène fonctionnalisé reste blanche sur les images TEM.

1.B.III.1. Alliages à base de PA de petite masse (SPA)

Commençons par décrire trois alliages à base de SPA et de FPE. Nous avons fait varier le taux massique moyen d'anhydride maléique, la masse molaire en nombre et la nature de l'acrylate (éthyle ou butyle) en utilisant trois FPE présentés dans le paragraphe 1.B.I.1.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1-14, les alliages à base de FPE1 et FPE2 sont nanostructurés et co-continus. Les domaines de PA ont une épaisseur d'une dizaine de nanomètres. Par endroit, les domaines de PA sont plus rapprochés et forment des bicouches de PA. La distance caractéristique PA/PE de la structure est comprise entre 15 et 100 nm. Les domaines de FPE2 ont une distribution de taille plus étroite que les domaines de FPE1. Il en résulte une impression de morphologie plus fine pour l'alliage à base de FPE. Il faut être prudent sur ce type d'interprétation : en effet, la vision que nous avons est fortement dépendante de l'épaisseur des coupes réalisées pour l'observation TEM.



Alliage FPE1+SPA (1.4 MAH / 1 NH_2) | *Alliage FPE2+SPA (1.4 MAH / 1 NH_2)* | *Alliage FPE3+SPA (0.4 MAH / 1 NH_2)*

Figure 1-14 : Images TEM d'alliages de 64wt% de FPE et de 36wt% de SPA

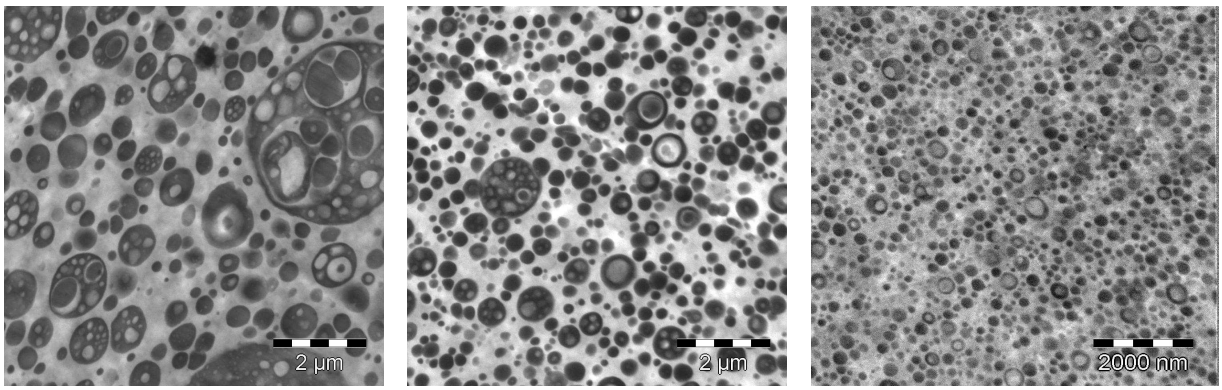
La composition chimique de ces deux alliages a été déterminée par extractions sélectives des chaînes de PA et de FPE non-greffées. Le protocole expérimental est décrit en Annexe A.III. L'alliage FPE1+SPA est composé de 20% de FPE1 non-greffé, de 15% de SPA non-greffé et de 65% de copolymères. L'alliage FPE2+SPA est constitué de 16% de FPE2 et de 84% de SPA et de copolymères. La composition de l'alliage FPE2+SPA n'est pas connue exactement, car l'alliage contient des chaînes de copolymères si greffées qu'elles deviennent solubles dans un solvant sélectif du PA. Il est possible qu'il ne reste plus de chaînes de SPA non-réagies

dans cet alliage. La différence de greffage pour les alliages à base de FPE1 et FPE2 semble provenir de la différence de fonctionnalité des deux polymères. En effet, les chaînes de FPE2 sont, en moyenne, plus longues que les chaînes de FPE1. Comme la teneur massique en MAH est la même pour les deux polyéthylènes fonctionnalisés, le FPE2 possède, en moyenne, plus de sites réactifs par chaîne. Comme la réaction NH_2/MAH est rapide, le greffage d'une chaîne déjà greffée une fois et encore à l'interface est favorisé par rapport au greffage d'une nouvelle chaîne, jamais greffée. [Dedecker 99] [Pagnoulle 01] Ceci pourrait expliquer que le FPE2, le plus multi-fonctionnalisé, soit aussi le plus greffé.

L'alliage à base de FPE3 a une morphologie très hétérogène : d'une part, des micelles de SPA de très faible diamètre (inférieur à 10 nm) sont observables dans la matrice de FPE3 et d'autre part, il existe des zones de SPA macro-séparées de plusieurs microns, avec la structure sphérolitique du polyamide. Les micelles de copolymères sont certainement expulsées des interfaces entre les domaines de PA et de PE non-réagis, pendant l'extrusion réactive. La présence de ces gros domaines non-sphériques nous incite à penser que le mélangeage du FPE3 et du SPA ne permet pas de morceler la phase minoritaire de PA en petites gouttelettes. L'inefficacité du mélangeage est certainement due à une trop grande différence de viscosité entre le FPE3 et le SPA (discuté aussi au paragraphe 1.B.III.1). En effet, le FPE3 est beaucoup plus visqueux que le FPE1 et le FPE2, à cause des acrylates de butyle et de la longueur de ses chaînes. De plus, le FPE3 porte peu d'espèces réactives, comparé au FPE1 et FPE2. Le faible taux de renouvellement de l'interface et la quasi mono-fonctionnalité de FPE3 entraînent un rendement de greffage faible et une structure macroséparée.

1.B.III.2. Alliages à base de PA de grande masse (LPA)

Les morphologies des alliages avec 36wt% de LPA sont très différentes de celles observées sur les alliages avec les petites masses de PA6 (Figure 1-15). Ces alliages sont des dispersions macroscopiques de nodules de PA. Les plus gros domaines de PA contiennent des inclusions de FPE. Le diamètre des nodules dépend fortement de la viscosité de la matrice de FPE. Plus la matrice de polyéthylène fonctionnalisé est visqueuse, plus la dispersion de PA est fine, pouvant aller de 100 nm à 2 microns. L'extraction sélective des chaînes non-greffées de PA6 et de FPE a montré que ces alliages comprenaient environ 10wt% de copolymères. Une si faible quantité de copolymères est juste suffisante pour stabiliser ces émulsions.

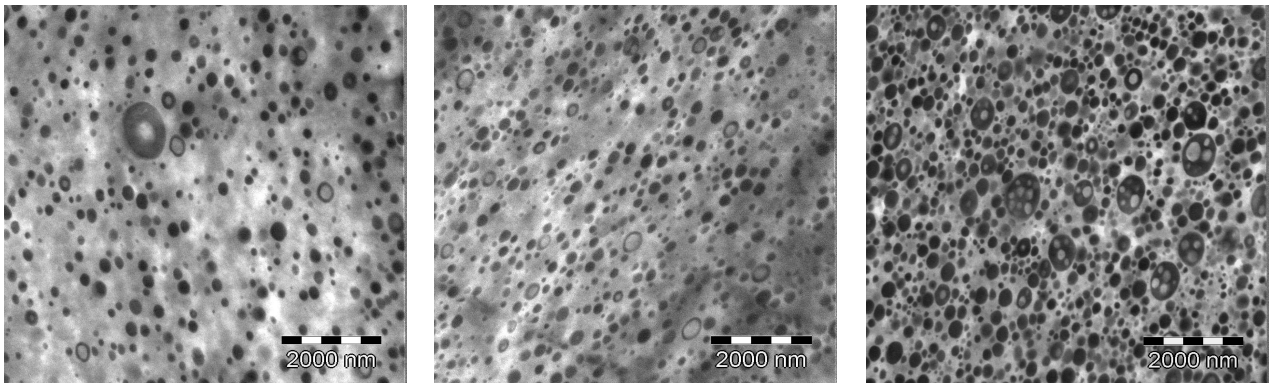


FPE1+LPA (6.1 MAH / 1 NH_2) *FPE2+LPA (6.1 MAH / 1 NH_2)* *FPE3+LPA (1.7 MAH / 1 NH_2)*

Figure 1-15 : Images TEM d'alliages de 64wt% de FPE et de 36wt% de LPA

1.B.III.3. Influence de la teneur en longues chaînes de PA dans les alliages

Comme l'alliage avec 64wt% de FPE3 et 36wt% de LPA a les plus petits nodules, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la teneur en LPA dans cet alliage. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1-16, pour les alliages contenant 20 et 30% de LPA, la variation de la teneur en LPA n'affecte pas la distribution de taille des domaines de PA. C'est le nombre de domaines de PA qui augmente. L'alliage avec 50% de LPA a des domaines plus grands et les couronnes de ses domaines en anneaux sont aussi agrandies.



80-20 FPE3+LPA *70-30 FPE3+LPA* *50-50 FPE3+LPA*

Figure 1-16 : Influence de la teneur LPA sur les morphologies observées par TEM

Nous remarquons aussi que le nombre de nodules et d'anneaux augmente avec la teneur en PA. L'augmentation de la quantité d'interface est liée à l'augmentation de la quantité de copolymères greffés. Le greffage d'un second greffon de PA sur FPE3 pourrait être la cause d'un plus grand nombre de petites micelles et de l'apparition des domaines de PA avec des inclusions de PE à plusieurs courbures d'interface. Quand la teneur en LPA atteint 50wt%, il n'est plus possible de greffer de nouvelles chaînes de PA sur le FPE3 et donc de créer de nouvelles interfaces. Le nombre de chaînes non-greffées de PA augmente alors provoquant

une augmentation de la taille des domaines. Les surfaces des domaines de PA, très proches les uns des autres, commencent aussi à se déformer.

1.B.IV. Conclusion intermédiaire

La synthèse d'alliages FPE/PA par extrusion réactive est basée sur le greffage très rapide du polyamide sur des chaînes de polyéthylène fonctionnalisé. Lorsque la masse molaire des chaînes de PA augmente, la difficulté essentielle pour le greffage provient de la diminution de la proportion de bouts de chaînes réactives et de la réduction de mobilité des chaînes. Ceci limite beaucoup la quantité de copolymères formés. De ce fait, nous constatons que les alliages à base de SPA et de FPE1, ou de FPE2, sont composés d'une teneur importante en copolymères (50wt%). Les alliages à base de LPA ont, eux, des morphologies micrométriques stabilisées par une faible quantité de copolymères (10wt%).

Les paramètres moléculaires du FPE (masse molaire en nombre, teneur massique en anhydride maléique, polymolécularité) doivent être judicieusement choisis pour permettre un taux de renouvellement de l'interface important pendant l'extrusion, et pour favoriser le multi-greffage des chaînes de PA sur les chaînes de FPE. Les alliages à base de SPA et des polyéthylènes FPE1 et FPE2 sont nanostructurés et co-continus. L'alliage à base de FPE2 contient des chaînes de copolymères hyper-greffés et très peu de chaînes de SPA non-réagies. Par la suite, nous n'avons pas travaillé avec le FPE3 qui ne permet pas un greffage suffisant.

Nous avons donc choisi de réaliser des alliages avec un mélange des deux PA6 : le SPA de faible masse (inférieure à la masse critique d'enchevêtrement) doit permettre de synthétiser une grande quantité de copolymères, et le LPA de plus grande masse (supérieure à la masse critique d'enchevêtrement) est ajouté pour introduire des molécules liens et des enchevêtrements dans la phase de PA.

1.C. Optimisation du greffage du mélange bimodal de polyamides par le mode d'introduction

Résumé des résultats principaux de l'article 1:

Dans cette partie, nous avons synthétisé des alliages de polyéthylène fonctionnalisé statistiquement par des groupements anhydride maléique (FPE) et d'un mélange de deux polyamides 6 (PA) de masses différentes (SPA/LPA). Sur la base des résultats de la partie précédente, nous avons utilisé deux polyéthylènes, FPE1 et FPE2, qui diffèrent par leurs masses molaires moyennes en nombre et ont le même taux massique d'anhydride maléique. Nous avons étudié l'influence de l'ordre d'introduction des deux polyamides dans l'extrudeuse, sur la quantité et la nature du copolymère formé.

Dans l'article 1, nous avons montré que les structures co-continues et nanostructurées obtenues à partir de l'extrusion réactive du FPE1 et de SPA, peuvent encore être obtenues par extrusion réactive, avec un mélange bimodal de petites et longues chaînes de PA. Le mélange bimodal est constitué de 55wt% de LPA et de 45wt% de SPA. Les quatre alliages à base de 64wt% FPE1 et 36wt% du mélange de PA diffèrent par le mode d'introduction des composés initiaux. Dans la suite de l'étude, nous utiliserons les mêmes notations que dans l'article 1. Lorsque l'extrusion se fait en une seule étape, l'alliage est noté [FPE+SPA+LPA]. Lorsque l'extrusion se fait en deux étapes, la première étape est notée entre crochets ([]). La première étape de l'alliage FPE+[SPA+LPA] est une étape de pré-mélangeage des deux PA alors que pour les alliages [FPE+SPA]+LPA ou [FPE+LPA]+SPA, la première étape d'extrusion est déjà réactive.

Nous montrons que les petites chaînes SPA réagissent rapidement pour former beaucoup de copolymères garantissant ainsi la nanostructuration. Même si le greffage des longues chaînes de PA est faible dans ces alliages, leur incorporation dans la phase de PA est complète et n'induit pas de macroséparation de phase. La présence des longues chaînes de PA dans ces alliages a pour but d'introduire des enchevêtrements et des molécules liens entre les cristallites de PA. Le pré-mélangeage des deux types de PA dans l'alliage FPE1+[SPA+LPA] permet de greffer un maximum de LPA et d'obtenir des chaînes de copolymères mixtes, c'est-à-dire avec des greffons SPA et LPA sur une même chaîne.

Après un long recuit au dessus de la fusion du PA, les structures des alliages évoluent. Nous n'observons pas de macroséparation de phase mais des structures en éponges sub-microniques. La taille des cellules formées par la phase de PA est d'environ 200 nm et dépend de l'ordre d'introduction utilisé pendant l'extrusion réactive.

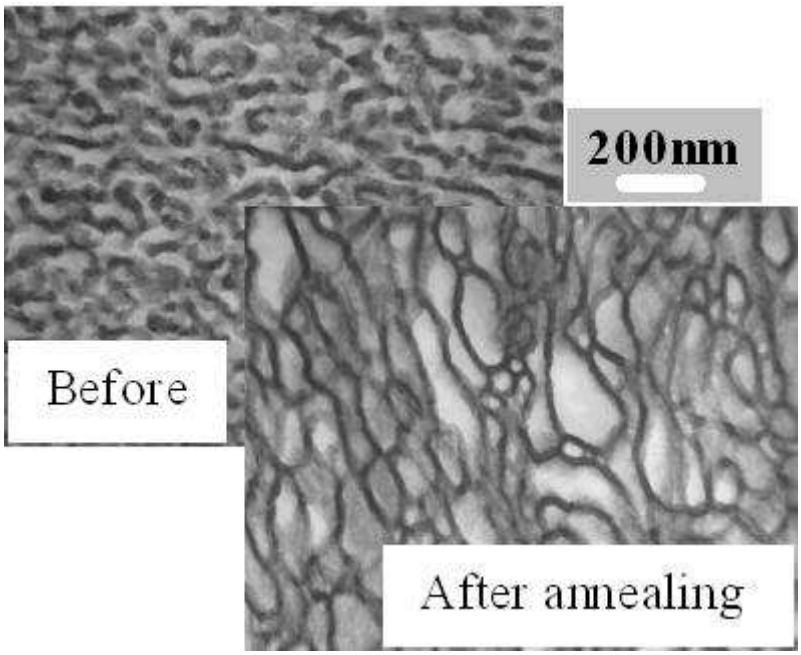
Article 1: Co-continuous Nanostructured Blend by Reactive Blending: Incorporation of High Molecular Weight Polymers

Léa Gani, Sylvie Tencé-Girault, Michèle Milléquant, Stéphane Bizet, Ludwik Leibler

---

Macromolecular Chemistry and Physics, 211(7):736–743, 2010

One of the most challenging issues remaining in the design and the synthesis of robust nanostructured polymers blends is incorporating long crystallizable chains while preserving the co-continuity of the phases. Here, we demonstrate that by reactive blending of functionalized polyolefin and polyamides such co-continuous structures can be obtained provided that a bimodal mixture of short and long polyamides is used. The short chains react more readily to form graft copolymers that facilitate both grafting of long chains and formation of nanostructures. We discuss different mixing strategies, characterize and compare reacted products and resulting blend structures.



1.C.I.1. Introduction

Blending of incompatible polymers is now a classical strategy to obtain materials with a wide range of attractive properties desirable in many applications. Since more polymers are immiscible, the control of morphology and blend properties requires the use of compatibilizers which act as interfacial agents able to reduce the interfacial tension, to prevent excessive coalescence of disperse phase during mixing and annealing and to improve adhesion between dispersed and matrix phases. Many compatiblizers have been investigated and well-described in literature.[1,2,3] For example, compatibilization can be achieved by the addition of block or graft copolymers. Each block of the copolymer is miscible with one of the homopolymers of the blend. These copolymers are either formed in-situ during the blend process or premade and dispersed into the blend components. Blends compatibilized with in-situ formed block copolymers have finer size dispersion of the minor phase than blends where the premade copolymers are added. This efficiency seems to be governed by their preferential location at the interface.[4,5] The in-situ formed copolymers are localized at the interface. Their pull-out from the interface depends on their architecture. The linear copolymers are more easily expelled than grafted ones.[6] The premade copolymers are more often preferentially dispersed as micelles in the homopolymer phases and their transport to interfaces can be an issue.

With the present blending technologies, few percent of compatibilizers allow to obtain stable dispersions or co-continuous phases with characteristic micron size.[7,8,9,10,11,12] Recently, there is a considerable interest in preparing nanostructured blends with much finer dispersion. Such blends can be obtained by reactive blending. By an appropriate choice of the molecular parameters of the two functionalized polymers of the blend, it is possible to enhance the grafting reaction at the interface, and thus to create a larger amount of copolymers. In the melt, the resulting graft copolymers fix the final blend morphology, the un-reacted chains swell the copolymer self-assemblies. These binary blends, with nanostructured micellar or co-continuous morphologies have high potential applications.[13,14,15,16]

An interesting now commercial system is a blend of functionalized polyethylene (FPE) and short polyamide-6 (PA). These blends are made from FPE randomly copolymerized with maleic anhydride groups (MAH) and mono-amino (NH_2) terminated PA. The MAH / NH_2 couple is commonly used because of its high reactivity.[17] When the low molecular weight of the PA is used, the number of NH_2 functions is higher and the diffusion to the interface is faster, facilitating the reaction. Consequently, a large amount of graft copolymers is created and the interface is rapidly renewed.[14] The polydispersity of the backbone and the

randomness of the distribution of the reactive groups along FPE chains enable local fluctuations of interface curvature of the formed copolymers and a better swelling by homopolymers. By choosing an adequate graft length and a distance between reactive groups along FPE backbone ratio, one can obtain either spherical or co-continuous morphologies. These morphologies are thermodynamically stable. Even though PA is the minor phase, this phase crystallizes and imposes its thermo-mechanical properties. Also remarkably, blends resist mechanically above the FPE melting point up to the PA melting point at 230°C, either thanks to the PA domains linked by the copolymer bridges in spherical morphologies, or thanks to the PA phase continuity in co-continuous morphologies.

Hitherto, the co-continuous nanostructured morphology has been obtained only when PA of low average molecular weight [18,15] was used. In all successful attempts, the molecular weight has been lower than twice the entanglements weight of PA, which is estimated at 2 $kg.mol^{-1}$ [19] for polyamide 6. Typically, for a PA with an average molecular weight of 2.5 $kg.mol^{-1}$, the radius of gyration is around 20 Å. Polyamide-6 crystallizes in a periodic amorphous and crystalline organization with a lamellar period around 90 Å. Hence, these short PA chains cannot act as tie chain and cannot link two crystalline lamellae. Indeed, such short polyamide-6 homopolymers exhibit very poor mechanical properties and are very brittle. The ability of long chains to act as inter-crystallite tie molecules and/or entanglements in amorphous regions is crucial for achieving outstanding mechanical properties of semi-crystalline polymers.[20,21,22] If blends could maintain nanostructure and include longer PA chains, one can thus expect that mechanical properties at high temperatures should be also significantly improved. The PA crystalline domains would be connected together by the copolymer chains and by the tie entangled PA chains. The incorporation of long PA chains is a challenge undertaken in the present work.

Our aim, therefore, is to prepare blends with high molecular weight PA, typically superior to10 $kg.mol^{-1}$. There are two main difficulties to achieve this goal. First, for a given weight composition, i.e. maintaining PA the minority phase, the long chains of PA have necessarily a lower concentration of functional end-groups NH_2 and thus a lower concentration of reactive groups. As a consequence, the system will contain lower fraction of the grafted copolymer. Also, the diffusion of long chains of PA toward the interface is much slower than that of short PA chains, implying a decrease of the grafting rate. Indeed, it has been reported that during the reactive blending, the yield of the grafting reaction decreases with increasing the molecular weight of PA.[14,18,23,24] The morphology of the blend, as well as the amount of copolymer formed at the interface depends on two main parameters: the interfacial reaction rate and the renewal of the interface. The interfacial reaction rate depends on the molecular

weights of the functionalized polymers and the incompatibility degree of polymers.[23] For low molecular weight, the reaction is faster because the interface becomes more diffuse with time. After grafting with long chains of PA, the renewal of the interface is slowed down because of chain entanglements. The interface is well stabilized and the non reacted chains cannot reach the interface anymore, the reaction stops.[14]

Experimental data on the reactive blending of maleinated polystyrene and amino terminated polyamide-12 of various chain lengths confirm this picture and show that the reaction yield decreases when the chain length increases.[18] In this case, the ratio of reactive function decreases also when the molecular mass increases. These two effects are cumulative. An interesting strategy to incorporate long crystallizable chains has been proposed recently by Iliopoulos et al.[25] who used grafting on functionalized block copolymers rather than functionalized homopolymers. This strategy is well adapted for acrylic systems for which functional block copolymers can be rather easily prepared, but it is more difficult to apply for PE/PA or other systems for which the synthesis of block copolymers is more challenging. Yin et al.[24] studied kinetics of end-grafting of polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) for chains of different length while keeping the concentration of reactive species constant. Interestingly, in such mixture, at short reactive times, both long and short PS chains can be grafted whereas for longer reactive times, only short chains react, leaving long PS chains unreacted.

In view of these results, we use here a mixture of short and long PA and explore conditions for which nanostructured blends can be achieved. The content of long PA chains enables the introduction of tie chains and entanglements. The proportion of short PA chains enables to have quite a few copolymers. Grafting both PA, or a PA with a bi-molecular distribution, is a compromise to obtain a large amount of copolymers thanks to the fast grafting of short PA and a blend with entangled PA thanks to the long PA. We focus on the study and the control of the morphologies. A key parameter is to determine the chemical composition of the blends and of the graft copolymers formed under different conditions. In the first part of the paper, we compare the nanostructured and co-continuous morphologies of the blend obtained with a low average molecular weight polyamide with the micronic morphology of the blend prepared with a higher average molecular weight PA. In the second part, we show how it is possible to obtain nanostructured blends with a mixture of the two different kinds of polyamide chains of low and high average molecular weights. By a detailed study of the chemical composition of the blends and of the graft copolymer, we show that the feeding mode of the raw materials in the micro-compounder can be determining of whatever the grafting of both PA on the same PE backbone, or the grafting of two different kinds of copolymer chains, ones with only short

PA grafts and the others with only long PA grafts is achieved. Microscopic observations of blends reveal that the substitution of a low amount of the short polyamide chains by the long ones can affect and modify the interface curvature. Finally, the annealing nanostructured blends self-assemble as foam like phases of PA containing PE closed cells.

1.C.I.2. Experimental Part

1.C.I.2.a. Materials

Two different polyamides 6 were used and designed hereafter as SPA and LPA. SPA was provided by Arkema and was characterized by a low number-average molecular weight (Mn) of 2.5 kg.mol^{-1} and a polydispersity index (PDI) of 2. LPA with a higher average molecular weight of 15 kg.mol^{-1} was a Domamid 24 from Domo® Chemicals. The quantification of the end groups were measured by ^{1}H [400 MHz] NMR in a deuterated chloroform and trifluoroacetic anhydride mix (50/50).[26] Chemical characteristics of theses polyamides and especially the chemical nature of their end groups are reported in Tableau 1-3. SPA is mono-terminated by NH_2 and the LPA is terminated by 35 mol-% of NH_2 and 65 mol-% of COOH. One functionalized polyethylene was used for the backbone chain, named FPE. It was a random terpolymer of Ethylene (E), Ethyl Acrylate (EA) and Maleic Anhydride (MAH), provided by Arkema. The chemical properties of this terpolymer are reported on Table 1.

Polyamide-6	Mn (kg.mol^{-1})	PDI	End groups composition		
			(NH_2)	(CH_3)	(COOH)
			mol-%	mol-%	mol-%
SPA	2.6	2.0	54	42	4
LPA	15	2.0	35	0	65

Polyethylene	Mn	PDI	MAH concentration [a)]	
	kg.mol^{-1}		wt%	Number per chain
FPE	16	5	2.9	4.7

[a)] Arkema data.

Tableau 1-3 : Chemical characteristics of polyamide-6 and polyethylene samples

1.C.I.2.b. Blend preparation

Before mixing, PA was dried under vacuum for 12h at 80°C to remove moisture. The blends were prepared in a co-rotating twin-screw micro-compounder (DACA) at 240°C for 3 min 30 with a 60rpm screws rotation rate under nitrogen flux. The feedback channel of the micro extruder is used to fix the blending time.

The two reference blends with only one polyamide, named S and L, contain 80wt% of FPE and 20wt% of PA. For each mixed blend, the content of PA is fixed at 36wt%, with 16wt% of SPA and 20wt% of LPA. The anhydride/amine (MAH/NH_2) molar ratio for each blend composition is reported in the Table 2. At high temperatures, the amine and anhydride groups irreversibly react and form an imide and water.[27] PA is always the limiting reagent.

Four feeding modes were used to prepare blends, and details in the Tableau 1-4. The S, L and A blends were prepared by a one-step mode, where all the blend components were charged in the micro-compounder at the same time. The B, C and D blends were synthesized in two steps. Two components were first mixed together and then this pre-blend was cut unto small pieces and subsequently used in the second blending step with the third material.

Samples	Feeding mode		MAH/NH_2 molar ratio
	1^{st} blending step	2^{nd} blending step	
S	[FPE+SPA]	None	3.1
L	[FPE+LPA]	None	28
A	[FPE+SPA+LPA]	None	2.4
B	[FPE+SPA]	[FPE+SPA]+LPA	2.4
C	[FPE+LPA]	[FPE+LPA]+SPA	2.4
D	[SPA+LPA]	[SPA+LPA]+FPE	2.4

Tableau 1-4 : Blends characteristics and feeding modes

1.C.I.2.c. Morphological observations

The morphology of blends was observed with a transmission electron microscopy (TEM). Ultrathin sections (60 nm thick) were cut from the blends using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife at -100°C and collected on copper grids. Microtomed extrudates were cut perpendicular to the flow direction. These samples were observed with a CEM 902 Zeiss operated under an acceleration voltage of 80kV. The PA phase was preferentially stained in an aqueous solution with 2wt% of phosphotungstic acid and 2wt% of benzyl alcohol for 5 min at room temperature. After staining, PA and FPE appeared respectively black and white on pictures.

1.C.I.2.d. Solvent extraction

A two-step selective solvent extraction was performed to fully characterize the composition of the blends. Un-grafted FPE was first extracted by Soxhlet extraction for 48h in boiling chloroform, a selective solvent of FPE. Then ungrafted PA extraction was performed at 38°C in formic acid, a selective solvent of PA. Fractions of ungrafted FPE, ungrafted PA and grafted copolymer were thus known by mass balance.[15,28]

Pure FPE and PA samples were treated under the same conditions to check the solvent selectivity and the absences of cross-linking reactions and/or chain scission.

1.C.I.2.e. Size exclusion chromatography

Number-average molecular weight and polydispersity indices of raw materials and ungrafted FPE and PA were determined by size exclusion chromatography (SEC). SEC measurements were carried out on a GPCV 2000 Waters apparatus using three Styragel columns (2HT6E +1 HT2) and two detectors (refractive index detector and differential viscometer). SEC measurements for PA samples were performed in benzyl alcohol at 130°C, after calibration of columns with PMMA standards.[29] PE samples were analyzed in 1,2,4-trichlorobenzene at 140°C, after calibration of columns with PS standards. The FPE and PA solutions were obtained at 140°C by dissolution for 3 hours, at 1.31 $mg.mL^{-1}$ in 1,2,4-trichlorobenzene for FPE and at 3.09 $mg.mL^{-1}$ in benzyl alcohol for PA. The flow rate was 0.92 $mL.min^{-1}$.

1.C.I.3. Results and Discussion

We made first two blends with the same chemical composition, which is 80wt% of reactive FPE and 20wt% of PA. The blend named S corresponds to the blend with only short PA chains whereas the blend named L is made with only long polyamide chains. For the S blend, the substantial increase in the torque measured during the reactive blending suggests an increase of the blend viscosity due to the grafting of PA chains on FPE backbones. The S extrudate is transparent, which is a first indication of nanostructuration. By contrast, during the blending of the L blend, the torque is quasi-constant and the resulting extrudate is totally opaque. Figure 1-17 shows TEM micrographs of the blend morphologies. PA appears dark and FPE appears white on the TEM micrographs. The morphologies of these two blends are completely different.

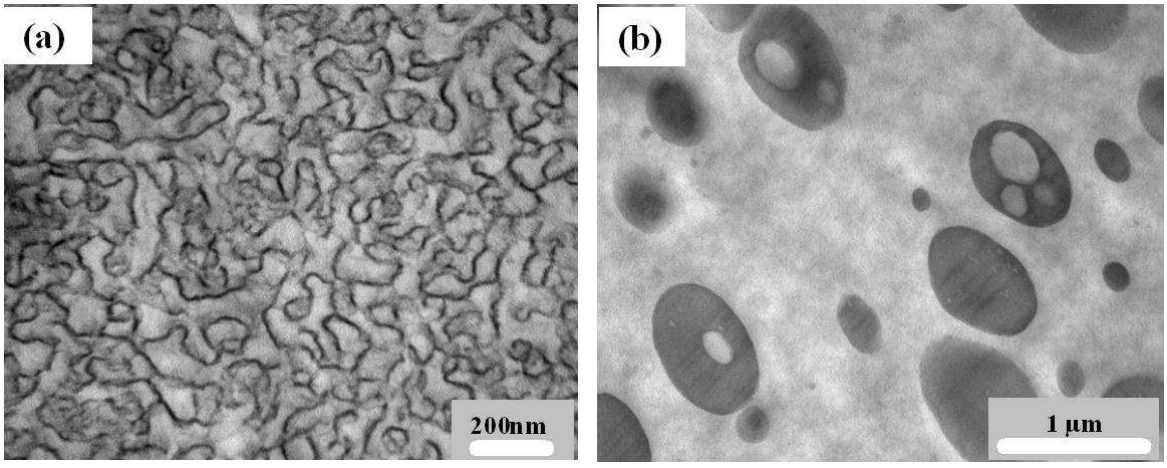


Figure 1-17 : TEM micrographs of (a) the S blend - [FPE+SPA] – Scale bar = 200 nm, (b) the L blend - [FPE+LPA] – Scale bar = 1µm

The S blend has very fine co-continuous morphology (Figure 1-17-a). The characteristic widths of PA and FPE walls are respectively around 20 nm and 80 nm. Contrary to this blend, the L blend morphology is a micrometric dispersion of PA nodules in the FPE matrix (Figure 1-17 -b). The size distribution of PA nodules is large, between 200 nm and 1 micron.

The composition of each blend is determined after two selective extractions. The S blend contains 38wt% of copolymer, 53wt% of free FPE chains and 9 wt% of free PA chains. The copolymers spontaneously self-assemble to form a very fine disordered co-continuous structure. Besides, the large content of copolymers is able to incorporate the large excess of unreacted FPE and PA chains. On the other hand, the concentration of the graft copolymer extracted from the L blend is estimated at only 4wt%. This low concentration is able to stabilize only a micronic dispersion. The content of copolymers in the L blend is indeed far less than one in the S blend. The low quantity of reactive extremities of long chains and the slower diffusion of entangled PA slow down the synthesis of copolymers in the L blend.

We thus combined short and long PA chains in order to create enough graft copolymers with short PA chains to induce nanostructure and to benefit from entanglements of long PA chains to improve mechanical properties.

1.C.I.3.a. Morphology of mixed blends

To evaluate different routes of grafting, four types of blends with both short and long PA were used while always maintaining the same composition. In blending, all parameters were kept the same except the order in which the components were introduced and blended. Thus in:

- Blend A: granules of all the components were simultaneously introduced in the micro-compounder. We expect in this situation, that in the compounder, two types of polyamide droplets in the melt of polyethylene were present: droplets of short and long chains. At the interface between droplets of short (respectively long) polyamide and polyethylene, we expected the grafting of short (respectively long) polyamide on polyethylene. The composition of the grafted copolymer results from the competition between the kinetics of grafting of short and of long polyamide chains.
- Blends B and C were prepared by two successive blending operations. During the first reactive blending, we prepared a blend with only the short or the long chains (blends B and C respectively). In the second stage, these obtained granules were blended with the long or the short chains. Please note that for these blends, because of successive two-step blending procedure, the time available for grafting reaction is longer for some chains (the short PA chains for the B blend and the long PA chains for the C blend).

-Blend D: Before the reactive blending, a blend of the two polyamides was prepared and subsequently this blend was mixed with FPE to prepare the final material. Here we expect only one type of PA droplets, made up of the mixture of short and long polyamide chains. Hence, at the interface with the polyethylene the two polyamides should be present, and a mixed grafting on a same polyethylene chain should be more likely.

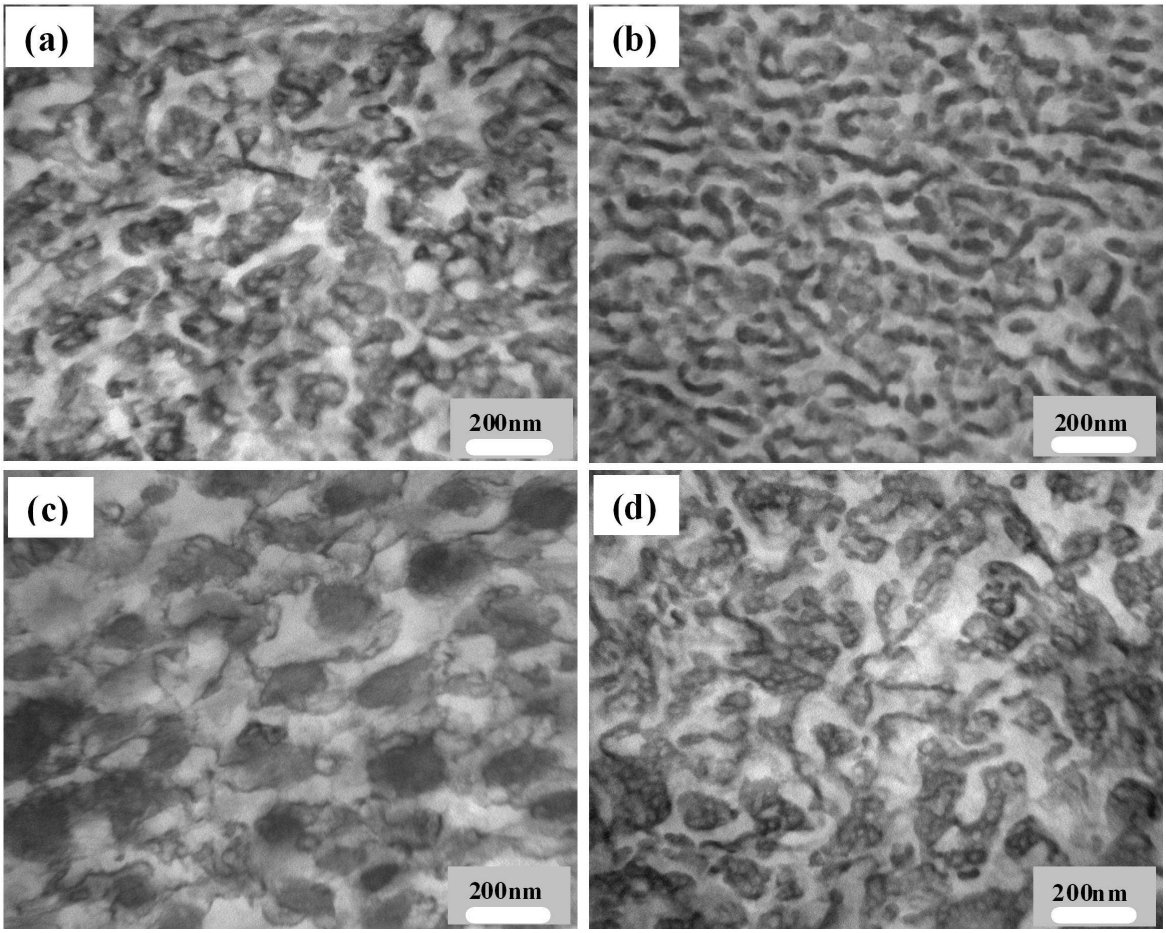


Figure 1-18 : TEM micrographs of (a) A blend - [FPE+SPA+LPA], (b) B blend - [FPE+SPA]+LPA, (c) C blend- [FPE+LPA]+SPA and (d) D blend- [SPA+LPA]+FPE Scale bar = 200 nm

Morphologies of these four blends are shown on TEM micrographs of Figure 1-18. It is noteworthy that for all feeding modes used, the morphologies are homogeneous and nanostructured.

The B blend has a co-continuous structure with a characteristic size, between two PA domains, of about 80 nm (Figure 1-18-b). This morphology is very similar to the morphology of the S blend, made up of FPE with only short PA chains. PA domains are swollen and appear thicker on micrographs.

The C blend has a mixed morphology (Figure 1-18-c). In the FPE matrix, PA nodules are connected by thin and long domains of PA. The mean diameter of the nodules is 200 nm and the thickness of the long domains is about 20 nm. This complex morphology locally resembles the morphology of L blend and in other regions one of the S blend. In contrast to the B blend, not all the long polyamide chains are incorporated in the fine structure.

The morphology observed in the A blend is quite similar to this observed for the D blend, and seems to be co-continuous (Figure 1-18-a and d). The most striking difference with other blends is the formation of small domains of FPE surrounded by polyamide layers.

Indeed, remarkably, when short PA chains are added to the blend, we find no large micron size nodules of PA, independently of the blending procedure used. To quantify better the reasons for formation of different morphologies when different feeding procedures were used, for the reactive blending, we performed chemical analysis of these nanostructured blends. We quantify the amount and the composition of the graft copolymer to explore whether the grafting of long polyamide chains is indeed efficient and how it depends on the process used.

1.C.I.3.b. Characterization of copolymers

A full characterization of the composition of the blend was carried out thanks to the combination of selective extractions. The fraction of each species (ungrafted PA, ungrafted FPE and copolymers) is listed for each blend in Tableau 1-5. We find that the amount of un-reacted FPE chains is the same for the four blends. It implies essentially that the same FPE content is thus grafted whatever the process was used to make the blend. However, the fraction of grafted PA and then the composition and structure of the grafted copolymer do depend on the process used.

Samples	Blend composition			Copolymer composition	
	unreacted FPE	unreacted PA	copolymer	FPE in copo.	PA in copo.
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
A	43	22	35	59	41
B	42	25	33	67	33
C	43	17	40	52	48
D	41	14	45	52	48

Tableau 1-5 : Blend and copolymer compositions determined by mass balance on the selective extractions

It is important to stress that there is no good solvent for graft copolymers. Hence, we used size exclusion chromatography (SEC) to characterize the neat polymers (FPE and PA) and the extracted ungrafted ones (FPE and PA). From these data, the characteristics of the grafted copolymer were deduced. On our SEC experiment, the refractometer and viscosimeter signals

are detected. The refractometer signal is proportional to the variation of refractive index with the polymer concentration. For both FPE and PA, this refractometer signal is very sensitive to the variation of polymer chemical nature, the distribution of chemical functional groups along the chains for FPE, and chain extremities for PA. To compare the neat polymers (PA or FPE) to the ungrafted polymers (extracted PA or FPE) we thus chose the viscometer signals which are only weakly affected by these chemical heterogeneities.

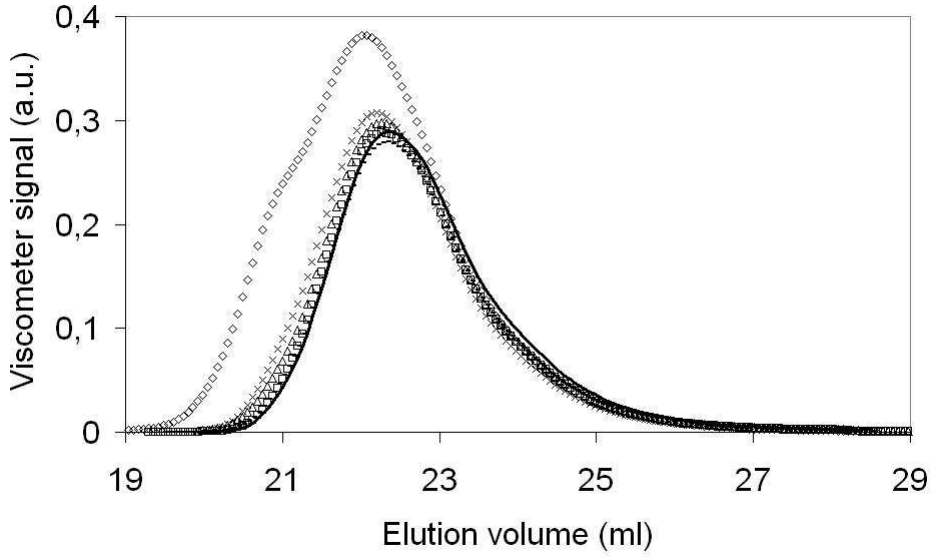


Figure 1-19 : Experimental SEC traces of the unreacted FPE and neat FPE (◊) normalized to their respective content determined by the mass balances. Unreacted FPE are respectively extracted from the S blend (full line), the A blend (Δ),the B blend (□),the C blend (x), and the D blend (dotted line)

Figure 1-19 displays SEC traces of neat FPE and the unreacted FPE extracted from each blend. SEC traces of the unreacted FPE are normalized to their respective content determined by the mass balance. A height reduction in the lower elution volume region, i.e. the larger mass region, is observed for the unreacted FPE compared to the neat FPE. The FPE industrial production induces a critical molecular weight below which chains do not carry (on average) any reactive site. As the number of reactive groups is proportional to the length of the chain, it is obvious that the longer FPE chains are, the more grafted will be. Besides, the unreacted shorter FPE chains will be more likely to be well incorporated to the self-assembly of copolymers. Moreover, the similarity of all the SEC traces of the unreacted FPE of the four blends is a complementary proof that their respective copolymers are formed by the same number of FPE backbones and that they only differ in the number and the kind of grafted PA. SEC in benzyl alcohol is a relevant technique to evaluate the proportion of high versus low molecular weight parts of the unreacted PA, thanks to the dissimilarities of the distributions.

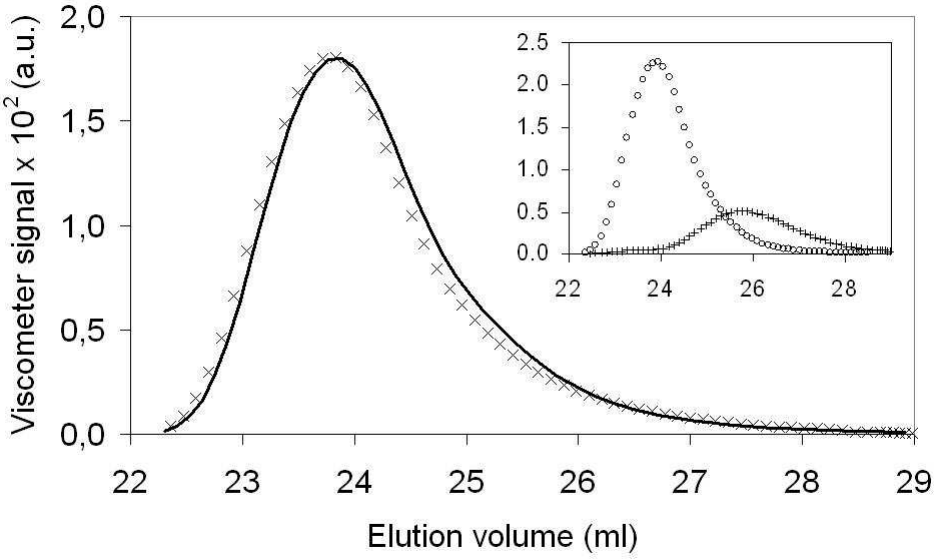


Figure 1-20 : SEC trace of the unreacted PA extracted from the A blend (x) and its linear combination of the SEC trace of the short and long neat PA respectively normalized to 81% and 19% (full line). Inset: SEC traces of short (+) and long neat (o) PA

Figure 1-20 shows the SEC trace for the unreacted PA extracted from the A blend. The SEC trace of the unreacted PA is thereby fitted by a linear combination of the SEC trace of the long neat PA and the short neat PA. As long PA exhibits a low Mw tail comparable to the longest chains of short PA, the proportion of long chains of PA in the unreacted PA is firstly determined by considering the peak height of the SEC distribution of long PA. The proportion of short chains of PA is determined by fitting the tail of the distribution of the unreacted PA by the SEC distribution of short PA.

Thanks to mass balance and SEC measurements, the fractions of the long and the short grafted PA are deduced. The copolymers extracted from A and B blends contain only one long PA grafts for 99 short grafts, whereas those extracted from C and D blends contain 8 long ones for 92 short grafts. As a result, the A and B processes, where SPA is first grafted or where the two PA are simultaneously introduced favor only the grafting of short PA chains. On the contrary, the C and D processes where the LPA is first grafted or where the two PA are pre-melted optimize the grafting of long PA chains.

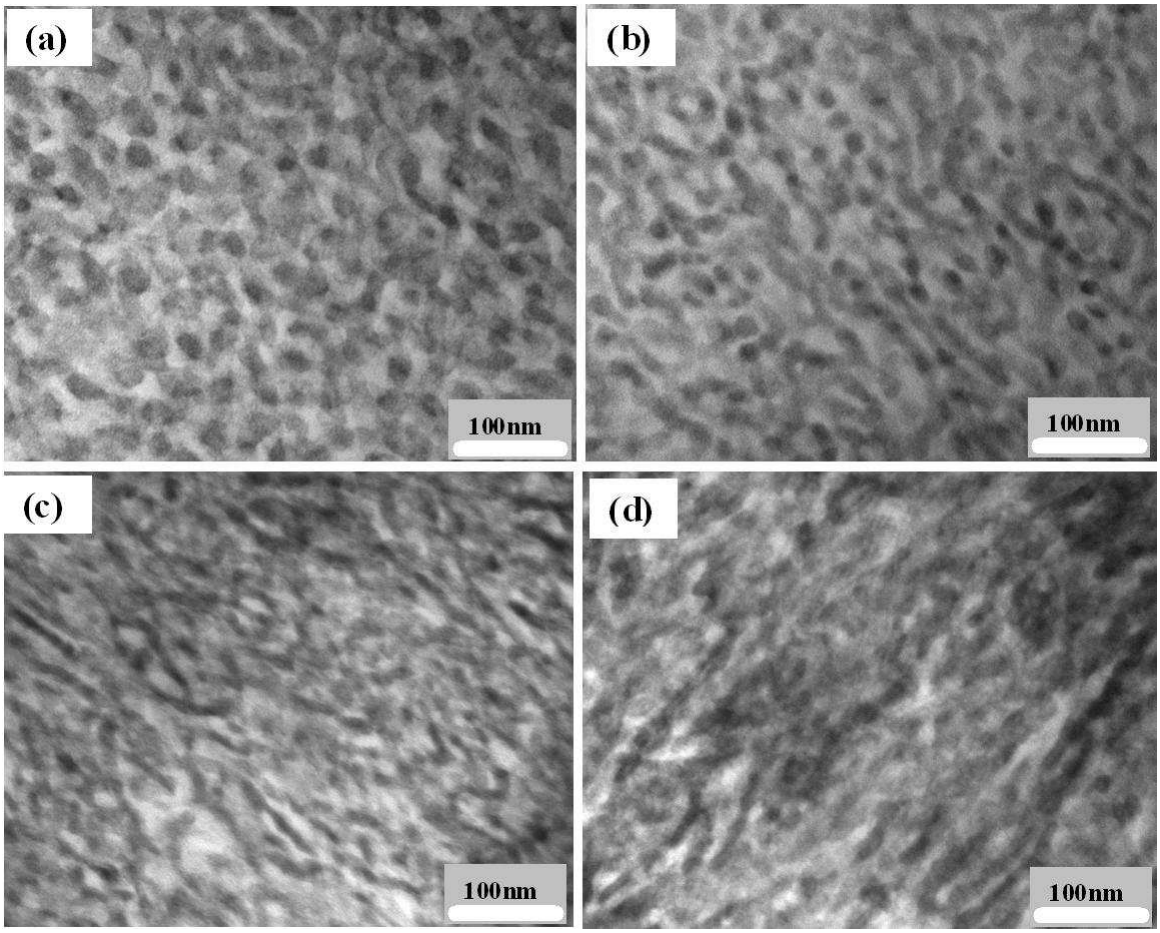


Figure 1-21 : TEM micrographs of copolymers extracted from (a) A blend - [FPE+SPA+LPA], (b) B blend -[FPE+SPA]+LPA, (c) C blend - [FPE+LPA]+SPA and (d) D blend - [SPA+LPA]+FPE – Scale bar = 100 nm

This difference between these two series of blends and copolymers is confirmed by morphological observation of the extracted copolymers. The micrographs of the copolymers are displayed in Figure 1-21. All the copolymers spontaneously self-assemble to form a disordered co-continuous micro-separated structure. The slight difference in morphologies of copolymers extracted from A, B, C and D blends may be related to the difference of compositions and asymmetry of copolymer chains. Indeed, the copolymers extracted from the A and B blends contain less PA chains (41wt% PA for A and 33wt% PA for B) and thus may have a tendency to form structure with a non-zero radius of curvature and curved towards PA phase. By contrast, the copolymers extracted from the C and D blends have a more flat interface because of a more symmetric composition (48wt% of PA).

Hence, by modifying the process used for the reactive blending one can control the composition of the graft copolymers formed. In all cases, the grafting efficiency for long PA is lower than that of short PA.

Nevertheless, the grafting of these long PA chains can be somewhat forced by grafting them onto the FPE chains in a preliminary reactive blending (C blend) or by a mixing of short and long PA chains and subsequent blending with FPE (D blend). As the degree of grafting of the long PA chains is always low, the majority of the long PA chains can only swell the copolymer or be expelled. The questions arise whether the nanostructured morphologies of these blends are stable and the long PA could be expelled after a long annealing above the melting temperature of the polyamide.

1.C.I.3.c. Effect of annealing

The stability of blend morphologies during a long annealing (24 hours) above the melting point of PA (250°C) and under reduced pressure (to prevent from the degradation) were thus investigated. Representative TEM micrographs are presented in Figure 1-22. We observe no macroscopic separation of the different phases after this long annealing, all the morphologies maintain their characteristic submicron organization, with nanometric polyamide domains, after annealing.

However, interestingly, they all evolve into cellular morphologies, where the minor PA phase forms the walls of the cells. A close observation of the four morphologies reveals some weak differences in the distribution of the cell dimensions. In the A and B annealing blends, the majority of the cells have dimensions of about 200 nm whereas, in the C and D blends, one can notice a bimodal cell size distribution. The size of the small cells is between 50 and 100 nm while the large ones are around 200 nm. One can only speculate about the mechanism for this morphology evolution. It can result from a reorganization of the ungrafted polymer around the copolymer or from an additional grafting occurring during the long annealing. Because the annealing was very long indeed, trans-amidation reactions could also occur.[30]

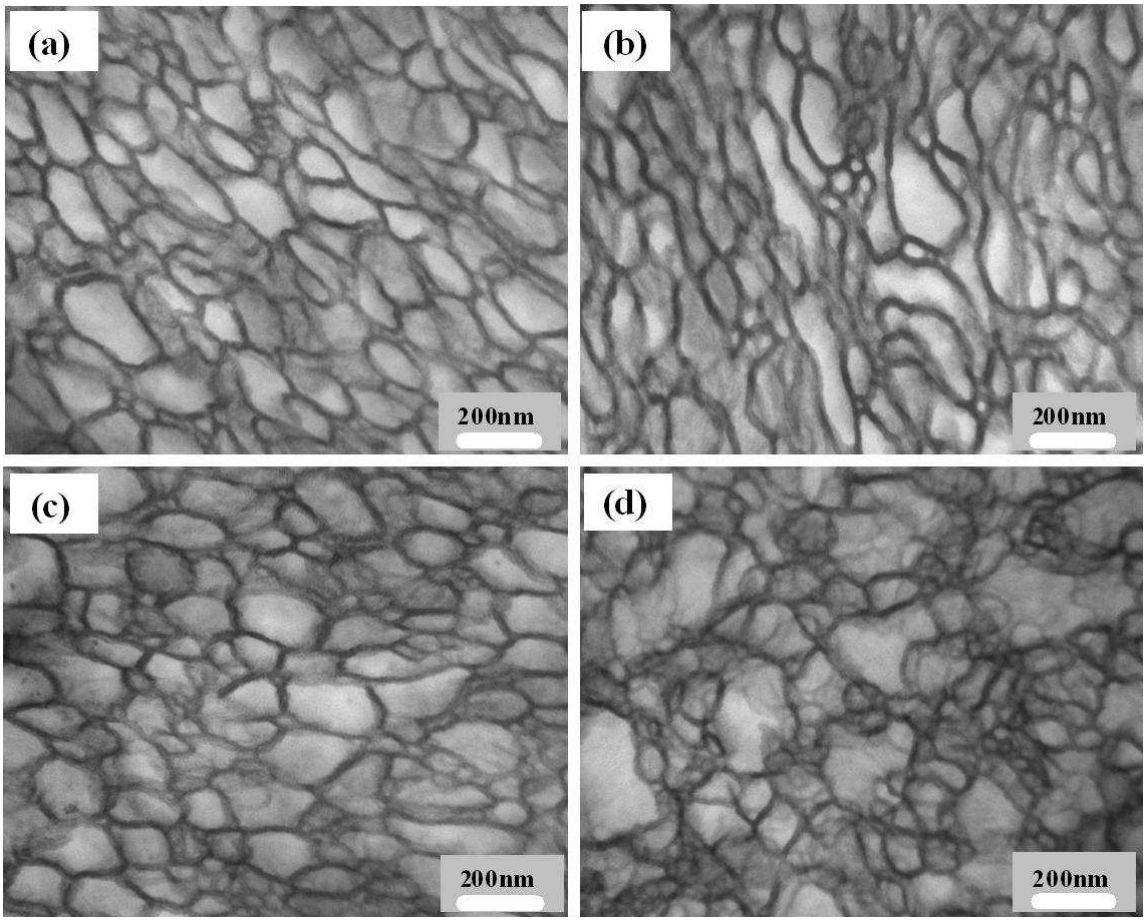


Figure 1-22 : TEM micrographs of blends after annealing at 250°C for 24 hours (a) A blend - [FPE+SPA+LPA], (b) B blend - [FPE+SPA]+LPA, (c) C blend - [FPE+LPA]+SPA and (d) D blend - [SPA+LPA]+FPE – Scale bar = 200 nm

1.C.I.4. Conclusions

It may be expected that incorporation of long entangled chains into semi-crystalline nanostructured co-continuous materials should improve mechanical properties. For example, incorporated in structures, these long chains should act as tie chains and improve creep resistance at high temperature. We have shown here that by careful design of both the blending system and of the blending procedures, nanostructured blends with a crystalline matrix (here PA) can be obtained even when this component is the minority phase. More importantly, the long chains can be incorporated in this matrix.

Co-continuous nanostructured polymer materials can be synthesized by reactive blending if enough graft copolymer chains were formed during the blending. This is the case when the reactive couple MAH / NH_2 is used, associated with a high concentration of reactive functions. To achieve this end, reactive grafting chains of small molecular weight are beneficial. Thus, when a polyamide of small average molecular weight (SPA) was used, a co-continuous morphology was reached. But if the polyamide has a higher average molecular

weight (LPA), such structures could not be obtained by reactive blending and a macroscopic phase separation of the two polymers was observed.

We have demonstrated here that one can still obtain a nanostructured material by mixing long and short grafting chains. Whatever the process used for the reactive grafting, a structuration at the nanometric scale was achieved. The presence of short chains assures efficient grafting and the resulting copolymer can be swollen by long PA chains. Still additionally, one can also promote the grafting of long polyamide chains by an appropriate choice of the parameters of the reactive blending. We have shown that a pre-mixing of long and short polyamides chains and subsequent blending with FPE yields grafted copolymers that contain both short and long PA grafts.

After a very long annealing, beyond the melting temperature of PA, the structure evolves. The final morphologies are foam like with a cellular dimension of about 200 nm, depending on the process used for the reactive blending. Still, in all cases, annealing preserves homogeneity and submicron structure.

Remarkably, the PA phase is continuous and acts as a framework that should assure good mechanical properties even at high temperature.

Acknowledgements

The authors would like to thank Arkema, CNRS and ESPCI for financial support. We are indebted to J. J. Flat, D. Jousset and I. Iliopoulos for fruitful discussions and Arkema at Serquigny (France) for FPE and PA samples synthesizing.

Keywords: co-continuity; graft copolymers; nanostructuration; reactive extrusion; semi-crystalline polymer

1.C.I.5. References

[1] L.A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag, Munich 1989

[2] C. Koning, M. van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, Progress in Polymer Science, 1998, 23,707

[3] W. Baker, C. Scott, G.H. Hu, Reactive Polymer Blending, Hanser Publishers, 2001

[4] U. Sundararaj, C.W. Macosko, Macromolecules, 1995, 28, 2647

[5] H.K. Jeon, J. Zhang, C.W. Macosko, Polymer, 2005, 46, 12422

[6] P. Charoensirisomboon,T. Inoue, M. Weber, Polymer, 2000, 41, 6907

[7] I. Luzinov, C. Pagnoulle, R. Jérôme, Polymer, 2000, 41, 3381

[8] T.S. Omonov, C. Harrats, G. Groeninckx, P. Moldenaers, Polymer, 2007, 48, 5289

[9] C. Harrats, R. Fayt, R. Jérôme, S. Blacher, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41, 202

[10] J.A. Galloway, H.K. Jeon, J.R. Bell, C.W. Macosko, Polymer, 2005, 46, 183

[11] R. Fayt, P. Teyssié, Polym. Eng. Sci., 1990, 30, 937

[12] P.M. Subramanian, Polymer blends–morphology and solvent barriers, in: W.J. Koros (Ed.), Barrier Polymers and Structures, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990

[13] C. A. Orr, A. Adedeji, A. Hirao, F. S. Bates, C. W. Macosko, Macromolecules, 1997, 30, 1243

[14] Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle, R. Jérôme, Macromolecules, 2001, 34, 5132

[15] H. Pernot, M. Baumert, F. Court,L. Leibler, Nature Materials, 2002, 1, 54

[16] M. Freluche, I. Iliopoulos, J.J. Flat, A.V. Ruzette, L. Leibler, Polymer, 2005, 46, 6554

[17] C.W. Macosko, H.K. Jeon, T.R. Hoye, Progress in Polymer Science, 2005, 30, 939

[18] A. Steurer, G.P. Hellmann, Polym. Adv. Technol., 1998, 9, 297

[19] L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, A. Zirkel, Macromolecules, 1994, 27, 4639

[20] A. Peterlin, Journal of Materials Science, 1971, 6, 490

[21] L. Lin, A.S. Argon, Journal of Materials Science, 1994, 29, 294

[22] R. Seguela, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2005, 43, 1729

[23] Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle, R. Jérôme, Langmuir, 2003, 19, 453

[24] Z. Yin, C. Koulic, H.K. Jeon, C. Pagnoulle, C.W. Macosko, R. Jérôme, Macromolecules, 2002, 35, 8917

[25] I. Iliopoulos, L. Leibler, M. Freluche, J.J. Flat , P. Gérard, Macromol. Symp. 2006, 245-246, 371

[26] V. Girardon, I. Correia, M. Tessier, E. Maréchal, Eur. Polym. J., 1998, 34, 363

[27] C.A. Orr, J.J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H.K. Jeon, C.W. Macosko, Polymer, 2001, 42, 8171

[28] M. Freluche, I. Iliopoulos, M. Millequant, J.J. Flat, L. Leibler, Macromolecules, 2006, 39, 6905

[29] G. Marot, J. Lesec, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 1988, 11, 3305

[30] Ph. Maréchal, R. Legras, J. M. Dekoninck, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31, 2057

1.C.II. Caractérisation complémentaire des copolymères à base de FPE1

La Figure 1-23 montre les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) des quatre copolymères extraits des alliages à base du FPE1 et des deux PA. Les morphologies des copolymères ont déjà été présentées dans l'article 1. Sur chaque courbe, l'intensité diffusée I(q) est tracée en fonction du vecteur d'onde q. Comme les spectres expérimentaux ont tous été acquis et normalisés selon le protocole décrit en annexe A.IX, les intensités observées pour différents échantillons peuvent être comparées entre elles. Chaque spectre présente un pic large et une décroissance de I(q) en q^{-4} aux grands q. Les quatre courbes sont donc modélisables par l'équation de Teubner-Strey. Les coefficients a_2 et c_2 positifs et le coefficient c_1 négatif nous laissent penser que les copolymères sont organisés comme des « microémulsions bi-continues », c'est-à-dire des structures très désordonnées avec des interfaces franches et de multiples courbures d'interface.

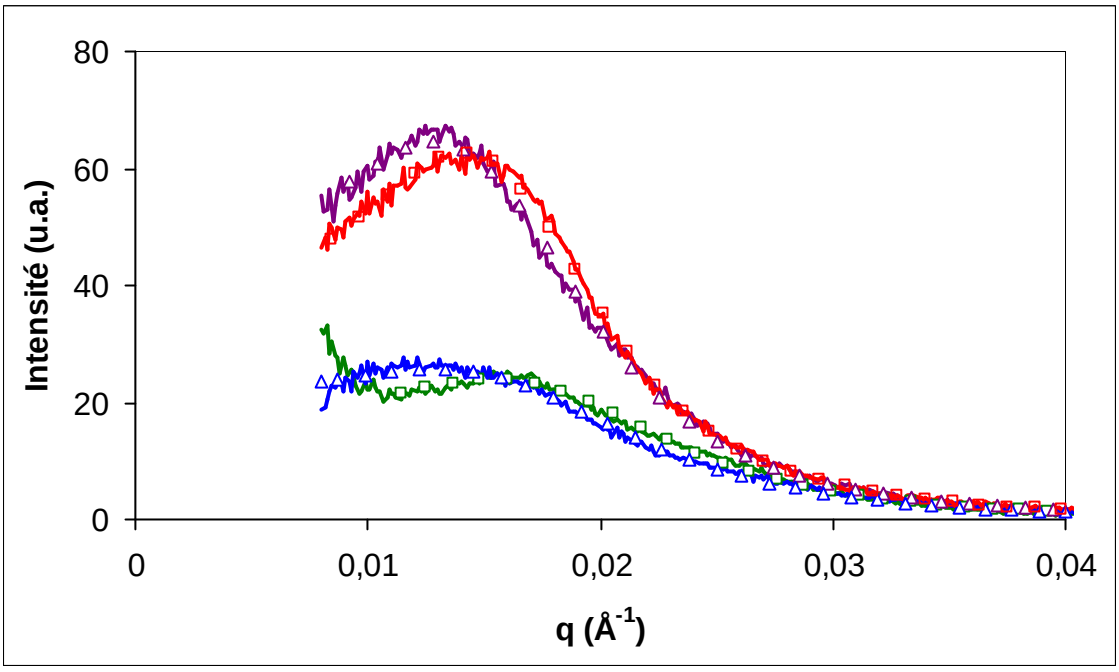


Figure 1-23 : Spectres SAXS (I(q)) des copolymères extraits des alliages avec 64 wt% FPE1 et 36wt% de PA6 [FPE1+LPA]+SPA (bleu); [FPE1+SPA]+LPA (vert); FPE1+SPA+LPA (rouge); FPE1+[SPA+LPA] (violet)
Les données expérimentales et modélisées sont respectivement représentées par une ligne continue et par des symboles

De plus, la position du maximum et la largeur du pic varient en fonction des copolymères. Nous pouvons en déduire deux longueurs caractéristiques, d et ξ, à partir du modèle empirique de Teubner-Strey (Tableau 1-6). La périodicité d et la longueur de corrélation ξ de chaque copolymère sont données dans le tableau. La taille caractéristique d est comparable

aux longueurs caractéristiques évaluées sur les images TEM des copolymères (entre 20 et 40 nm). Les longueurs de corrélation sont toujours inférieures aux périodicités, les interfaces des copolymères subissent donc de fortes fluctuations de courbure.

Copolymère extrait de l'alliage	d (nm)	ξ (nm)
[FPE1+LPA]+SPA	39	10
[FPE1+SPA]+LPA	35	11
FPE1+[SPA+LPA]	42	13
FPE1+SPA+LPA	40	14

Tableau 1-6 : Tailles caractéristiques déterminées à partir de la modélisation des spectres SAXS

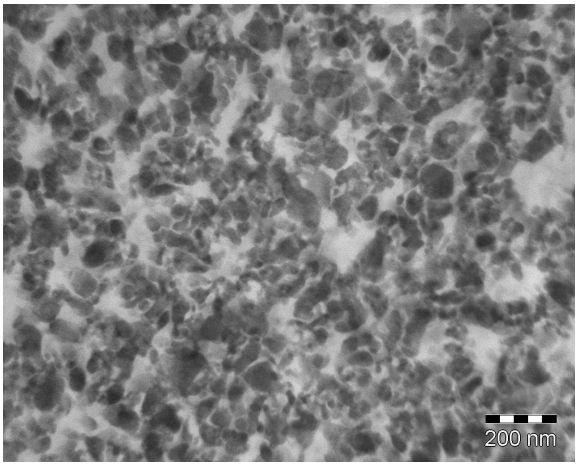
Le copolymère extrait de [FPE1+SPA]+LPA a la plus petite taille caractéristique et une faible longueur de corrélation de 11 nm. Les copolymères des deux alliages FPE1+[SPA+LPA] et FPE1+SPA+LPA ont des valeurs de d et de ξ très similaires. En diffusion des rayons X, le copolymère FPE1+[SPA+LPA] le plus lamellaire sur les images TEM diffère donc peu du copolymère FPE1+SPA+LPA aux interfaces plus courbes. Le copolymère extrait de l'alliage [FPE1+LPA]+SPA présente le pic de diffusion le plus large, le moins bien modélisé et une longueur de corrélation de seulement 10 nm. Les copolymères extraits de [FPE1+SPA]+LPA et [FPE1+LPA]+SPA ont donc les longueurs de corrélation les plus faibles. Ceci traduit des pics plus larges, comparativement aux copolymères extraits des alliages FPE1+[SPA+LPA] et FPE1+SPA+LPA. Nous pouvons supposer que ces deux derniers copolymères sont plus homogènes de par leur mode de synthèse que les copolymères extraits de [FPE1+SPA]+LPA et [FPE1+LPA]+SPA qui pourraient correspondre à des mélanges de deux copolymères.

1.C.III. Greffage des deux polyamides sur un autre polyéthylène fonctionnalisé

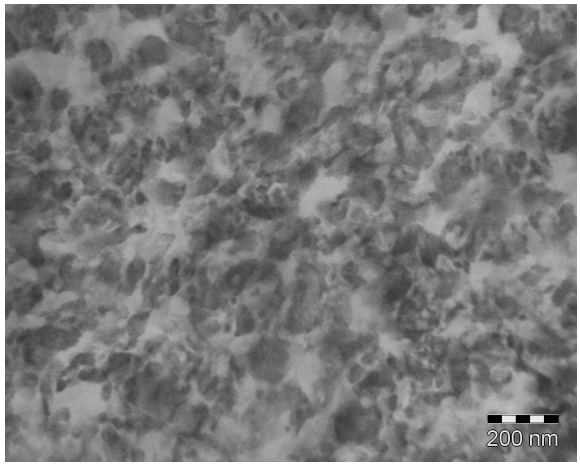
Dans cette partie, nous étudions le greffage des deux PA sur un autre polyéthylène fonctionnalisé (FPE2), qui a une masse molaire moyenne en nombre plus grande. La longueur de FPE2 entraîne un nombre moyen plus grand d'anhydride par chaîne et donc la possibilité de former des copolymères plus greffés.

1.C.III.1. Morphologies des alliages

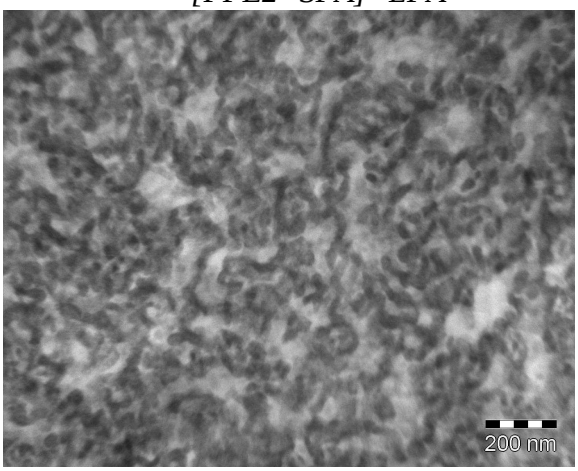
Comme le montre la Figure 1-24, les alliages avec du FPE2 ont des morphologies très similaires en sortie d'extrudeuse. Ils sont tous nanostructurés avec des tailles caractéristiques inférieures à 100 nm. Les alliages FPE2+SPA+LPA et FPE2+[SPA+LPA] semblent avoir des domaines de PA plus continus que les alliages [FPE2+LPA]+SPA et [FPE2+SPA]+LPA.



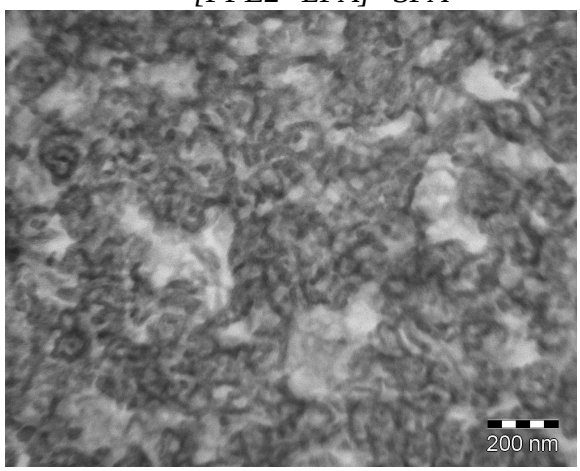
[FPE2+SPA]+LPA



[FPE2+LPA]+SPA



FPE2+SPA+LPA



FPE2+[SPA+LPA]

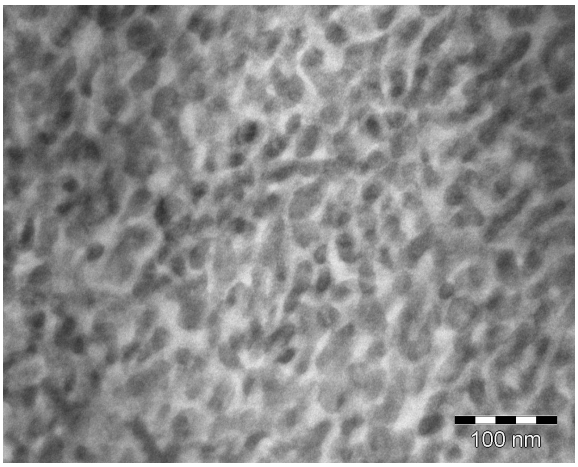
Figure 1-24 : Images TEM des alliages à base de 64wt% de FPE2, 20wt% de LPA et 16wt% de SPA

1.C.III.2. Compositions des alliages

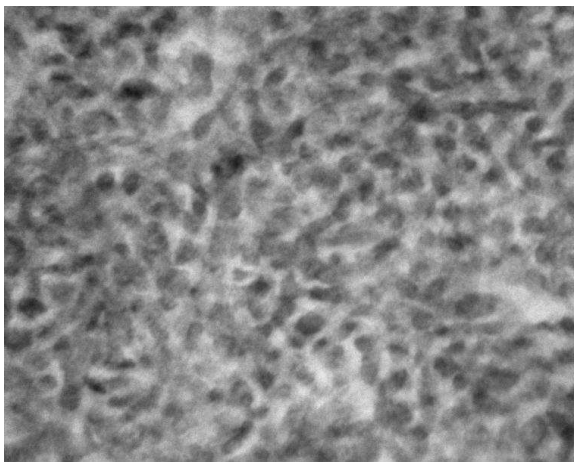
Le bilan de masse après les deux extractions sélectives montre une composition similaire pour les quatre alliages avec 35wt% de FPE libre, 22wt% de PA libre et 43wt % de copolymère. La teneur en PA et en PE dans les quatre copolymères est la même et respectivement : 34wt % et 66wt%. Nos résultats de chromatographie d'exclusion stérique (GPC) des PA extraits nous permettent de déduire la composition des chaînes de PA greffés. Le protocole expérimental de cette analyse est décrit dans l'annexe A.IV. Pour 100 greffons de PA, 95 sont des petites chaînes et 5 des longues chaînes, quelque soit le mode d'introduction.

1.C.III.3. Caractérisations des copolymères extraits

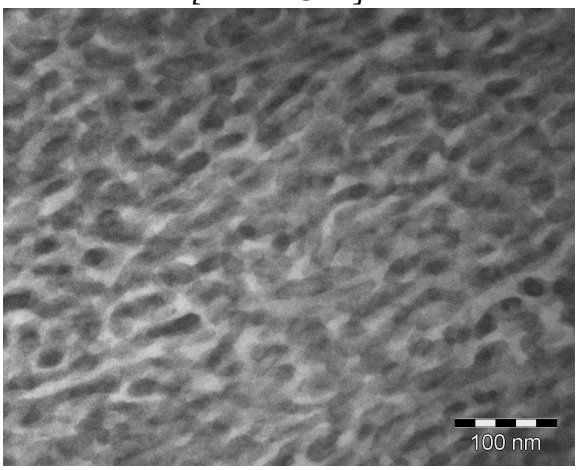
Nous avons observé en microscopie électronique à transmission les morphologies des copolymères greffés extraits de ces quatre alliages (Figure 1-25). La structure de chaque copolymère est constituée de « cylindres » de PA désordonnés et entremêlés avec des domaines continus de FPE2 continus. Dans ces copolymères, la distance entre deux domaines de PA est tout à fait similaire à celles des copolymères PA/FPE1, elle est d'environ 30 nm.



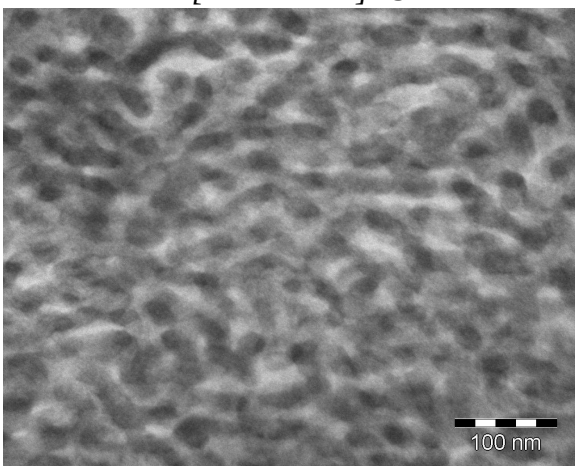
[FPE2+SPA]+LPA



[FPE2+LPA]+SPA



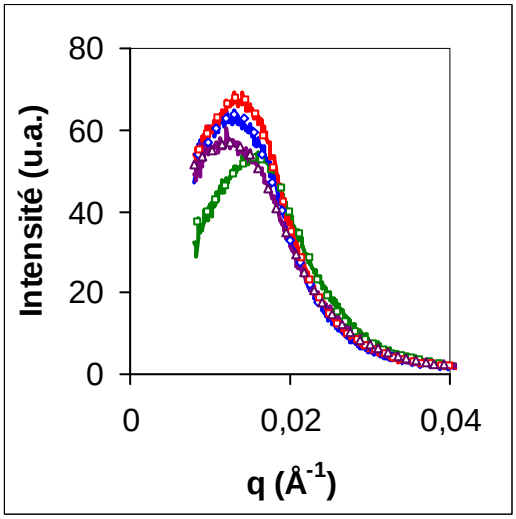
FPE2+SPA+LPA



FPE2+[SPA+LPA]

Figure 1-25 : Images TEM des copolymères extraits des alliages à base de 64wt% de FPE2, 20wt% de LPA et 16wt% de SPA

Les spectres de diffusion aux petits angles et leur modélisation par l'équation de Teubner-Strey confirment cette vision (Figure 1-26). Nous déduisons et reportons dans le tableau, la distance caractéristique d entre deux domaines de PA et la longueur de corrélation ξ de cette structuration. La morphologie du copolymère extrait de l'alliage [FPE2+SPA]+LPA semble légèrement plus petite, associée à une taille de 36 nm, comparable à celle déjà observée avec le FPE1.



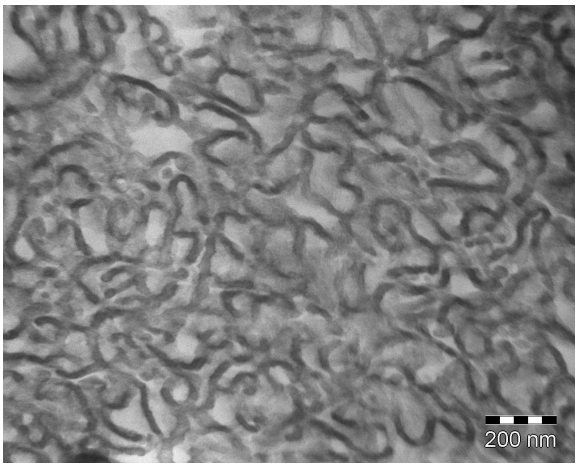
Copolymère extrait de l'alliage	d (nm)	ξ (nm)
[FPE2+LPA]+SPA	41	11
[FPE2+SPA]+LPA	36	13
FPE2+[SPA+LPA]	41	13
FPE2+SPA+LPA	40	14

Les données expérimentales et modélisées sont respectivement représentées par une ligne continue et par des symboles

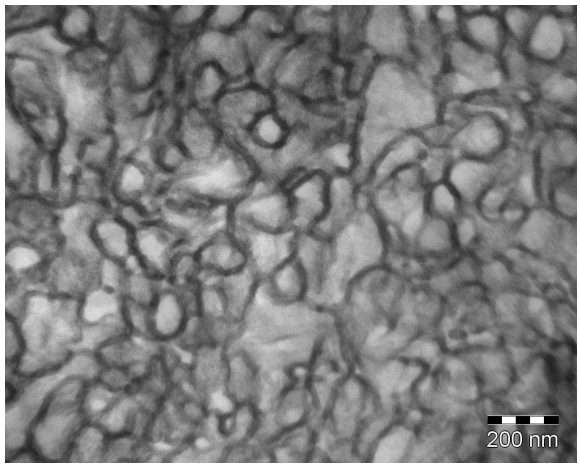
Figure 1-26 : Spectres SAXS (I(q)) des copolymères extraits des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6 : [FPE2+LPA]+SPA (bleu); [FPE2+SPA]+LPA (vert); FPE2+SPA+LPA (rouge); FPE2+[SPA+LPA] (violet)

1.C.III.4. Evolutions des alliages après recuit

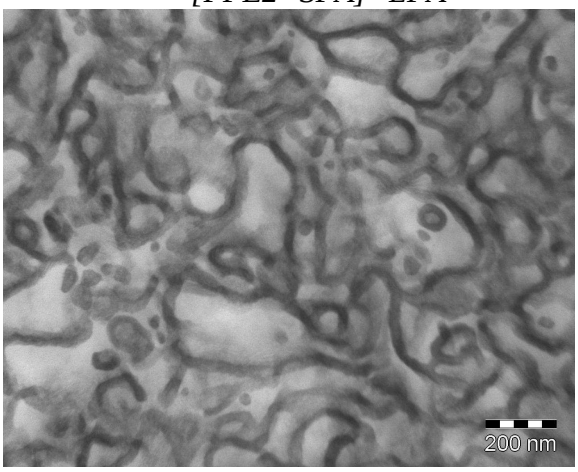
La Figure 1-27 présente les images TEM des alliages recuits à 295°C sous vide pendant 24 heures.



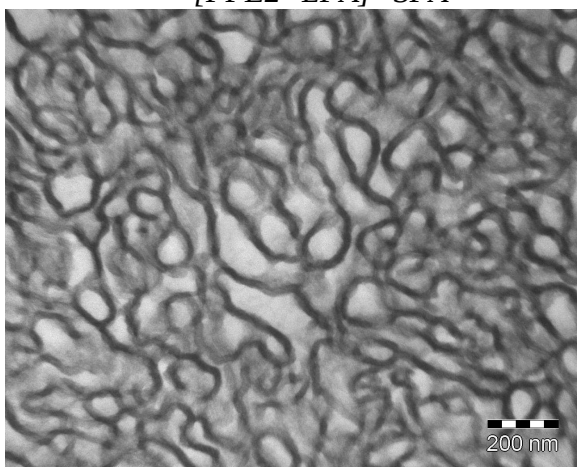
[FPE2+SPA]+LPA



[FPE2+LPA]+SPA



FPE2+SPA+LPA



FPE2+[SPA+LPA]

Figure 1-27 : Images TEM des alliages recuits au dessus de la fusion du PA

De la même manière que pour les alliages avec le FPE1, les morphologies des alliages avec le FPE2 évoluent fortement pendant le recuit en fondu. Les phases de FPE2 et de PA deviennent parfaitement continues.

1.C.IV. Conclusion intermédiaire

L'extrusion réactive entre des chaînes de PA et un polyéthylène multi-fonctionnalisé avec des anhydrides maléiques permet de synthétiser in situ des chaînes de copolymères greffés FPE-g-PA. Comme le greffage du SPA est beaucoup plus rapide et efficace que celui du LPA, la structure et la quantité des chaînes de copolymères formées dépendent fortement de la taille des chaînes de PA à greffer. Si la phase de PA est constituée d'un mélange bimodal de petites et longues chaînes de PA, l'ordre d'introduction des trois constituants du mélange (SPA, LPA et FPE) peut modifier la nature des copolymères synthétisés.

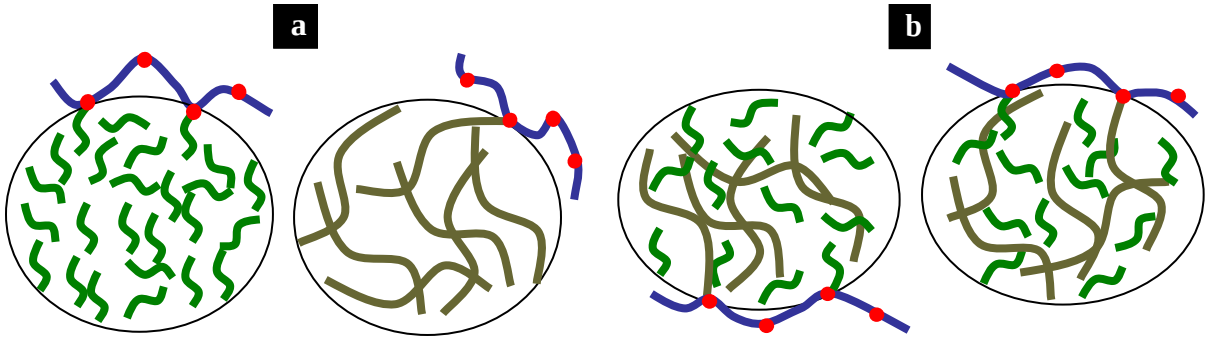


Figure 1-28 : Représentations schématiques du greffage du PA sur le FPE1 (bleu) à l'interface des gouttelettes de PA dans le fondu
(a) Gouttelettes de SPA (vert) et de LPA (kaki) séparées dans le fondu
(b) Gouttelettes de SPA (vert) et de LPA mixtes (kaki) dans le fondu

Dans les alliages à base de FPE1, le greffage du LPA et le rendement de la réaction de greffage dépendent fortement de la stratégie d'extrusion employée.

Dans les alliages [FPE1+SPA+LPA] et [FPE1+SPA]+LPA, le greffage du LPA n'est pas cinétiquement favorisé.

Dans l'alliage [FPE1+LPA]+SPA, la première extrusion entre le FPE1 et LPA conduit au greffage du LPA sur les chaînes FPE1. La quantité de copolymères avec des greffons LPA reste relativement faible. Lors de la seconde extrusion, dans le fondu de cet alliage, les chaînes de SPA et de LPA forment des gouttelettes séparées (Figure 1-28-a). Le greffage du SPA a lieu à des interfaces où le LPA n'est pas présent. Cet alliage contiendrait donc deux types de chaînes de copolymères : les unes sont greffées avec du LPA, les autres sont greffées avec du SPA.

Dans l'alliage FPE1+[SPA+LPA], la première étape de pré-mélange des deux types de PA permet de mélanger à l'échelle moléculaire les deux types de chaînes. Lors de la seconde extrusion, la réaction interfaciale entre le FPE1 et les deux types de PA se fait sur les mêmes interfaces (Figure 1-28-b). Cette stratégie permet de favoriser le greffage de copolymères mixtes avec des greffons courts et longs de PA.

Pour les alliages de FPE2, le mode d'introduction des constituants semble avoir peu d'influence sur les copolymères formés et les morphologies des alliages. Le nombre total de sites réactifs maléisés du FPE2 et du FPE1 est le même mais la masse molaire en nombre du FPE2 est supérieure à celle du FPE1. En conséquence, le nombre moyen par chaîne d'anhydride maléique du FPE2 est plus élevé que celui du FPE1. Lorsqu'une chaîne de FPE2 est greffée une fois, elle aura plus de sites réactifs encore disponibles à l'interface qu'une chaîne de FPE1. Nous pensons que le greffage du FPE2 est suffisamment rapide pour que les différentes stratégies d'introduction des constituants du mélange n'affectent pas significativement la nature des copolymères formés.

1.D. Optimisation des conditions d'extrusion

L'évolution de la morphologie des alliages est remarquable pendant un recuit de 24 heures sous vide (pression réduite d'environ 10^{-2} mbar) au dessus de la température de fusion du polyamide 6. Nous nous sommes demandé si la réorganisation des alliages était simplement due à la transformation d'une structure hors-équilibre thermodynamique à une structure à l'équilibre thermodynamique ou si des réactions chimiques avaient lieu et modifiaient la composition des alliages. Dans la suite de cette partie, l'étude portera sur un seul alliage, composé de 64wt% de FPE2 et de 36wt% de mélange de PA6. Comprendre les mécanismes de modification de cet alliage pendant le recuit doit nous permettre d'adapter et de déterminer les conditions d'extrusion optimales pour obtenir cette morphologie en sortie d'extrudeuse.

1.D.I. Caractérisation d'un alliage recuit

Nous avons d'abord évalué quelle était la durée minimum de recuit pour obtenir cette structure où le PA forme des domaines complètement continus. Nous avons ensuite caractérisé séparément les produits initiaux après des recuits effectués dans les mêmes conditions que ceux des alliages. Enfin, nous avons comparé la composition des alliages avant et après recuit pour déterminer si le greffage du PA6 sur le FPE se poursuivait pendant le recuit. Nous avons pu émettre quelques hypothèses sur les mécanismes de réorganisation ayant lieu pendant le recuit.

1.D.I.1. Influence du temps de recuit

Les observations en microscopie électronique à transmission montrent que les domaines de PA sont parfaitement continus après 24 heures de recuit (Figure 1-29). La continuité du PA est déjà obtenue après 1h30 de recuit.

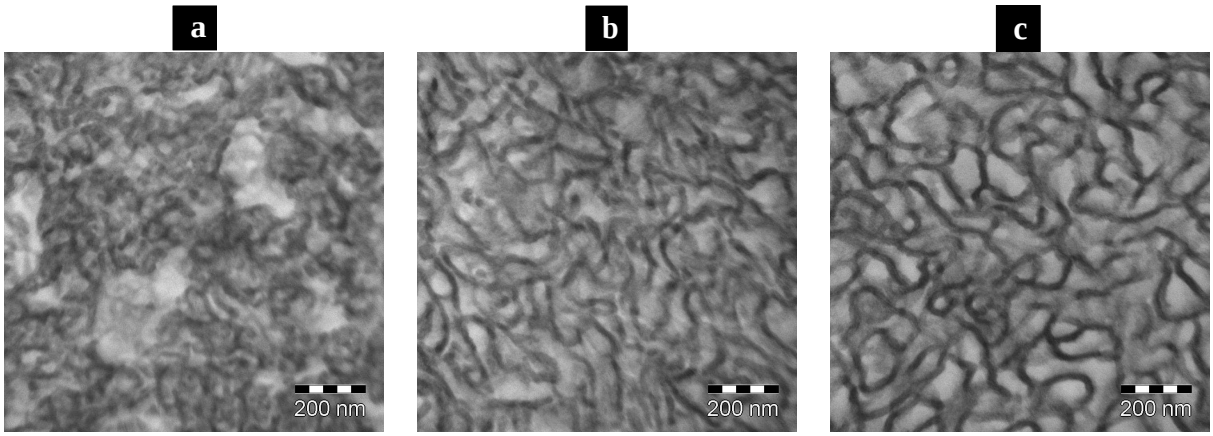
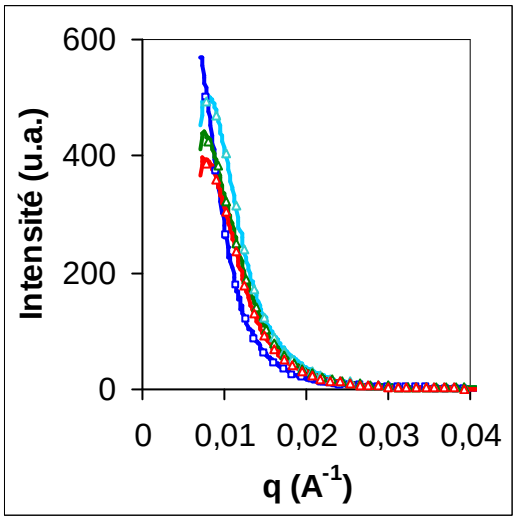


Figure 1-29 : Images TEM de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] non recuit (a), recuit 1h30 (b) et 24h (c)

La Figure 1-30 montre les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles de l'alliage non-recuit et des échantillons recuits pendant 1h30, 5h et 24h. L'intensité I(q) est représentée en fonction du vecteur d'onde q. La modélisation de chaque courbe par le modèle de Teubner-Strey est encore mathématiquement possible et nous permet de déterminer d et ξ. Mais il est clair sur la figure que les modélisations ne sont réalisées que sur un demi pic, la position du maximum n'est donc déterminée qu'à partir des données du flanc droit, ce qui induit de grosses incertitudes. Ceci est d'autant plus vrai pour l'alliage non recuit, pour lequel la distance caractéristique ne peut pas être estimée avec notre montage SAXS. Nous remarquons simplement que cette distance est supérieure à celle de l'organisation des alliages recuits. Quelle que soit la durée du recuit, les distances caractéristiques d semblent constantes et voisines de 70 nm. Quand la durée du recuit augmente, la longueur de corrélation ξ diminue légèrement. La morphologie serait de moins en moins corrélée à longue distance avec le recuit, c'est-à-dire de plus en plus co-continue.



Alliage	d (nm)	ξ (nm)
Non recuit	91	22
recuit 1h30	68	20
recuit 5h	71	18
recuit 24h	70	19

Les données expérimentales et modélisées sont respectivement représentées par une ligne continue et par des symboles

Figure 1-30 : Spectres SAXS de l'alliage 64-36 FPE2+[SPA+LPA] extrudé (bleu foncé) et recuit à 295°C pendant 1h30 (bleu clair) ; 5h (vert) et 24h (rouge)

1.D.I.2. Analyse des produits initiaux recuits

Commençons par étudier l'évolution du FPE2 et des polyamides pendant le recuit.

1.D.I.2.a. Recuit du polyéthylène fonctionnalisé

L'évolution de la distribution massique du FPE2 pendant un recuit de 24 heures est caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique, selon le protocole expérimental décrit dans l'annexe A.V. En comparant les élugrammes du FPE2 avant et après un recuit de 24 heures sur la Figure 1-31, nous remarquons que le recuit ne provoque pas d'évolution de la

masse molaire en nombre ni de l'indice de polymolécularité. L'analyse des spectres RMN ^{1}H avant et après recuit ne montre pas non plus d'évolution dans la structure chimique des polyéthylènes fonctionnalisés.

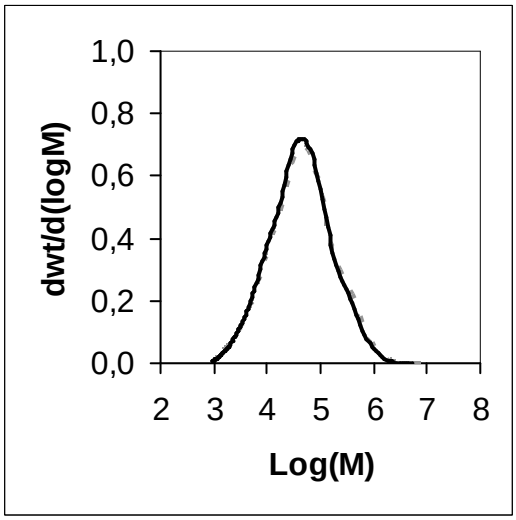


Figure 1-31 : Distributions massiques du FPE2 non recuit (noir continu) et recuit 24h (gris pointillé) déterminée par GPC

1.D.I.2.b. Recuit des polyamides

Nous avons aussi caractérisé les recuits du SPA, du LPA et du mélange de PA composé initialement de 55wt% de LPA et de 45wt% de SPA. Pour chaque PA, trois composés ont été comparés en GPC: le produit initial séché, le même produit recuit 1h30 et 24 heures. Pour la RMN ^{1}H, le PA est solubilisé dans un mélange de chloroforme deutéré et d'anhydride trifluoroacétique (50/50).

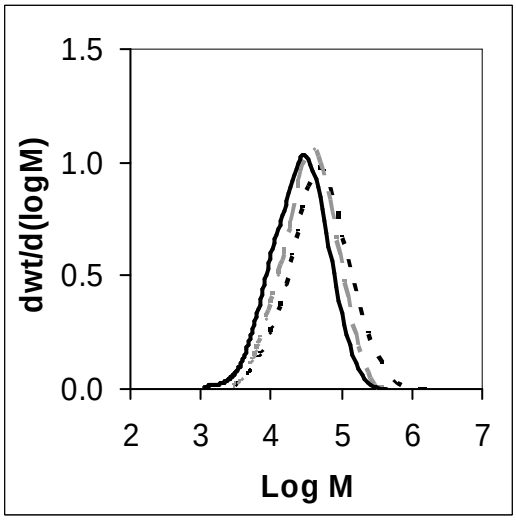


Figure 1-32 : Distributions massiques déterminées par GPC du LPA non recuit (noir continu) recuits 1h30 (gris pointillé) et (24h noir pointillé)

Sur la Figure 1-32, la masse molaire en nombre du LPA augmente avec la durée du recuit. Elle est de 29 kg/mol, au bout de 24 heures. La comparaison des deux spectres RMN ^1H du LPA avant et après le recuit de 24 heures aident à comprendre cette évolution massique. (Les spectres RMN ^1H ne sont pas présentés ici). Avant recuit du LPA, il n'y pas le même nombre d'extrémités NH_2 et COOH. Cette observation est assez anormale car la nature de la polymérisation de la ε-caprolactame impose l'équilibre entre les deux fonctions chimiques. La réaction est peut-être volontairement perturbée et l'excès de terminaisons acides pourrait provenir d'un limiteur de chaîne (diacide, par exemple).

Après recuit du LPA, nous observons que les deux pics caractéristiques du NH_2 et des CH_2 en α du NH_2 (3.7 et 3.5 ppm) deviennent négligeables. De plus, le rapport des intensités des pics caractéristiques des CH_2 en α du COOH et en CH_2 en α du NHCO (2.5 et 3.5 ppm) augmente. Pendant le recuit, la polycondensation du LPA semble continuer et les extrémités NH_2 minoritaires sont finalement toutes consommées.

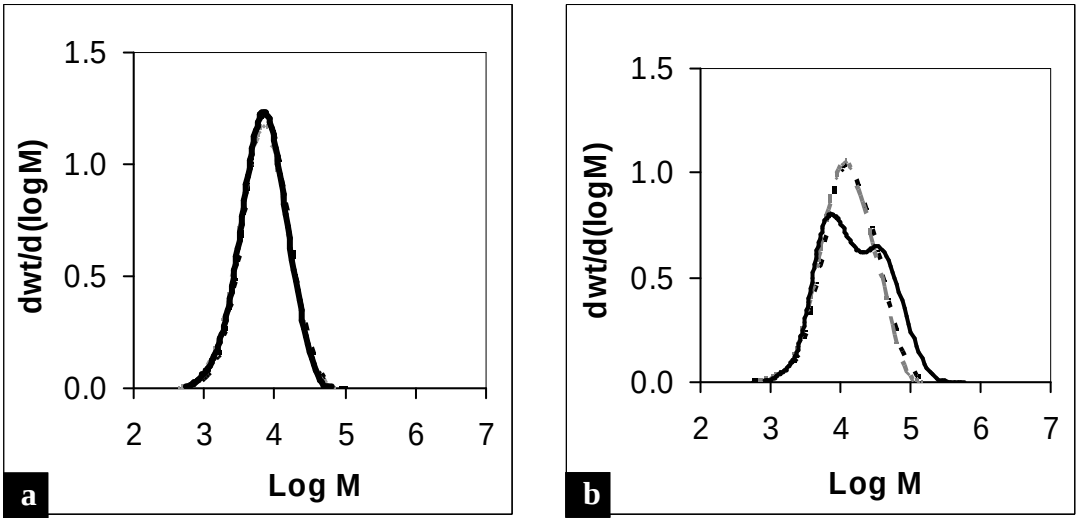


Figure 1-33 : Distributions massiques du SPA (a) et du SPA+LPA (b) non-recuits (noir continu) et recuits 1h30 (gris pointillé) et 24h (noir pointillé) déterminées par GPC

Quelle que soit la durée du recuit, ni la masse molaire en nombre, ni l'indice de polymolécularité ni les extrémités NH_2/CH_3 du SPA n'évoluent pendant les recuits (Figure 1-33-a).

Pour le mélange des deux PA non-recuit, nous avions clairement une distribution massique bimodale qui correspondait aux deux types de chaînes du SPA et du LPA. Dès que le recuit commence, la distribution massique du mélange des deux PA s'affine avec une masse

moyenne en nombre de 11 kg/mol et un indice de polymolécularité qui tend vers 2 (Figure 1-33-b). D'après le spectre RMN ^{1}H, nous pouvons dire que des réactions chimiques entre les chaînes SPA et LPA ont lieu pendant les recuits. Ces réactions entraînent la formation d'un polyamide 6 de masse molaire intermédiaire au SPA et au LPA. (transamidation, polycondensation...).

1.D.I.3. Analyse de l'alliage recuit et de son copolymère

Même si le mélange des deux PA est fortement modifié par le recuit, il n'est pas évident de conclure sur l'évolution de la phase de PA dans l'alliage recuit. En effet, nous pouvons nous demander si des réactions d'échange peuvent encore exister entre les chaînes de PA non-greffés, et aussi entre les chaînes libres de PA et les greffons de PA. Nous avons donc effectué des extractions sélectives pour connaître la composition de l'alliage recuit. Le Tableau 1-7 présente le bilan massique de l'alliage recuit 1h30.

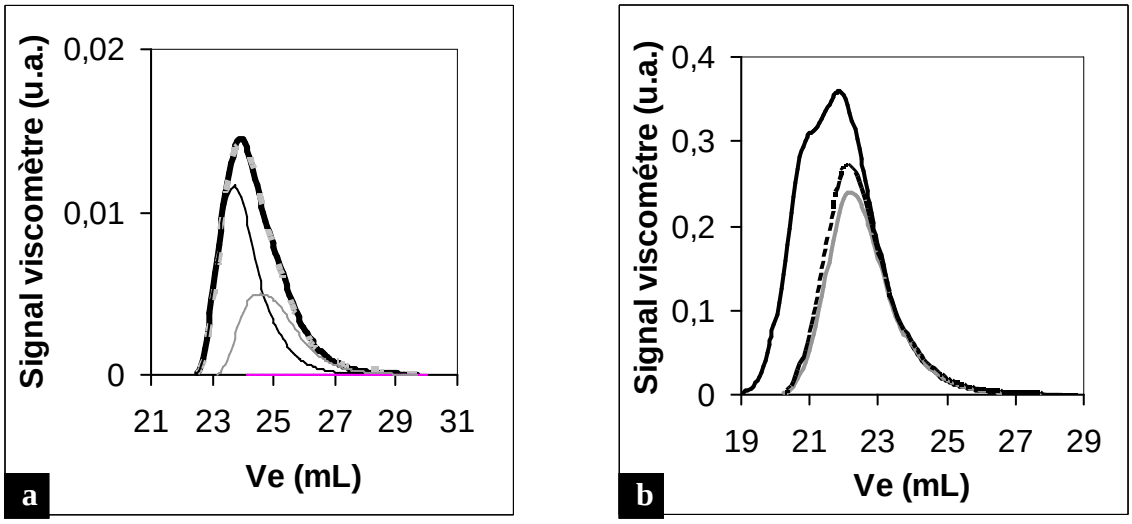


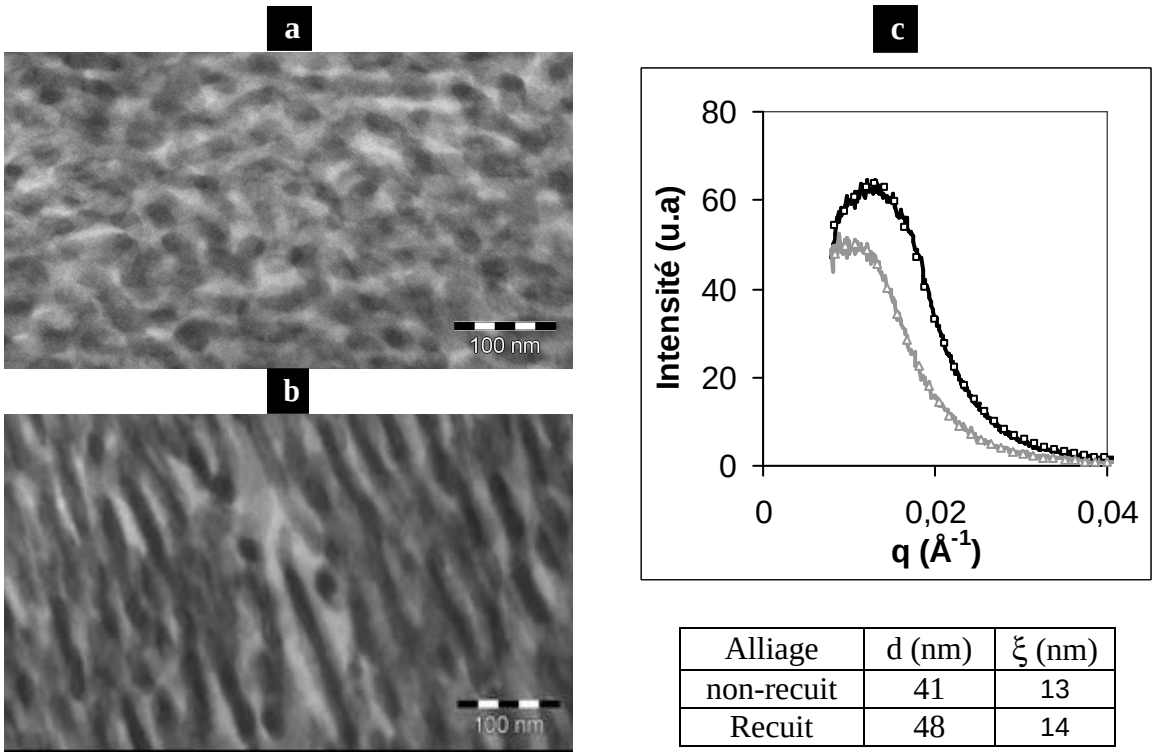
Figure 1-34 : (a) Elugrammes du PA extrait de l'alliage recuit (gris continu) et sa modélisation (noir continu). En traits fins, les distributions du LPA (noir) et du mélange de PA (gris) recuit sont pondérées par des coefficients de 0,5, pour construire la distribution modèle
(b) Elugrammes du FPE2 : initial (noir continu), extraits de l'alliage non recuit (noir pointillé continu) et recuit (gris continu)

Dans l'alliage recuit, la teneur en copolymère augmente de plus de 10% par rapport à l'alliage extrudé. La quantité de FPE2 libre dans l'alliage recuit diminue très légèrement. Sur la Figure 1-34-b, nous comparons l'élugramme des chaînes libres de FPE2 avant et après recuit. La distribution des chaînes non-greffées, après recuit, est légèrement plus fine. En d'autres termes, de nouvelles chaînes de FPE2 sont greffées pendant le recuit mais en faibles proportions.

Composition	Alliage avant recuit	Alliage recuit 1h30
wt% PA libre	24	14
wt% PE libre	37	33
wt% Copolymère	39	53
wt% PA/PE dans le copolymère	32/68	42/58
Nombre de greffons SPA/LPA	96/4	-

Tableau 1-7 : Compositions de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] non-recuit et recuit 1h30

Le résultat le plus remarquable est la chute de la quantité de PA libre dans l'alliage recuit. Il n'est pas possible de modéliser l'élugramme du PA extrait de l'alliage recuit par une combinaison linéaire du SPA et du LPA. Cependant, comme nous le montrons sur la Figure 1-34-a, cet élugramme correspond exactement à la somme pondérée des élugrammes du mélange de PA recuit et du LPA recuit, avec des coefficients de 0.5 et 0.5. Grâce à ces résultats, nous savons que le recuit provoque le greffage de nouvelles chaînes de PA. Cependant, conclure sur la taille des greffons nous paraît trop délicat.



Alliage	d (nm)	ξ (nm)
non-recuit	41	13
Recuit	48	14

Figure 1-35 : Images TEM des copolymères extraits de l'alliage non recuit (a) et de l'alliage recuit (b) Spectres SAXS (ligne continue) des deux copolymères de l'alliage non recuit (noir) et de l'alliage recuit (gris) avec les courbes modélisées (symboles) avec l'équation de Teubner-Strey (c)

Sur la Figure 1-35, nous comparons les morphologies des deux copolymères extraits. Après le recuit, le copolymère a des interfaces plus planes, en accord avec sa composition plus symétrique (42/58). La taille caractéristique de l'arrangement PE/PA augmente après le recuit.

Les spectres de diffusion aux petits angles confirment cette observation : la périodicité calculée à partir du modèle de Teubner-Strey augmente dans le copolymère de l'échantillon recuit, la longueur de corrélation n'évolue pas de manière significative.

1.D.I.4. Mécanismes possibles

Pendant le recuit, la morphologie de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] se réorganise et tend vers une morphologie plus stable thermodynamiquement. La morphologie évolue aussi car le greffage de chaînes de copolymères continue. Par ailleurs, la phase de PA6 est aussi le siège de réactions secondaires. La littérature montre que les réactions de dégradation oxydative du PA6 sont nombreuses et complexes. La dégradation oxydative du PA6 commence par la formation de radicaux peroxyde puis des réactions en chaînes provoquent des coupures de chaînes et la formation de nombreux composés secondaires (azomethine, oligoeneimine...). Comme nous n'avons pas vu de pics caractéristiques de ce type de composés en RMN ^{1}H, nous pensons que la phase de PA6 recuite est peu touchée par les effets de dégradation oxydative du PA6. Des études sur les mélanges de polyamides de nature et de taille de chaînes différentes expliquent aussi que des réactions d'échange ont souvent lieu entre les différents polyamides et aboutissent à un polyamide moyen en composition et en taille. Dans notre cas, les évolutions observées sur le mélange de PA6 et sur le LPA recuits d'une part, et sur le PA6 non-greffé extrait de l'alliage recuit d'autre part, nous laissent penser que des réactions d'échange ont lieu pendant le recuit. Des réactions de transamidation et de post-condensation expliqueraient le changement de masse de la phase de PA6. [Aerdts 96, Bernstein 05, van Duin 98, Eersels 96a, Eersels 96b, Girardon 98, Holland 00, Ji 05]

1.D.II. Influence des conditions d'extrusion

Dans le chapitre 3, nous verrons que l'alliage FPE2+[SPA+LPA] recuit a un module élastique en tension et à haute température significativement amélioré. Nous pensons donc que cette morphologie est optimale. Afin d'éviter l'étape de recuit, nous souhaiterions obtenir cette morphologie dès la sortie de l'extrudeuse. Il semble donc nécessaire d'optimiser le greffage pendant l'extrusion réactive. Dans cette partie, nous désirons préciser comment les conditions d'extrusion (température et vitesse de cisaillement) influencent le greffage.

1.D.II.1. Influence de la vitesse de rotation des vis

Nous avons réalisé l'extrusion réactive de l'alliage composé de 64wt% de FPE2 et 36wt% du mélange des deux PA en faisant varier la vitesse de rotation des vis. Les alliages nommés

V60, V100 et V200 correspondent respectivement aux alliages extrudés à 60, 100 et 200rpm, et à 250°C.

1.D.II.1.a. Compositions des alliages

Les chaînes non-greffées de FPE et de PA6 ont été extraites sélectivement des alliages V60, V100 et V200. Le Tableau 1-8 présente les compositions déduites des bilans massiques des deux extractions sélectives. La teneur et la distribution massique des chaînes non-réagies de FPE2 sont similaires dans les trois alliages. En revanche, la teneur en PA libre diminue quand la vitesse de cisaillement augmente. Le taux de greffage des chaînes de PA sur les chaînes de copolymères augmente donc avec la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse. Dans l'alliage le plus cisaillé, la teneur en copolymères est donc la plus grande et les chaînes de copolymères sont les plus greffées. En s'enrichissant en polyamide, ce copolymère atteint une composition quasi-symétrique (46/54). La même tendance était observée pour le copolymère extrait de l'alliage recuit (42/58). Ces compositions sont à comparer à celle de l'alliage initial V60 (32/68).

Vx	Vitesse de rotation des vis (rpm)	Alliage			Copolymère	
		%wtPA Libre	%wtFPE libre	%wt copolymère	%wtPA	%wtPE
V60	60	21	34	44	32	68
V100	100	17	31	52	38	62
V200	200	9	32	59	46	54

Tableau 1-8 : Compositions des alliages après extractions sélectives

1.D.II.1.b. Morphologies des alliages et des copolymères

Les morphologies des alliages sont présentées sur la Figure 1-36-a, celles des copolymères sont sur la Figure 1-36-b. Quand la vitesse de rotation des vis augmente, les copolymères semblent adopter une structure de plus en plus lamellaire. De plus, les copolymères extraits de V200 et de l'alliage recuit ont des morphologies très proches et quasiment lamellaires. Toutefois, la morphologie de l'alliage V200 est très différente de celle de l'alliage recuit. Le cisaillement appliqué pendant l'extrusion semble perturber les morphologies des alliages.

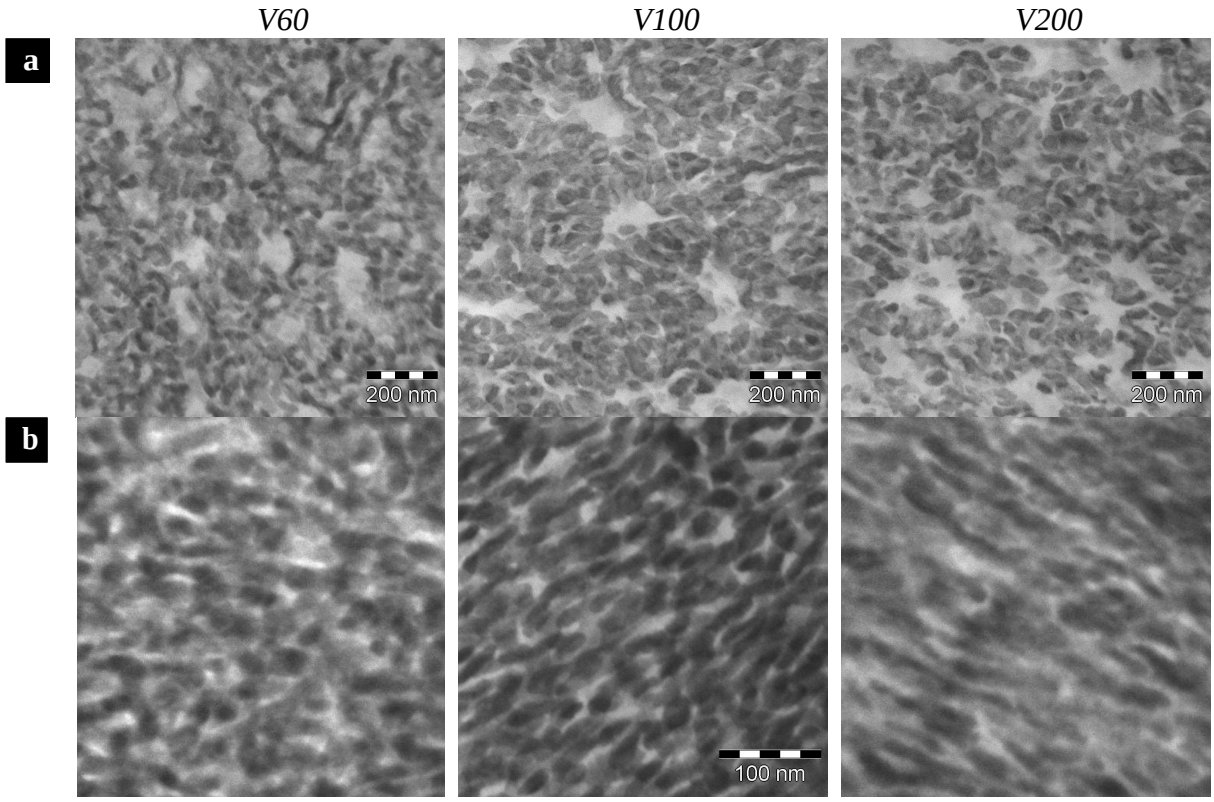


Figure 1-36 : Images TEM des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 60,100 et 200rpm (a) et des copolymères extraits correspondants - Barre d'échelle =100 nm (b)

Plusieurs questions se posent pour comprendre l'évolution des morphologies des alliages extrudés à ces différentes vitesses.

- Est-ce que l'accord des viscosités est un paramètre important pendant le greffage et dans la structuration finale des alliages?
- Pourquoi forme-t-on une plus grande quantité de copolymères lorsque la vitesse d'extrusion augmente ?
- Comment la vitesse des vis perturbe la morphologie de l'alliage finale ?

Nous allons tenter de répondre à ces questions.

1.D.II.1.c. Rhéologies des constituants initiaux

Pendant une extrusion, un polymère fondu subit un écoulement complexe, composé d'une composante de cisaillement et une composante élongationnelle. Les vis exercent des forces de cisaillement sur le polymère fondu tout en gardant une vitesse de rotation constante. Etant donné la forme du fourreau, la force totale exercée sur le polymère est verticale et dirigée vers le bas sur le fourreau. Le polymère fondu subit donc aussi un champ élongationnel. La Figure 1-37 montre le schéma de principe de la mesure de la force axiale. Un levier mobile, en contact à une extrémité avec le bas du fourreau et couplé à un capteur de pression à l'autre

extrémité, permet de mesurer la force axiale qui s'oppose aux forces de cisaillement imposées par les vis. Cette force est de l'ordre de 10 kN.

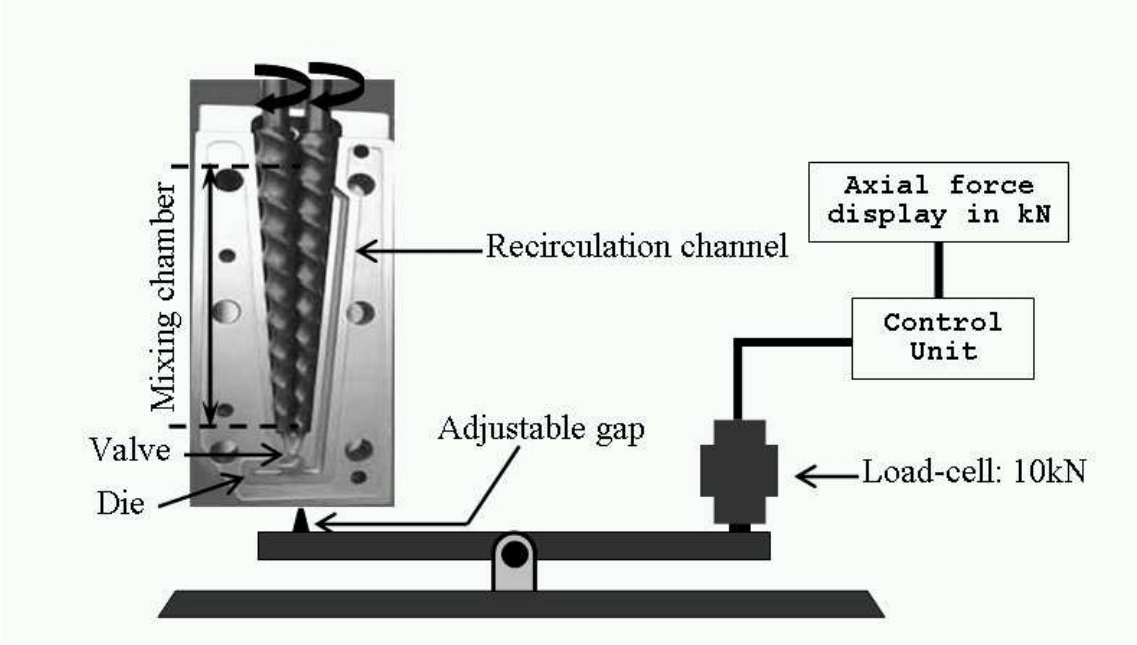


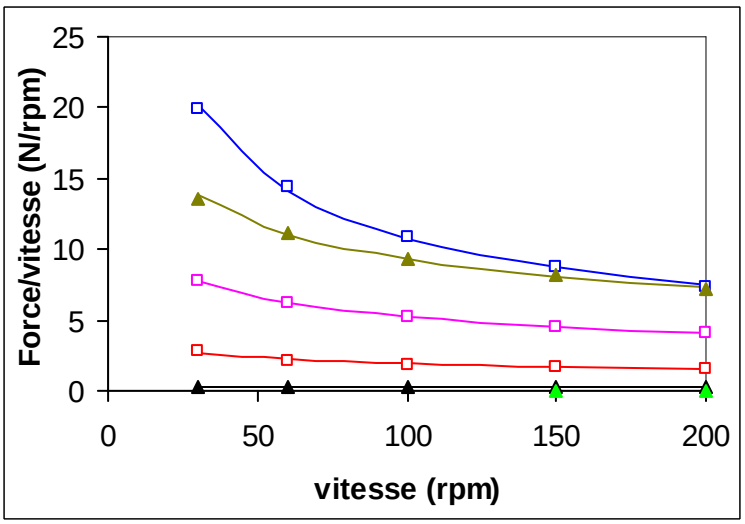
Figure 1-37 : Schéma de principe de la mesure de la force axiale [Quaedflieg 05]

Pour déterminer au mieux les propriétés rhéologiques des différents constituants de nos alliages, nous avons choisi d'utiliser la mesure de cette force en fonction de la température et de la vitesse. En effet, des mesures rhéologiques dans les rhéomètres que nous avons au laboratoire (géométries classiques : plan-cône, plan-plan ou Couette) auraient été difficilement extrapolables aux comportements rhéologiques du polymère fondu dans l'extrudeuse. Pour chaque polymère testé, la courbe représentant l'évolution de cette force axiale en fonction de la vitesse de rotation des vis suit une loi de puissance. La loi d'Ostwald ([Ostwald 25]) permet de relier mathématiquement la contrainte τ au taux de cisaillement $\frac{d\gamma}{dt}$ grâce à la formule : $\tau = K\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^n$ avec K une constante et n un nombre sans dimension. Quand le fluide est rhéofluidifiant, n<1, quand le fluide est newtonien, n= 1 et quand le fluide est rhéoépaississant, n>1.

La viscosité apparente est donnée par : $\eta = \frac{\tau}{\frac{d\gamma}{dt}} = K\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^{n-1}$.

Nous pouvons donc estimer la viscosité apparente des constituants de nos alliages, en remplaçant la contrainte par la force axiale mesurée par l'extrudeuse et en considérant que le taux de remplissage dans l'extrudeuse et le volume de l'extrudeuse sont constants. Sur la

Figure 1-38, nous comparons les viscosités apparentes de trois polyéthylènes fonctionnalisés, FPE1, FPE2 et FPE3 à celles des polyamides, SPA, LPA et le mélange [SPA+LPA]. Les constantes K et n sont données dans le tableau.



Composé	K	N
FPE1	6.8	0.73
FPE2	25	0.66
FPE3	120	0.48
LPA	42	0.67
SPA	-	-
[LPA+SPA]	0.29	1

Figure 1-38 : Viscosités apparentes déterminées en extrusion pour les polyéthylènes (carrés vides) : FPE1 (rouge); FPE2 (rose) et FPE3 (bleu) et pour les polyamides (triangles pleins) : LPA (kaki) ; [LPA+SPA] (noir); SPA (vert clair)

Les viscosités apparentes des FPE sont toujours bien supérieures aux viscosités apparentes du SPA et du mélange des deux PA. Il n'est donc pas nécessaire que les viscosités soient très proches pour que la réaction interfaciale se fasse. Pour l'alliage à base de FPE3 et de SPA, l'écart de viscosités apparentes devient trop grand et rend le mélange des deux constituants très difficile. De même, comme la viscosité apparente du LPA est supérieure à celles du FPE1 et du FPE2, l'étape de mélangeage est aussi plus difficile. Il en résulte des alliages faiblement greffés et macro-séparés, comme nous l'avons vu au paragraphe I.B.III. Par ailleurs, quand la vitesse de rotation des vis augmente, l'écart des viscosités apparentes entre le FPE et le PA diminue, ce qui facilite le mélange (taux de renouvellement de l'interface) et augmente la quantité d'interface.

1.D.II.1.d. Evolution de la force pendant l'extrusion réactive

Les propriétés rhéologiques des constituants de l'extrusion réactive sont essentielles au début de la réaction interfaciale. Pourtant, la réaction chimique entre les deux polymères incompatibles va modifier les propriétés rhéologiques de l'alliage. Sur la Figure 1-39, nous avons représenté l'évolution de la force pendant l'extrusion réactive en fonction du temps. Le temps nul correspond au moment où les granulés de PA et de FPE sont complètement introduits. Dès que la réaction interfaciale commence entre le PA et le FPE, la force augmente, et cela, d'autant plus que la vitesse de cisaillement est élevée. Les propriétés

rhéologiques des alliages sont, en effet, fortement modifiées par la présence de nouvelles chaînes de copolymères et par la structuration de l'alliage dans le fondu.

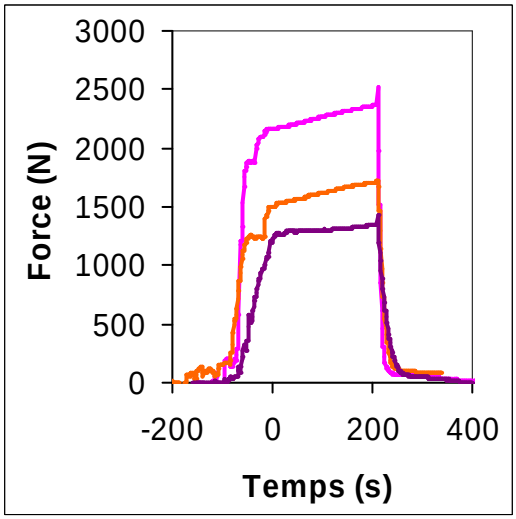


Figure 1-39 : Alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 60rpm (violet), à 100rpm (orange) et à 200rpm (rose)

Le rendement de l'extrusion réactive dépend de l'étape de mélangeage et de la cinétique de la réaction. Un cisaillement fort entraîne une dispersion rapide des deux constituants. Il permet donc aussi la formation d'une plus grande quantité d'aire interfaciale, où la réaction entre les deux polymères incompatibles pourra avoir lieu. La quantité de copolymères greffés augmente donc.

Nous retrouvons des conclusions équivalentes dans la littérature. L'extrusion réactive de PS terminé par une amine aliphatique terminale et de PI terminé par un anhydride permet aussi de conclure sur le taux de greffage plus grand pour des taux de cisaillement plus forts. Le taux de greffage maximal est aussi atteint plus rapidement avec un cisaillement intense. [Macosko 05] L'estimation du renouvellement de l'interface a montré que le cisaillement n'est pas le seul facteur pour expliquer l'augmentation du greffage. [Orr 97] En effet, même dans des conditions statiques de greffage, l'interface entre deux polymères incompatibles mutuellement réactifs devient progressivement rugueuse et permet aux nouvelles chaînes de copolymères de rester à l'interface. [Jiao 99b] Il existe donc un couplage avantageux pour la réaction, entre le renouvellement de l'interface, dû au cisaillement, et la génération de nouvelles interfaces, grâce à la formation de nouvelles chaînes de copolymères.

Pendant l'extrusion réactive de l'alliage FPE+[SPA+LPA], la vitesse de rotation des vis la plus élevée permet bien de former la plus grande quantité de copolymères. Malheureusement,

ce cisaillement fragmente la structure de l'alliage. La morphologie en sortie d'extrudeuse est donc complètement hors-équilibre.

1.D.II.2. Influence de la température d'extrusion

Nous avons aussi étudié l'influence de la température d'extrusion sur le greffage et la morphologie de l'alliage, en conservant une vitesse de rotation des vis constante et de 60 rpm. Les alliages T250, T260, T270, T280 et T295 correspondent respectivement aux alliages extrudés à 250, 260, 270, 280 et 295°C.

1.D.II.2.a. Morphologies des alliages

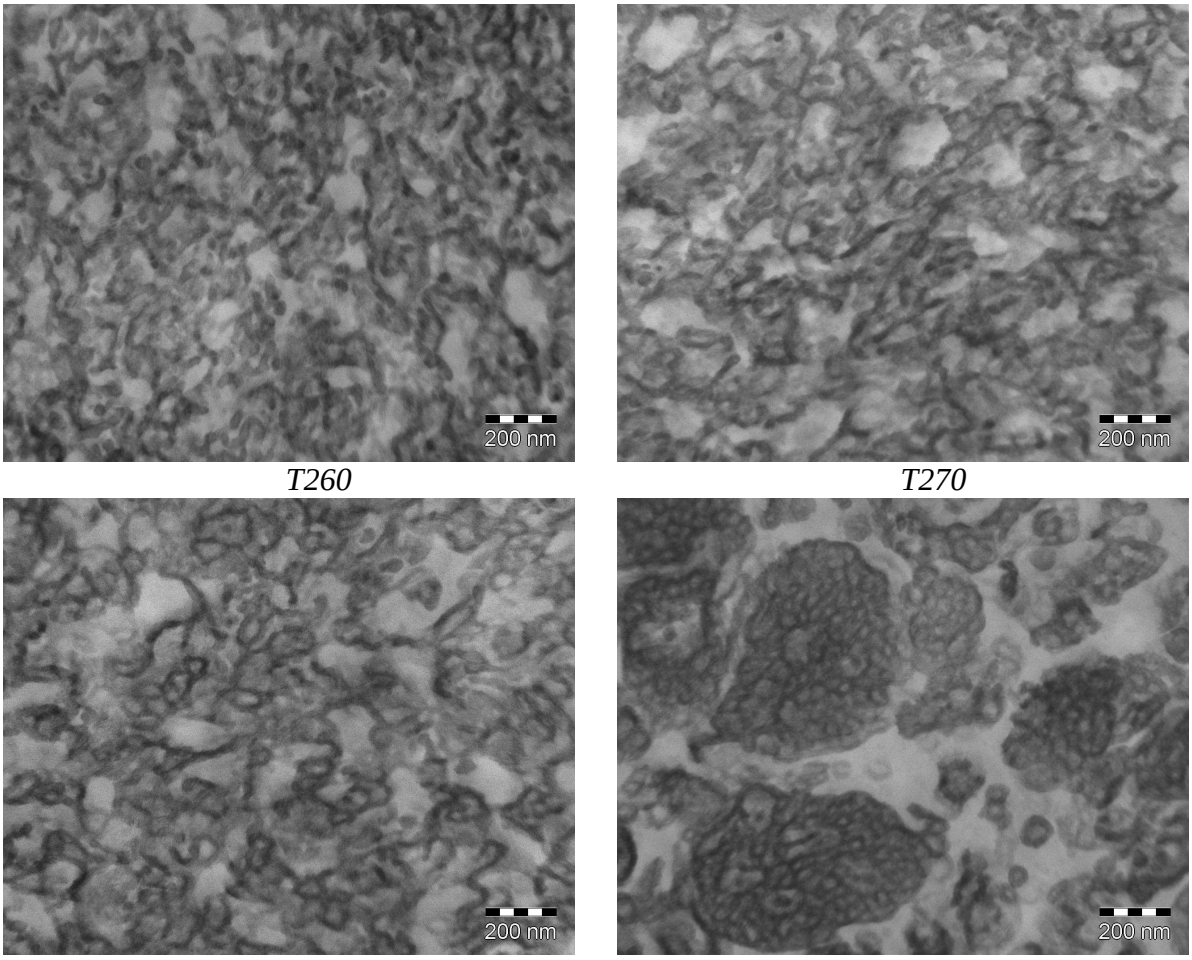
Les morphologies des alliages T260, T270, T280 et T295 sont présentées sur la Figure 1-40. L'alliage T250 a déjà été présenté dans le paragraphe précédent. Les alliages T250, T260, T270 et T280 adoptent tous des morphologies nano-structurées. La distance inter-domaine de PA/PE est assez similaire. Pour chaque alliage, elle varie de 40 à 130 nm. Nous constatons aussi que la continuité de la phase PA augmente avec la température. Cependant, une trop grande élévation de la température n'est pas bénéfique au greffage. L'alliage T295 a une morphologie grossière et cassée où le FPE semble expulsé d'une structure beaucoup plus fine. La distance inter-domaine PA/PE dans la nanostructure est d'environ 40 nm. Les domaines nanostructurés ont une surface moyenne de 400 nm^2.

1.D.II.2.b. Compositions des alliages

Les extrusions sélectives et l'observation de la structure des copolymères vont nous permettre de déterminer l'influence de la température d'extrusion sur la quantité de copolymères formée. Nous comparons donc les compositions en copolymères et en chaînes libres des trois alliages extrudés à 250°C, 270°C et 295°C, dans le Tableau 1-9.

Tx	Température d'extrusion (°C)	Alliage			Copolymère	
		%wtPA Libre	%wtFPE Libre	%wt copolymère	%wtPA	%wtFPE
T250	250	21	34	44	32	68
T270	270	21	35	44	34	66
T295	295	21	41	38	41	59
	Recuit	14	33	53	42	58

Tableau 1-9 : Compositions des alliages après extractions sélectives



T260 *T270*

T280 *T295*

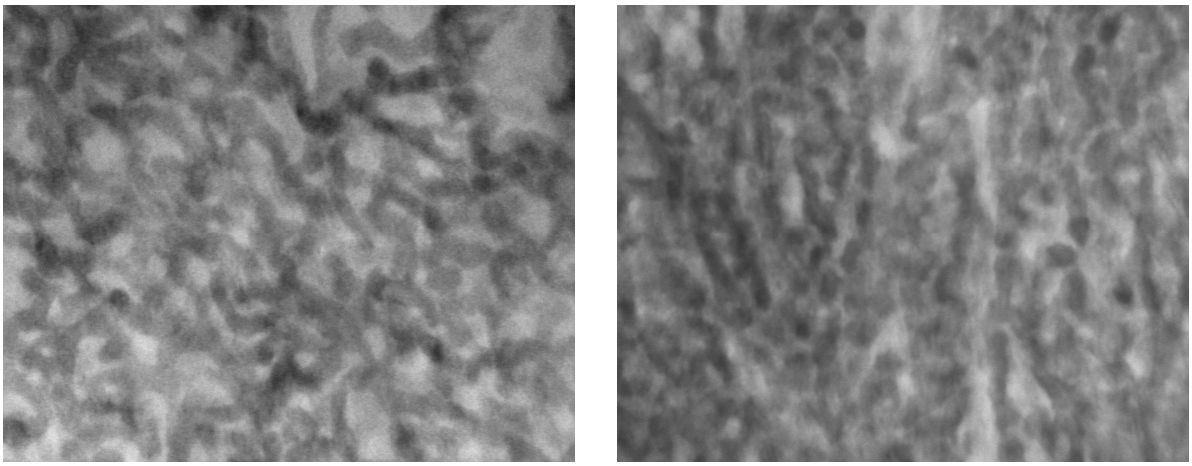
Figure 1-40 : Images TEM des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 260, 270, 280 et 295°C

Les alliages extrudés à 250°C et 270°C contiennent la même teneur en copolymères (44wt%) et chaînes non-réagies de PA et de PE. Les différences morphologiques observées dans ces deux alliages ne proviennent pas de leur composition mais certainement de l'influence du cisaillement sur les morphologies finales. Il en résulte une morphologie où les domaines de PA semblent plus continus à 270°C.

Par ailleurs, la teneur en copolymères de l'alliage extrudé à 295°C est plus faible et égale à de 38wt%. A cette température élevée, le greffage du PA sur toutes les chaînes de FPE2 semble plus difficile. A l'aide des observations microscopiques et des deux extractions sélectives, nous pouvons dire qu'il existe deux populations de FPE2 dans l'alliage. Il existe des chaînes de FPE très greffées, alors que d'autres n'ont pas réagi pendant l'extrusion réactive et sont complètement expulsées de la structure du copolymère. Une interprétation possible est qu'à 295°C, une première étape de greffage conduit à une forte différence de viscosité entre les chaînes greffées de copolymères et les chaînes non-réagies de FPE2. Les chaînes libres de FPE2 sont alors expulsées des domaines déjà greffés. Le greffage est alors fortement ralenti.

Il ne se produit plus sur de nouvelles chaînes de FPE2 mais se poursuit sur les chaînes de copolymères déjà existantes. Il en résulte des chaînes de copolymères très riches en PA.

La Figure 1-41 présente les structures des copolymères extraits, observées au TEM. Les copolymères extraits des alliages T250 et T270 sont plutôt cylindriques alors que celui de l'alliage T295 semble avoir une interface plus plane et une proportion en PA importante, en accord avec sa composition dans le Tableau 1-9.



T270 *T295*

Figure 1-41 : Images TEM des copolymères extraits des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 270 et 295°C

1.E. Conclusion du chapitre 1

Le but de l'étude présentée dans le chapitre 1 était d'obtenir des alliages nanostructurés cocontinus à base de polyéthylène fonctionnalisé (FPE) et de longues chaînes de polyamide. Le greffage et l'incorporation des longues chaînes de PA dans ces alliages a pour but d'introduire des enchevêtrements et des molécules liens entre les cristallites de PA.

L'extrusion réactive d'un polyéthylène fonctionnalisé avec un polyamide de faible masse (SPA) (2.5 kg/mol) permet de synthétiser une grande quantité de copolymères dans les alliages. Les chaînes non-réagies de FPE et de PA gonflent la nanostructuration des copolymères. Il en résulte des alliages nanostructurés et co-continus. L'alliage à base de FPE1 et de SPA contient une quantité de copolymères plus faible que celle de l'alliage synthétisé à partir du FPE2 et du SPA Ce second alliage contient des chaînes de copolymères que nous qualifierons d'« hyper-greffés ». Cet alliage contient aussi peu ou pas de SPA libre. A teneur équivalente en anhydride maléique et en terminaisons réactives sur le PA, le greffage est donc amélioré quand la fonctionnalité des chaînes de polyéthylène augmente.

Le remplacement de ce petit polyamide par un polyamide de plus grande masse (15 kg/mol) a un effet catastrophique sur le rendement de greffage. Seulement quelques pourcents de copolymères sont formés, l'alliage est une dispersion submicronique de polyamide dans une matrice de polyéthylène.

Il est possible de conserver la nanostructuration des alliages à base de petites chaînes de PA en mélangeant deux polyamides, un de faible masse (2.5 kg/mol) et un de plus grande masse (15 kg/mol), dans le même alliage. Les petites chaînes réagissent rapidement pour former beaucoup de copolymères, garantissant ainsi la nanostructuration. Le gonflement du copolymère par les chaînes non-greffées de PA est encore possible, et cela même si la masse molaire des longues chaînes de PA est plus grande que celle de la majorité des greffons.

L'ordre d'introduction des constituants du mélange est optimisé pour garantir un taux de greffage maximal et pour mieux contrôler la structure du copolymère. Un cisaillement plus important favorise le greffage mais conduit à une morphologie de l'alliage plus désordonnée en sortie d'extrudeuse, voire complètement fragmentée. La température d'extrusion n'a pas d'effet significatif sur le greffage jusqu'à une certaine limite (295°C). Au delà, une expulsion et une macroséparation du polyéthylène fonctionnalisé sont observées.

Un recuit au dessus de la fusion du PA permet d'atteindre une morphologie plus proche de l'équilibre thermodynamique. Quelque soit le FPE utilisé, les morphologies des alliages à deux polyamides évoluent fortement pendant le recuit en fondu. La phase de PA devient parfaitement continue. Un recuit d'une heure et demie suffit pour obtenir ces morphologies plus stables. Pendant le recuit, de nouvelles chaînes de PA sont greffées et les chaînes de PA libres réagissent entre elles pour former un polyamide de masse moyenne.

1.F. Bibliographie

[Aerdts 96] A. M. Aerdts, K. L. L. Eersels & G. Groeninckx. *Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides .1. Determination of the degree of randomness and number-average block length by means of C-13 NMR*. Macromolecules, vol. 29, no. 3, pages 1041–1045, 1996.

[Baker 01] C. Hu, G.-H Baker, W. Scott. Reactive polymer blending. Hanser Publishers, Munich, 2001.

[Bates 95] F. S. Bates, W. Maurer, T. P. Lodge, M. F. Schulz, M. W. Matsen, K. Almdal & K. Mortensen. *Isotropic Lifshitz behavior In block copolymer-homopolymer blends*. Physical Review Letters, vol. 75, no. 24, pages 4429–4432, 1995.

[Bates 97] F. S. Bates, W. W. Maurer, P. M. Lipic, M. A. Hillmyer, K. Almdal, K. Mortensen, G. H. Fredrickson & T. P. Lodge. *Polymeric bicontinuous microemulsions*. Physical Review Letters, vol. 79, no. 5, pages 849–852, 1997.

[Bell 10] J. R. Bell, K. Chang, C. R. Lopez-Barron, C. W. Macosko & D. C. Morse. *Annealing of cocontinuous polymer blends: effect of block copolymer molecular weight and Architecture*. Macromolecules, vol. 43, no. 11, pages 5024–5032, 2010.

[Bernstein 05] R. Bernstein, D. K. Derzon & K. T. Gillen. *Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis*. Polymer Degradation And Stability, vol. 88, no. 3, pages 480–488, 2005.

[Beyer 00] F. L. Beyer, S. P. Gido, C. Buschl, H. Iatrou, D. Uhrig, J. W. Mays, M. Y. Chang, B. A. Garetz, N. P. Balsara, N. B. Tan & N. Hadjichristidis. *Graft copolymers with regularly spaced, tetrafunctional branch points: Morphology and grain structure*. Macromolecules, vol. 33, no. 6, pages 2039–2048, 2000.

[Boucher 96] E. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervet, L. Leger & C. Creton. *Effects of the formation of copolymer on the interfacial adhesion between semicrystalline polymers*. Macromolecules, vol. 29, no. 2, pages 774–782, 1996.

[Brinker 07] K. L. Brinker, S. G. J. Mochrie & W. R. Burghardt. *Equilibrium dynamics of a polymer bicontinuous microemulsion*. Macromolecules, vol. 40, no. 14, pages 5150–5160, 2007.

[Charoensirisomboon 99] P. Charoensirisomboon, T. Chiba, S. I. Solomko, T. Inoue & M. Weber. *Reactive blending of polysulfone with polyamide: a difference in interfacial behavior between in situ formed block and graft copolymers*. Polymer, vol. 40, no. 24, pages 6803–6810, 1999.

[Charoensirisomboon 00a] P. Charoensirisomboon, T. C. Chiba, T. Inoue & M. Weber. *In situ formed copolymers as emulsifier and phase-inversion-aid in reactive polysulfone/polyamide blends*. Polymer, vol. 41, no. 15, pages 5977–5984, 2000.

[Charoensirisomboon 00b] P. Charoensirisomboon, T. Inoue & M. Weber. *Interfacial behavior of block copolymers in situ-formed in reactive blending of dissimilar polymers*. Polymer, vol. 41, no. 12, pages 4483–4490, 2000.

[Charoensirisomboon 00c] P. Charoensirisomboon, T. Inoue & M. Weber. *Pull-out of copolymer in situ-formed during reactive blending: effect of the copolymer architecture*. Polymer, vol. 41, no. 18, pages 6907–6912, 2000.

[Charoensirisomboon 01] P. Charoensirisomboon & M. Weber. *Reactive PSU/PA blends: comparison of materials prepared by mini-twin screw extruder and batch mixer*. Polymer, vol. 42, no. 16, pages 7009–7016, 2001.

[Chen 07] F. Chen, Y. Kondo & T. Hashimoto. *Control of nanostructure in mixtures of block copolymers: Curvature control via cosurfactant effects*. Macromolecules, vol. 40, no. 10, pages 3714–3723, 2007.

[Corvazier 01] L. Corvazier, L. Messe, C. L. O. Salou, R. N. Young, J. P. A. Fairclough & A. J. Ryan. *Lamellar phases and microemulsions in model ternary blends containing amphiphilic block copolymers*. Journal of Materials Chemistry, vol. 11, no. 11, pages 2864–2874, 2001.

[Dedecker 98] K. Dedecker & G. Groeninckx. *Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends - Part 2. Analysis of the phase inversion region and the co-continuous phase morphology*. Polymer, vol. 39, no. 21, pages 4993–5000, 1998.

[Dedecker 99] K. Dedecker & G. Groeninckx. *Interfacial graft copolymer formation during reactive melt blending of polyamide 6 and styrene-maleic anhydride copolymers*. Macromolecules, vol. 32, no. 8, pages 2472–2479, 1999.

[Dronet 09] S. Dronet. *Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et mélangeage réactif*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009.

[Eersels 96a] K. L. L. Eersels, A. M. Aerdts & G. Groeninckx. *Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides .2. Molecular characterization of PA 46 PA 6I blends as a function of the extrusion time, extrusion temperature, and blend composition*. Macromolecules, vol. 29, no. 3, pages 1046–1050, 1996.

[Eersels 96b] K. L. L. Eersels, G. Groeninckx, Y. Mengerink & S. VanderWal. *Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides .3. Molecular*

characterization using gradient elution chromatography (GEC). Macromolecules, vol. 29, no. 21, pages 6744–6749, 1996.

[Ellison 09] C. J. Ellison, A. J. Meuler, J. Qin, C. M. Evans, L. M. Wolf & F. S. Bates. b*icontinuous polymeric microemulsions from polydisperse diblock copolymers*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 113, no. 12, pages 3726–3737, 2009.

[Flat 07] J. J. Flat. *New comb-like nanostructured copolymers: A promising route towards new industrial applications*. Polymer Degradation And Stability, vol. 92, no. 12, pages 2278–2286, 2007.

[Fleury 10] G. Fleury & F. S. Bates. *Hierarchically structured bicontinuous polymeric microemulsions*. Soft Matter, vol. 6, no. 12, pages 2751–2759, 2010.

[Fredrickson 96a] G. H. Fredrickson. *Diffusion-controlled reactions at polymer-polymer interfaces*. Physical Review Letters, vol. 76, no. 18, pages 3440–3443, 1996.

[Fredrickson 96b] G. H. Fredrickson & S. T. Milner. *Time-dependent reactive coupling at polymer-polymer interfaces*. Macromolecules, vol. 29, no. 23, pages 7386–7390, 1996.

[Fredrickson 97] G. H. Fredrickson & F. S. Bates. *Design of bicontinuous polymeric microemulsions*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 35, no. 17, pages 2775–2786, 1997.

[Freluche 05a] M. Freluche. *Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de poly(methacrylathe de méthyle) et de polyamide-6*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.

[Freluche 05b] M. Freluche, I. Iliopoulos, J. J. Flat, A. V. Ruzette & L. Leibler. *Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending*. Polymer, vol. 46, no. 17, pages 6554–6562, 2005.

[Freluche 06] M. Freluche, I. Iliopoulos, M. Millequant, J. J. Flat & L. Leibler. *Graft copolymers of poly(methyl methacrylate) and polyamide-6: Synthesis by reactive blending and characterization*. Macromolecules, vol. 39, no. 20, page 6905–6912, 2006.

[Galloway 02] J. A. Galloway, M. D. Montminy & C. W. Macosko. *Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends*. Polymer, vol. 43, no. 17, pages 4715–4722, 2002.

[Galloway 05] J. A. Galloway, H. K. Jeon, J. R. Bell & C. W. Macosko. *Block copolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends*. Polymer, vol. 46, no. 1, pages 183–191, 2005.

[Gido 96] S. P. Gido, C. Lee, D. J. Pochan, S. Pispas, J. W. Mays & N. Hadjichristidis. *Synthesis, characterization, and morphology of model graft copolymers with trifunctional branch points*. Macromolecules, vol. 29, no. 22, pages 7022–7028, 1996.

[Girardon 98] V. Girardon, I. Correia, M. Tessier & E. Marechal. *Characterization of functional aliphatic oligoamides using N-trifluoroacetylation - I. NMR analysis*. European Polymer Journal, vol. 34, no. 3-4, pages 363–380, 1998.

[Guegan 94] P. Guegan, C. W. Macosko, T. Ishizone, A. Hirao & S. Nakahama. *Kinetics Of Chain Coupling At Melt Interfaces*. Macromolecules, vol. 27, no. 18, pages 4993–4997, 1994.

[Hamley 98] I. W. Hamley. The physics of block copolymers. Oxford, England, 1998.

[Harrats 03] C. Harrats, R. Fayt, R. Jerome & S. Blacher. *Stabilization of a cocontinuous phase morphology by a tapered diblock or triblock copolymer in polystyrene-rich low-density polvethylene/polstyrene blends*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 41, no. 2, pages 202–216, 2003.

[Harton 05] S. E. Harton, F. A. Stevie & H. Ade. *Diffusion-controlled reactive coupling at polymer-polymer interfaces*. Macromolecules, vol. 38, no. 9, pages 3543–3546, 2005.

[Hashimoto 90] T. Hashimoto, H. Tanaka & H. Hasegawa. *Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers .2. Effects Of Molecular-Weights Of Homopolymers*. Macromolecules, vol. 23, no. 20, pages 4378–4386, 1990.

[Hashimoto 92] T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Izumitani & S. T. Hyde. *Observation of mesh and strut structures in block copolymer homopolymer mixtures*. Macromolecules, vol. 25, no. 5, pages 1433–1439, 1992.

[Hillmyer 99] M. A. Hillmyer, W. W. Maurer, T. P. Lodge, F. S. Bates & K. Almdal. *Model bicontinuous microemulsions in ternary homopolymer block copolymer blends*. Journal Of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 23, pages 4814–4824, 1999.

[Holland 00] B. J. Holland & J. N. Hay. *Thermal degradation of nylon polymers*. Polymer International, vol. 49, no. 9, pages 943–948, 2000.

[Iliopoulos 06] F. Iliopoulos, L. Leibler, M. Freluche, J. J. Flat & P. Gerard. *Glassy-crystalline nanostructured polymers via reactive blending*. Macromolecular Symposia, vol. 245, pages 371–374, 2006. pas d'article puisque résumé.

[Janert 97] P. K. Janert & M. Schick. *Phase behavior of ternary homopolymer/diblock blends: Influence of relative chain lengths*. Macromolecules, vol. 30, no. 1, pages 137–144, 1997.

[Jeon 01] H. K. Jeon, H. T. O & J. K. Kim. *Characterization of the graft copolymers formed in situ in reactive blends*. Polymer, vol. 42, no. 7, pages 3259–3270, 2001.

[Jeon 04] H. K. Jeon, C. W. Macosko, B. Moon, T. R. Hoye & Z. H. Yin. *Coupling reactions of end- vs mid-functional polymers*. Macromolecules, vol. 37, no. 7, pages 2563–2571, 2004.

[Jeon 05] Hyun K. Jeon, Jianbin Zhang & Christopher W. Macosko. *Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends*. Polymer, vol. 46, no. 26, pages 12422 – 12429, 2005.

[Ji 05] S. X. Ji, T. R. Hoye & C. W. Macosko. *Primary amine (-NH2) quantification in polymers: functionality by F-19 NMR spectroscopy*. Macromolecules, vol. 38, no. 11, pages 4679–4686, 2005.

[Jiao 99a] J. B. Jiao, E. J. Kramer, S. de Vos, M. Moller & C. Koning. *Morphological changes of a molten polymer/polymer interface driven by grafting*. Macromolecules, vol. 32, no. 19, pages 6261–6269, 1999.

[Jiao 99b] J. B. Jiao, E. J. Kramer, S. de Vos, M. Moller & C. Koning. *Polymer interface instability caused by a grafting reaction*. Polymer, vol. 40, no. 12, pages 3585–3588, 1999.

[Jones 03] T. D. Jones, J. S. Schulze, C. W. Macosko & T. P. Lodge. *Effect of thermodynamic interactions on reactions at polymer/polymer interfaces*. Macromolecules, vol. 36, no. 19, pages 7212–7219, 2003.

[Khandpur 95] A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal & K. Mortensen. *Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition*. Macromolecules, vol. 28, no. 26, pages 8796–8806, 1995.

[Kim 03] H. Y. Kim, U. Jeong & J. K. Kim. *Reaction kinetics and morphological changes of reactive polymer-polymer interface*. Macromolecules, vol. 36, no. 5, pages 1594–1602, 2003.

[Kim 07] B. J. Kim, G. H. Fredrickson & E. J. Kramer. *Analysis of reaction kinetics of end-functionalized polymers at a PS/P2VP interface by DSIMS*. Macromolecules, vol. 40, no. 10, pages 3686–3694, 2007.

[Kohan 95] M. I. Kohan. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, New-York, 1995.

[Koizumi 94a] S. Koizumi, H. Hasegawa & T. Hashimoto. *Ordered structures of block copolymer/homopolymer mixtures .5. Interplay of macrophase and microphase transitions*. Macromolecules, vol. 27, no. 22, pages 6532–6540, 1994.

[Koizumi 94b] S. Koizumi, H. Hasegawa & T. Hashimoto. *Spatial-distribution of homopolymers in block-copolymer microdomains as observed by a combined Sans And Saxs method*. Macromolecules, vol. 27, no. 26, pages 7893–7906, 1994.

[Koning 98] C. Koning, M. van Duin, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Strategies for compatibilization of polymer blends*. Progress In Polymer Science, vol. 23, no. 4, pages 707–757, 1998.

[Koriyama 99] Hiroshi Koriyama, Hideko T. Oyama, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, Martin Weber & Eckhard Koch. *Studies on the reactive polysulfone-polyamide interface: interfacial thickness and adhesion*. Polymer, vol. 40, no. 23, pages 6381 – 6393, 1999.

[Lee 97] C. Lee, S. P. Gido, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, N. B. Tan, S. F. Trevino & J. W. Mays. *H-shaped double graft copolymers: Effect of molecular architecture on morphology*. Journal of Chemical Physics, vol. 107, no. 16, pages 6460–6469, 1997.

[Lee 98] C. Lee, S. P. Gido, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, N. B. Tan, S. F. Trevino & J. W. Mays. *pi-shaped double-graft copolymers: effect of molecular architecture on morphology*. Polymer, vol. 39, no. 19, pages 4631–4638, 1998.

[Lee 01] J. H. Lee, N. P. Balsara, R. Krishnamoorti, H. S. Jeon & B. Hammouda. *Designing balanced surfactants for mixtures of immiscible polymers*. Macromolecules, vol. 34, no. 19, pages 6557–6560, 2001.

[Leibler 80] L. Leibler. *Theory of microphase separation in block co-polymers*. Macromolecules, vol. 13, no. 6, pages 1602–1617, 1980.

[Leibler 88] L. Leibler. *Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends*. Makromolekulare Chemie-macromolecular Symposia, vol. 16, pages 1–17, 1988.

[Li 01] J. Li & B. D. Favis. *Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends*. Polymer, vol. 42, no. 11, pages 5047–5053, 2001.

[Li 02] J. M. Li, P. L. Ma & B. D. Favis. *The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends*. Macromolecules, vol. 35, no. 6, pages 2005–2016, 2002.

[Lopez-Barron 09a] C. R. Lopez-Barron & C. W. Macosko. *Characterizing interface shape evolution in immiscible polymer blends via 3D image analysis*. Langmuir, vol. 25, no. 16, pages 9392–9404, 2009.

[Lopez-Barron 09b] C. R. Lopez-Barron & C. W. Macosko. *Coarsening of PS/SAN blends with cocontinuous morphology studied with 3D image analysis*. Macromolecular Symposia, vol. 283-84, pages 348–353, 2009.

[Luzinov 00] I. Luzinov, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Dependence of phase morphology and mechanical properties of PS/SBR/PE ternary blends on composition: transition from core-shell to triple-phase continuity structures*. Polymer, vol. 41, no. 9, pages 3381–3389, 2000.

[Lynd 08] N. A. Lynd, A. J. Meuler & M. A. Hillmyer. *Polydispersity and block copolymer self-assembly*. Progress In Polymer Science, vol. 33, no. 9, pages 875–893, 2008.

[Lyu 99] S. P. Lyu, J. J. Cernohous, F. S. Bates & C. W. Macosko. *Interfacial reaction induced roughening in polymer blends*. Macromolecules, vol. 32, no. 1, pages 106–110, 1999.

[Lyu 02] S. Lyu, T. D. Jones, F. S. Bates & C. W. Macosko. *Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence*. Macromolecules, vol. 35, no. 20, pages 7845–7855, 2002.

[Lyu 03] S. P. Lyu. *Block copolymers suppressing droplet coalescence through stopping film rupture*. Macromolecules, vol. 36, no. 26, pages 10052–10055, 2003.

[Macosko 96] C. W. Macosko, P. Guegan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal & T. Inoue. *Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers*. Macromolecules, vol. 29, no. 17, pages 5590–5598, 1996.

[Macosko 01] CW Macosko, Jeon HK & Schulze JS. Encyclopedia of materials: science and technology, vol. 1. Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Illschner B, Kramer EJ, Mahajan S Oxford Elsevier, 2001.

[Macosko 05] C. W. Macosko, H. K. Jeon & T. R. Hoye. *Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization*. Progress In Polymer Science, vol. 30, no. 8-9, pages 939–947, 2005.

[Matsen 94] M. W. Matsen & M. Schick. *Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt*. Physical Review Letters, vol. 72, no. 16, pages 2660–2663, 1994.

[Matsen 95] M. W. Matsen. *Phase-Behavior Of Block-copolymer homopolymer blends*. Macromolecules, vol. 28, no. 17, pages 5765–5773, 1995.

[Matsen 96] M. W. Matsen & F. S. Bates. *Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories*. Macromolecules, vol. 29, no. 4, pages 1091–1098, 1996.

[Messe 03] L. Messe, L. Corvazier & A. J. Ryan. *Effect of the molecular weight of the homopolymers on the morphology in ternary blends of polystyrene, polyisoprene, polystyrene-blockpolyisoprene copolymer*. Polymer, vol. 44, no. 24, pages 7397–7403, 2003.

[Meuler 09] A. J. Meuler, M. A. Hillmyer & F. S. Bates. *Ordered network mesostructures in block polymer materials*. Macromolecules, vol. 42, no. 19, pages 7221–7250, 2009.

[Milner 94] S. T. Milner. *Chain architecture and asymmetry in copolymer microphases*. Macromolecules, vol. 27, no. 8, pages 2333–2335, 1994.

[Omonov 07a] T. S. Omonov, C. Harrats, G. Groeninckx & P. Moldenaers. *Anisotropy and instability of the co-continuous phase morphology in uncompatibilized and reactively compatibilized polypropylene/polystyrene blends*. Polymer, vol. 48, pages 5289–5302, 2007.

[Omonov 07b] T. S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers & G. Groeninckx. *Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios*. Polymer, vol. 48, pages 5917–5927, 2007.

[Orr 97] C. A. Orr, A. Adedeji, A. Hirao, F. S. Bates & C. W. Macosko. *Flow-induced reactive self-assembly*. Macromolecules, vol. 30, no. 4, pages 1243–1246, 1997.

[Orr 01] C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon & C. W. Macosko. *Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers*. Polymer, vol. 42, no. 19, pages 8171–8178, 2001.

[O'Shaughnessy 96a] B. O'Shaughnessy & U. Sawhney. *Polymer reaction kinetics at interfaces*. Physical Review Letters, vol. 76, no. 18, pages 3444–3447, 1996.

[O'Shaughnessy 96b] B. O'Shaughnessy & U. Sawhney. *Reaction kinetics at polymer-polymer interfaces*. Macromolecules, vol. 29, no. 22, pages 7230–7239, 1996.

[O'Shaughnessy 99a] B. O'Shaughnessy & D. Vavylonis. *Reactions at polymer interfaces: Transitions from chemical to diffusion-control and mixed order kinetics*. Europhysics Letters, vol. 45, no. 5, pages 638–644, 1999.

[O'Shaughnessy 99b] B. O'Shaughnessy & D. Vavylonis. *Reactive polymer interfaces: How reaction kinetics depend on reactivity and density of chemical groups*. Macromolecules, vol. 32, no. 6, pages 1785–1796, 1999.

[Ostwald 25] W. Ostwald. *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme*. Kolloid-Zeitschrift, vol. 36, pages 99–117, 1925.

[Oyama 01a] H. T. Oyama & T. Inoue. *Kinetics and mechanism of coupling of functionalized chains at the immiscible polymer-polymer interface*. Macromolecules, vol. 34, no. 10, pages 3331–3338, 2001.

[Oyama 01b] H. T. Oyama, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber & K. Tamaru. *Interfacial coupling between immiscible polymers: Reactive interface between polysulfone and amorphous polyamide*. Macromolecules, vol. 34, no. 20, pages 7017–7024, 2001.

[Pagnoulle 01] C. Pagnoulle & R. Jerome. *Reactive compatibilization of SAN/EPR blends. 2. Effect of type and content of reactive groups randomly attached to SAN*. Macromolecules, vol. 34, no. 4, pages 965–975, 2001.

[Pan 01] L. Pan, T. Chiba & T. Inoue. *Reactive blending of polyamide with polyethylene: pull-out of in situ-formed graft copolymer*. Polymer, vol. 42, no. 21, pages 8825–8831, 2001.

[Pan 02] L. H. Pan, T. Inoue, H. Hayami & S. Nishikawa. *Reactive blending of polyamide with polyethylene: pull-out of in situ-formed graft copolymers and its application for high-temperature materials*. Polymer, vol. 43, no. 2, pages 337–343, 2002.

[Pernot 02] H. Pernot, M. Baumert, F. Court & L. Leibler. *Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending*. Nature Materials, vol. 1, no. 1, pages 54–58, 2002.

[Pernot 03] H. Pernot. *Polymères nanostructurés à base de polyéthylène et de polyamide synthétisés par extrusion réactive : Conception et Propriétés*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.

[Pochan 96a] D. J. Pochan, S. P. Gido, S. Pispas & J. W. Mays. *Morphological transitions in an I2S simple graft block copolymer: From folded sheets to folded lace to randomly oriented worms at equilibrium*. Macromolecules, vol. 29, no. 15, pages 5099–5105, 1996.

[Pochan 96b] D. J. Pochan, S. P. Gido, S. Pispas, J. W. Mays, A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley & N. J. Terrill. *Morphologies of microphase-separated A(2)B simple graft copolymers*. Macromolecules, vol. 29, no. 15, pages 5091–5098, 1996.

[Potschke 03] P. Potschke & D. R. Paul. *Formation of Co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends*. Journal Of Macromolecular Science-Polymer Reviews, vol. C43, no. 1, pages 87–141, 2003.

[Quaedflieg 05] M. Quaedflieg & L. Rijks. *New developments in micro-compounding of nanocomposites*. DSM Xplore Internet-Paper, pages 1–2, 2005.

[Sakurai 98] S. Sakurai, H. Irie, H. Umeda, S. Nomura, H. H. Lee & J. K. Kim. *Gyroid structures and morphological control in binary blends of polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 31, no. 2, pages 336–343, 1998.

[Sarazin 07] P. Sarazin & B. D. Favis. *Stability of the co-continuous morphology during melt mixing for poly(epsilon-caprolactone)/polystyrene blends*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 45, no. 7, pages 864–872, 2007.

[Schulze 00] J. S. Schulze, J. J. Cernohous, A. Hirao, T. P. Lodge & C. W. Macosko. *Reaction kinetics of end-functionalized chains at a polystyrene/poly(methyl methacrylate) interface*. Macromolecules, vol. 33, no. 4, pages 1191–1198, 2000.

[Schulze 01] J. S. Schulze, B. Moon, T. P. Lodge & C. W. Macosko. *Measuring copolymer formation from end-functionalized chains at a PS/PMMA interface using FRES and SEC*. Macromolecules, vol. 34, no. 2, pages 200–205, 2001.

[Schwahn 00] D. Schwahn, K. Mortensen, H. Frielinghaus, K. Almdal & L. Kielhorn. *Thermal composition fluctuations near the isotropic Lifshitz critical point in a ternary mixture of a homopolymer blend and diblock copolymer*. Journal of Chemical Physics, vol. 112, no. 12, pages 5454–5472, 2000.

[Scott 95] C. E. Scott & C. W. Macosko. *Morphology development during the initial-stages of polymer-polymer blending*. Polymer, vol. 36, no. 3, pages 461–470, 1995.

[Spontak 04] R.J. Spontak & N.P. Patel. Developments in block copolymer science and technology, chapitre Chapitre 5 : Phase Behavior of Block Copolymer blends, pages 159–212 (367). 2004.

[Steurer 98] A. Steurer & G. P. Hellmann. *Reactive blending: Inhomogeneous interface grafting in melts of maleinated polystyrene and polyamides*. Polymers For Advanced Technologies, vol. 9, no. 5, pages 297–306, 1998.

[Sundararaj 95] U. Sundararaj & C. W. Macosko. *Drop breakup and coalescence in polymer blends - the effects of concentration and compatibilization*. Macromolecules, vol. 28, no. 8, pages 2647–2657, 1995.

[Tanaka 91] H. Tanaka, H. Hasegawa & T. Hashimoto. *Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers .1. Solubilization Of Low-Molecular-Weight Homopolymers*. Macromolecules, vol. 24, no. 1, pages 240–251, 1991.

[Teubner 87] M. Teubner & R. Strey. *Origin of the scattering peak in microemulsions*. Journal of Chemical Physics, vol. 87, no. 5, pages 3195–3200, 1987.

[Thompson 00] R. B. Thompson & M. W. Matsen. *Improving polymeric microemulsions with block copolymer polydispersity*. Physical Review Letters, vol. 85, no. 3, pages 670–673, 2000.

[Utracki 89] L.A. Utracki. Polymer alloys and blends. Hanser Verlag Munich, 1989.

[van Duin 98] M. van Duin, M. Aussems & R. J. M. Borggreve. *Graft formation and chain scission in blends of polyamide-6 and -6.6 with maleic anhydride containing polymers*. Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, vol. 36, no. 1, pages 179–188, 1998.

[Wanakule 08] N. S. Wanakule, A. J. Nedoma, M. L. Robertson, Z. Fang, A. Jackson, B. A. Garetz & N. P. Balsara. *Characterization of micron-sized periodic structures in multicomponent polymer blends by ultra-small-angle neutron scattering and optical microscopy*. Macromolecules, vol. 41, no. 2, pages 471–477, 2008.

[Washburn 00] N. R. Washburn, T. P. Lodge & F. S. Bates. *Ternary polymer blends as model surfactant systems*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 30, pages 6987–6997, 2000.

[Winey 91] K. I. Winey, E. L. Thomas & L. J. Fetters. *Swelling A Lamellar Diblock Copolymer With Homopolymer - Influences Of Homopolymer Concentration And Molecular-Weight*. Macromolecules, vol. 24, no. 23, pages 6182–6188, 1991.

[Winey 92] K. I. Winey, E. L. Thomas & L. J. Fetters. *Isothermal morphology diagrams for binary blends of diblock copolymer and homopolymer*. Macromolecules, vol. 25, no. 10, pages 2645–2650, 1992.

[Yin 01] Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Reactive blending of functional PS and PMMA: Interfacial behavior of in situ formed graft copolymers*. Macromolecules, vol. 34, no. 15, pages 5132–5139, 2001.

[Yin 02] Z. Yin, C. Koulic, H. K. Jeon, C. Pagnoulle, C. W. Macosko & R. Jerome. *Effect of molecular weight of the reactive precursors in melt reactive blending*. Macromolecules, vol. 35, no. 24, pages 8917–8919, 2002.

[Yin 03a] Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Dependence of the interfacial reaction and morphology development on the functionality of the reactive precursors in reactive blending*. Macromolecular Symposia, vol. 198, pages 197–208, 2003.

[Yin 03b] Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Probing of the reaction progress at a PMMA/PS interface by using anthracene-labeled reactive PS chains*. Langmuir, vol. 19, no. 2, pages 453–457, 2003.

[Zhang 08] C. L. Zhang, L. F. Feng, J. Zhao, H. Huang, S. Hoppe & G. H. Hu. *Efficiency of graft copolymers at stabilizing co-continuous polymer blends during quiescent annealing*. Polymer, vol. 49, no. 16, pages 3462–3469, 2008.

[Zhu 06] Y. Q. Zhu, E. Burgaz, S. P. Gido, U. Staudinger, R. Weidisch, D. Uhrig & J. W. Mays. *Morphology and tensile properties of multigraft copolymers with regularly spaced tri-, tetra-, and hexafunctional junction points*. Macromolecules, vol. 39, no. 13, pages 4428–4436, 2006.

Chapitre 2 : Cristallisation

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés cristallines du polyamide 6 et du polyéthylène dans les alliages synthétisés dans le chapitre 1.

Le début du chapitre décrit les principales caractéristiques des deux homopolymères semi-cristallins. Nous présentons aussi quelques résultats de la littérature sur l'influence du confinement des blocs cristallins de copolymères sur la cristallisation.

Nous présentons ensuite un projet d'article sur les propriétés cristallines dans un alliage nanostructuré à base du polyéthylène fonctionnalisé FPE1 et des petites chaînes de polyamide (SPA). L'orientation des greffons de polyamide par rapport aux interfaces de la nanostructure des copolymères greffés a été étudiée.

Après avoir rapidement étudié la cristallisation dans les mélanges des deux polyamides, nous nous intéressons, dans les quatrième et cinquième parties de ce chapitre, aux propriétés de cristallisation des alliages à base de ce mélange bimodal de polyamides. Nous montrons comment l'ordre d'introduction des produits dans l'extrudeuse modifie les propriétés cristallines des deux phases de PA et de FPE. La teneur et la composition de la phase de polyamide influencent la morphologie des alliages et mais aussi les propriétés cristallines des deux semi-cristallins.

CHAPITRE 2 : CRISTALLISATION 103

2.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 105
2.A.I. CRISTALLISATION DES HOMOPOLYMERES SEMI-CRISTALLINS 105
2.A.II. CRISTALLISATION CONFINEE DANS LES COPOLYMERES 109
2.A.III. CRISTALLISATION FRACTIONNEE 112
2.B. CRISTALLISATION DES ALLIAGES A BASE DE PA DE PETITE MASSE (SPA) 114
ARTICLE 2: CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE AND POLYAMIDE 6 IN A CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLEND 116
2.C. CRISTALLISATION DES MELANGES DES DEUX POLYAMIDES (SPA ET LPA) 136
2.D. CRISTALLISATION DES ALLIAGES CONTENANT LES DEUX POLYAMIDES 138
2.D.I. ALLIAGES AVEC DEUX PA ET FPE1 138
2.D.II. COPOLYMERES 140
2.E. INFLUENCE DE LA TENEUR ET DE LA COMPOSITION DE LA PHASE DE POLYAMIDE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES 142
2.E.I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN PA 142
2.E.II. INFLUENCE DE LA TENEUR EN POLYAMIDE DE GRANDE MASSE 147
2.F. CONCLUSION DU CHAPITRE 2 151
2.G. BIBLIOGRAPHIE 153

2.A. Etude bibliographique

Dans cette partie, nous présentons d'abord comment le polyamide 6 et le polyéthylène cristallisent puis nous abordons quelques caractéristiques de la cristallisation confinée dans les copolymères.

2.A.I. Cristallisation des homopolymères semi-cristallins

Nous décrivons d'abord l'organisation générale des polymères semi-cristallins, puis plus particulièrement celles du polyamide 6 et du polyéthylène purs.

2.A.I.1. Généralités sur les homopolymères semi-cristallins

Un polymère semi-cristallin est toujours organisé à différentes échelles. Grâce à des interactions de type Van der Waals ou liaisons hydrogène, les chaînes sont localement capables de se replier et de s'orienter parallèlement les unes par rapport aux autres. Les segments de chaînes ainsi organisés forment un arrangement tridimensionnel cristallin dont les paramètres de maille varient entre 0.2 et 3 nm. Au niveau supérieur de la structure (5 à 200 nm), l'organisation est constituée d'empilements de lamelles cristallines séparées par des couches amorphes. La phase amorphe est constituée de bouts de chaînes, des chaînes liens et de segments de chaînes enchevêtrées ou non-enchevêtrées. L'ordre dans les couches amorphes est à très faible distance, contrairement à celui des lamelles cristallines. L'ensemble des lamelles cristallines et amorphes est tenu par les molécules liens et par les enchevêtrements à travers la phase amorphe. L'ensemble des cristallites peut former des paquets ou même une superstructure : les sphérolites (1 à 100 microns). [Haudin 95]

La cinétique de cristallisation isotherme d'un homopolymère peut être décrite par l'équation d'Avrami : $1-\chi_c = \exp(-Kt^n)$. χ_c est la fraction volumique cristalline (0 à 1), n est l'exposant d'Avrami et K est une constante de vitesse. L'exposant d'Avrami n peut être décomposé en deux termes ($n=n_n+n_p$). Le premier terme n_n indique le type de nucléation et varie de 0 à 1, selon que la nucléation est instantanée ou sporadique. Généralement, la nucléation d'un polymère semi-cristallin est sporadique (ou hétérogène) et a lieu sur des hétérogénéités qui sont déjà présentes dans le fondu (impuretés, restes de catalyseurs…). La nucléation devient instantanée ou homogène quand la chaîne doit s'agréger pour former un nucléus. Comme cela nécessite de passer une haute barrière énergétique, la nucléation homogène a toujours lieu à une température beaucoup plus basse que la nucléation hétérogène, mais au dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Le second terme n_p décrit la dimension de

croissance, de 1 à 3, selon que la croissance des cristaux a lieu dans une, deux ou trois dimensions. Quand l'exposant d'Avrami est inférieur à 1, la cristallisation est complètement contrôlée par la nucléation. [Muller 05]

2.A.I.2. Polyamide 6

Dans le polyamide 6, des liaisons hydrogène se forment entre les groupements amide et les groupements carbonyle. Ces liaisons peuvent se former dans la phase amorphe et entre les chaînes cristallisées. [Kohan 95] Cela induit une organisation cristalline en feuillets. La structure cristalline qui s'établit assure le plus de liaisons hydrogène possibles. La distribution des liaisons hydrogène inter-chaînes dans l'espace définit principalement deux phases cristallines stables, appelées α et γ (Figure 2-1). Ces deux structures cristallographiques sont caractérisables par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS sur la Figure 2-2), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [Medellin-Rodriguez 04], par RMN ou par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). [Penel-Pierron 01]

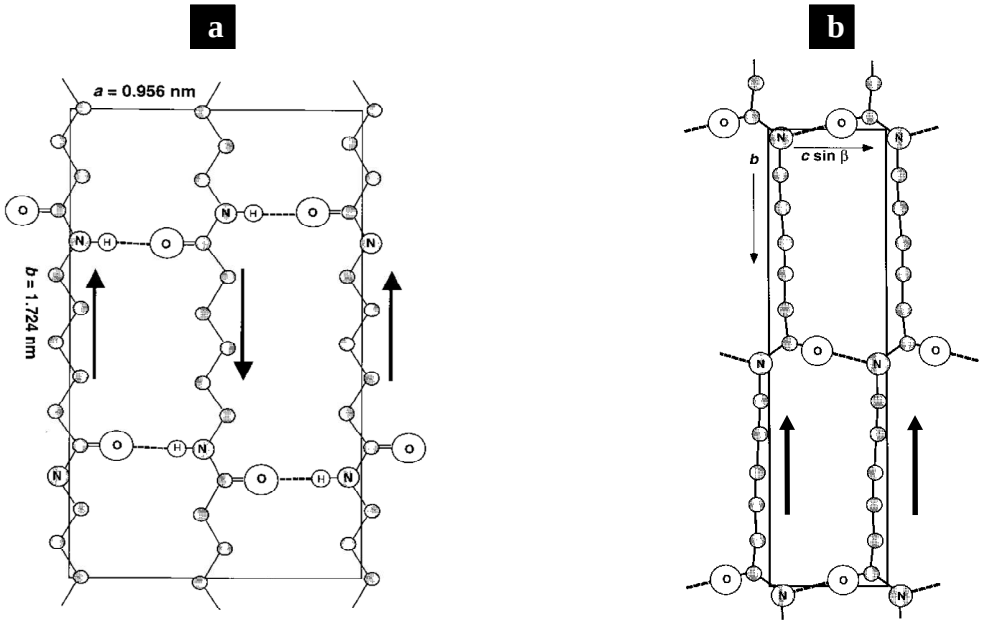


Figure 2-1 : Conformations théoriques possibles des chaînes de polyamide 6 (a) conformation anti-parallèle (phase α) (b) conformation parallèle (phase γ) [Kohan 95]

Les chaînes de la phase α adoptent une conformation anti-parallèle, la plus stable thermodynamiquement. La phase α est monoclinique avec les paramètres de maille suivants : a = 9.56Å ; b = 17.24Å (axe des chaînes) ; c = 8.01Å et un angle β = 67°. Les chaînes sont complètement dépliées en zigzag et forment des plans de molécules liées par des liaisons hydrogène (plans (001)). La phase α se caractérise en diffraction des rayons X par deux raies

intenses 4.49 Å et 3.79 Å, correspondant respectivement aux plans (200) et (002)+(202). Cette phase est obtenue à partir du fondu par un refroidissement lent ou par une cristallisation isotherme à une température supérieure à 190°C.

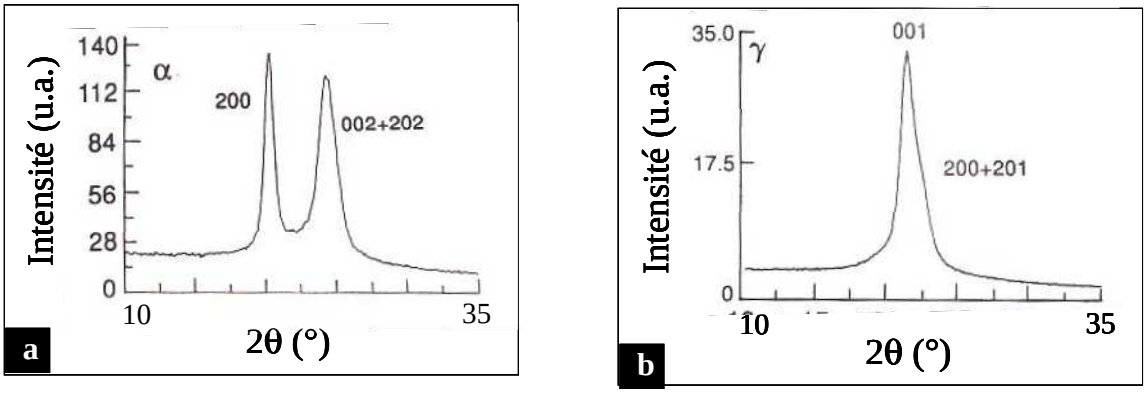


Figure 2-2 : Spectres de diffraction des rayons X du polyamide 6 (a) phase α et (b) phase γ [Kohan 95]

Pour former le maximum de liaisons hydrogène dans la phase γ, les chaînes en conformation parallèle sont obligées de se vriller de 30° au niveau des groupements amide par rapport à l'axe de la chaîne. Dans cette phase, les liaisons hydrogène ne sont plus coplanaires mais sont de part et d'autre des plans formés par les chaînes carbonées. La phase γ est monoclinique mais elle est souvent appelée pseudo-hexagonale. Elle a pour paramètres de maille : a = 9.33 Å; b = 16.88 Å (axe des chaînes) ; c = 4.78 Å et β = 121°. En diffraction des rayons X, cette phase se caractérise par un pic principal à 4.13 Å, correspondant au plan (001), et un épaulement (200)+(201). La phase γ est formée à partir d'une cristallisation isotherme à une température inférieure à 130 °C ou par un refroidissement rapide à partir du fondu.

Ces deux phases diffèrent en DSC par leur température de fusion, 215°C pour la phase γ et 220°C pour la phase α. [Fornes 03] L'écart est assez faible et les pics de fusion du polyamide sont, en général, complexes (épaulement, dédoublement). [Medellin-Rodriguez 04] La Figure 2-3 présente deux thermogrammes de DSC modulée que nous avons réalisés au premier chauffage sur deux échantillons de PA6, en phases α et γ. Nous mettons bien en évidence que le pic de fusion est complexe. Dès 150°C, un phénomène de fusion-cristallisation se produit pendant la rampe de température, pour les deux phases de PA. La partie basse température du pic de fusion dépend fortement de l'histoire thermique du matériau. Les variations de cette partie du thermogramme sont interprétées dans la littérature de différentes manières. Elles peuvent être attribuées à des phénomènes de recristallisation et de fusion, à la présence de différentes phases cristallines (pour le PA6 : phases α et γ ou même une phase polymorphique

β), à la fusion de cristaux secondaires, ou encore à une distribution large de taille de cristaux. Le taux de cristallinité mesuré au chauffage du PA6 n'est donc pas forcément représentatif de la cristallinité réellement présente à température ambiante. Nous préférerons toujours déterminer le taux de cristallinité du PA en faisant le rapport de l'enthalpie de cristallisation au refroidissement sur l'enthalpie de référence d'un polyamide 6 100% cristallin (241J/g). [Fornes 03].

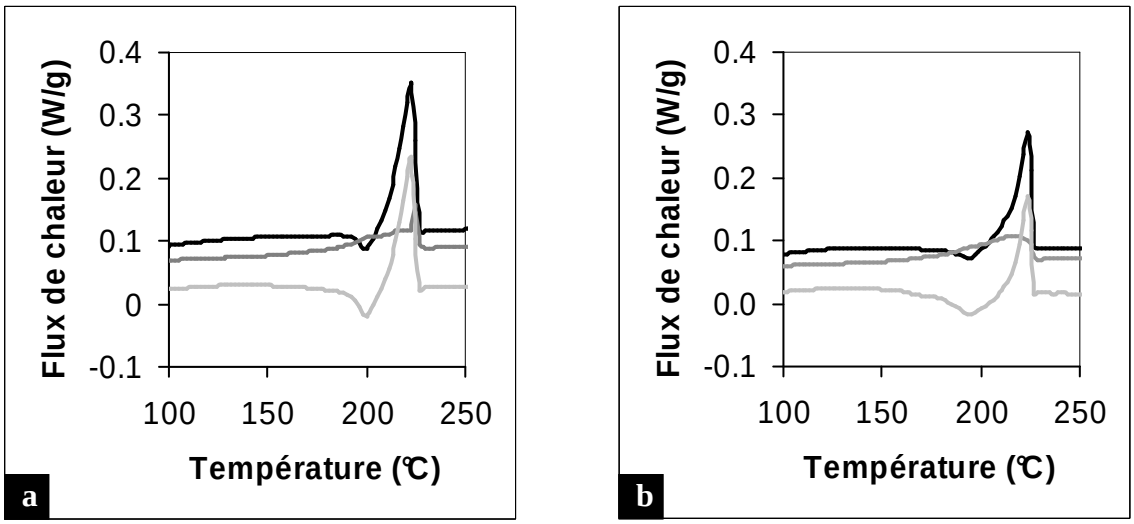


Figure 2-3 : Thermogrammes du PA6 mesurés en DSC modulée
(a) phase α et (b) phase γ
(chauffage à 2°C/min avec une température modulée de ±0.21° toutes les 40 secondes)
Flux de chaleur total (noir) ; « reverse » (gris foncé) et « non-reverse » (gris clair)
Signal exothermique vers le bas

2.A.I.3. Polyéthylène

Comme le montre la Figure 2-4, les chaînes de polyéthylène s'organisent en zigzag planaire dans une maille cristalline orthorhombique. Les paramètres de maille sont : a = 7.42 Å ; b = 4.95 Å ; c = 2.55 Å (axe de la chaîne) et α = β= γ = 90°. Le spectre caractéristique du HDPE (polyéthylène haute densité) obtenu par diffraction des rayons X présente deux réflexions principales à 4.15 Å et 3.76 Å, associées aux plans (110) et (200).

Nos polyéthylènes fonctionnalisés adoptent la même phase cristalline que le polyéthylène haute densité (HDPE) mais leur niveau d'organisation s'arrête aux paquets de lamelles. Nous n'observons pas de sphérolites, ils sont beaucoup moins cristallins. [Bunn 39]

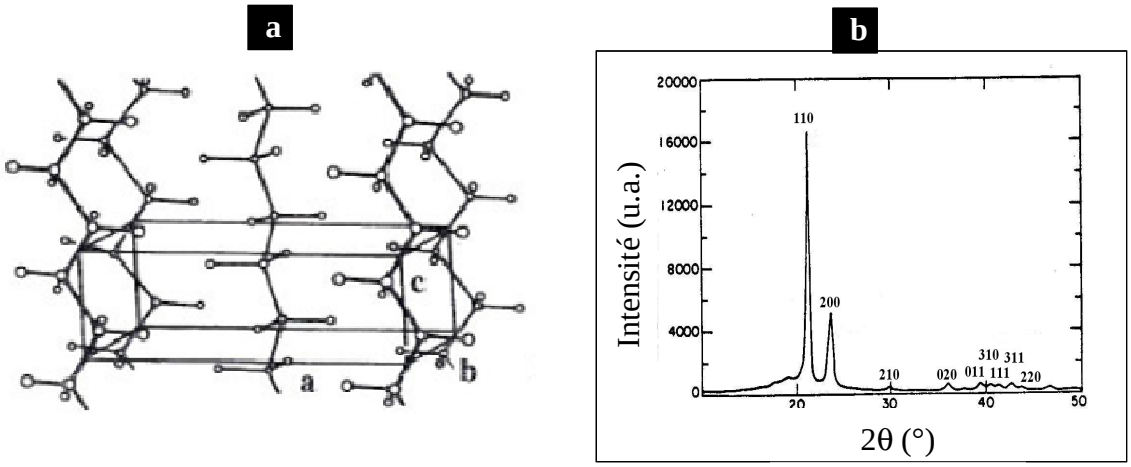


Figure 2-4 : (a) Schéma de la structure orthorhombique du polyéthylène [Lin 94]
(b) Spectre de diffraction des rayons X d'un polyéthylène haute densité [Butler 95]

2.A.II. Cristallisation confinée dans les copolymères

Dans un copolymère, la cristallisation d'un bloc semi-cristallin diffère de la cristallisation de son homopolymère équivalent. Nous présentons par ordre de complexité, le cas des diblocs à un seul bloc semi-cristallin, puis avec les deux blocs semi-cristallins, et enfin le cas particulier des copolymères greffés en peigne.

2.A.II.1. Diblocs à un bloc semi-cristallin

La morphologie d'un copolymère dibloc avec un bloc semi-cristallin et un bloc amorphe résulte de la compétition entre la cristallisation et la force de ségrégation, due à l'incompatibilité des deux blocs du copolymère. [Hamley 99] [Loo 04] [Muller 05] L'incompatibilité des deux blocs imposera une microséparation de phase, comme nous l'avons vu précédemment, alors que la cristallisation favorisera une structure alternée de couches amorphes et de lamelles cristallines, comme dans les homopolymères semi-cristallins. De plus, l'existence et l'orientation des repliements de chaînes cristallines dans les copolymères à bloc semi-cristallin dépendent aussi du processus qui impose la structure au copolymère. Finalement, trois températures sont essentielles pour déterminer quelle force contrôlera la structure du copolymère avec un bloc semi-cristallin : la température ordre-désordre (T_{ODT}) du copolymère, la température de cristallisation du bloc semi-cristallin (T_C) et la température de la transition vitreuse du bloc amorphe (T_G).

Pour un copolymère désordonné pendant la cristallisation du bloc semi-cristallin ($T_{ODT}<T_C>T_G$), le bloc semi-cristallin impose une structure lamellaire avec parfois une superstructure sphérolitique. [Rangarajan 93] [Ryan 95] [Rangarajan 95a] Comme l'énergie de cristallisation (~ 100 J/g) est significativement plus grande que l'énergie associée à la

microséparation de phase (~ 1 J/g), il semble que la cristallisation domine toujours sur la structure des copolymères à bloc semi-cristallin. [Loo 04] La cristallisation du bloc cristallin et la formation de la structure lamellaire suivent des cinétiques identiques. Le bloc cristallin cristallise avec un exposant n entre 3 et 4 dans l'équation d'Avrami, avec le même processus de nucléation et de croissance sphérolitique que l'homopolymère correspondant. Des lamelles cristallines se forment, en excluant dans la couche amorphe les boucles et les défauts du bloc cristallin ainsi que le second bloc amorphe. A la fin de la cristallisation, le bloc amorphe se réarrange pour adopter une conformation moins étirée, entraînant une diminution de la période lamellaire. Quand la température atteint la température ordre-désordre (T_{ODT}), une microséparation de phase a lieu dans la phase d'amorphe.

Si le copolymère est faiblement ségrégé, la modification de l'auto-organisation du copolymère dépend du bloc amorphe. [Loo 04] Si le bloc amorphe est caoutchoutique pendant la cristallisation du bloc semi-cristallin ($T_{ODT}>T_C>T_G$), la structuration du copolymère est perturbée et évolue généralement vers une phase lamellaire. [Nojima 92] Le repliement des chaînes pendant la cristallisation détruit la microstructure du fondu de ces copolymères. Les cristallites se développent aussi par nucléation et croissance avec un exposant de 3 dans l'équation d'Avrami. [Ryan 95] [Quiram 97] De plus, la vitesse de refroidissement du bloc semi-cristallin dans ces copolymères faiblement ségrégés a une grande influence sur la structure obtenue après cristallisation. Une vitesse de refroidissement lente favorise les réorganisations pour atteindre la structure d'équilibre thermodynamique : la phase lamellaire. D'un autre côté, une vitesse de refroidissement rapide piégera la structure métastable, celle imposée par la force de ségrégation. [Rangarajan 95b]

Pour les copolymères homogènes (E-b-EP (poly (éthylène-b-éthylène-alt-propylène)), E-b-EE(poly (éthylène-b-éthyle éthylène)) ou faiblement ségrégés (E-b-hhP(poly (éthylène-b-(propylène tête à tête), E-b-EE (poly (éthylène-b-éthyle éthylène)), CL-b-B (poly (ε-caprolactone-b-butadiène))) à bloc amorphe mou, les chaînes du bloc cristallin ont tendance à se replier perpendiculairement à l'interphase du copolymère à blocs (Figure 2-5-a). Le nombre de repliements de la chaîne semi-cristalline dépend de la vitesse de cristallisation et de la compétition entre le repliement du bloc semi-cristallin (favorable énergétiquement) et l'étirement du bloc amorphe (défavorable énergétiquement). [Mai 97] [Ryan 97]

Enfin, si le bloc amorphe est vitreux pendant la cristallisation du bloc semi-cristallin ($T_{ODT}>T_C<T_G$), la cristallisation du bloc semi-cristallin restera confinée dans les domaines

induits par la microséparation de phase. [Hamley 96] [Quiram 98] De la même manière, le bloc semi-cristallin des copolymères fortement ségrégés ($T_{ODT}>T_C$) cristallisera dans les microdomaines, quelque soit l'état du bloc amorphe. Dans ces deux cas, la structuration du copolymère est contrôlée par la force de ségrégation des deux blocs et est peu modifiée par la cristallisation. [Loo 02] [Loo 00a] [Loo 01] [Loo 00b]

De plus, pour les copolymères fortement ségrégés ou faiblement ségrégés à bloc amorphe vitreux, la direction où le cristal croît le plus rapidement fixe l'orientation des repliements des chaînes du bloc semi-cristallin. [Loo 04] [Lorenzo 06] Pour les copolymères cylindriques, cette direction est parallèle à l'axe des cylindres (Figure 2-5-b). [Quiram 98] [Huang 01] Pour une morphologie lamellaire, l'axe des chaînes et la direction de croissance cristalline la plus rapide, sont dans le plan des lamelles (Figure 2-5-c). [Douzinas 92]

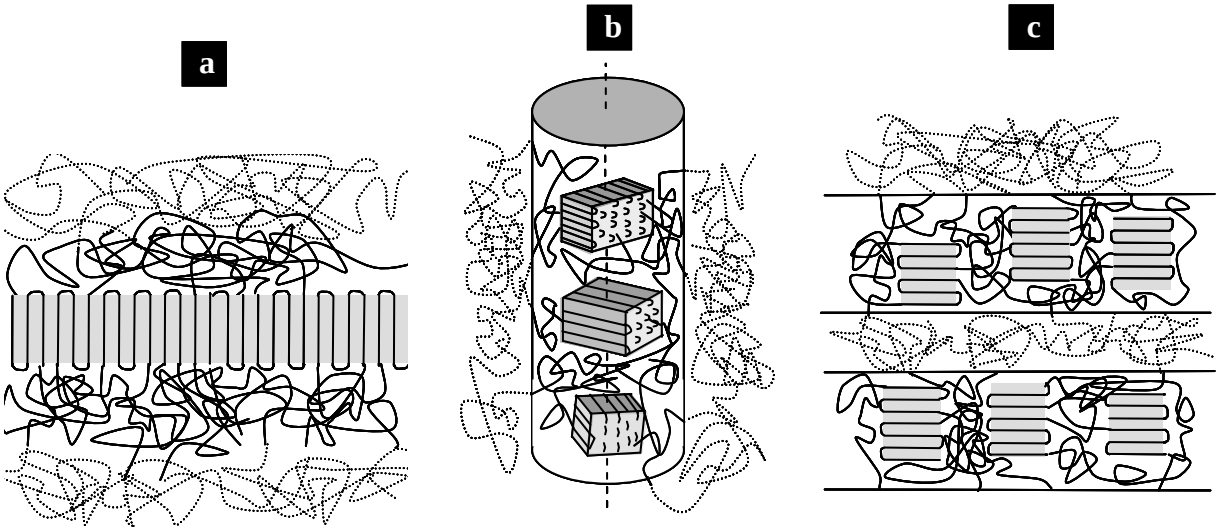


Figure 2-5 : Représentations schématiques de l'orientation des cristaux dans la structure d'un dibloc avec un bloc semi-cristallin et un bloc amorphe
(a) Cristallisation à partir du fondu homogène ou faiblement ségrégé : Repliement cristallin perpendiculaire à l'interphase du copolymère lamellaire
(b) Cristallisation confinée dans la structure cylindrique d'un copolymère à bloc vitreux ou fortement ségrégé : repliement cristallin parallèle à l'axe du cylindre
(c) Cristallisation confinée dans la structure lamellaire d'un copolymère à bloc vitreux ou fortement ségrégé : repliement cristallin parallèle à l'interphase du copolymère lamellaire

La température de cristallisation du bloc semi-cristallin chute avec la diminution de la connectivité des microdomaines. [Loo 01] Le retard à la cristallisation par rapport au polymère pur en masse augmente progressivement, quand les copolymères sont gyroïdes, puis lamellaires, puis cylindriques et enfin sphériques. La cinétique de cristallisation du bloc semi-cristallin dépend aussi du degré de confinement du cristal imposé par la microséparation de phase. Dans le cas de sphères ou de cylindres, la cinétique est du premier ordre, contrôlée

essentiellement par la vitesse de nucléation homogène. Pour les copolymères lamellaires, la cinétique de cristallisation dépend de la température de cristallisation et de l'isolement des lamelles. La cinétique de cristallisation devient sigmoïde pour une structure gyroïde, grâce l'interconnectivité des domaines.

2.A.II.2. Diblocs à deux blocs semi-cristallins

Il est évident que l'introduction d'un second bloc cristallin dans les copolymères à blocs complique la formation de la structure d'un copolymère. [Muller 07] Pour les copolymères en fondu homogène ou faiblement ségrégés, les phénomènes de cristallisation imposent une structure lamellaire aux copolymères. Différents systèmes ont été étudiés : PLLA-b-PCL (poly (acide polylactique-b-ε-caprolactone), PEO-b-PCL (poly (éthylène glycol-b-ε-caprolactone), PPDX-b-PCL (poly (p-dioxanone)-b-ε-caprolactone), PEO-b-PLLA, PE-b-PCL. Les cristallisations des deux blocs peuvent avoir lieu simultanément ou l'une après l'autre. Elles sont généralement retardées par rapport aux cristallisations de leurs homopolymères respectifs. Chaque cristallisation induit des réarrangements de la structure du copolymère qui affectent la structure finale du copolymère. Le bloc semi-cristallin majoritaire et/ou celui qui a la température de cristallisation la plus faible influence le plus cette structure. Généralement, une superstructure est aussi observée avec soit des sphérolites doubles concentriques, soit des sphérolites avec les lamelles cristallines des deux blocs semi-cristallins intercalées. Il existe peu d'études sur les copolymères à deux blocs cristallins fortement ségrégés. Les deux blocs cristallins ont alors des températures de cristallisation très proches. [Nojima 09]

2.A.II.3. Copolymères en peigne

Pour les copolymères en peigne, la chaîne semi-cristalline peut constituer soit le squelette, soit les greffons. La structure de ces copolymères est contrôlée par les mêmes paramètres que les copolymères à blocs (T_{ODT}, T_C et T_G). La partie cristalline, squelette ou greffons, rigidifiera la partie non-cristalline des copolymères en peigne. Un squelette amorphe vitreux, et donc rigide, impose des restrictions d'empilement pour les greffons cristallins. Les repliements de chaîne des greffons cristallins sont donc plus compliqués à former. [Mihaylova 01] [Inomata 05] [Inomata 07] [Xu 03] [Yao 94] [Yuan 07]

2.A.III. Cristallisation fractionnée

Nous avons vu qu'un polymère pouvait cristalliser de manière confinée dans des domaines isolés : dans des microdomaines sphériques ou cylindriques de copolymères ou encore dans

des gouttelettes dans des mélanges de polymères immiscibles. Dans ces deux cas, la cristallisation peut se faire en plusieurs étapes, à des températures de cristallisation plus basses que celle du polymère pur en masse. La cristallisation est dite « fractionnée ». [Muller 02] [Tol 05a] Ces différentes températures correspondent à des domaines sans hétérogénéité active pour la nucléation ou des domaines qui contiennent des hétérogénéités plus ou moins efficaces pour initier la nucléation. Si le nombre de domaines par unité de volume est supérieur à la densité volumique de nucléi actifs, il est possible de trouver des domaines dont la cristallisation est dominée par une nucléation homogène. Le polymère peut parfois cristalliser à l'interface entre la phase cristallisable et une phase non-cristalline vitreuse. [Tol 05a] [Tol 05c] [Tol 05b] [Tol 05d] Muller a développé une technique en DSC pour isoler ces différents domaines et étudier séparément leur cinétique de cristallisation à l'aide de l'équation d'Avrami. [Muller 05] [Castillo 08] [Lorenzo 06] [Lorenzo 07]

Peu d'articles existent sur l'influence des chaînes d'homopolymères semi-cristallins sur la cristallisation des copolymères à blocs semi-cristallins. Rangarajan montre qu'il est possible de mélanger, sans aucune macroséparation de phase, un dibloc poly (éthylène-b-éthylène-alt-propylène) avec un polyéthylène trois fois plus grand que le bloc cristallin correspondant. L'homopolymère et le bloc cristallins semblent co-cristalliser. [Rangarajan 97] Le mélange d'un tribloc homogène dans le fondu, PS-b-PEO-b-PS (poly (styrène-b-éthylène glycol-b-styrène), avec des chaînes de PEO de différentes masses molaires, présente une cristallisation fractionnée. En fonction de la proportion de PEO introduit et du régime de gonflement, il existe une compétition entre l'augmentation de la taille des domaines et l'étirement du copolymère. En brosses humides, l'étirement des chaînes de copolymères domine et est défavorable à la cristallisation. Les températures de cristallisation sont très retardées par rapport à celle de l'homopolymère pur. En brosses sèches, les températures de cristallisation augmentent avec la taille des domaines. [Gao 07] [Luo 09]]

2.B. Cristallisation des alliages à base de PA de petite masse (SPA)

Résumé des résultats principaux du projet d'article 2:

Cet article se concentre sur les propriétés cristallines d'un alliage nanostructuré à base de 80wt% de FPE1 et 20wt% de polyamide de petite masse SPA. Synthétisé par extrusion réactive, cet alliage a une morphologie nanostructurée et co-continue. (Figure 2-17) L'étude commence par la caractérisation complète des deux homopolymères semi-cristallins purs (Figure 2-6 à Figure 2-12). Le FPE1 cristallise en phase orthorhombique comme le HDPE (Figure 2-6). La nature chimique du FPE1 entraîne une diminution et un élargissement des pics de fusion et de cristallisation du polymère par rapport à un polyéthylène classique (respectivement à 84 et 64°C sur la Figure 2-7). Elle modifie aussi l'organisation cristalline de ce polyéthylène, permettant seulement la formation de paquets de lamelles cristallines (Figure 2-8) au lieu d'une organisation à trois dimensions en sphérolites.

Le copolymère formé pendant l'extrusion réactive est étudié après l'extraction des chaînes non-greffées de l'alliage. Comme ce copolymère en peigne possède un squelette semi-cristallin, de FPE1, et des greffons semi-cristallins, de PA6, il est intéressant d'étudier les propriétés de structuration et de cristallisation de ce copolymère. Le spectre de rayons X aux grands angles (WAXS) et les thermogrammes obtenus par DSC du copolymère extrait de cet alliage montrent que les deux phases de SPA et de FPE1 cristallisent (Figure 2-13 et Figure 2-14) dans une morphologie nanométrique composée de « cylindres désordonnés » de PA et de FPE1 (Figure 2-15). L'interface entre les deux phases est nette. (Figure 2-16) De plus, le squelette du copolymère cristallise dans la même phase cristalline et à la même température de cristallisation que le FPE1 pur. Les greffons de SPA cristallisent préférentiellement en phase α et de manière très retardée (Figure 2-21). Le décalage entre la température de cristallisation de l'homopolymère pur de SPA et celle des greffons de SPA est de 70°C. Le retard à la cristallisation pour le SPA est dû au grand confinement des greffons de PA dans la structure du copolymère.

L'alliage présente une tenue mécanique de quelques mégapascals (MPa) à 150°C, entre la fusion de la phase majoritaire et la fusion de la phase minoritaire (Figure 2-18). Cette tenue mécanique est due à la cristallisation des deux semi-cristallins dans l'alliage et cela malgré le confinement des deux phases. (Figure 2-19) Pour observer la phase cristalline du PA6 dans les alliages par diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles, nous avons réalisé un

recuit en dessous du pic de fusion du SPA. En augmentant la cristallinité de ce polymère, nous avons mis en évidence des lamelles cristallines de SPA dans l'alliage (Figure 2-20). Elles semblent s'organiser préférentiellement perpendiculairement à l'interface. Les chaînes cristallines de SPA seraient donc préférentiellement parallèles à l'interface FPE/PA (Figure 2-21).

Article 2: Crystallization of Polyethylene and Polyamide 6 in a Co-Continuous Nanostructured Blend

Projet d'article 2

_____

Segregation of components and crystallization in block copolymers conspire to yield fascinating morphologies and chains' organizations. We investigate crystallization and chain organization of blends and graft copolymers that remarkably form co-continuous mesophases and in which both components are able to crystallize. The systems are obtained by reactive mixing of functionalized polyethylene (FPE) and polyamide 6 (PA6). The extracted graft copolymers form co-continuous morphology with both the majority phase FPE and the minority PA6 crystallizing. PA6 crystallizes in lamellae with thickness of about 7 nm and chains perpendicular to PA6/FPE interfaces. In blends, the unreacted FPE and PA6 chains swell the graft copolymer and all components crystallize within co-continuous nanostructure. The PA6 domains are thicker (12 nm) than in the graft copolymer. Indeed differential scanning calorimetry (DSC) experiments suggest simultaneous crystallization of PA6 grafts and free PA6 chains. In blends, FPE crystallization is less confined than in graft copolymers. The unique morphology and crystallization are responsible for remarkable mechanical properties of blends and in particular their mechanical strength up to 220 °C.

2.B.I.1. Introduction

Stable nanostructured and co-continuous blends can be prepared by simultaneous mixing and reacting two polymers when molecular parameters are carefully adjusted [10, 11, 34]. It is necessary that during the melt mixing, a grafting reaction between the two polymers takes place efficiently so that graft copolymers are formed in sufficient quantities to structure the material. This article deals with materials obtained by grafting short polyamide chains (PA6) on the functional polyethylene skeleton bearing maleic anhydride functions (FPE). These materials exhibit co-continuous nanostructure and remarkably both the functionalized polyethylene and the polyamide crystallize. Even if the PA6 is the minority phase in this blend, the mechanical structure is preserved until the polyamide melts. For instance, a blend with 80 wt% of FPE and 20 wt% of PA6 has a modulus of 7 MPa at 150°C, while the melting point of the FPE is around 90°C. [34]

A two-step selective solvent extraction enables to separate the FPE-g-PA6 graft copolymer as well as the unreacted FPE and PA6 chains. The graft copolymer morphology is nanostructured and co-continuous. In the blend, the unreacted FPE and PA6 chains swell the FPE-g-PA6 graft copolymer. The blend has a co-continuous and nanostructured morphology. The polyamide domains are around ten nanometers wide and those of polyethylene are five times wider. Thermal properties studies show that both FPE and PA6 crystallize. The goal of this paper is to investigate how the graft copolymer crystallizes in a confined geometry and how the unreacted homopolymers crystallize in the blend. The knowledge of the crystal phase of each partner and their orientation relative to the interface are of key importance [2] to understand the ultimate mechanical properties of this blend. [34]

Crystallization of block copolymers has been largely described in the literature.[39, 1, 2, 26, 16, 23] and many fascinating situations have been uncovered when both nanostructure and crystal formation conspire to give unique morphologies and chain orientations. However none of the block copolymer systems studied so far presented a co-continuous morphology and our graft copolymers are quite unique indeed. The microphase morphology observed in these semi-crystalline block copolymers is influenced by a strong competition between the block incompatibility and the crystallization of one or more blocks. When only one block can crystallize and the crystallization occurs from a homogeneous melt, a lamellar crystallization is observed with the expulsion of the other block from the crystalline lamellae. Then, at lower temperature, the microphase separation of the two incompatible polymers occurs in the

amorphous layer. The chains in the crystalline layer are then perpendicular to the interface. Such is the situation for example in the poly(ethylene)-block-poly(ethylene-alt-propylene) (PE-g-PEP) diblock copolymer [39, 36], in the polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(ε-caprolactone) triblock copolymer [2] or in poly(ethylene-co-1-butene)-block-poly(ethylene-alt-propylene)-block-poly(ethylene-co-1-butene) low molecular symmetric triblock copolymer. [23] When the crystallization occurs from a weakly segregated melt, two situations may occur depending on whether the first block is glassy or rubbery when the crystallization of the second block takes place. If the first block is above its glass transition (Tg), the crystallization breaks out the equilibrium morphology formed in the heterogeneous melt. The crystallization induces a new lamellar structure independent of the block copolymer composition. The crystalline chains are perpendicular to the interface. [39, 2] If the first block is glassy at the crystallization temperature of the second one, the crystallization occurs in the confined domains. Such processes have been described in detail for the diblock copolymer [hydrogenated poly(1,4-butadiene)]-block-poly(vinylcyclohexane) (E-b-VCH) [25]. If the melt structure is strongly segregated, crystals grow within the confines of the ordered melt structure. The chains in the crystals are oriented parallel to the interface. [16] This orientation of the crystalline chains seems to lead to better tensile strength. [23]

In crystalline-crystalline diblock copolymers, the two blocks are able to crystallizable. The morphology formation results from a complex interplay between the competitive crystallization of the two blocks and the microphase separation.[32, 6, 30, 7] To investigate this competition, the crystallization temperatures of the two blocks (Tc1 and Tc2) and the segregation strength between both these melted blocks have to be considered. Two cases have attracted particular attention. In the first case, the crystallization temperatures of the two blocks are very different (Tc1>>Tc2) whereas in the second case the crystallization temperatures are very close (Tc1~Tc2). Few examples of crystallization from a strongly segregated state have been reported. In PE-block-poly(ethylene oxide) (PE-b-PEO) diblock (T_{PE}>>T_{PEO}) containing a high concentration of PE block, a confined crystallization of PEO blocks is observed in the PEO spheres or cylinders. [6] In poly(L-lactide)-block-PE (PLLA-b-PE) diblock (T_{PLLA}~T_{PE}) [7] , whatever the cooling process used, the PLLA and PE crystallizations take place in a confined lamellar morphology and no spherulites are observed. Weakly or non segregated copolymers with Tc1 higher than Tc2 have been also studied like (PLLA-b-PEO) [42], PLLA-block-poly(ε-caprolactone) (PLLA-b-PCL) [15] or PE-b-PCL [31] diblock copolymers. The two blocks crystallize in spherulitic and lamellar morphology, depending on the kinetics of crystallization. The block with the Tc2 crystallization

temperature can destroy the existent lamellar morphology. For (PCL-b-PEO-b-PCL) triblock copolymers (T_{PCL}~T_{PE}), a coincident crystallization of two blocks and the formation of interesting spherulites consisting of PCL cores and PEO coronas have been reported. [41]

The influence of the confinement on the temperature and the kinetics of the crystallization has been investigated using differential scanning calorimetry. Depending on the block copolymer composition and on the confinement, crystallization takes place through a combination of heterogeneous and homogeneous nucleation. [3, 27] Confinement, length of crystallizable block and kinetics of crystallization fix the chain folding of polyethylene blocks. [38]

Block copolymers have been frequently blended with one or more homopolymers to improve solid-state properties or melt mixing process. Such systems with amorphous block copolymers have been experimentally and theoretically studied. [43, 17, 44, 37, 24] The incorporation of homopolymer in the block copolymer nanostructure depends on the molecular weight ratio of homopolymer (h-A) to the corresponding block copolymer (b-A) ($\alpha=M_{h-A}/M_{b-A}$). Three cases have been found: the complete phase separation system ($\alpha>>1$), the "dry brush" blending system ($\alpha\geq1$) and the "wet brush" blending system ($\alpha<1$). In the "dry brush" systems, the h-A homopolymer forms an isolated region in the middle of the b-A domains without modification of the interface curvature. In the "wet brush" system, the added homopolymer is uniformly dissolved in the corresponding b-A microdomains. The domain size and the interface curvature change. Much less fundamental studies dealt with blends of crystallizable block copolymers and homopolymers. Dry and wet brush picture has been evolved for systems as well.[28] Experimentally, the blend containing PE-b-PEP diblock and h-PE homopolymer has been studied [35] by transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering (SAXS) and differential scanning calorimetry (DSC). The pure (E-b-EP) diblock exhibits a lamellar morphology, the E block crystallizes in the E lamellae. The results show that the two components co-crystallize, even at an homopolymer loading as high as 50wt% and for α =1 and α=3. In all cases, the homopolymer addition reduces the SAXS Bragg spacing and increases the interfacial area per block junction. The blend based on PS-b-PEO-b-PS triblock and h-PEO homopolymer has also been investigated by DSC measurements. [28, 13] The morphology of the pure PS-b-PEO-b-PS triblock copolymer is a spherical morphology with PEO spheres of about 50 nm of diameter. Homogeneous nucleation crystallization of the b-PEO spheres is observed. Blends of PS-b-PEO-b-PS and h-POE with different molar masses have been studied by DSC experiments. The homogeneous crystallization temperature increases with the h-PEO incorporation due to the increase of the

PEO domain size. The temperature increase in the “wet brush” blending system is smaller than in the “dry brush” blending system because of the b-PEO chain stretching and the increase of the distance between the chains in the “wet brush” blending. This distance increase is an unfavorable factor for the crystallization. In the “dry brush” blending system, the distance between the b-PEO chains is not modified by the h-PEO addition.

Graft copolymers are expected to have the same behavior as the block copolymers with regard to the crystallization and the blend with homopolymer. However, there have been only a few studies about the crystallization of graft copolymers. Crystallizable blocks are often the grafts and the skeleton could be glassy or amorphous when the crystallization occurs. [20, 19, 45] For the poly(vinyl alcohol)-g-poly(methyl methacrylate) graft copolymers, the skeleton crystallizes at a temperature higher than the Tg of the grafts. [46] Morphologies observed can be lamellar or spherolitic depending on the grafts content. [19]

All these cases, found in the literature are different from our system. Our graft copolymer has both the skeleton and the grafts crystallizable. In our blend, the graft copolymer is swelled by the two unreacted crystallizable homopolymers. The molecular weight of the unreacted FPE is lower than that of the skeleton. [34] The molecular weight of the unreacted PA6 is the same as that of the grafts. So, no complete macrophase separation is expected when the PA6 and the FPE unreacted chains swell the graft copolymer. The aim of this present study is to understand the crystallization of this neat graft copolymer extracted from the blend. We explain how this crystallization evolves after swelling with the crystalline polyethylene and polyamide chains and how each component crystallizes in the co-continuous nanostructured blend. To this end, we used TEM, wide angle X-ray scattering (WAXS), SAXS and DSC. We first investigate the parent homopolymers, the extracted neat graft copolymer and then the nanostructured blend.

2.B.I.2. Experimental Part

2.B.I.2.a. Materials

Nanostructured blends are synthesized by reactive blending of functionalized polyethylene (FPE) and polyamide-6 (PA6). The principle of this synthesis was already described in a previous paper.[34] The PA6 used was provided by Arkema and was characterized by a low number-average molecular weight (Mn) of 2.5 $kg.mol^{-1}$ and a polydispersity index (PDI) of 2. The quantification of the end reactive groups were measured by ^{1}H [400 MHz] NMR in a

deuterated chloroform and trifluoroacetic anhydride mix (50/50) [14]. The PA6 is mono-terminated by NH_2. The FPE used for the backbone chain was a random terpolymer of Ethylene (E), Ethyl Acrylate (EA) and Maleic Anhydride (MAH) provided by Arkema. Its main chemical characteristics are an average molecular weight of 16 $kg.mol^{-1}$ with a PDI of 5 and a weight concentration of reactive maleic anhydride of 2.9%.

2.B.I.2.b. Blend preparation

Before mixing, PA6 were dried under vacuum for 12 h at 80°C to remove moisture. The blends were prepared in a co-rotating twin-screw compounder (HAAKE) at 230°C. The screw rotation rate is 30rpm and the residence time in the compounder is around 30s. A flat die with a slit of 1 mm is used. Extruded bands are cooled in water.

The blend contains 80wt% of FPE and 20wt% of PA6. During the reactive blending, at high temperature (T =230°C), the amine and anhydride groups irreversibly react and form an imide and water.[33] The anhydride/amine (MAH/NH_2) molar ratio for this blend composition is 3.1, so the PA6 is the limiting reagent.

2.B.I.2.c. Morphological observations

The morphologies were observed with TEM. Ultrathin sections (60 nm thick) were cut from the blends using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife at -100°C and collected on copper grids. These samples were observed with a CEM 902 Zeiss operated under an acceleration voltage of 80 kV. Two types of staining are used in this study. The PA phase was preferentially stained in an aqueous solution with 2 wt% of phosphotungstic acid and 2 wt% of benzyl alcohol for 5 min at room temperature. [8] [29] Benzyl alcohol helps diffusion of WO_3 in amorphous polyamide layers. After this staining, PA and FPE appeared respectively black and white on pictures. In the PA domains, the crystalline PA lamellae are also revealed. The other staining in a ruthenium tetroxide (RuO_4) solution is performed before the sectioning of the FPE, and is used to increase the electronic contrast between crystalline and amorphous lamellae of polyethylene.[40]

2.B.I.2.d. Dynamic mechanical analysis

Our Dynamic Mechanical Analysis (DMA) curves were obtained by a Q800 dynamic mechanical analyzer from TA Instruments. Rectangular bars (length = 10 mm x width = 5 mm x thickness = 0.7–0.8 mm) were tested in tension film mode. A small oscillatory tensile deformation with an amplitude of 10µm was applied at a frequency of 1 Hz. Samples were cooled to -120 °C, and the evolution of storage (E') and loss (E'') moduli was recorded upon

heating to 250 °C at 3°C/min. Glass transition temperatures of the microphases were taken at the maxima of tan δ given by the ratio of loss to storage moduli. δ is the phase lag between the imposed oscillatory deformation and the dynamic stress response of the material.

2.B.I.2.e. X-ray scattering experiments

The crystallization was characterized by WAXS and SAXS. X-ray scattering experiments were performed at room temperature in transmission mode using the Cu Kα radiation (λ = 1.54 Å) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 40 kV and 25 mA. WAXS patterns were collected with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) and were fitted using the Peakoc Inel Software for crystallinity calculations. SAXS curves were acquired with a linear detector (LPS50 Inel). Two configurations were used to explore a larger range of scattering angles differing only by the sample to detector distances, which were chosen at 80 cm and 191.5 cm. The q range covered with these two configurations encompassed 0.006 $Å^{-1}$ to 0.2 $Å^{-1}$.

Standard data corrections were applied for both SAXS and WAXS measurements; the spectra were normalized by the transmission and the thickness of the sample, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering. The scattering profiles were plotted as a function of the scattering vector q (SAXS) or as a function of the scattering angle 2θ (WAXS). θ and q are defined according to the equation

$q = \frac{4\pi.\sin\theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d}$ where θ is the scattering angle, d the Bragg distance and λ the radiation wavelength.

2.B.I.2.f. Differential scanning calorimetry

DSC measurements were performed on a TA Instrument DSC Q1000 apparatus to study the melting and the crystallization of homopolymers of FPE and PA6 in the homopolymers, in the grafted copolymers and in the blends. The non-isothermal studies were carried out on samples of about 10mg under a helium atmosphere using a heating/cooling rate of 10°C/min The temperature cycles consisted in a first heating from -100°C to 260 °C, the samples were maintained at 260 °C for 5 min to delete any previous thermal history, then a cooling from 260°C to -100°C and a second heating from -100°C to 260°C. The degree of crystallinity was determined during the cooling and was defined as $Xc(DSC) = \Delta H_{exp} / (\Delta H^0.\phi_w)$, where ΔH_{exp} is the experimental crystallization enthalpy, ϕ_w is the weight fraction extent and ΔH^0 is the enthalpy for the full crystalline polymer measured at the equilibrium melting point, T_m^o.

2.B.I.3. Results and Discussion

2.B.I.3.a. Functionalized Polyethylene crystalline structure

The functionalized polyethylene used is crystalline. The diffraction pattern for the FPE sample is displayed in Figure 2-6-a. The main peaks (110) at 4.15 Å and (200) at 3.76 Å are indexed in the orthorhombic structure of the polyethylene [5] with cell parameters:
a = 7.42 Å, b = 4.95 Å and c = 2.55 Å. The WAXS spectrum is a superposition of amorphous broad peaks (A1 and A2) and crystalline narrow peaks. From this decomposition, the crystallization ratio can be calculated as the ratio between the total intensities of the crystalline peaks and the total intensities of the amorphous and crystalline peaks. The crystallinity is 12%. The DSC curves of the FPE are reported in Figure 2-7. A large endothermic melting peak is recorded during the heating with a maximum at 84 °C. During the cooling, the exothermic crystallization signal is also large with a maximum at 64°C. The crystalline ratio is 22%, using a ΔH^0_{PE} = 277.5 J/g for a full crystalline PE.[4] This crystallinity is higher than the value deduced from the X-ray diffraction made at room temperature because the melting process has already begun at room temperature. The low crystallinity and the broad endotherm peak observed on DSC curve are related to the terpolymer structure of the FPE.

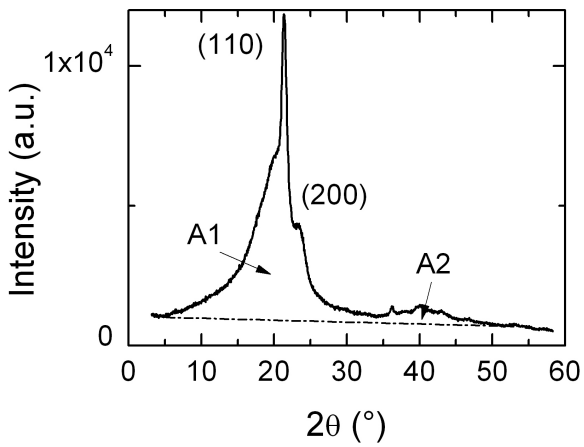


Figure 2-6 : WAXS spectrum of the FPE recorded at room temperature

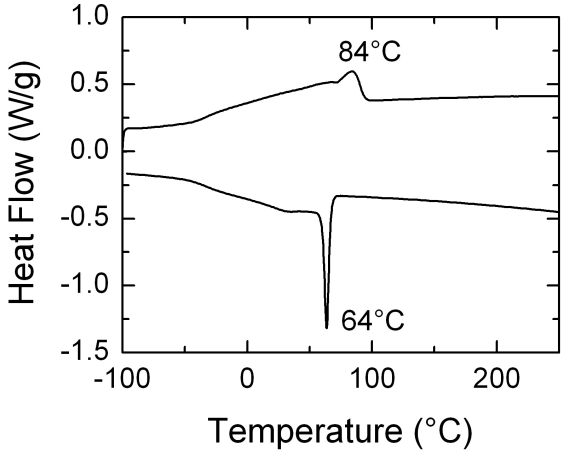


Figure 2-7 : DSC traces of the FPE The exothermic signal is down

Thanks to a special staining of the polyethylene with RuO_4, the crystalline lamellae of the polyethylene are revealed by transmission electronic microscopy. [40] Figure 2-8 shows the TEM micrograpf of the stained FPE. In this figure, the crystalline lamellae correspond to the white lines of 100 nm length. No spherulites are observed. We can see only small stacks of crystalline and amorphous lamellae. FPE is organized in plate-like crystals separated by

amorphous layers. With small angles X-ray scattering experiments, we can characterize the organization of the crystalline and amorphous lamellae.

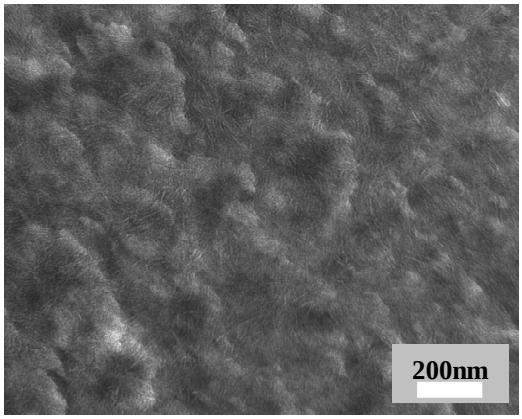


Figure 2-8 : TEM picture of the FPE morphology after staining with RuO_4, the crystalline lamellae appears in white. Scale bar = 200nm

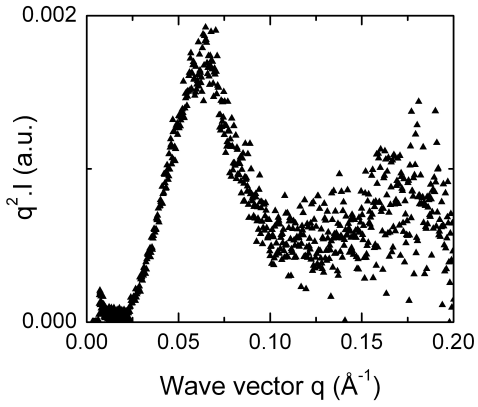


Figure 2-9 : Lorentz representation of the SAXS spectrum of the FPE rcorded at room temperature

In Figure 2-9, we have reported the Lorentz representation of the diffuse intensity ($q^2I(q)$ vs. q), recorded between 0.01 and 0.20 $Å^{-1}$. The maximum of the spectrum is characteristic of a periodic organization of the crystalline and amorphous lamellae. The maximum at q = 0.062 $Å^{-1}$ defines the periodic distance between two successive crystalline lamellae, estimated at 10 nm.

So, the functionalized polyethylene used, FPE, crystallizes like the LDPE in the orthorhombic phase, with a low crystalline ratio of 12%, at room temperature. Crystalline and amorphous layers are periodically distributed in small stacks of lamellae without any spherulitic structure; the characteristic period is 10 nm.

2.B.I.3.b. Polyamide 6 crystalline structure

WAXS and DSC experiments were also performed on the short polyamide chains used in reactive blending. The results are presented in Figure 2-10 and Figure 2-11.

The WAXS spectrum (Figure 2-10) shows two main peaks, (200) at 4.43 Å and (002)/(202) at 3.76 Å. These peaks are characteristic of the α monoclinic crystalline phase of the polyamide 6. The cell parameters are [22]: a = 9.56 Å, b = 17.24 Å (chains direction), c = 8.01 Å and β = 67.5°. In this structure, the chains are in the fully extended zig-zag conformation and grouped into hydrogen-bonded sheets in the ab-plane. In these sheets, chains are staggered up and down in order to maximize hydrogen bondings. The sheets stacking is controlled by Van der Walls interactions. Evaluated from the decomposition of the WAXS spectrum in amorphous and crystalline bands, the crystalline content is 26%.

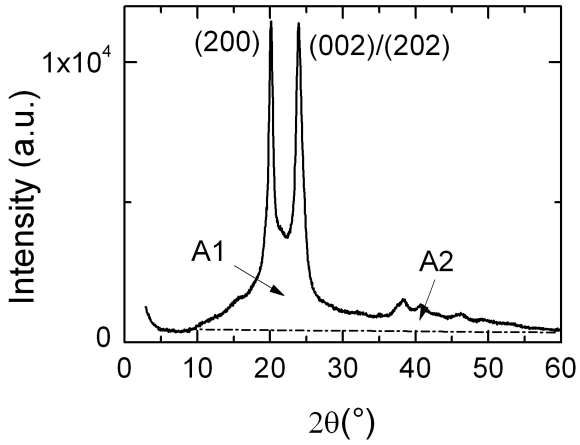


Figure 2-10 : WAXS spectrum of the PA6 recorded at room temperature

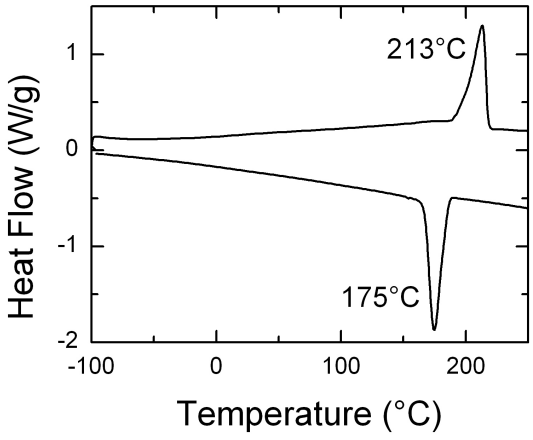


Figure 2-11 : DSC curves of the PA6 (The exothermic signal is down)

The DSC traces are reported in Figure 2-11. During the cooling, the exothermic crystallization peak presents a maximum at 175°C. On the heating trace, the endothermic maximum is at 213°C, slightly smaller than the reported value for the α phase, 225°C. [21] A double peak or a large endothermic peak is often observed for polyamide 6, between 215°C and 225°C, after a cooling at 10°C/mn.[21] Using the enthalpy of crystallization, ΔH^0_{PA6} = 241 J/g for a 100% crystalline polyamide 6 [18], the crystalline content is 39%, slightly higher than X-ray estimation.

SAXS scattering gives information on the crystalline and amorphous organization. The Lorentz representation of the diffuse X-ray scattering is reported in Figure 2-12. We evaluate the maximum of this curve at q = 0.068 $Å^{-1}$, so the periodic length between two successive crystalline lamellae is thus 9 nm.

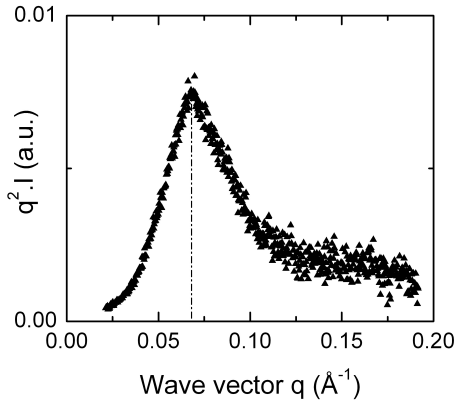


Figure 2-12 : SAXS spectrum of the PA6 recorded at room temperature

Hence, the polyamide used in this study crystallizes in the α phase, with a crystallinity of about 26%, at room temperature. The morphology is lamellar with a characteristic long period of 9 nm

2.B.I.3.c. Structural and Morphological characterization of the neat graft copolymer

A combination of selective extractions was carried out to evaluate the blend composition. This method was already detailed in a previous paper. [12] The fractions of each species are respectively 9wt% for ungrafted PA6, 53wt% for ungrafted FPE and 38wt% for graft copolymer. After extraction and mass balance, the chemical composition of the graft copolymer is estimated at 30wt% of PA6 and 70wt% of FPE.

A full characterization of this graft copolymer was performed by X-ray diffractions and DSC, after crystallization from the melt. Figure 2-13 shows the WAXS spectrum acquired at room temperature and Figure 2-14 displays the DSC thermograms recorded between -100°C and 250°C.

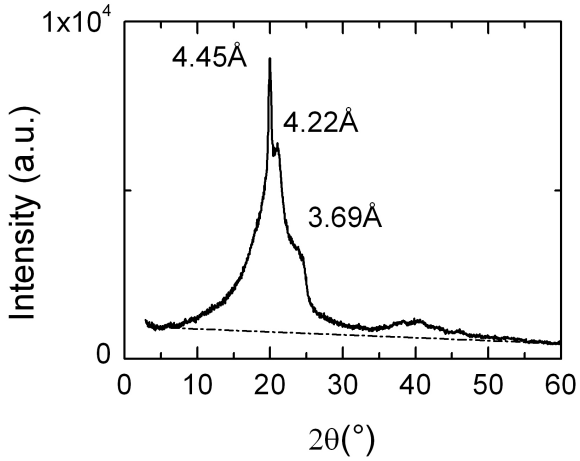


Figure 2-13 : WAXS spectrum of the graft copolymer extracted from the blend recorded at room temperature

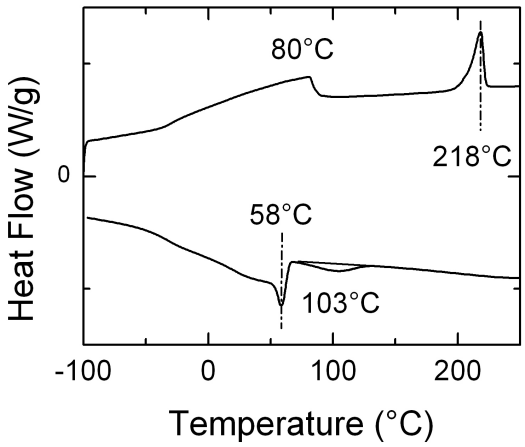


Figure 2-14 : DSC traces of the graft copolymers during the heating and the cooling between -100°C and 250°C

The WAXS and DSC results show that the graft copolymer is partially crystallized at room temperature. On the WAXS spectrum, there are at least three overlapping peaks localized at 4.45 Å, 4.22 Å and 3.69 Å. According to the previous results in Figure 2-6 and in Figure 2-10, the peaks at 4.45 Å and 3.69 Å could be attributed to the α phase of PA6 while the peaks at 4.22 Å and 3.69 Å could be associated to the orthorhombic phase of the FPE. The intensity ratio between the two main peaks of polyamide is not the same as that of the homopolymer. The (200) peak at 4.45 Å is sharp and narrow compared to the (002)/(202) doublet. This is probably due to a size anisotropy of the PA6 crystal domains, with long hydrogen-bonded sheets and a very small extension of the domains perpendicular to these sheets. The global crystalline index is evaluated to be at 14%. The respective crystalline ratios of FPE and PA6 are not accessible because of the superposition of the FPE and PA6 peaks.

DSC experiments show also the crystallization and the melting of the two FPE and the PA6 components. For the PA6, the melting temperature is slightly higher (218°C) than for the homopolymer (213°C) and the integration of the signal leads to a crystallinity of 23% to be compared to 39% for the homopolymer. During the cooling, the crystallization is delayed from 175°C to 103°C. The characteristic melting and crystallization temperatures of the FPE are not significantly modified compared to the homopolymer. The crystalline content deduced from the endothermic peak is 8% compared to 22% for the homopolymer.

We observe the successive crystallizations of the FPE backbone and of the PA6 grafts of the graft copolymer. In the graft copolymer, the FPE crystallization is more hindered than the PA6 crystallization compared to the crystallizations of both the homopolymers.

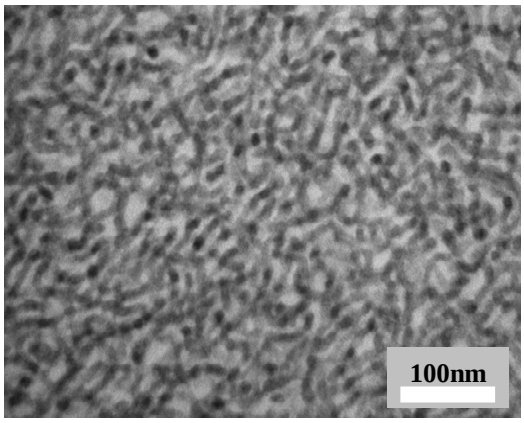


Figure 2-15 : Graft copolymer morphology observed by TEM, after staining with phosphotungstic acid. PA-6 appears in black and FPE in white. Scale bar = 100nm

TEM and SAXS experiments are shown in Figure 2-15 and in Figure 2-16. After staining with phosphotungstic acid, “continuous disordered cylinders” of PA6 are observed in FPE. On the TEM picture, the main diameter of these “cylinders” is estimated at 7 nm and the main distance between two PA6 domains is estimated at 25 nm. As this morphology is highly disordered, no characteristic distance can be extracted from the I(q) profile in Figure 2-16-a. However, the logarithmic representation of the intensity shows a q^{-4} evolution of the intensity for large q. This dependence is linked to the well defined interface between FPE and PA6. However, the Lorentz representation, $q^2.I(q)$ plotted in Figure 2-16-b presents a maximum. The position of this maximum gives an estimation of the main distance between PA6 domains. The deduced distance of around 20 nm is in agreement with the TEM observation.
In the blend, the unreacted FPE and PA6 swell the nanostructured graft copolymer. We consider now the specific crystallization in this blend.

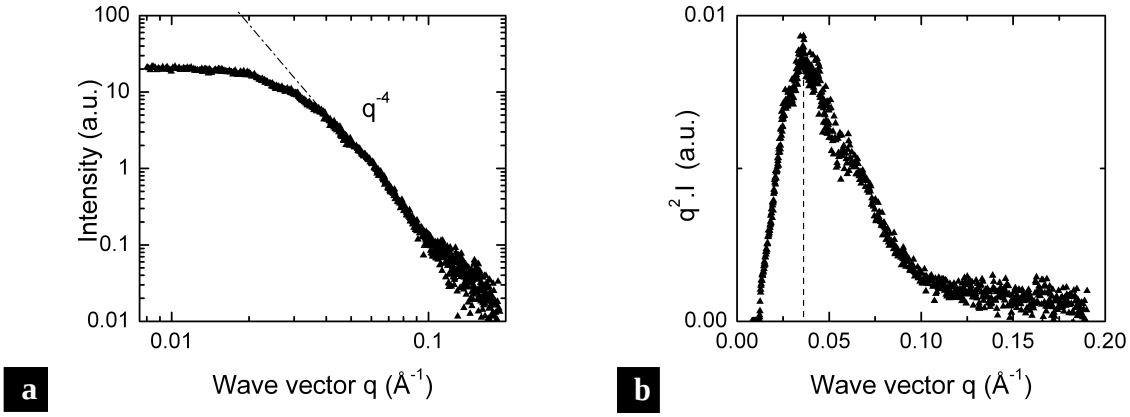


Figure 2-16: Logarithmic (a) and Lorentz (b) representations of the SAXS intensity diffused by the grafted copolymer at room temperature

2.B.I.3.d. Crystallization in the nanostructure co-continuous blend

The blend is transparent, suggesting the absence of macroscopic phase separation. This is confirmed by TEM observations. On the TEM picture in Figure 2-17, the thin black domains are associated with the minority PA6 phase while the majority FPE phase appears in white domains. The blend morphology is co-continuous.

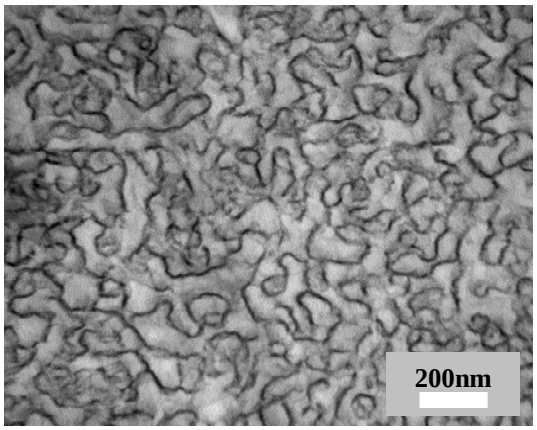


Figure 2-17 : TEM picture of the FPE/PA6 80/20 blend morphology after staining with phosphotungstic acid. PA6 appears in black and FPE in white. Scale bar = 200nm

Remarkably, both components FPE and PA6 partially crystallize. This is evidenced by DMA studies presented in Figure 2-18-a. At -120°C, a high storage modulus of 2.5 GPa is measured. The first loss of modulus to 200 MPa is due to two successive β transitions of PA6 at -50°C and FPE at -10°C. Between 0°C and 50°C, the storage modulus is nearly constant. At 100°C, the storage modulus decreases again to 10 MPa. In this range of temperature, the two α transitions of the PA6 and of the FPE are located at 70°C and the melting temperature of the FPE is at 90°C. After the FPE melting, 80wt% of the blend is melted. However, the blend exhibits a nearly constant storage modulus of 7 MPa, until the melting PA6 temperature. More details can be obtained from DSC plot presented Figure 2-18-b.

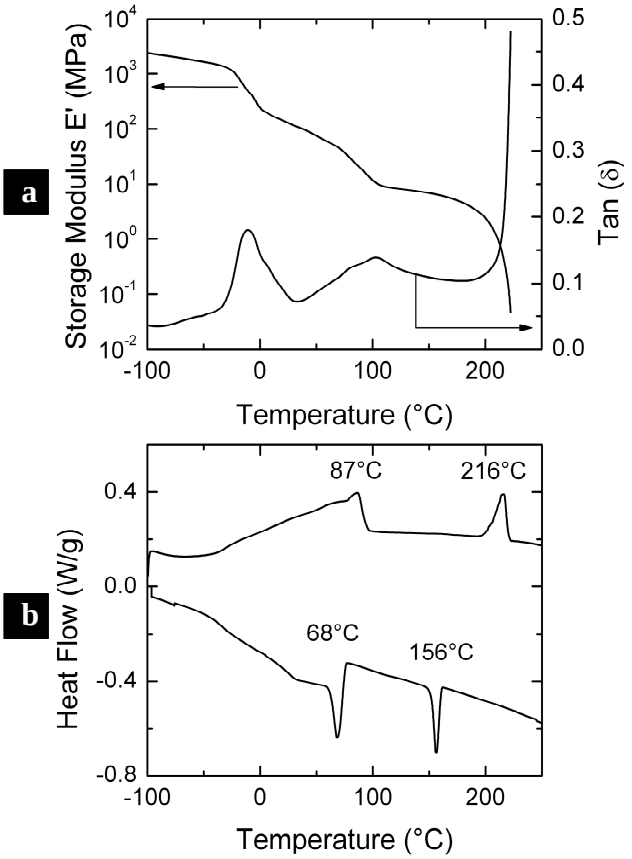


Figure 2-18 : Thermal experiments on the FPE/PA6 80/20 blend: (a) Storage modulus and tan(δ) evolution between -100°C and 250°C (b) DSC profiles during the heating and the cooling between -100°C and 250°C

During the heating, the two main endothermic peaks at 87°C and 216°C are associated respectively with the melting of the FPE and PA6, without any significant shift compared to the homopolymers. The crystalline ratios for each phase are 18% for the FPE and 28% for the PA6. These crystalline ratios are slightly lower than the homopolymer values. During the cooling, the crystallization temperature of the PA6, at 156°C is intermediate between the cystallization temperature of the homopolymer at 175°C and that of the PA6 in the graft copolymer at 103°C. This shift for the crystallization of the PA6 may be attributed to the confinement of the crystallization in very small size domains. No significant shift is observed for the FPE which is less confined. It crystallizes at 68°C in the blend against 64°C in the homopolymer.

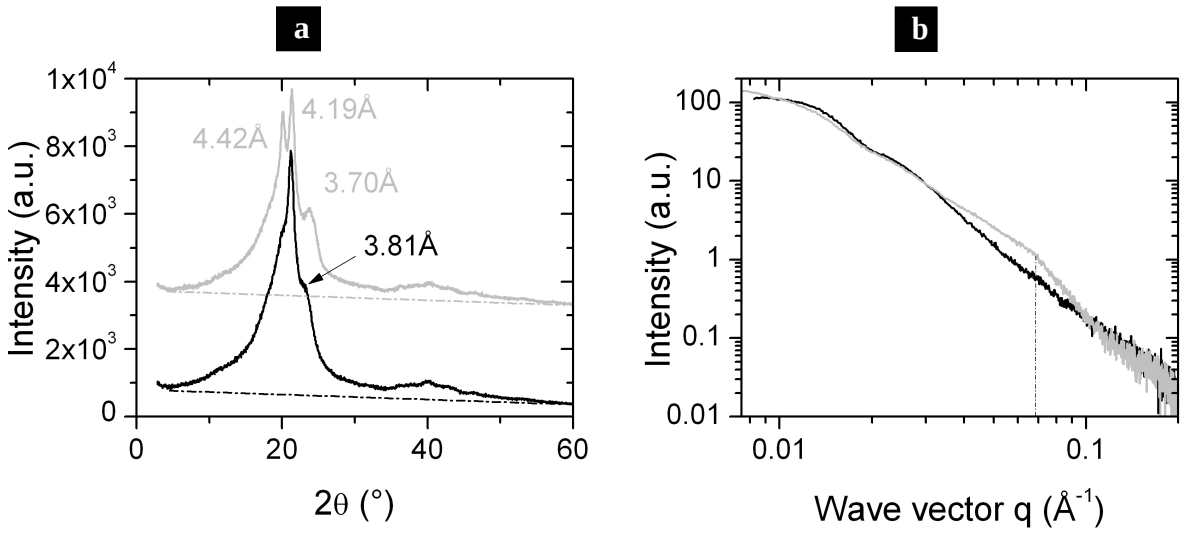


Figure 2-19 : (a) WAXS and (b) SAXS spectrum of the FPE/PA6 nanostructured blend acquire at room temperature before (in black) and after (in grey) a long annealing below the melting temperature of the PA6

At room temperature, we characterize the crystalline structure of the FPE/PA6 blend with WAXS and SAXS. In Figure 2-19**,** we report, in black, the wide and small angle spectrum of the blend quickly cooled after the reactive extrusion, without any thermal treatment.

The WAXS spectrum shows only reflection at 4.19 Å and a shoulder at 3.81 Å. These peaks are linked to the FPE crystals and lead to a low crystallinity estimated to be about 12 %. No well defined peak appears on the I(q) SAXS spectrum, recorded between 0.007 $Å^{-1}$ and 0.11 $Å^{-1}$. The high intensity at small wave vector is related to a micro emulsion scattering peak, but only one wing of the peak is observed. However, on the Lorentz representation of the diffuse scattering, a broad peak near 0.013 $Å^{-1}$ is evidenced, it could be associated with the main distance between two PA6 domains. This distance of 48 nm is consistent with the morphology observed on TEM picture, Figure 2-17.

DSC and DMA experiments indicate that the PA6 crystallizes in the blend. Yet no peaks could be detected in WAXS or SAXS spectra. One possible explanation could be that the polyamide is crystallized only in γ phase. The main peak of this phase is merged with the main peak of FPE. Another possibility is that the cooling after the reactive extrusion is too fast and the PA6 crystals are too small to contribute to significant scattering.

The γ phase can be obtained after a fast cooling from the melt, or after isothermal crystallization at a temperature lower than 130°C. In this γ phase, H-bonds are formed between parallel polyamide chains. In this case, the H-bond formation requires the amide linkages to twist approximately out the plane of these molecular sheets, otherwise only half of the possible H-bonds would be formed. The γ phase is pseudo-hexagonal and the cell parameters are [9]: a = 4.72 Å; b = 16.88 Å (chains direction) and β = 120°. In the X-ray

pattern, the main peak is (001) at 4.13 Å with a pronounced shoulder for the (200)+(201) doublet. The main peak of the γ PA6 phase at 4.13 Å is superposed to the main peak of the orthorhombic phase of the FPE at 4.15 Å on the WAXS spectrum.

Hence, we performed an annealing below the melting point of the PA6, at 200°C, for 14 hours to improve the crystallization and determine better the PA6 crystal structure. WAXS, SAXS and TEM experiments were performed on the annealed blend.

X-ray spectra are overlayed in Figure 2-19 in grey. We simultaneously observe the appearance of two peaks in the wide angle range and one large bump in the small angle range. The two peaks at 4.42 Å and 3.70 Å correspond to the α phase of the PA6, and the bump at 0.07 $Å^{-1}$, observed on the I(q) representation, coincides with the long period of the PA6. The thermal treatment produces an increase of the crystallinity from 12% to 17%.

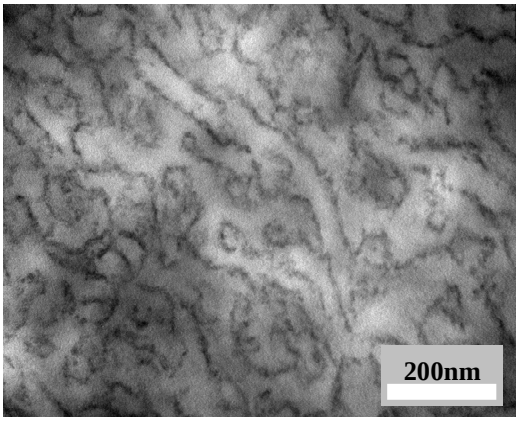


Figure 2-20 : TEM observations after staining with phosphotungstic acid of the blend after a long annealing below the melting temperature of the PA6. PA6 appears in black and FPE in white. Scale bar = 200nm

In Figure 2-20, the morphology after annealing is presented. We observe a change in the black domains stained with phosphotungstic acid. The preferential WO_3 diffusion in the amorphous lamellae of PA6 [8] induces this dotted contrast. Crystalline lamellae are mostly perpendicular to the FPE/PA6 interface.

All these observations show that in this FPE/PA6 nanostructured blend, the graft copolymer and the non reacted homopolymers crystallize. The PA6 crystallization is confined in the 12nm thin domains. Despite this confinement, the PA6 crystallizes with a lamellar periodic organisation.

In DSC experiments, during the cooling, a delay is observed for the PA6 crystallization. In the neat graft copolymer, the crystallization is observed at 103°C compared to 175°C in the homopolymer. As the thickness of PA6 domains is about 7 nm, the crystallization is confined.

In the blend, during the cooling, only one crystallization temperature appears for PA6 at 156°C. Neither the crystallization of the graft copolymer (at 103°C) nor one of the homopolymer (at 175°C) appear. The PA6 grafts and the PA6 homopolymer (h-PA6) crystallize at the same temperature. The 20°C delay for the crystallization is probably associated with the confinement in the 12 nm domains.

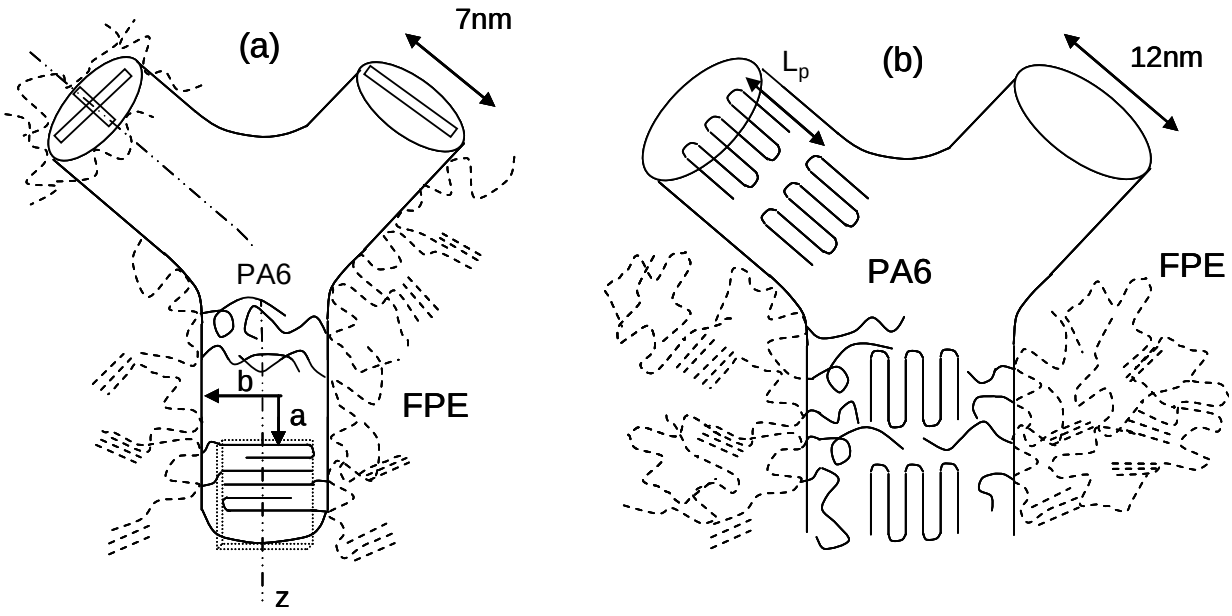


Figure 2-21 : Schematic representation of the FPE and PA6 chains in (a) the neat graft copolymer and (b) in the blend

The structural experiments strongly suggest the organizations schematically presented in Figure 2-21. Figure 2-21-a, shows the organization of the neat grafted copolymer with the FPE backbone and the PA6 grafts in the co-continuous structure. PA6 crystallizes in the α phase. The chains are grouped together in H-bonds sheets oriented with the *a* parameter along the main axis (z) of the morphology and the *b* parameter perpendicular to this (z) axis. In this α phase, two successive chains in the *a* direction are in anti-parallel conformations. This implies a PA6 chain folding or the co-crystallization of two PA6 chains from two graft copolymer in opposite sense around the cylinder section. At the interface, the PA6 and the FPE are amorphous. In the FPE domains, some dispersed stacks of lamellae are present in mostly amorphous phase. Overall the FPE crystallinity is low.

In the blend (Figure 2-21-b), the unreacted PA6 and FPE chains swell the graft copolymer morphology. According to TEM, SAXS and WAXS experiments, crystalline and amorphous lamellae of PA6 are oriented with the chain axis parallel to the FPE/PA6 interface. DSC experiments show that the PA6 grafts and the h-PA6 crystallize at the same temperature.

However, from present experiments it is not possible to know whether PA6 grafts and h-PA6 co-crystallize in the same crystallites. In the case of a “wet brush” swelling of PA6 grafts, a co-crystallization is expected. In the case of a “dry brush” swelling, PA6 grafts crystallites and h-PA6 crystallites can coexist and crystallize at the same temperature. As the polydispersity index of our polymers is high, the two type of swelling are a priory possible in blends studied here.

2.B.I.4. Conclusion

The crystallization of FPE and PA6 in the co-continuous nanostrutured blend synthesized by reactive extrusion has been examined in detail using TEM, WAXS, SAXS and DSC.

The large amount of graft copolymer synthesized during the reactive extrusion stabilizes the co-continuous morphology. In this blend, during the cooling, PA6 and FPE successively crystallize at respectively 156°C and 68°C. Thanks to these crystallizations, this blend shows outstanding properties at high temperature and does not flow up to the melting of the minority PA6 phase.

Using consecutive selective extractions, the neat graft copolymer is isolated from the blend, the skeleton is the FPE and the grafts are the PA6. This graft copolymer is nanostructured. A remarkable crystallization takes place: in such graft copolymers, both the PA6 grafts and then the FPE skeleton crystallize in the nanostructure.

In the blend, these graft copolymers are swelled with unreacted homopolymers and all the components crystallize. Our results suggest a simultaneous crystallization of the PA6 grafts with the unreacted PA6. The PA6 crystallizes in a lamellar morphology inside the co-continuous nanostructure. PA6 crystallizes in confined thin domains of 12nm thickness, heterogeneous crystallization is observed with a delay of 20°C. FPE crystallizes too in this morphology but without any crystallization delay. The chains in the PA6 crystallites seem to be parallel to the FPE/PA6 interface, thus the PA6 lamellae perpendicular to this interface. For block copolymers [23], this orientation of the crystalline chains leads to better mechanical properties.

The ability of components to crystallize in confined geometries yields unique mechanical properties as well as solvent resistance in particular at high temperature.

Acknowledgements:

The authors would like to thank ARKEMA, CNRS and ESPCI for financial support. We are also grateful to the LEM laboratory (ARKEMA Serquigny) for facilitating X-ray scattering experiments, and especially S. Lebreton for her technical help.

2.B.I.5. References

[1] V. Balsamo, A. J. Muller, F. von Gyldenfeldt and R. Stadler. Macromolecular Chemistry and Physics, 199(6):1063–1070, 1998.
[2] V. Balsamo and R. Stadler. Macromolecules, 32(12):3994–3999, 1999.
[3] V. Balsamo, F. von Gyldenfeldt and R. Stadler. Macromolecular Chemistry and Physics, 197(10):3317–3341, 1996.
[4] J. Brandrup and E. H. Immergut. Polymer Handbook, 3rd Edition. Wiley : New York, 1989.
[5] C. W. Bunn. Transactions of the Faraday Society, 35(1):482–490, 1939.
[6] R. V. Castillo, M. L. Arnal, A. J. Muller, I. W. Hamley, V. Castelletto, H. Schmalz and V. Abetz. Macromolecules, 41(3):879–889, 2008.
[7] R. V. Castillo, A.J. Muller, M. C. Lin, H. L. Chen, U.S Jeng and M. A. Hillmyer. Macromolecules, 41:6154–6164, 2008.
[8] L. Corte, F. Beaume and L. Leibler. Polymer, 46(8):2748–2757, 2005.
[9] T. D. Fornes and D. R. Paul. Polymer, 44(14):3945–3961, 2003.
[10] M. Freluche, I. Iliopoulos, J. J. Flat, A. V. Ruzette and L. Leibler. Polymer, 46(17):6554–6562, 2005.
[11] M. Freluche, I. Iliopoulos, M. Millequant, J. J. Flat and L. Leibler. Macromolecules, 39(20):6905–6912, 2006.
[12] L. Gani, S. Tence-Girault, M. Millequant, S. Bizet and L. Leibler. Macromolecular Chemistry and Physics, 211(7):736–743, 2010.
[13] Y. Gao and H. L. Liu. Journal of Applied Polymer Science, 106(4):2718–2723, 2007.
[14] V. Girardon, I. Correia, M. Tessier and E. Marechal. European Polymer Journal, 34(3-4):363–380, 1998.
[15] I. W. Hamley, V. Castelletto, R. V. Castillo, A. J. Muller, C. M. Martin, E. Pollet and P. Dubois. Macromolecules, 38(2):463–472, 2005.
[16] I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, A. J. Ryan, P. M. Lipic, F. S. Bates and E. Towns-Andrews. Macromolecules, 29(27):8835–8843, 1996.
[17] T. Hashimoto, H. Tanaka and H. Hasegawa. Macromolecules, 23(20):4378–4386, 1990.
[18] K. H. Illers. Makromolekulare Chemie-macromolecular Chemistry and Physics, 179(2):497–507, 1978.
[19] K. Inomata, C. Fukuda, K. Hori, H. Sugimoto and E. Nakanishi. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, 45(2):129–137, 2007.
[20] K. Inomata, E. Nakanishi, Y. Sakane, M. Koike and T. Nose. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, 43(1):79–86, 2005.
[21] Y. P. Khanna. Macromolecules, 25(12):3298–3300, 1992.
[22] M.I. Kohan. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, New-York, 1995.
[23] C. M. Koo, L. F. Wu, L. S. Lim, M. K. Mahanthappa, M. A. Hillmyer and F. S. Bates. Macromolecules, 38(14):6090–6098, 2005.
[24] L. Leibler. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 2(6-7):393–400, 1981.
[25] Y. L. Loo and R. A. Register. Developments in Block Copolymer Science and Technology, Edited by I.W. Hamley, John Wiley & Sons, 6:213–243 (367). 2004.
[26] Y. L. Loo, R. A. Register and A. J. Ryan. Physical Review Letters, 84(18):4120–4123, 2000.
[27] Y. L. Loo, R. A. Register and A. J. Ryan. Macromolecules, 35(6):2365–2374, 2002.
[28] C. Y. Luo, X. Han, Y. Gao, H. L. Liu and Y. Hu. Journal of Applied Polymer Science, 113(2):907–915, 2009.

[29] J. Martinez-Salazar and C.G. Cannom. Journal of Material Science Letter, 3:693–694, 1984.
[30] A.J. Muller, M. Arnal and V. Balsamo. Progress in Understanding of Polymer Crystallization, Lecture Notes in Physics, Edited by G. Reiter and G. Strobl, Springer Berlin / Heidelberg, 714:229–259. 2007.
[31] S. Nojima, Y. Akutsu, A. Washino and S. Tanimoto. Polymer, 45(21):7317–7324, 2004.
[32] S. Nojima, M. Ono and T. Ashida. Polymer Journal, 24(11):1271–1280, 1992.
[33] C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon and C. W. Macosko. Polymer, 42(19):8171–8178, 2001.
[34] H. Pernot, M. Baumert, F. Court and L. Leibler. Nature Materials, 1(1):54–58, 2002.
[35] P. Rangarajan, C. F. Haisch, R. A. Register, D. H. Adamson and L. J. Fetters. Macromolecules, 30(3):494–502, 1997.
[36] P. Rangarajan, R. A. Register and L. J. Fetters. Macromolecules, 26(17):4640–4645, 1993.
[37] A. V. Ruzette and L. Leibler. Nature Materials, 4(1):19–31, 2005.
[38] A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley, S. M. Mai and C. Booth. Macromolecules, 30(6):1723–1727, 1997.
[39] A. J. Ryan, I. W. Hamley, W. Bras and F. S. Bates. Macromolecules, 28(11):3860–3868, 1995.
[40] H. Sano, T. Usami and H. Nakagawa. Polymer, 27(10):1497–1504, 1986.
[41] T. Shiomi, K. Imai, K. Takenaka, H. Takeshita, H. Hayashi and Y. Tezuka. Polymer, 42(7):3233–3239, 2001.
[42] J. R. Sun, Z. K. Hong, L. X. Yang, Z. H. Tang, X. S. Chen and X. B. Jing. Polymer, 45(17):5969–5977, 2004.
[43] H. Tanaka, H. Hasegawa and T. Hashimoto. Macromolecules, 24(1):240–251, 1991.
[44] K. I. Winey, E. L. Thomas and L. J. Fetters. Macromolecules, 24(23):6182–6188, 1991.
[45] J. T. Xu and J. Ji. Polymer, 44(20):6379–6385, 2003.
[46] Y. M. Yao, L. Z. Liu, H. Li, T. R. Fang and E. L. Zhou. Polymer, 35(14):3122–3126, 1994.

2.C. Cristallisation des mélanges des deux polyamides (SPA et LPA)

Nous nous intéressons ici à la cristallisation non-isotherme des PA par DSC (protocole expérimental écrit dans l'annexe A.VII). Les deux homopolymères purs de PA (SPA et LPA) cristallisent et fondent à quelques degrés d'écart (Figure 2-22-a). Les thermogrammes des mélanges de PA présentent un seul pic endothermique au chauffage qui correspond à la fusion des deux PA. Sur ce pic, un léger épaulement aux plus basses températures est parfois observé mais celui-ci dépend surtout de l'histoire thermique du matériau. Au refroidissement, il n'y a qu'un seul pic exothermique, associé à la cristallisation des deux PA. Dans les mélanges, les deux PA fondent et cristallisent donc en même temps. Les températures de fusion et de cristallisation augmentent très légèrement avec la teneur en LPA. Cependant, nous ne sommes pas capables de dire si les deux PA co-cristallisent par cette méthode. Lorsque la masse molaire du PA pur augmente, la mobilité des chaînes diminue, ce qui implique une cristallinité plus faible, à vitesse de refroidissement donnée. [Fornes 03] C'est ce que nous observons pour le SPA et le LPA. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2-22-b, la cristallinité des mélanges est comprise entre celle du SPA et celle du LPA.

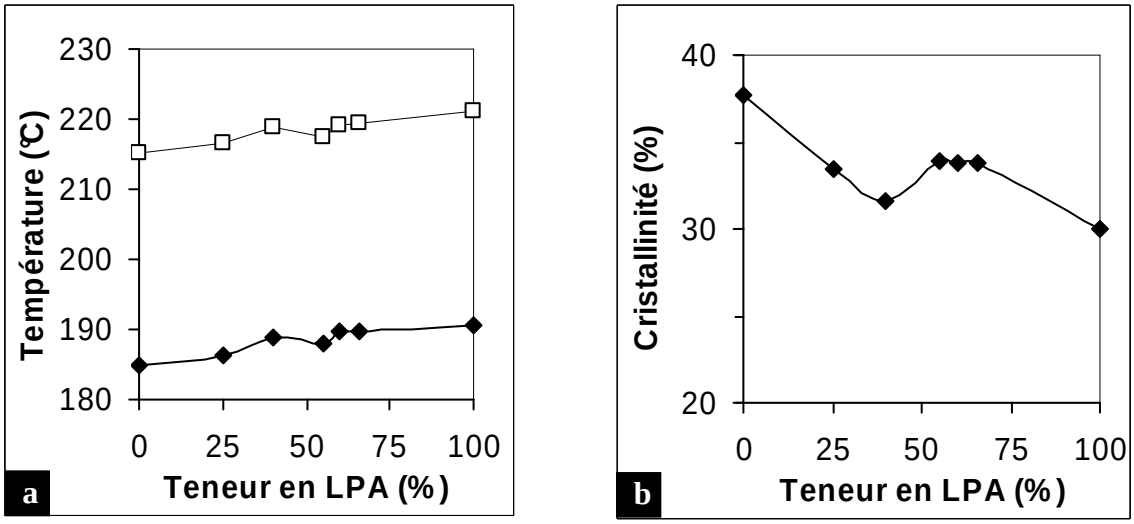


Figure 2-22 : (a) Températures de fusion (□) et de cristallisation (♦) du PA (b) Taux de cristallinité du PA déterminés au refroidissement

Nous avons aussi caractérisé la structure cristalline des PA purs et d'un mélange de PA avec 55% de LPA et 45% de SPA. L'organisation cristalline d'un homopolymère semi-cristallin comme le polyamide 6 est multi-échelle. D'abord, des interactions entre les segments de chaînes voisines (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène...) favorisent la formation de

zones cristallines, plus denses que les zones amorphes. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique 2.A et dans l'article 2, le PA cristallise principalement sous deux formes cristallines (α et γ). Il en est de même du LPA et du mélange de PA. L'empilement des deux phases cristallines et amorphes en rubans ou en plans est caractérisé par la longue période. Cette période peut être mesurée au SAXS sur des échantillons recuits au pied du pic de fusion pour améliorer la cristallinité. Sur la Figure 2-23-a, la représentation de Lorentz ($q^2I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q) montre que le SPA, le LPA et le mélange de PA ont une longue période identique. Elle est évaluée à 9 nm.

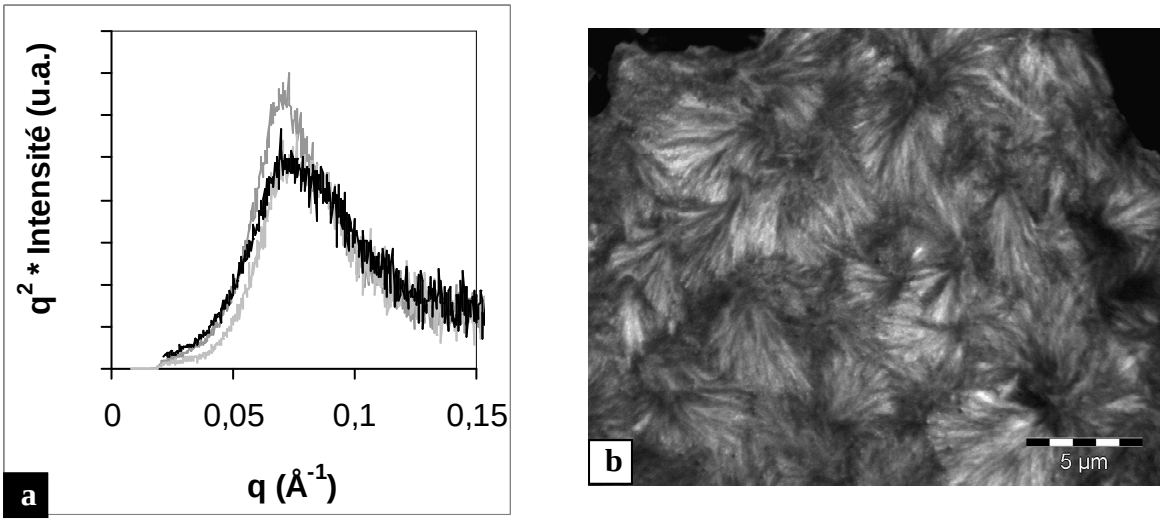


Figure 2-23 : (a) Spectres SAXS en $q^2I(q)$ du SPA (noir), LPA (gris clair) et [SPA+LPA] (gris foncé) (b) Image TEM du mélange de PA : [SPA+LPA]

La superstructure formée par les lamelles cristallines du LPA et du mélange de PA est caractérisée en microscopie électronique à transmission (Figure 2-23-b). L'organisation en sphérolites du LPA est conservée dans le mélange de PA. Le SPA est trop fragile pour que nous puissions observer sa structure cristalline par microscopie électronique.

2.D. Cristallisation des alliages contenant les deux polyamides

2.D.I. Alliages avec deux PA et FPE1

Nous avons comparé les propriétés cristallines des alliages à base de 64wt% de FPE1 et de 36wt% de PA en DSC (Figure 2-24). La phase de PA de ces alliages est constituée de SPA, de LPA ou du mélange de PA (55%LPA+45%SPA). Dans le dernier cas, nous regardons aussi l'influence de la stratégie de préparation sur les propriétés cristallines. Trois thermogrammes typiques sont présentés sur la Figure 2-24. Au chauffage, chaque alliage présente deux pics endothermiques, caractéristiques des fusions du FPE1 vers 85°C et du PA6 vers 218°C. Les températures de fusion de la phase de PA observées dans les alliages évoluent de la même manière que celles observées dans les mélanges de PA purs. En effet, plus la phase de PA contient de LPA, plus sa température de fusion augmente.

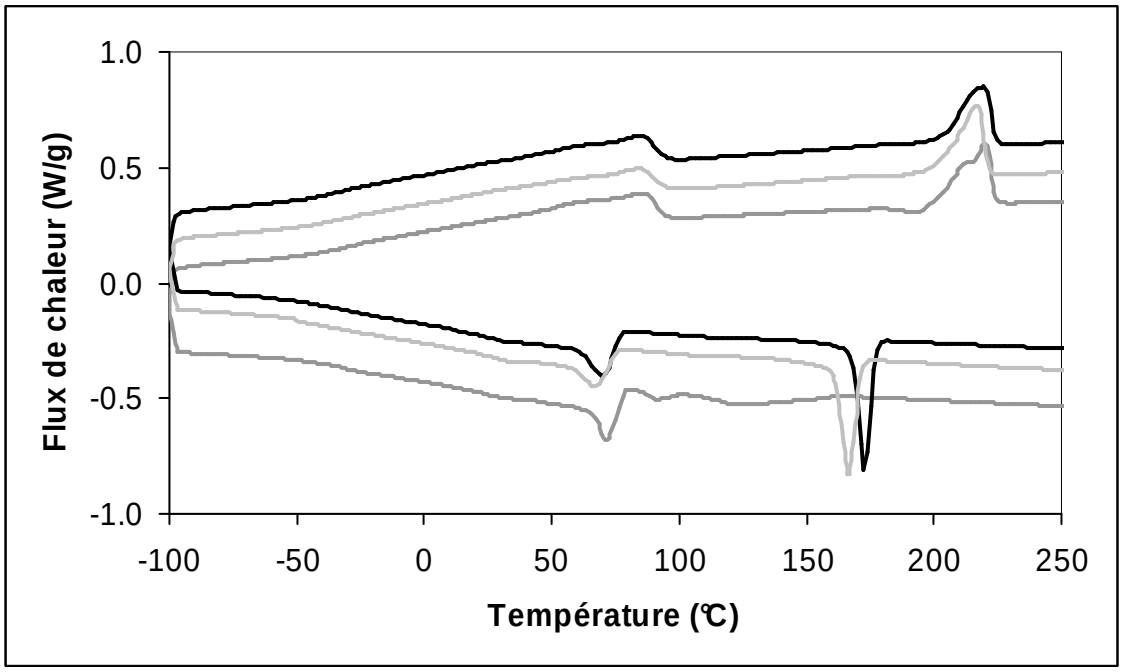


Figure 2-24 : Thermogrammes des alliages FPE1+LPA (gris foncé) ; FPE1+SPA (gris clair) ; FPE1+[SPA+LPA] (noir) à 10°C/min
Signal exothermique vers le bas

Au refroidissement, le PA cristallise en premier. Le pic exothermique de cristallisation du FPE1 apparaît ensuite avec un maximum à 70°C, 6°C au dessus de la température du FPE1 pur. Le PA semble nucléer légèrement la cristallisation du FPE1. La température de cristallisation du PA6 est toujours retardée par rapport aux homopolymères de PA purs. Elle varie en fonction de la nature de la phase de PA et de la stratégie de préparation de l'alliage à deux PA. Les alliages FPE1+SPA et [FPE1+SPA] +LPA ont une unique température de

cristallisation associée au PA, vers 165°C. Pour les alliages FPE1+[SPA+LPA], [FPE1+LPA]+SPA et [FPE1+LPA+SPA], le maximum de la cristallisation du PA est vers 174°C. La température ordre-désordre des phases de PA et de FPE est probablement supérieure aux températures de fusion du PA et du FPE. Les alliages sont donc certainement déjà microséparés dans le fondu des deux polymères semi-cristallins. Les cristallisations successives du PA et du FPE se font de manière confinée dans les microdomaines de PA et de PE.

Le plus ou moins grand confinement de la phase de PA semble déterminer le retard à la cristallisation du PA. Plus le PA est confiné dans des domaines fins, plus sa température de cristallisation est basse. Le repliement des chaînes de PA est certainement gêné dans les domaines nanométriques des alliages. La cristallisation du LPA dans l'alliage FPE1+LPA est fractionnée, elle a lieu en deux temps. Cette cristallisation multiple est certainement associée à la distribution des domaines dispersés de PA. Dans ce mélange, les domaines de PA sont isolés et trop petits pour tous contenir des hétérogénéités actives. En effet, un encadrement de la densité volumique de domaines de LPA est donné à partir de la fraction volumique et des diamètres des particules compris entre 100 nm et 1 micron. Le nombre de nodules de PA par unité de volume est évalué entre 10^{11} et 10^{13} nodules/cm^3. Dans le LPA pur, le nombre d'hétérogénéités par unité de volume est estimé à $1.5.10^{10}$ nucléi/cm^3. [Tol 05a] Pour ce calcul, nous considérons qu'un sphérolite de l'organisation cristalline finale du LPA se forme à partir d'un nucléus hétérogène et que les sphérolites de ce polymère ont un diamètre de 5 microns et occupent 72% du volume total (empilement compact). Dans un même volume, le nombre d'hétérogénéités actives est donc inférieur au nombre d'inclusions de polyamide. Dans certains domaines de LPA, l'étape de nucléation hétérogène se fait à partir de nucléi moins actifs que ceux présents dans le polyamide pur en masse, la cristallisation est globalement retardée. Il est même possible que la nucléation devienne homogène dans les domaines de PA les plus petits. Nous concluons que les plus grands domaines cristallisent à 124 °C, les plus petits à 91°C.

Dans tous ces alliages, 15% de la phase de FPE1 cristallise. Le FPE1 pur cristallise un peu mieux, avec un taux de cristallinité de 22%. Dans les alliages nanostructurés, le taux de cristallinité du PA est d'au moins 21% et au plus 25%. La cristallinité de l'alliage [FPE1+SPA] +LPA est légèrement inférieure à celles des autres alliages à base de deux PA. La cristallinité du PA est donc toujours plus faible que dans les homopolymères de PA. Dans l'alliage FPE1+LPA, le taux de cristallinité du PA chute à 11%.

2.D.II. Copolymères

Les copolymères extraits des alliages caractérisés ci-dessus ont aussi des propriétés cristallines particulières. Les thermogrammes enregistrés en DSC (Figure 2-25) montrent que les greffons de PA et le squelette de FPE1 cristallisent encore, malgré l'architecture complexe des copolymères. Les températures de fusion et de cristallisation du FPE1 sont respectivement de 80°C et 57°C. La phase de PA fond toujours autour de 218°C alors que sa cristallisation dépend de la nature du copolymère. Le PA du copolymère le moins greffé, extrait de l'alliage [FPE1+SPA] +LPA, cristallise à 134°C. Les autres copolymères ont une température maximale de cristallisation du PA entre 157 et 163°C.

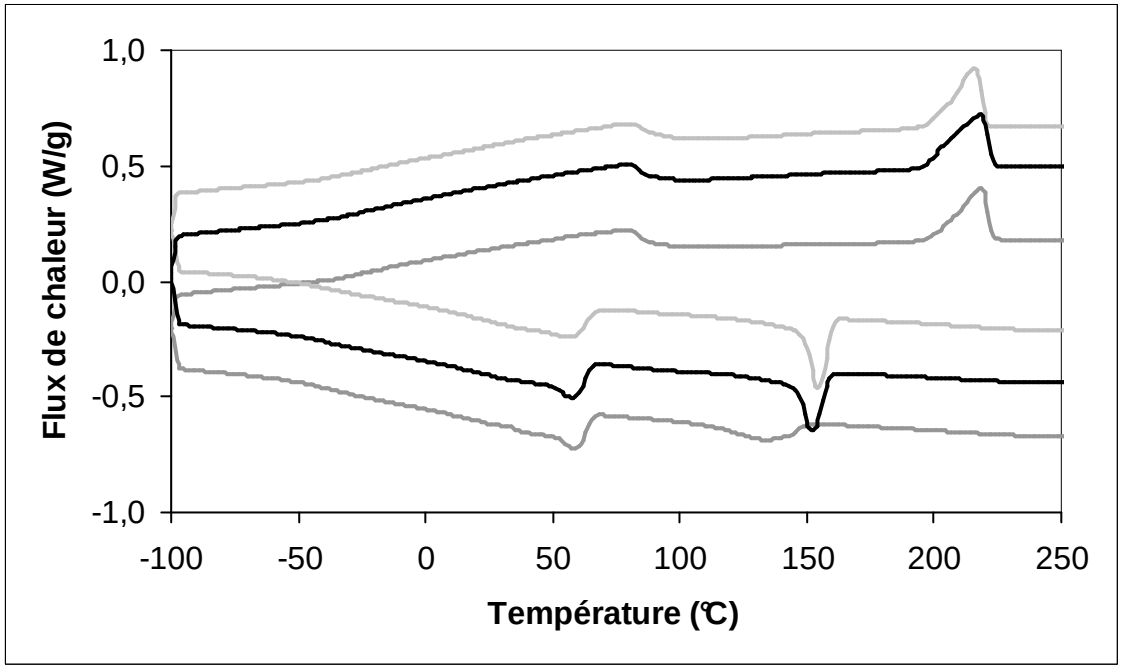


Figure 2-25 : Thermogrammes des copolymères extraits des alliages [FPE1+SPA]+LPA (gris foncé) ; FPE1+SPA(gris clair) ; FPE1+[SPA+LPA] (noir) à 10°C/min - Signal exothermique vers le bas

Sur les spectres de WAXS des copolymères les plus greffés (extraits des alliages FPE1+SPA, FPE1+[SPA+LPA], [FPE1+LPA]+SPA et [FPE1+LPA+SPA]), nous observons principalement une réflexion à 4.17Å et un épaulement à 4.07Å (Figure 2-26). Le pic à 4.17Å est attribuable à la réflexion (110) du FPE1 cristallin mais aussi à la réflexion (001) de la phase γ du PA. D'après les thermogrammes, nous savons que les deux phases des copolymères cristallisent. Les greffons de PA cristallisent donc majoritairement en phase γ et le FPE1 cristallise en phase orthorhombique. Le spectre de WAXS du copolymère contenant moins de PA, extrait de l'alliage [FPE1+SPA]+LPA présente des réflexions associées à un mélange de phases cristallines α et γ pour le PA et à la phase orthorhombique du FPE1.

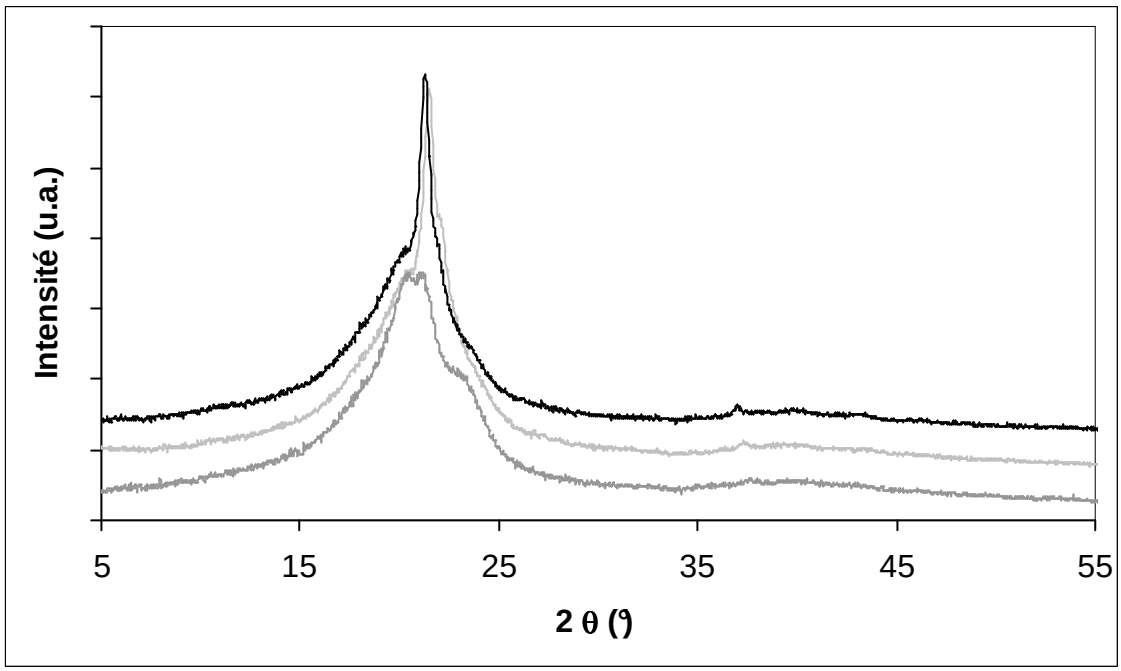


Figure 2-26 : Spectres WAXS des copolymères extraits des alliages [FPE1+SPA]+LPA (gris foncé) ; FPE1+SPA (gris clair) ; FPE1+[SPA+LPA] (noir) à 10°C/min. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de lisibilité.

Dans l'article 2, nous avions montré que les greffons de PA du copolymère extrait de l'alliage 80-20 FPE1+SPA cristallisaient en phase α. Nous observons que la densité de greffage des copolymères à deux parties cristallines joue sur l'orientation des greffons dans leur phase cristalline. En effet, quand le nombre de greffons par chaîne est grand, quelle que soit la longueur des greffons, les greffons cristallisent dans des conformations parallèles (phase γ) alors que lorsqu'il est plus faible, les greffons cristallisent dans des conformations anti-parallèles (phase α). Le repliement des chaînes semble donc plus ou moins facile, selon la densité de greffons par chaîne de copolymère.

2.E. Influence de la teneur et de la composition de la phase de polyamide sur la morphologie et la cristallisation des alliages

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les alliages à base de FPE2 et des deux PA ont des morphologies et des compositions très similaires. Pourtant, la comparaison de ces alliages et des alliages FPE2+SPA et FPE2+LPA montrent que leurs propriétés cristallines diffèrent comme celles observées dans les alliages à base de FPE1. Les différences sont moins grandes mais elles restent significatives. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la teneur et de la composition de la phase de PA sur la morphologie et sur la cristallisation des alliages.

2.E.I. Influence de la teneur en PA

Nous avons fait varier la teneur en PA dans des alliages composés de FPE2 et d'un mélange de PA6 avec 55wt% de LPA et 44wt% de PA6 SPA. Dans la suite, nous adopterons la notation Bx pour désigner un alliage qui a x wt% de PA6 et (100-x) wt% de FPE2. Nous avons fait varier x de 0 à 100. Les alliages ont été préparés en deux étapes : une première étape a consisté à pré-mélanger les PA6 et durant la seconde étape, l'extrusion réactive a été réalisée. Quelques caractérisations sur le greffage ont été faites et sont présentées dans l'annexe B.I.

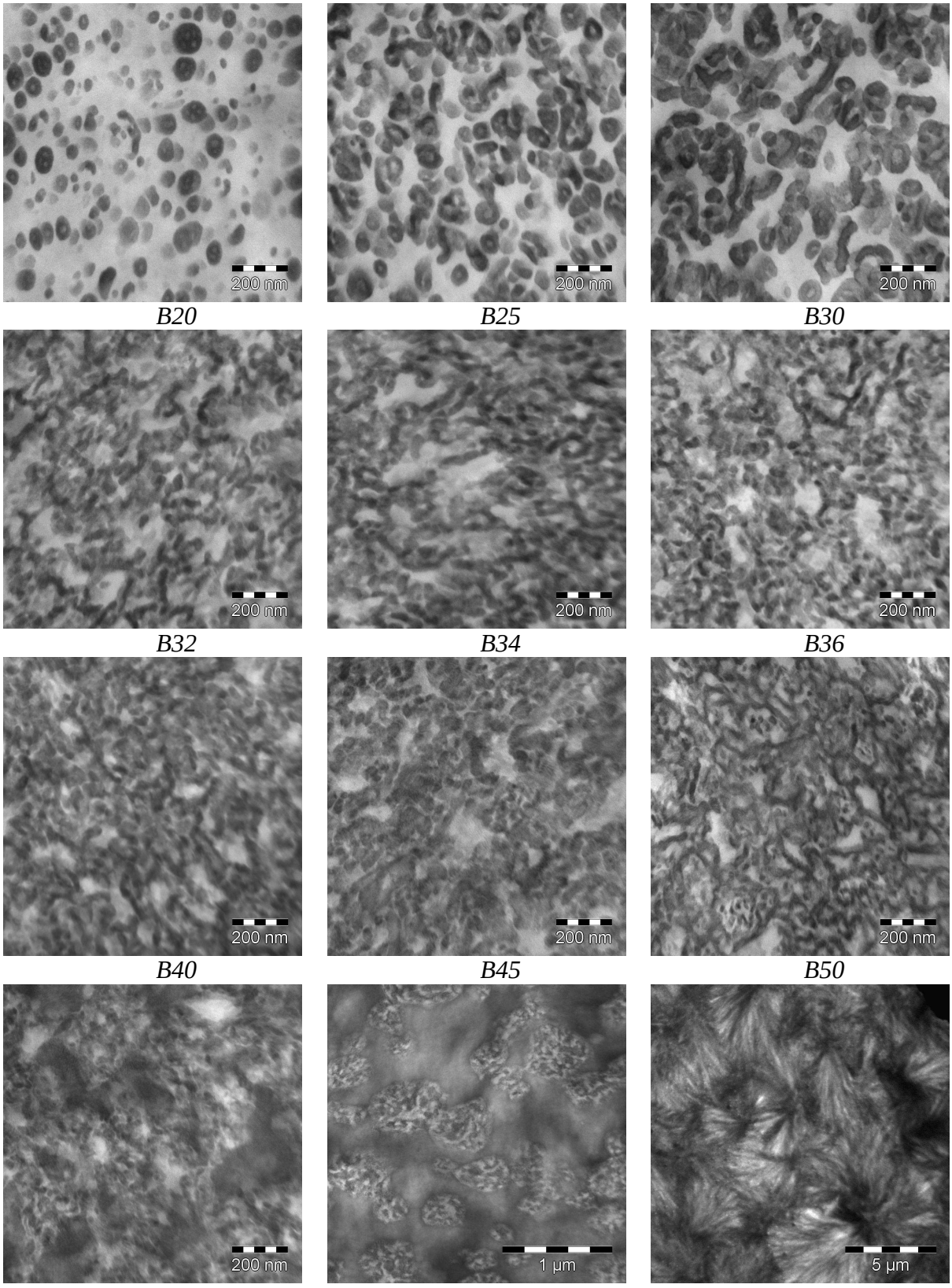
2.E.I.1. Alliages en sortie d'extrudeuse

2.E.I.1.a. Morphologies des alliages

Commençons par décrire les morphologies de ces alliages, observées par TEM (Figure 2-27). Les alliages sont toujours structurés à l'échelle nanométrique, soit complètement, soit ils possèdent localement des domaines nanostructurés. Les propriétés cristallines des deux phases cristallines ne semblent pas perturber les morphologies des alliages. Localement, des paquets de lamelles sont observés dans la phase de PA. Nous observons trois types de morphologies en fonction de la proportion de PA dans l'alliage.

Jusqu'à 30wt% de PA, la morphologie des alliages est constituée de domaines de PA dispersés dans une matrice de FPE2. Dans cette gamme de composition, l'augmentation de la teneur en PA modifie peu la taille des domaines de PA, mais plutôt leur nombre et leur forme. A 20wt% de PA, les domaines sont exclusivement micellaires, avec ou sans inclusion de

FPE2. A 25 et 30wt% de PA, les domaines de PA s'allongent et la continuité de la phase PA s'améliore.



B20 *B25* *B30*

B32 *B34* *B36*

B40 *B45* *B50*

B57 *B75* *B100*

Figure 2-27 : Images TEM des alliages à différentes teneurs en [SPA+LPA]

Les alliages contenant de 32 à 50wt% forment des domaines interconnectés et continus de PA et de FPE2. Ces alliages sont co-continus. A 50wt% de PA, la phase PA forme des cellules continues et fermées dans lesquelles des domaines de FPE2 sont piégés. De plus, des micelles de PA d'une dizaine de nanomètres sont aussi piégées dans les cellules fermées. Pour ces alliages co-continus, la densité en domaines de PA augmente avec la teneur en PA, sans variation visible de l'épaisseur de PA. Des observations similaires ont été faites sur des alliages FPE3/LPA dans le paragraphe 1.B.III.3 et par Hélène Pernot ([Pernot 03]) sur les alliages FPE/SPA.

Au dessus de 57wt %, certains domaines de PA deviennent micrométriques. L'alliage B57 est un mélange de domaines très cristallins de PA macroséparés et de domaines nanostructurés de copolymères de PA et de PE. A 75wt% de PA, la phase polyamide forme la matrice dans laquelle il y a toujours des inclusions d'objets nano-structurés. Finalement, le mélange de SPA et de LPA s'organise en structure sphérolitique avec un diamètre moyen de sphérolite de 5 microns.

2.E.I.1.b. Cristallisation des alliages

La composition des alliages induit des changements morphologiques. Elle affecte aussi les propriétés cristallines, comme nous allons l'étudier sur les Figure 2-28-a et b.

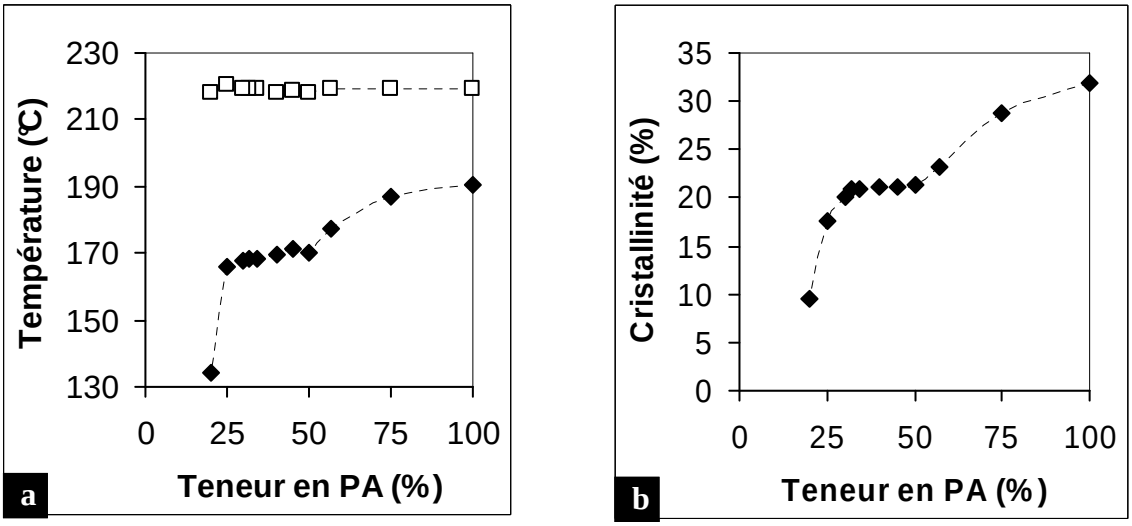


Figure 2-28 : (a) Températures de fusion (□) et de cristallisation (♦) du PA (b) Taux de cristallinité du PA en fonction de la teneur de PA dans l'alliage

Etudions d'abord le comportement cristallin du PA dans ces alliages, à teneur en PA variable (Figure 2-28-a). Tous les alliages présentent un seul pic de fusion du PA vers 219°C, identique à celui de l'homopolymère. La cristallisation du PA est toujours retardée, sauf pour

l'alliage B75. Le retard est maximum pour B20 (de 53°C), il est lié au confinement de la phase de PA. Dans cet alliage, les domaines de PA sont clairement dispersés et isolés dans la matrice de PE. La densité volumique de nodules qui ont un diamètre maximal de 80nm ($10^{15}/cm^3$) est largement inférieure au nombre d'hétérogénéités du PA6 par unité de volume. La majorité des nodules de PA contient donc des germes de nucléation faiblement actifs, voire aucun nucléus préexistant, la nucléation du cristal est donc difficile et retardée. Quand la phase de PA devient plus continue, le retard à la cristallisation du PA devient moins important pour les alliages contenant 25 à 50wt% de PA. Finalement, le PA de l'alliage B75 cristallise à la même température que l'homopolymère à 187°C. De plus, la cristallinité du PA augmente progressivement avec la proportion de PA dans l'alliage (Figure 2-28-b). De moins en moins confinée, cette phase cristallise donc de mieux en mieux.

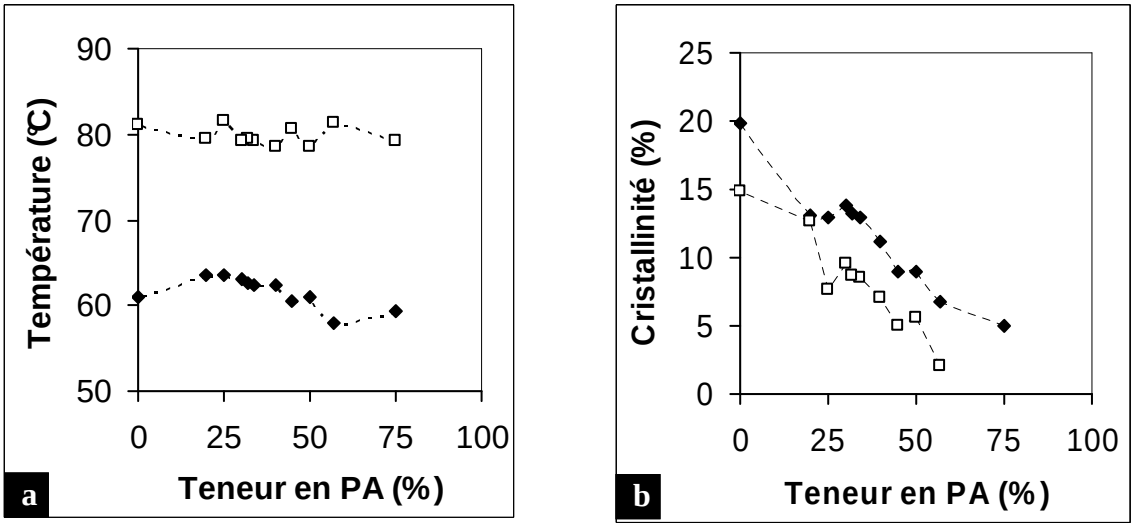
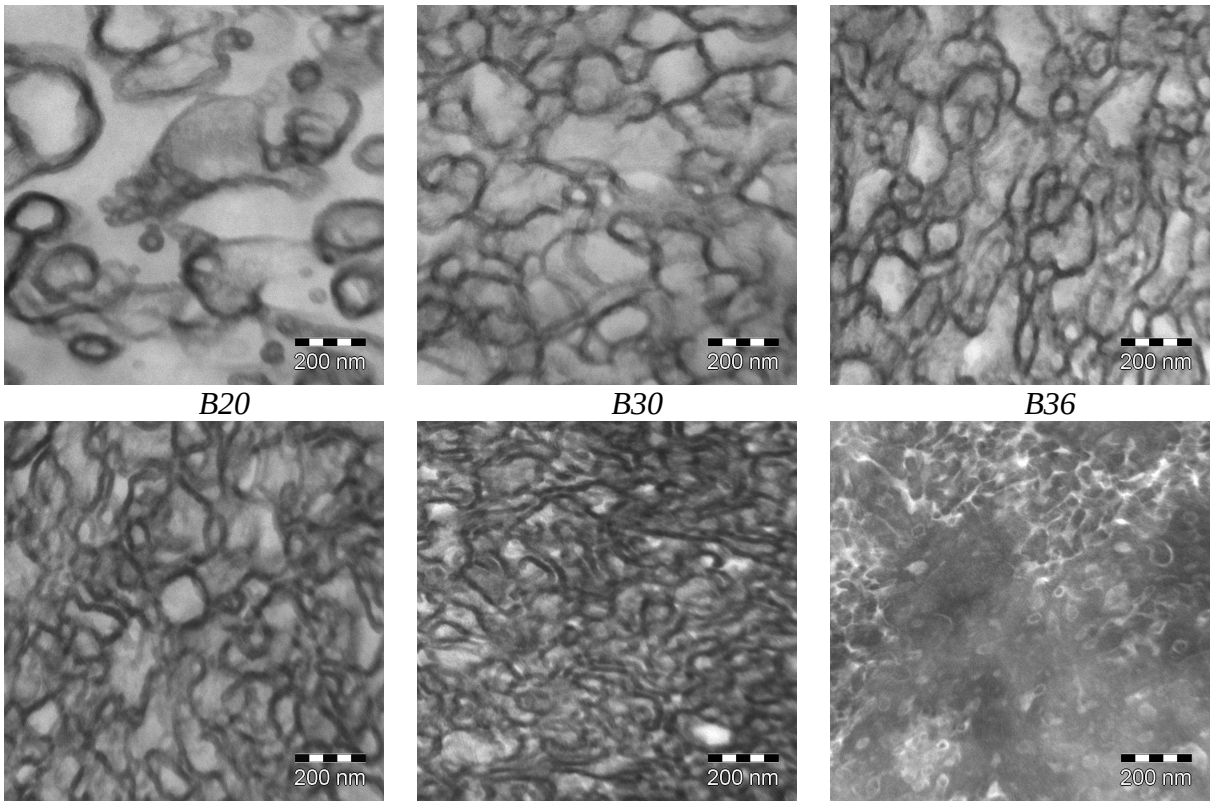


Figure 2-29 : (a) Températures de fusion (□) et de cristallisation (♦) du FPE (b) Taux de cristallinité du FPE en fonction de la teneur de PA dans l'alliage

La proportion de PA dans les alliages modifie très faiblement les températures de fusion et de cristallisation du FPE2 (Figure 2-29-a). La fusion et la cristallisation ont lieu respectivement autour de 80°C et 62°C. Dans les alliages contenant entre 20wt% et 40wt% de PA, la température de cristallisation du FPE2 est très légèrement plus élevée (2°C de plus). La cristallisation du FPE2 est peut-être faiblement nucléée par le PA déjà cristallin. Dans les alliages contenant plus de 50wt% de PA, la température de cristallisation du FPE2 est très légèrement plus faible (2°C de moins). Il est possible que le PA nuclée encore la cristallisation du FPE2. Cependant, le confinement de cette phase dans la matrice de PA provoque un très faible retard à la cristallisation du PE.

Les taux de cristallisation calculés et normalisés par la teneur en FPE2 dans l'alliage, au chauffage et au refroidissement, sont comparables (Figure 2-29-b). Ils sont toujours inférieurs à celui de l'homopolymère FPE2 (20%). Lorsque la teneur en PA augmente dans l'alliage, la cristallinité du FPE2 diminue jusqu'à ce que sa mesure devienne très imprécise.

2.E.I.2. Alliages recuits



B20 *B30* *B36*

B40 *B50* *B75*

Figure 2-30 : Images TEM des alliages à différentes teneurs en [SPA+LPA] après recuit

Ces alliages ont été recuits dans le fondu pendant 24 heures pour déterminer les morphologies dans un état plus stable thermodynamiquement (Figure 2-30). Le greffage du PA continue pendant le recuit ainsi que des réactions secondaires dans la phase de PA. Pour chaque alliage, la continuité de la phase PA est améliorée après recuit. En effet, la transition entre domaines de PA dispersés et continus est légèrement décalée entre les morphologies en sortie d'extrudeuse et celles recuites. Elle est entre 30 et 32wt% de PA avant recuit et elle est proche des 20wt% après recuit. La température de cristallisation du PA dans les alliages recuits confirme cette tendance. La phase de PA dans l'alliage B20 non-recuit cristallise à 134°C. Après recuit de cet alliage, la cristallisation du PA est décalée vers les plus hautes températures et a lieu à 173°C. Pour les teneurs en PA de 40 et 50wt%, nous pouvons observer des bicouches resserrées de PA. Pour l'alliage contenant 75wt% de PA, les domaines nanostructurés sont macro-séparés dans la matrice très cristalline de PA.

2.E.II. Influence de la teneur en polyamide de grande masse

Nous nous intéressons ici l'influence de la proportion relative en LPA dans la phase de PA sur la morphologie des alliages et sur les propriétés cristallines. La teneur en PA est constante et égale à 36wt%. Dans la suite, nous adopterons la notation Ax pour désigner un alliage dont la composition est 64wt% FPE2 + 36wt% [x %LPA + (100-x)%SPA]. Par exemple, la phase de PA de l'alliage A25 contient 25wt% de LPA et 75wt% de SPA. Au total, sept proportions de LPA ont été étudiées : 0 ; 25 ; 40 ; 55 ; 60 ; 66 et 100%. En annexe B.II, l'évolution de la force pendant l'extrusion nous donne des indications sur le rendement de ces différentes extrusions réactives.

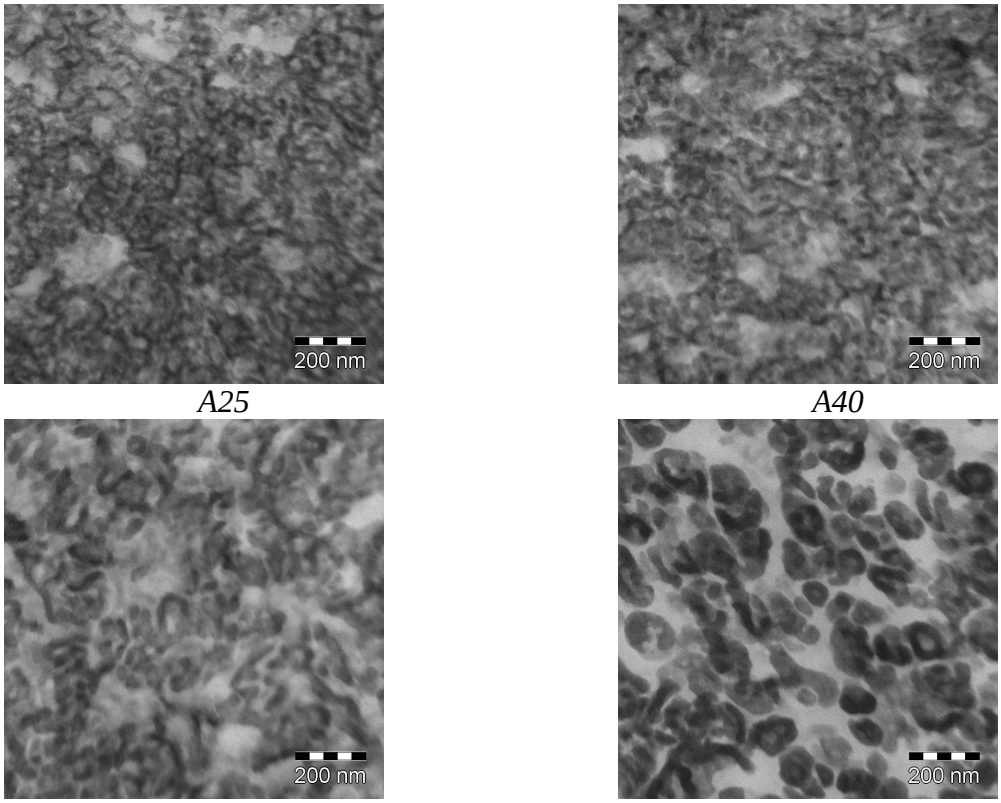
2.E.II.1. Morphologies des alliages

La Figure 2-31 présente les morphologies des alliages A25, A40, A60 et A66. Les structures des alliages A0, A55 et A100 ont déjà été présentées dans le Chapitre 1.

Les alliages, dont la phase de PA contient 0 à 60wt% de LPA, ont des morphologies co-continues. L'épaisseur des domaines de PA, estimée sur les images TEM, augmente avec la fraction massique en LPA. La Figure 2-32 montre que l'épaisseur varie de 11 à 35 nm. L'alliage A66 est encore nanostructuré mais les domaines de PA sont plus dispersés dans la matrice de FPE2. Leurs formes ne sont pas complètement sphériques, certains domaines sont très allongés et sont en contact les uns avec les autres. L'alliage A100 est complètement macroséparé : les domaines de PA sont sphériques et ont un diamètre entre 0.1 et 1 micron.

Les morphologies de ces alliages semblent être principalement contrôlées par la teneur en copolymères et par la fraction de chaînes libres de PA. Le rendement de l'extrusion réactive a un effet direct sur la structuration des alliages. En effet, la présence d'une grande quantité de copolymères dans un alliage assure sa nanostructuration. La quantité d'interfaces de l'alliage augmente avec la teneur en copolymères synthétisés. Comme l'augmentation de la fraction de LPA est défavorable à la synthèse du copolymère greffé, les alliages contenant une grande quantité de LPA contiennent le moins de copolymères greffés. Parallèlement, quand la teneur en LPA augmente, la fraction de chaînes libres de PA augmente aussi. Les chaînes libres de PA gonflent les microdomaines de PA du copolymère. Ceci provoque un épaississement des domaines de PA dans l'alliage, la réduction de la quantité d'aire interfaciale et donc la formation d'une morphologie grossièrement structurée. Lorsque la teneur en copolymères est trop faible et la teneur en chaînes non-greffées de PA trop grande, les chaînes libres ne

peuvent plus s'incorporer à la nanostructure du copolymère sans macroséparation (cas de l'alliage A100).



A25 *A40*

A60 *A66*

Figure 2-31 : Images TEM des alliages avec une composition de la phase de PA variable

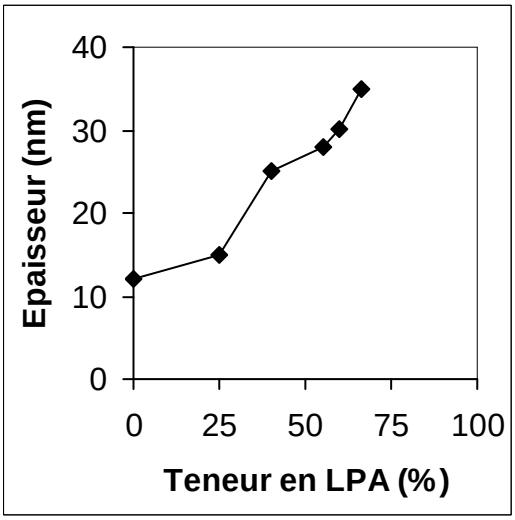


Figure 2-32 : Epaisseur des domaines de PA dans les alliages avec une composition de la phase de PA variable

2.E.II.2. Cristallisation des alliages

Dans les alliages (sauf pour A100), les taux de cristallinité du PA et du FPE2 sont indépendants de la proportion de LPA introduite dans la phase de PA. Ces taux valent respectivement environ 22% pour la phase de PA et 12% pour la phase de FPE2.

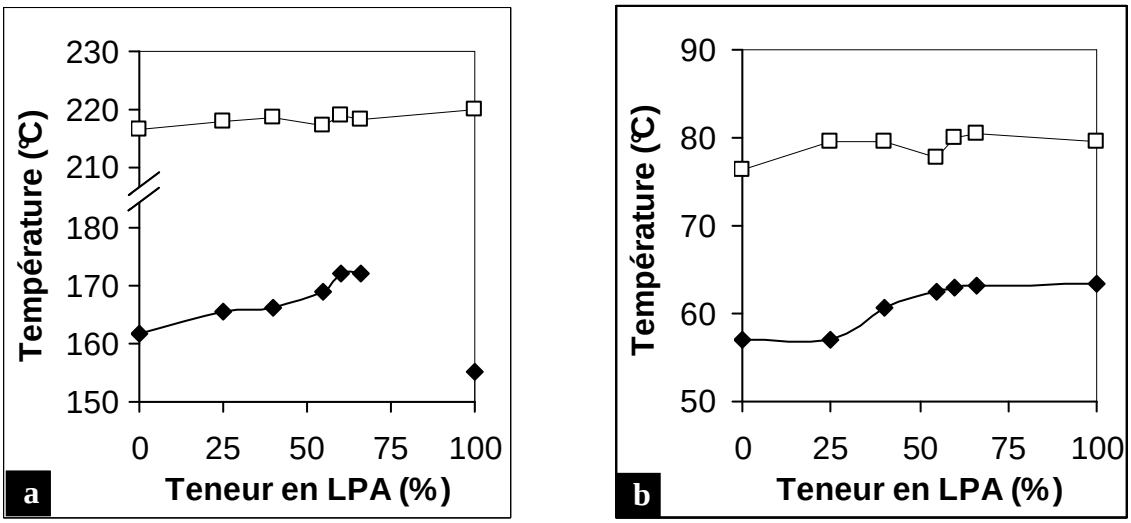


Figure 2-33 : Températures de fusion (□) et de cristallisation (♦) du PA (a) et du FPE2(b)

Les températures de fusion et de cristallisation, pour le PA et le FPE2, sont représentées en fonction de la teneur relative en LPA, sur la Figure 2-33. Les températures de fusion du PA et du FPE valent respectivement 218°C et 79°C, elles sont indépendantes de la composition de l'alliage. Les températures de cristallisation du PA dans les alliages sont toujours en dessous de la température de cristallisation des mélanges de PA. Le processus de cristallisation du PA dans les alliages est retardé, la cristallisation est donc plus difficile. De plus, la température de cristallisation dépend de la teneur en LPA : elle augmente entre 0 et 60% puis diminue pour 100%. L'alliage A100 a deux faibles pics de cristallisation pour le PA, à 155°C et à 82°C.

Le changement de morphologie, pour les alliages qui contiennent entre 60 et 100% de LPA dans la phase de PA, peut expliquer la diminution de la température de cristallisation du PA. En effet, la morphologie paraît encore co-continue avec 60wt% de LPA. Quand la teneur en LPA continue à augmenter, la phase de PA devient de plus en plus dispersée et macroscopique. Dans une morphologie co-continue, la cristallisation peut se propager facilement, grâce à la continuité de la phase de PA. En revanche, la cristallisation du PA devient un processus plus difficile, quand la phase de PA est une dispersion de nodules isolés. En effet, quand la taille des domaines de PA diminue, la probabilité de trouver des germes de cristallisation diminue. La transition de morphologie co-continue à dispersion provoque donc un retard et un fractionnement de la cristallisation du PA dans l'alliage A100.

Pour les alliages avec une teneur relative de LPA entre 0 et 60%, la température de cristallisation augmente. Parallèlement, nous avons vu que la largeur des domaines de PA

augmente avec la fraction relative de LPA. Malgré la continuité de la phase de PA, l'épaisseur des domaines de PA et le confinement des chaînes de PA semblent contrôler la cristallisation. Plus les domaines de PA sont étroits et fins, plus la cristallisation est retardée.

Le confinement des chaînes de FPE2 intervient aussi dans la cristallisation de cette phase. En effet, la température de cristallisation du FPE2 augmente progressivement avec la teneur en LPA et en même temps, les domaines de FPE2 sont de plus en plus grands, voire en matrice.

2.F. Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par diffraction des rayons X les phases cristallines du polyamide 6 (PA) et du polyéthylène fonctionnalisé (FPE), dans les homopolymères purs, dans les copolymères extraits et dans les alliages. Nous avons aussi étudié par DSC l'évolution de la cristallisation dans les domaines de PA et de FPE, plus ou moins confinés.

Dans les mélanges bimodaux de polyamides, nous ne sommes pas capables de séparer les phénomènes de fusion et de cristallisation des petites et des longues chaînes de PA. Nous ne pouvons pas dire non plus si les deux types de chaînes co-cristallisent ou pas. Le taux de cristallinité n'est pas affecté par le mélange. La longue période et l'organisation sphérolitique des longues chaînes de PA n'est toutefois pas modifiée par l'ajout de petites chaînes de PA.

Les phases de polyamide et de polyéthylène cristallisent dans les alliages et dans les copolymères. Les chaînes de polyamide et de polyéthylène cristallisent dans les mêmes phases cristallines et aux mêmes températures de fusion que leurs homopolymères respectifs purs. Les taux de cristallinité des deux phases sont élevés.

Dans les copolymères greffés extraits, les domaines cristallins de PA et de FPE sont confinés dans les domaines microséparés. La forte ségrégation entre les blocs de FPE et de PA empêche toute réorganisation à l'échelle de temps du processus de cristallisation. Le confinement des greffons de polyamide provoque un important retard à la cristallisation. De plus, la phase cristalline des greffons de PA dépend du nombre de greffons par chaîne de copolymère. Quand le copolymère porte peu de greffons par chaîne, le repliement des chaînes cristallines est possible. Le PA peut cristalliser en phase α, dans des conformations de chaînes antiparallèles. Quand le nombre de greffons augmente dans le copolymère en peigne, le repliement de chaînes de polyamide est gêné. Les greffons cristallisent préférentiellement dans des conformations parallèles, c'est-à-dire dans la phase γ.

Dans les alliages, la cristallisation des deux phases ne perturbe pas les morphologies nanostructurées des alliages. Des paquets de lamelles cristallines sont localement observés dans les phases de PA et de FPE. Un recuit au pied du pic de fusion du PA permet de mieux révéler les lamelles cristallines dans la phase de PA. Qu'elles soient greffées ou non greffées, les chaînes de FPE et de PA cristallisent dans les alliages. Une seule température de cristallisation apparaît pour la phase de PA ; elle est comprise entre la température de

cristallisation du PA greffé et celle du PA pur. Le retard à la cristallisation de cette phase est lié au confinement.

Nous avons aussi étudié l'influence de la teneur et de la composition de la phase de polyamide sur la morphologie et la cristallisation des alliages. La nanostructure des alliages est imposée par la structuration du copolymère greffé majoritairement par les petites chaînes de PA. L'introduction de longues chaînes de PA provoque une diminution de la quantité de copolymère, une diminution de la quantité d'interface et donc un épaississement des domaines continus de PA. Au-delà d'une certaine quantité de LPA, une macroséparation de phase apparaît. La teneur relative maximale en LPA à introduire pour conserver un alliage nanostructuré est de 66wt%. La température de cristallisation du PA évolue avec la quantité de LPA introduite. Quand l'épaisseur des domaines augmente, le retard à la cristallisation diminue, la cristallisation est de moins en moins confinée. Quand l'alliage devient une dispersion macroséparée de domaines de PA, il n'existe plus assez de nucléi pour initier la cristallisation dans chaque domaine. La cristallisation du PA devient fractionnée.

Lorsque la teneur en PA dans l'alliage est entre 30w% et 50wt%, la continuité de la phase PA est maintenue sans évolution de l'épaisseur des domaines. La température de cristallisation n'évolue pas non plus. Pour des teneurs inférieures en PA, un confinement en domaines isolés est observé avec un retard à la cristallisation. Au-delà de 57wt%, le PA est macroséparé en domaines micrométriques, la température de cristallisation du PA tend vers celle du polymère pur.

2.G. Bibliographie

[Bunn 39] C. W. Bunn. *The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the > CH_2 group.* Transactions of the Faraday Society, vol. 35, no. 1, pages 0482–0490, 1939.

[Butler 95] M. F. Butler, A. M. Donald, W. Bras, G. R. Mant, G. E. Derbyshire & A. J. Ryan. *A real-time simultaneous Small-Angle and Wide-Angle X-ray-Scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene*. Macromolecules, vol. 28, no. 19, pages 6383–6393, 1995.

[Castillo 08] R. V. Castillo, M. L. Arnal, A. J. Muller, I. W. Hamley, V. Castelletto, H. Schmalz & V. Abetz. *Fractionated crystallization and fractionated melting of confined PEO microdomains in PB-b-PEO and PE-b-PEO diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 41, no. 3, pages 879–889, 2008.

[Douzinas 92] K. C. Douzinas & R. E. Cohen. *Chain folding In Ebee semicrystalline diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 25, no. 19, pages 5030–5035, 1992.

[Fornes 03] T. D. Fornes & D. R. Paul. *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, vol. 44, no. 14, pages 3945–3961, 2003.

[Gao 07] Y. Gao & H. L. Liu. *Crystallization behavior of dry-brush PEO-PS block copolymer and PEO homopolymer blend*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 106, no. 4, pages 2718–2723, 2007.

[Hamley 96] I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, A. J. Ryan, P. M. Lipic, F. S. Bates & E. TownsAndrews. *Crystallization in oriented semicrystalline diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 29, no. 27, pages 8835–8843, 1996.

[Hamley 99] I. W. Hamley. *Crystallization in block copolymers*. Interfaces Crystallization Viscoelasticity, vol. 148, pages 113–137, 1999.

[Haudin 95] J.M. Haudin & C. G'Sell. Introduction à la mécanique des polymères, chapitre Structures et morphologies des polymères semi-cristallins, pages 97–115. 1995.

[Huang 01] P. Huang, L. Zhu, S. Z. D. Cheng, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, L. Z. Liu & F. J. Yeh. *Crystal orientation changes in two-dimensionally confined nanocylinders in a poly(ethylene oxide)-b-polystyrene/polystyrene blend*. Macromolecules, vol. 34, no. 19, pages 6649–6657, 2001.

[Inomata 05] K. Inomata, E. Nakanishi, Y. Sakane, M. Koike & T. Nose. *Side-chain crystallization behavior of graft copolymers consisting of amorphous main chain and crystalline side chains: Poly(methyl methacrylate)-graft-poly (ethylene glycol) and*

poly(methyl acrylate)-graft-poly (ethylene glycol). Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, vol. 43, no. 1, pages 79–86, 2005.

[Inomata 07] K. Inomata, C. Fukuda, K. Hori, H. Sugimoto & E. Nakanishi. *Side-chain crystallization behavior of graft copolymers consisting of an amorphous main chain and crystalline side chains. II. Poly(n-hexyl methacrylate)-graft-poly(ethylene glycol)*. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, vol. 45, no. 2, pages 129–137, 2007.

[Kohan 95] M.I. Kohan. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, New-York, 1995.

[Lin 94] L. Lin & A. S. Argon. *Structure and plastic-deformation of Polyethylene*. Journal Of Materials Science, vol. 29, no. 2, pages 294–323, 1994.

[Loo 00a] Y. L. Loo, R. A. Register & D. H. Adamson. *Polyethylene crystal orientation induced by block copolymer cylinders*. Macromolecules, vol. 33, no. 22, pages 8361–8366, 2000.

[Loo 00b] Y. L. Loo, R. A. Register & A. J. Ryan. *Polymer crystallization in 25-nm spheres*. Physical Review Letters, vol. 84, no. 18, pages 4120–4123, 2000.

[Loo 01] Y. L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan & G. T. Dee. *Polymer crystallization confined in one, two, or three dimensions*. Macromolecules, vol. 34, no. 26, pages 8968–8977, 2001.

[Loo 02] Y. L. Loo, R. A. Register & A. J. Ryan. *Modes of crystallization in block copolymer microdomains: breakout, templated, and confined*. Macromolecules, vol. 35, no. 6, pages 2365–2374, 2002.

[Loo 04] Y. L. Loo & R. A. Register. Developments in block copolymer science and technology, chapitre 6 : Crystallization Within Block Copolymer Mesophases, pages 213–243 (367). 2004.

[Lorenzo 06] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Muller, A. B. de Fierro & V. Abetz. *Confinement effects on the crystallization and SSA thermal fractionation of the PE block within PE-b-PS diblock copolymers*. European Polymer Journal, vol. 42, no. 3, pages 516–533, 2006.

[Lorenzo 07] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Muller, A. Boschetti-de Fierro & V. Abetz. *Nucleation and isothermal crystallization of the polyethylene block within diblock copolymers containing polystyrene and poly(ethylene-alt-propylene)*. Macromolecules, vol. 40, no. 14, pages 5023–5037, 2007.

[Luo 09] C. Y. Luo, X. Han, Y. Gao, H. L. Liu & Y. Hu. *Crystallization Behavior of "Wet Brush" and "Dry Brush" Blends of PS-b-PEO-b-PS/h-PEO*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 113, no. 2, pages 907–915, 2009.

[Mai 97] S. M. Mai, J. P. A. Fairclough, K. Viras, P. A. Gorry, I. W. Hamley, A. J. Ryan & C. Booth. *Chain folding in semicrystalline oxyethylene/oxybutylene diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 30, no. 26, pages 8392–8400, 1997.

[Medellin-Rodriguez 04] F. J. Medellin-Rodriguez, L. Larios-Lopez, A. Zapata-Espinoza, O. Davalos-Montoya, P. J. Phillips & J. S. Lin. *Melting behavior of polymorphics: Molecular weight dependence and steplike mechanisms in nylon-6*. Macromolecules, vol. 37, no. 5, pages 1799–1809, 2004.

[Mihaylova 01] M. D. Mihaylova, T. E. Nedkov, V. P. Krestev & M. N. Kresteva. *Supermolecular structure of poly(propylene-co-ethylene)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends irradiated with fast electrons. SEM, SAXS and DSC studies*. European Polymer Journal, vol. 37, no. 11, pages 2177–2186, 2001.

[Muller 02] A. J. Muller, V. Balsamo, M. L. Arnal, T. Jakob, H. Schmalz & V. Abetz. *Homogeneous nucleation and fractionated crystallization in block copolymers*. Macromolecules, vol. 35, no. 8, pages 3048–3058, 2002.

[Muller 05] A.J. Muller, V. Balsamo & M. Arnal. *Nucleation and crystallisation in diblock and triblock copolymers*. Advances in Polymer Science, vol. 190, pages 1–63, 2005.

[Muller 07] A.J. Muller, M. Arnal & V. Balsamo. *Crystallization in block copolymers with more than one crystallizable block*. In G. Reiter & G. Strobl, Editors, Progress in Understanding of Polymer Crystallization, volume 714 of *Lecture Notes in Physics*, pages 229–259. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.

[Nojima 92] S. Nojima, M. Ono & T. Ashida. *Crystallization of block copolymers .2. Morphological-study of poly(ethylene Glycol) poly Epsilon-caprolactone) block copolymers*. Polymer Journal, vol. 24, no. 11, pages 1271–1280, 1992.

[Nojima 09] S. Nojima, Y. Fukagawa & H. Ikeda. *Interactive crystallization of a strongly segregated double crystalline block copolymer with close crystallizable temperatures*. Macromolecules, vol. 42, no. 24, pages 9515–9522, 2009.

[Penel-Pierron 01] L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Seguela & J. M. Lefebvre. *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 39, no. 5, pages 484–495, 2001.

[Pernot 03] H. Pernot. *Polymères nanostructurés à base de polyéthylène et de polyamide synthétisés par extrusion réactive : Conception et Propriétés*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.

[Quiram 97] D. J. Quiram, R. A. Register, G. R. Marchand & A. J. Ryan. *Dynamics of structure formation and crystallization in asymmetric diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 30, no. 26, pages 8338–8343, 1997.

[Quiram 98] D. J. Quiram, R. A. Register, G. R. Marchand & D. H. Adamson. *Chain orientation in block copolymers exhibiting cylindrically confined crystallization*. Macromolecules, vol. 31, no. 15, pages 4891–4898, 1998.

[Rangarajan 93] P. Rangarajan, R. A. Register & L. J. Fetters. *Morphology of semicrystalline block-copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)*. Macromolecules, vol. 26, no. 17, pages 4640–4645, 1993.

[Rangarajan 95a] P. Rangarajan, R. A. Register, D. H. Adamson, L. J. Fetters, W. Bras, S. Naylor & A. J. Ryan. *Dynamics of structure formation in crystallizable block-copolymers*. Macromolecules, vol. 28, no. 5, pages 1422–1428, 1995.

[Rangarajan 95b] P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, W. Bras, S. Naylor & A. J. Ryan. *Crystallization of a weakly segregated polyolefin diblock copolymer*. Macromolecules, vol. 28, no. 14, pages 4932–4938, 1995.

[Rangarajan 97] P. Rangarajan, C. F. Haisch, R. A. Register, D. H. Adamson & L. J. Fetters. *Influence of semicrystalline homopolymer addition on the morphology of semicrystalline diblock copolymers*. Macromolecules, vol. 30, no. 3, pages 494–502, 1997.

[Ryan 95] A. J. Ryan, I. W. Hamley, W. Bras & F. S. Bates. *Structure development in semicrystalline diblock copolymers crystallizing from the ordered melt*. Macromolecules, vol. 28, no. 11, pages 3860–3868, 1995.

[Ryan 97] A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley, S. M. Mai & C. Booth. *Chain folding in crystallizable block copolymers*. Macromolecules, vol. 30, no. 6, pages 1723–1727, 1997.

[Tol 05a] R. T. Tol, V. B. F. Mathot & G. Groeninckx. *Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 1: uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 and PPE/PA6 blends*. Polymer, vol. 46, no. 2, pages 369–382, 2005.

[Tol 05b] R. T. Tol, V. B. F. Mathot & G. Groeninckx. *Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 2: reactively compatibilized PS/PA6 and (PPE/PS)/PA6 blends*. Polymer, vol. 46, no. 2, pages 383–396, 2005.

[Tol 05c] R. T. Tol, V. B. F. Mathot & G. Groeninckx. *Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 3:*

crystallization kinetics and crystallinity of micro- and nanometer sized PA6 droplets crystallizing at high supercoolings. Polymer, vol. 46, pages 2955–2965, 2005.

[Tol 05d] R. T. Tol, V. B. F. Mathot, H. Reynaers, B. Goderis & G. Groeninckx. *Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro-and nanometer sized PA6 droplets part 4: polymorphous structure and (meta)-stability of PA6 crystals formed in different temperature regions*. Polymer, vol. 46, no. 9, pages 2966–2977, 2005.

[Xu 03] J. T. Xu & J. Ji. *Crystallization and vitrification effect in a poly(styrene)-g-poly(ethylene oxide) graft copolymer*. Polymer, vol. 44, no. 20, pages 6379–6385, 2003.

[Yao 94] Y. M. Yao, L. Z. Liu, H. Li, T. R. Fang & E. L. Zhou. *Glass-transition and crystallization of poly(vinyl alcohol)-g-poly(methyl methacrylate) graft-copolymers*. Polymer, vol. 35, no. 14, pages 3122–3126, 1994.

[Yuan 07] W. Z. Yuan, J. Y. Yuan, F. B. Zhang, X. M. Xie & C. Y. Pan. *Synthesis, characterization, crystalline morphologies, and hydrophilicity of brush copolymers with double crystallizable side chains*. Macromolecules, vol. 40, no. 25, pages 9094–9102, 2007.

Chapitre 3 : Propriétés mécaniques

Dans les deux chapitres précédents, nous avons montré que nous étions capables d'incorporer de longues chaînes de polyamide 6 dans des alliages nanostructurés à base de polyéthylène fonctionnalisé et de polyamide. Dans les domaines confinés de l'alliage, les chaînes de polyamide et de polyéthylène cristallisent. Dans cette partie, nous allons étudier comment les propriétés cristallines des deux phases confèrent aux alliages des propriétés thermomécaniques remarquables.

Nous commençons ce chapitre par une présentation des propriétés mécaniques des deux homopolymères de polyéthylène et de polyamide (relaxations mécaniques et comportements mécaniques à grandes déformations). Nous nous intéressons ensuite à l'influence du confinement sur les mécanismes de déformation de copolymères nanostructurés, comme les élastomères thermoplastiques.

Les propriétés mécaniques de nos alliages sont étudiées par analyse mécanique dynamique (DMA) et en traction à deux températures (25 et 150°C). Nous cherchons à décrire ici comment les différents paramètres déjà étudiés dans les deux premiers chapitres influencent les propriétés mécaniques des alliages. Ces paramètres sont: l'ordre d'introduction, la température et la vitesse d'extrusion, le recuit, la composition de la phase de polyamide. Nous décrivons en particulier comment l'incorporation de longues chaînes de polyamide 6 dans les alliages modifie les propriétés mécaniques des alliages.

Nous présentons finalement un projet d'article sur les relations entre les comportements mécaniques de nos alliages à 150°C et leurs évolutions structurales et morphologiques pendant la déformation.

CHAPITRE 3 : PROPRIETES MECANIQUES 159

3.A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 161
3.A.I. RELAXATIONS MECANIQUES DES HOMOPOLYMERES 161
3.A.II. GENERALITES SUR LA DEFORMATION DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS 163
3.A.III. PARAMETRES INTRINSEQUES AFFECTANT LES PROPRIETES MECANIQUES 170
3.A.IV. DEFORMATION DES COPOLYMERES BLOCS ET EN PEIGNE 174
3.A.V. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 180
3.B. BALAYAGE EN TEMPERATURES AUX FAIBLES DEFORMATIONS 181
3.B.I. ALLIAGES A BASE DE FPE1 181
3.B.II. ALLIAGES A BASE DE FPE2 183
3.B.III. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 186
3.C. GRANDES DEFORMATIONS A TEMPERATURE AMBIANTE 188
3.C.I. INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION 188
3.C.II. INFLUENCE DU RECUIT 193
3.C.III. INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION 194
3.C.IV. INFLUENCE DE LA TENEUR ET DE LA COMPOSITION DE LA PHASE DE POLYAMIDE 197
3.C.V. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 203
3.D. GRANDES DEFORMATIONS A 150°C 204
3.D.I. ALLIAGES A BASE DE FPE1 204
3.D.II. ALLIAGES A BASE DE FPE2 206
3.D.III. INFLUENCE DE LA TENEUR ET DE LA COMPOSITION DE LA PHASE DE POLYAMIDE 210
3.D.IV. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 214
3.E. RELATION STRUCTURES-PROPRIETES MECANIQUES 216
ARTICLE 3 : TIE CHAINS BOOST MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE AND POLYAMIDE 6 CO-CONTINUOUS NANOSTRUCTURED BLENDS 219
3.E.II. RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES DES ALLIAGES A BASE DE FPE2 238
3.F. CONCLUSION DU CHAPITRE 3 241
3.G. BIBLIOGRAPHIE 243

3.A. Etude bibliographique

3.A.I. Relaxations mécaniques des homopolymères

3.A.I.1. Polyamide 6

Le polyamide 6, après séchage, possède trois relaxations mécaniques principales α, β et γ, respectivement autour de 70°C, -55 °C et –140°C [Kohan 95] (Figure 3-1). La relaxation α est associée aux mouvements de longs segments de chaînes, dans la phase amorphe (environ 15 groupements amide). Elle est la manifestation de la transition vitreuse. La relaxation β n'est visible que si l'échantillon de polyamide 6 contient des molécules d'eau ou s'il est refroidi très rapidement. En présence d'eau, elle s'explique par les mouvements des molécules d'eau qui créent des liaisons hydrogène sur les groupements amide déshydratés. La relaxation γ correspond aux mouvements concertés des groupes méthylène (-CH_2-) entre les fonctions amide. L'eau a aussi un rôle plastifiant puisqu'elle diminue aussi les températures de chacune des transitions.

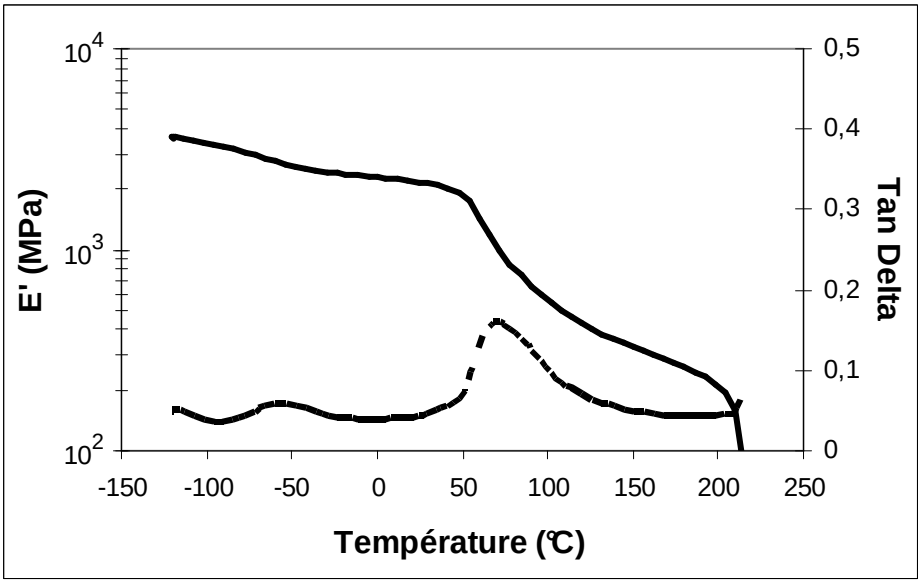


Figure 3-1 : Spectre thermomécanique du LPA à 1Hz et 3°C/min
Module de conservation E' (__) et tan delta (- -)

3.A.I.2. Polyéthylène

Le polyéthylène possède trois relaxations mécaniques principales γ, β et α, respectivement autour de -130°C, -10°C et 80°C (Figure 3-2). Cependant, leurs origines moléculaires font encore débat dans la littérature. [Alberola 89] [Khanna 85] Nitta2001 Voici quelques éléments d'interprétation communément admis pour l'attribution de ces transitions à des mouvements moléculaires. Les relaxations γ et β sont probablement dues à la phase amorphe

alors que la relaxation α est sans doute associée à la phase cristalline. La transition γ est souvent associée à des mouvements de segments courts (3 ou 4 liaisons CH_2) dans la phase amorphe, comme les bouts de chaîne. La relaxation β s'explique généralement par d'amples mouvements de chaînes dans la phase amorphe, comme les boucles. La transition vitreuse du polyéthylène correspondrait à la relaxation mécanique γ et/ou à la relaxation mécanique β. La relaxation α trouve vraisemblablement son origine dans la diffusion des défauts, thermiquement activée, dans l'épaisseur des lamelles cristallines qui mettraient en mouvement ou déformeraient les régions de la phase amorphe qui sont à l'interface cristal/amorphe.

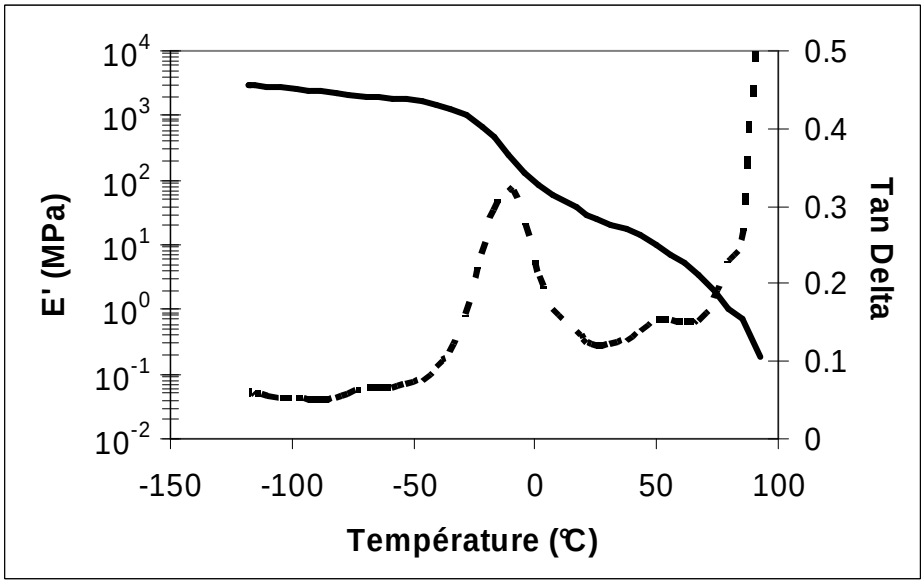


Figure 3-2 : Spectre thermomécanique du FPE2 à 1Hz et 3°C/min
Module de conservation (__) et tan delta (- -)

La Figure 3-3 compare les spectres thermomécaniques de trois polyéthylènes : un PE linéaire basse densité (LDPE), un PE linéaire haute densité (HDPE) et un PE basse densité ramifié (conventionnel LDPE). [Khanna 85] Les modules de conservation, les valeurs de tan delta et les températures de relaxations mécaniques de nos deux FPE sont très comparables à celles mesurés pour les PE basse densité. En effet, la densité et la cristallinité influencent l'allure du spectre thermomécanique du polyéthylène. Le module de conservation augmente avec la densité du PE alors que la valeur de tan delta diminue quand la densité augmente. Les polyéthylènes basse densité présentent des valeurs de tan delta où la composante visqueuse contribue plus que la composante élastique. La position et l'intensité des trois relaxations mécaniques sont aussi influencées par la nature du polyéthylène testé. Khanna montre que des lamelles cristallines épaisses entraînent une température élevée pour la relaxation mécanique

α. Par ailleurs, l'intensité des relaxations β et γ semble augmenter avec le volume de la phase amorphe (trempe, ramification et/ou basse densité).

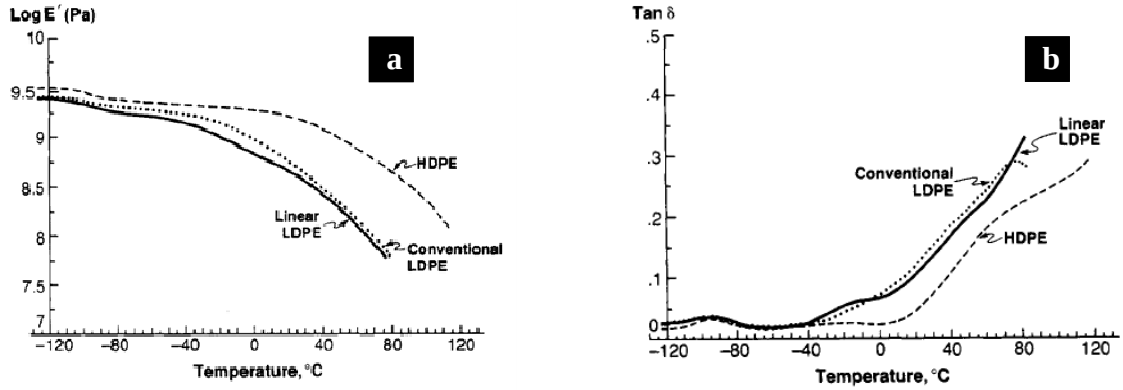


Figure 3-3 : Spectres thermomécaniques du LDPE linéaire (noir), du HDPE (--) et du LDPE ramifié (¨) à 1Hz et 3°C/min, (a) E' et (b) tan delta [Khanna 85]

3.A.II. Généralités sur la déformation des polymères semi-cristallins

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin aux grandes déformations.

3.A.II.1. Courbe contrainte-déformation des polymères semi-cristallins

La Figure 3-4 présente l'évolution schématique de la contrainte en fonction de la déformation d'un polymère semi-cristallin, dans un essai de traction uni-axiale à température ambiante. Nous allons décrire les trois domaines de cette courbe, déterminés en fonction de la gamme de la déformation. La première étape a lieu aux faibles déformations. Le polymère semi-cristallin se déforme d'abord de manière élastique puis rapidement viscoélastique. Le comportement mécanique élastique est caractérisé par une dépendance linéaire entre la contrainte et la déformation, la pente étant le module de Young. Le seuil de plasticité apparaît lorsque la déformation devient plastique à une contrainte σ_y.

Le second domaine, plastique, provoque donc des déformations irréversibles. Au seuil de plasticité, il peut apparaître une striction qui correspond à une zone d'instabilité plastique où la contrainte se concentre. La localisation de la déformation plastique se manifeste sur la courbe par la chute de la contrainte à déformation constante après le seuil de plasticité. Ce phénomène s'appelle un adoucissement de contrainte. Si la striction est stable, elle se propage le long de tout l'échantillon à contrainte quasi-constante. Si la striction devient instable, la déformation est localisée dans la striction, jusqu'à la rupture parfois.

La troisième partie de la courbe est appelée durcissement sous contrainte et correspond à la raideur maximale des molécules orientées avant rupture.

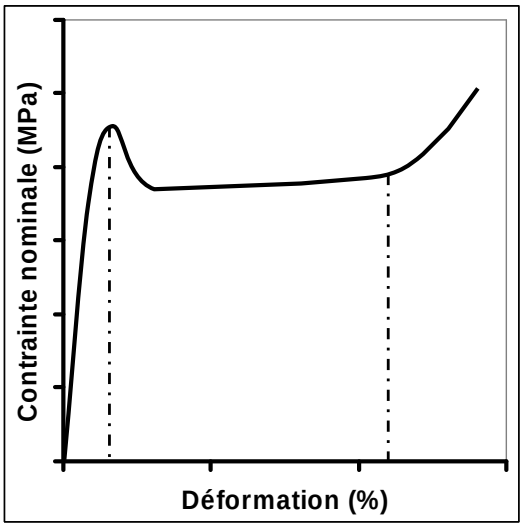


Figure 3-4 : Allure d'une courbe contrainte-déformation d'un polymère semi-cristallin dont l'amorphe est vitreux

Les Figure 3-5 montrent les courbes représentant la contrainte nominale en fonction de la déformation du PA6 (Figure 3-5-a) et des deux polyéthylènes fonctionnalisés (Figure 3-5-b), à température ambiante. Le polyamide de grande masse LPA se comporte comme un thermoplastique semi-cristallin avec une phase amorphe vitreuse. Le module d'Young est de 1500 MPa. La contrainte et la déformation au seuil de plasticité sont respectivement égales à 70 MPa et à 7 % et correspondent à l'apparition d'une striction. La fin du seuil de plasticité du PA6 est marquée par un épaulement qui traduit des mouvements coopératifs des molécules liens entre les phases cristallines et amorphes. [Shan 07] La striction macroscopique se propage le long de toute l'éprouvette jusqu'à environ 200 % de déformation. Après un faible durcissement sous contrainte, le PA6 casse à 65 MPa et 240 %.

Les deux polyéthylènes fonctionnalisés, FPE1 et FPE2, sont très ductiles. Comme ils sont peu cristallins et que leur phase amorphe est caoutchoutique à température ambiante, leur courbe mécanique est « en genou » Les FPE1 et FPE2 ont respectivement des modules d'Young de 17 et 14 MPa, une contrainte à la rupture de 3.9 et 4.7 MPa et un allongement à la rupture de 470 et 570 %.

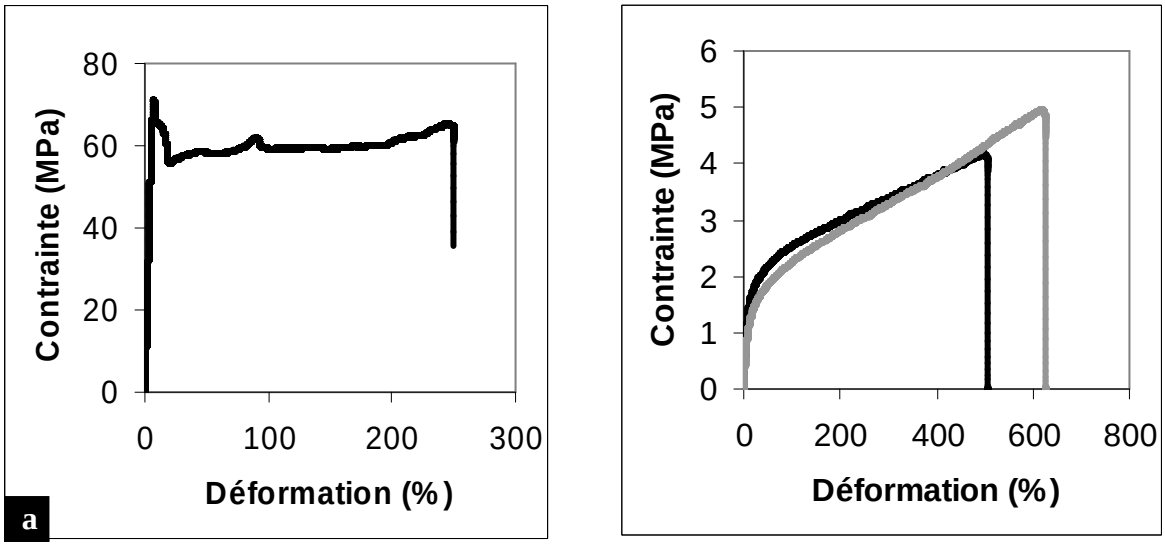


Figure 3-5 : Courbes de traction du LPA (a) et de deux FPE (b) : FPE1 (noir) et FPE2 (gris)

3.A.II.2. Paramètres extrinsèques affectant les propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins est dépendant de paramètres extrinsèques tels que la température, la vitesse de déformation et le taux d'humidité.

Dans les polymères semi-cristallins, l'existence d'une striction dépend de l'état de mobilité des chaînes amorphes. Si la température de l'expérience est supérieure à la température de transition vitreuse, les chaînes amorphes seront caoutchoutiques et il n'y aura pas de striction. Si l'expérience a lieu alors que les chaînes amorphes sont vitreuses, il y aura une striction. Sur la Figure 3-5-a, le PA6 étiré à température ambiante présente bien une striction qui se propage le long de l'éprouvette avant rupture. A 150°C, le PA6 ne présente pas de striction car la transition vitreuse est autour de 80°C.

Augmenter la température et/ou diminuer la vitesse de déformation d'un essai de traction diminue la contrainte au seuil, le durcissement sous contrainte et la contrainte à la rupture. Ces deux actions augmentent la déformation à la rupture et modifient la transition fragile-ductile d'un polymère de masse donnée. [Shan 07] [Penel-Pierron 01] [Brown 83]

Le taux d'humidité est aussi un paramètre à prendre en compte dans le comportement mécanique du polyamide. En effet, le PA6 est hygroscopique. L'eau s'absorbe principalement dans la phase amorphe, provoquant la rupture et le remplacement des liaisons hydrogène inter-chaînes et intra-chaînes entre des groupements amide par des liaisons plus faibles avec les molécules d'eau. [Galeski 88] L'action de l'eau se traduit par un effet plastifiant sur les relaxations mécaniques du polyamide 6 : à température ambiante, la phase amorphe d'un polyamide 6 humide est caoutchoutique alors qu'elle est vitreuse, après séchage. L'action de

l’eau sur les propriétés mécaniques du PA6 est donc majeure: son absorption entraîne une diminution du seuil de plasticité à température ambiante et une amélioration de sa ductilité. [Miri 09] [Ferreiro 00]

Le comportement mécanique macroscopique d’un polymère semi-cristallin traduit des déformations à plus petites échelles dans le matériau. Comme les polymères semi-cristallins sont organisés à différentes échelles (chaîne macromoléculaire, cristal, empilement de lamelles cristallines et amorphes, superstructure comme les sphérolites), les micro-mécanismes de déformation sont variés et se déroulent à tous ces niveaux d’organisation. Nous allons brièvement décrire ces mécanismes de déformation dans les deux prochains paragraphes.

3.A.II.3. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

Les mécanismes de déformation diffèrent dans la phase amorphe et dans la phase cristalline. La position de la température d’essai par rapport à la température de transition vitreuse modifie le caractère déformable de la phase amorphe d’un polymère semi-cristallin. Si un polymère semi-cristallin est déformé à une température inférieure à sa transition vitreuse, les phases amorphes et cristallines seront équivalentes mécaniquement et commenceront à se déformer quasiment en même temps. Si la température d’essai est supérieure à la température de transition vitreuse, la phase amorphe sera caoutchoutique et donc beaucoup plus molle que la phase cristalline. Les chaînes amorphes seront d’abord déformées sans que les cristallites ne soient atteintes. [Haudin 95] [Galeski 03]

Trois mécanismes principaux décrivent généralement la déformation de la phase amorphe : le glissement interlamellaire (Figure 3-6-b), la séparation interlamellaire (Figure 3-6-c) et la rotation de l’empilement (Figure 3-6-d) de lamelles cristallines et amorphes. Le glissement interlamellaire se caractérise par le glissement de deux lamelles cristallines parallèlement l’une par rapport à l’autre. Lorsqu’une contrainte est appliquée perpendiculairement à la surface de la lamelle, la séparation interlamellaire entraîne une variation de la distance entre lamelles. La séparation interlamellaire peut s’accompagner de cavitation. La rotation d’empilement de lamelles permet d’enlever les distorsions dans les cristallites causées par la déformation de la phase amorphe.

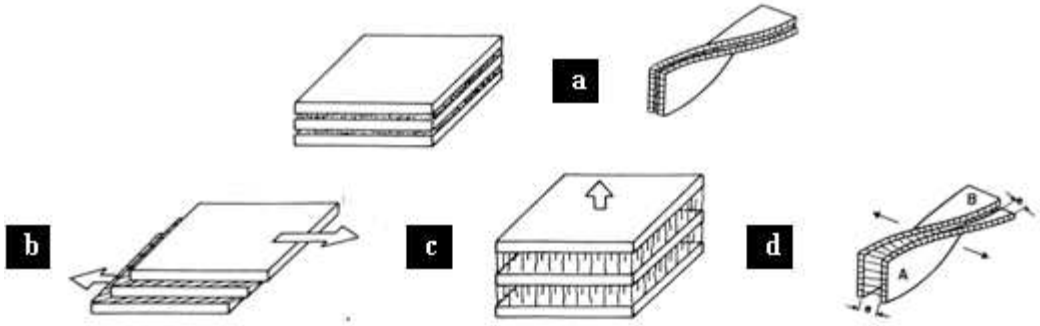


Figure 3-6 : Représentations schématiques des trois mécanismes de déformation de la phase amorphe dans des lamelles planes ou torsadées (a) (b) Glissement interlamellaire (c) Séparation interlamellaire (d) Rotation [Haudin 95]

Rapidement, les phases amorphes et cristallines subissent des déformations coopératives et irréversibles. La déformation plastique de la phase cristalline a d'abord lieu sans destruction de l'ordre cristallin, par glissement cristallographique, par maclage ou par transformation martensitique.

Le glissement cristallographique est la déformation la plus importante et la plus fréquente. Elle est définie à l'aide d'un système de glissement : c'est-à-dire une direction de glissement noté $[h_dk_dl_d]$, et un plan de glissement noté $(h_pk_pl_p)$ qui contient la direction de glissement. Le plan de glissement est parallèle aux plans cristallographiques où le glissement a lieu. Les plans de glissement se révèlent presque toujours être les plans de plus forte densité atomique, et les directions de glissement, les directions cristallographiques les plus denses. Dans les polymères semi-cristallins, le plan de glissement doit contenir l'axe des chaînes. Il existe donc deux types de glissement : un glissement dans la direction des chaînes et un glissement perpendiculaire aux chaînes (glissement transverse). Pour le polyéthylène haute-densité cristallisé dans une phase orthorhombique (direction des chaînes selon l'axe c), trois systèmes de glissement sont connus : deux glissements dans la direction de la chaîne (100) [001] et (010) [001] et un glissement transverse (100) [010]. Un quatrième glissement a été prédit mais jamais observé, (110) [001]. [Bartczak 92] Pour le polyamide 6 cristallisé dans la phase monoclinique α (direction des chaînes selon l'axe b), trois systèmes de glissement ont été répertoriés: deux glissements dans la direction de la chaîne (001) [010] et (100) [010] et un glissement transverse (001) [100]. [Lin 92] Les liaisons hydrogène inter-chaînes peuvent restreindre les glissements possibles pour les chaînes cristallines du PA6. [Ito 98] Dans le système (100)[010], les liaisons hydrogène croisent le plan de glissement et résistent significativement au glissement.

La déformation plastique par maclage a lieu quand une partie du cristal est cisaillé par rapport au reste du matériau qui reste non-déformé. Le maclage entre les plans (110) et (310) a été prédit pour le polyéthylène. [Lin 94]

Induite par l'action d'une contrainte, la transformation martensitique est une transformation de la phase cristalline des cristallites dans une autre forme cristalline. Les cristaux γ et β de polyamide 6 subissent cette transformation et deviennent des cristaux α. Le polyéthylène orthorhombique peut aussi se transformer en structure monoclinique. [Lin 94]

Lorsque les polymères semi-cristallins s'organisent en sphérolites, la déformation des cristallites diffèrent selon leur localisation dans le sphérolite. Trois régions sont alors à distinguer : équatoriales, diagonales et polaires. Les phases amorphes inter-lamellaires et inter-sphérolitiques se déforment également différemment. Nous n'entrerons pas plus dans les détails de la déformation sphérolitique puisque les deux phases de FPE et de PA ne sont jamais organisées au-delà de l'empilement lamellaire dans nos alliages. (Chapitre 2)

Une plus grande déformation des polymères semi-cristallins entraîne la formation d'une structure fibrillaire en plusieurs étapes (Figure 3-7). [Peterlin 71] [Schultz 74] Les chaînes des cristaux commencent par s'orienter le long de la direction de traction, sans modification de l'ordre cristallin. Ensuite, les cristallites sont détruites par le dépliement des chaînes du cristal et par la fragmentation en blocs cristallins plus petits. Des segments de chaînes étirées amorphes connectent ces petits blocs cristallins et limitent l'élongation des micro-fibrilles. Ces « connections moléculaires inter-blocs cristallins » sont souvent appelées dans la littérature, molécules liens. Leur origine est double. Une partie de ces molécules sont déjà présentes à l'état non-déformé. Ces chaînes amorphes lient des lamelles cristallines et peuvent être enchevêtrées. D'autres molécules liens sont créées lors de la fragmentation en blocs cristallins. Elles sont issues du débobinage de certaines chaînes qui participaient initialement à des cristallites. Les molécules liens de l'état fibrillaire peuvent se faire soit entre deux fibrilles différentes, soit au sein d'une même fibrille. [Peterlin 71]

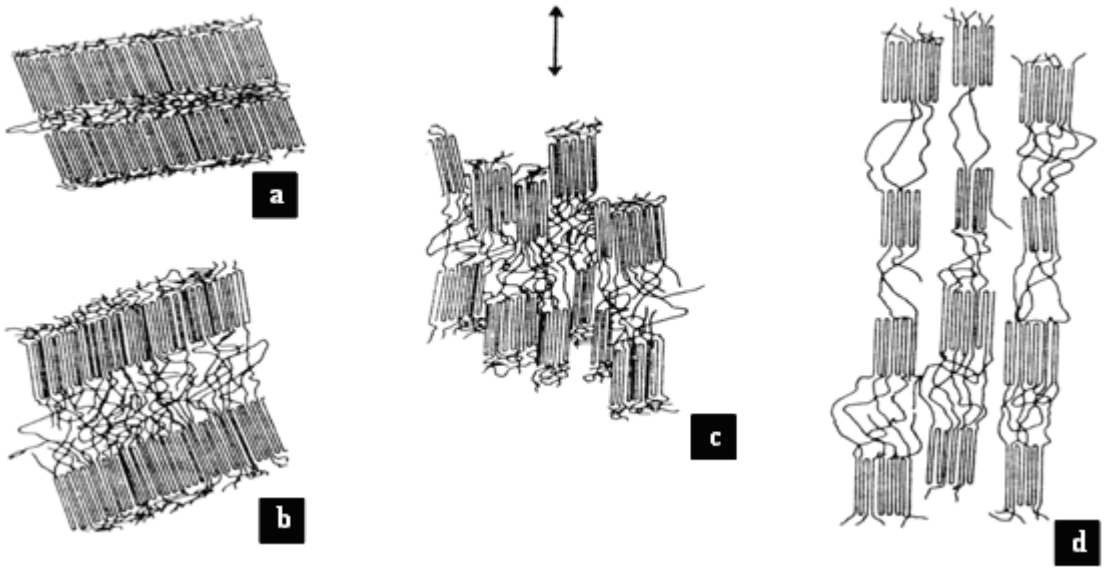


Figure 3-7 : Modèle de Schultz et Peterlin de la déformation des lamelles cristallines (a) (b) Orientation des segments cristallins le long de l'axe de traction (c) Fragmentation des cristallites (d) Formation d'une structure fibrillaire [Schultz 74]

Aux très grandes déformations, la formation de nouveaux cristaux à partir de zones amorphes très étirées et le réarrangement des petits blocs cristallins peuvent entraîner un durcissement sous contrainte du polymère semi-cristallin. [Schultz 74] [Peterlin 71] Finalement, la rupture dans les polymères semi-cristallins se fait par désenchevêtrement ou par scission des molécules liens dans les micro-fibrilles.

3.A.II.4. Mécanismes de plasticité et d'endommagement

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent des déformations locales. La multiplication de ces phénomènes dans un matériau étiré engendre principalement deux mécanismes de plasticité plus globaux : les bandes de cisaillement et les craquelures. Les bandes de cisaillement sont le résultat de l'écoulement plastique dans les polymères semi-cristallins.

En utilisant la microscopie à force atomique, Ferreiro a montré qu'en dessous de 160°C, la déformation plastique du PA6, organisé en sphérolites, se fait principalement par l'initiation et la propagation de bandes de cisaillement dans la phase amorphe. Les bandes de cisaillement morcellent les lamelles cristallines en petits blocs cristallins. [Ferreiro 00] [Ferreiro 04b] [Ferreiro 04a]

3.A.III. Paramètres intrinsèques affectant les propriétés mécaniques

3.A.III.1. Masse molaire en nombre

Un polymère peut répondre selon deux modes principaux à une sollicitation mécanique uniaxiale : soit il est fragile, soit il est ductile. [Galeski 03] Un matériau est fragile lorsqu'il présente une courte dépendance linéaire entre la contrainte nominale et la déformation avant rupture. Dans les polymères, le comportement fragile est généralement le résultat de nombreuses craquelures. Elles sont créées à la surface du matériau, se propagent et forment des microfissures, qui sont à l'origine de la rupture fragile.

Un matériau est ductile lorsqu'il présente un seuil de plasticité et un écoulement plastique. Le seuil de plasticité est relié à la formation de craquelures ou/et de bandes de cisaillement. Les craquelures apparaissent dans les matériaux en dessous de leur transition vitreuse alors que les bandes de cisaillement correspondent à de l'écoulement plastique dans le matériau, qui peut survenir sur une large gamme de température.

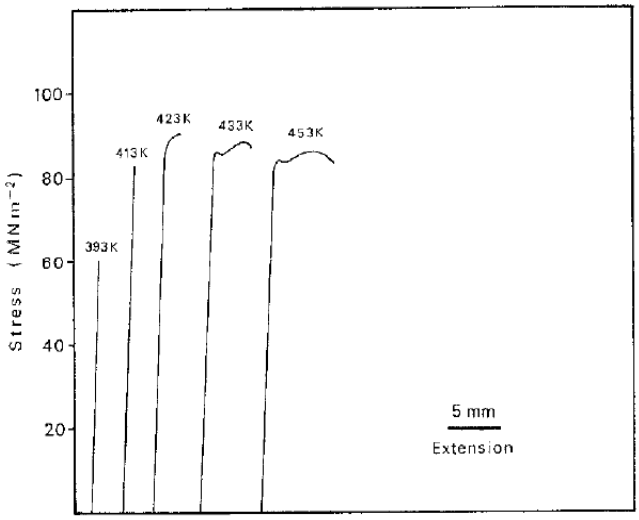


Figure 3-8 : Transition fragile-ductile du polyamide 6 en fonction de la masse molaire [Bessell 75]

Bessell a étudié l'influence des conditions de polymérisation et de cristallisation sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations. En synthétisant différents polyamides 6 par polymérisation anionique, il a montré que la masse molaire en nombre des chaînes de PA6 augmente avec la température de polymérisation. La Figure 3-8 montre que les PA6 de plus faible masse ont un comportement mécanique fragile, comme notre SPA, alors que les PA6 de plus grande masse ont un comportement mécanique ductile, comme notre LPA. [Bessell 75]

La présence de connections moléculaires entre les cristallites, ou molécules liens, explique la transition fragile-ductile de ces chaînes de PA6.

3.A.III.2. Molécules liens et enchevêtrements

Les connections moléculaires inter-cristallites, essentielles dans la déformation des polymères semi-cristallins, transmettent d'abord la contrainte aux lamelles. [Schultz 84] Plus le réseau de connections inter-cristallites est dense, plus la contrainte sera transmise de manière homogène sur toute la surface de la lamelle cristalline. L'homogénéité de la contrainte permet aussi une déformation homogène, c'est-à-dire du glissement inter ou intra-lamellaire. Si la contrainte est transmise de manière plus localisée, un phénomène de striction peut apparaître ou de la cavitation. [Seguela 07] Ces molécules limitent aussi l'initiation et la propagation des craquelures. En effet, dès que la phase amorphe est complètement orientée, elles exercent une force de rétraction sur les cristallites. [Men 03]

Les connections moléculaires inter-cristallites sont soit des enchevêtrements, soit des molécules liens. Dans la littérature des polymères semi-cristallins, les différences entre les termes « connections moléculaires inter-cristallites », « enchevêtrements » et « molécules liens » sont souvent floues. Il est établi que les connections moléculaires inter-cristallites gouvernent les propriétés mécaniques des semi-cristallins, pourtant une preuve directe de leur existence est encore difficile à obtenir. Selon Séguéla, la présence des connecteurs inter-cristallites dans les polymères semi-cristallins de masse molaire suffisante s'explique selon deux arguments. [Seguela 05] D'abord, la masse de ce polymère semi-cristallin est supérieure à la masse critique d'enchevêtrement. Comme les enchevêtrements sont des défauts exclus de la phase cristalline, ils forment des liens entre des cristallites adjacentes. De plus, le rayon de giration de la pelote à l'état fondu est supérieur à l'épaisseur d'une lamelle cristalline à l'état solide. Une chaîne traversera une couche d'amorphe à condition que le repliement des chaînes dans les lamelles cristallines soit régulier et aléatoire.

Le nombre de connections moléculaires inter-cristallites augmente avec la vitesse de cristallisation et la masse molaire moyenne en masse Mw. L'absence d'enchevêtrements explique le comportement mécanique fragile d'un polyamide 6 ou d'un polyéthylène de trop faible masse ou cristallisé trop parfaitement. [Peterlin 71] [Bessell 75] [Brown 83]
Les propriétés mécaniques de deux chaînes de PA enchevêtrées, avec la même densité d'enchevêtrements, ont aussi été comparées. La plus longue chaîne de PA6 a toujours une contrainte plus élevée, quelque soit le taux d'allongement regardé. [Ito 01] Comme le nombre

d'enchevêtrements par chaîne augmente avec la longueur de la chaîne, l'efficacité mécanique de la phase amorphe augmente aussi. [Peterlin 71]

De plus, la déformation d'un polymère semi-cristallin peut aussi être vue comme la déformation de deux réseaux interpénétrés : un réseau rigide cristallin et un réseau fluide amorphe enchevêtré. A partir d'un modèle d'élasticité caoutchoutique, Persyn et Men évaluent la densité d'enchevêtrements mécaniquement efficaces dans la phase amorphe. [Men 05] [Persyn 06] Men inclut dans la densité d'enchevêtrements mécaniquement efficaces les liaisons hydrogène du PA6, qui sont modifiables par la température. La dilution de chaînes enchevêtrées de PA6, par des chaînes non-enchevêtrées et amorphes d'un copolyamide semi-aromatique (aPA), modifie aussi les propriétés mécaniques. [Persyn 06] [Miri 07] Les chaînes d'aPA sont seulement miscibles avec la phase amorphe du PA6 et ne perturbent pas la cristallisation du PA6 cristallin. Plus la teneur d'aPA est élevée, plus le mélange a un taux de cristallinité total faible, une contrainte au seuil de plasticité faible et un allongement à la rupture élevé. D'après ce modèle, les chaînes non-enchevêtrées agiraient comme un diluant pour le réseau de chaînes enchevêtrées efficaces.

3.A.III.3. Cristallinité et phases cristallines

Deux caractéristiques de la phase cristalline peuvent modifier les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin : le taux de cristallinité et la forme cristalline des cristallites.
Une diminution du taux de cristallinité entraîne une diminution de la contrainte au seuil. Bessell a montré que cette diminution améliorait aussi la ductilité des PA6. [Bessell 75]

De plus, le polyamide 6 dans la phase mésomorphe β est plus ductile que la phase prédominante α, alors que la phase cristalline γ a un seuil de plasticité plus faible et une plus grande ductilité comparé aux cristaux α. [Ito 98] [Penel-Pierron 01] Ito interprète ces différences de ductilité par une variation de la force des liaisons hydrogène inter-chaînes. En effet, la comparaison des mailles des phases α et γ montre que les distances entre les groupements amide des chaînes de PA6 (entre lesquelles les liaisons hydrogène se forment) en phase γ sont plus grandes qu'en phase α. La phase γ a donc des interactions inter-chaînes plus faibles que la phase α. La diminution de la force des liaisons hydrogène inter-chaînes et de leur densité expliquerait la plus grande ductilité de la phase γ par rapport à la phase α.

Ito a étudié la ductilité d'échantillons de PA6 sous formes α ou γ, cristallisés à partir du fondu ou à partir d'une solution. Les films obtenus à partir d'une solution ont une densité d'enchevêtrements et de molécules liens plus faibles que les films obtenus à partir du fondu. La ductilité augmente quand la densité d'enchevêtrements diminue. [Ito 98]

Jusqu'ici, nous avons décrit les mécanismes de déformation qui ont lieu dans les homopolymères semi-cristallins de polyamide 6 et de polyéthylène. Dans nos alliages, les phases de polyamide et de polyéthylène répondront à une sollicitation mécanique globalement de la même manière que leurs homopolymères respectifs.

Cependant, il est nécessaire de comprendre les différences de comportements mécaniques d'alliages de polymères non-compatilisés, d'alliages compatibilisés et d'alliages nanostructurés. Les alliages macroséparés et non-compatilisés ont des très mauvaises propriétés mécaniques. Bien que le module d'Young suive approximativement une loi des mélanges linéaire, les propriétés aux grandes déformations de ces alliages sont affaiblies et perturbées par l'incorporation de la phase dispersée dans la matrice. Ces alliages macroséparés contiennent une interface faible mécaniquement et des zones où les contraintes se concentrent, ce qui a pour conséquence, un comportement mécanique fragile. [Baker 01]

L'ajout de compatibilisant dans les alliages compatibilisés permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'interface. Cependant, ces alliages compatibilisés n'atteignent généralement jamais les propriétés mécaniques des copolymères équivalents. Les micromécanismes de déformation dans les copolymères sont différents de ceux trouvés dans les mélanges physiques de polymères. [Adhikari 06] Cette différence est attribuée aux liaisons covalentes entre les différents blocs squelette/greffons et à l'organisation nanométrique des copolymères.

Nos alliages nanostructurés, avec une majorité de copolymères et des chaînes d'homopolymères non-greffés qui gonflent la structure des copolymères, ont des comportements mécaniques plus proches des copolymères purs que des alliages compatibilisés. Dans la suite, nous nous intéresserons donc d'abord à la déformation de copolymères blocs et en peigne puis à l'effet de l'ajout de chaînes d'homopolymères sur les propriétés mécaniques des copolymères.

3.A.IV. Déformation des copolymères blocs et en peigne

A notre connaissance, il n'existe pas de littérature sur la mécanique de copolymères en peigne composés d'un squelette et de greffons semi-cristallins. De plus, les essais de traction sur nos alliages ont été effectués à deux températures (25 et 150°) : le FPE est, soit très peu cristallin à température ambiante, soit complètement fondu à 150°C. Nous allons donc décrire ici quelques études qui concernent la déformation de copolymères à blocs ou en peigne, avec un constituant élastomère et un constituant amorphe vitreux ou semi-cristallin. Ces copolymères sont souvent des élastomères thermoplastiques. Les blocs vitreux ou semi-cristallins agissent comme des points de réticulation physique entre les domaines élastomères. [Holden 04]

3.A.IV.1. Influence de l'architecture des copolymères

Un copolymère AB est défini par la proportion de monomères A par rapport aux monomères B, par les longueurs des séquences de répétition de A et de B (alterné, à gradient, aléatoire ou bloc) et par son architecture (bloc, étoile, greffé ou en peigne, hyperbranché). L'architecture moléculaire particulière des copolymères multi-blocs et multi-greffés permet d'introduire des boucles et des ponts entre les micro-domaines, qui modifient les propriétés mécaniques. [Shah 09] Pour des structures lamellaires ou cylindriques, plus un copolymère $(AB)_n$ a de blocs n, plus son module d'Young, son seuil de plasticité et sa déformation à la rupture seront améliorés. [Koo 06] [Ryu 02] [Hermel 03] [Lim 04] [Phatak 06]

Dans les copolymères en peigne, le nombre de greffons peut être contrôlé par le nombre de branchement par chaîne et par la fonctionnalité de chaque point de branchement. De manière assez équivalente aux copolymères à blocs, plus un copolymère en peigne aura de greffons, plus il sera ductile. La super-élasticité de ces copolymères en peigne, avec un squelette élastomère et des greffons vitreux non-enchevêtrés est expliquée par deux arguments : le squelette élastomère forme un ressort entropique qui attache un grand nombre de greffons et le couplage plus efficace des domaines vitreux. [Duan 09] [Staudinger 08] [Zhu 06]

3.A.IV.2. Copolymères à blocs avec des blocs vitreux

La morphologie des copolymères a évidemment une incidence sur les propriétés mécaniques. L'influence de la nanostructure a principalement été étudiée sur des triblocs poly (styrène-b-butadiène-b-styrène) (SBS) et poly (styrène-b-isoprène-b-styrène) (SIS), c'est-à-dire avec un bloc central élastomère majoritaire et deux blocs vitreux aux extrémités minoritaires.

Dair a comparé les propriétés mécaniques de triblocs SIS, qui s'organisent en sphères, en cylindres, en lamelles ou dans une phase cubique double gyroïde, selon la teneur de S dans le tribloc. [Dair 99] [Dair 00] Les blocs S ont une masse inférieure à la masse critique d'enchevêtrement du polystyrène (PS : 35 kg/mol) et le bloc I une masse supérieure à la masse critique d'enchevêtrement. A température ambiante, le bloc S est vitreux et fragile alors que le bloc I est élastomère. Le module d'Young augmente avec la proportion de styrène, quelle que soit la structure des copolymères. Le tribloc organisé en phase cubique double gyroïde est le seul, dans cette étude, à présenter une striction macroscopique et un seuil de plasticité marqué sur la courbe de contrainte-déformation. La contrainte au seuil de plasticité de cette phase gyroïde (36wt% de PS) est supérieure à celle de la phase lamellaire (45wt% de PS) alors que sa teneur en bloc S est plus faible. Les triblocs organisés en sphères et en cylindres présentent un comportement mécanique semblable aux élastomères, avec des contraintes largement inférieures aux triblocs lamellaires ou gyroïdes. Des résultats similaires ont aussi été trouvés pour des copolymères en étoile où Dair a fait varier le nombre de bras SI. La continuité de la phase styrénique, dans la structure cubique double gyroïde, semble gouverner le comportement mécanique de ces copolymères à blocs vitreux-élastomère.

Les propriétés mécaniques des copolymères à structures différentes ont toujours été comparées sur des échantillons polygrains, c'est-à-dire macroscopiquement isotropes. Il est évident que la forte anisotropie de structures lamellaires ou cylindriques entraîne aussi une forte anisotropie des propriétés mécaniques. Pour examiner les mécanismes de déformation de ces structures, de nombreuses études ont été menées sur des échantillons monograins, préorientés par rapport à l'axe d'étirement. Les propriétés mécaniques d'échantillons polygrains seront la somme de toutes les contributions de grains multi-orientés par rapport à la direction de traction. Ces structures monograins ont permis de mettre en évidence des mécanismes de déformation différents selon l'orientation de l'axe des cylindres ou du plan des lamelles par rapport à la direction d'étirement. La déformation de cylindres ou des lamelles orientés perpendiculairement à la direction d'étirement aboutit à des structures en chevrons. Quand les cylindres ou les lamelles sont orientés parallèlement à la direction de traction, les structures initiales sont complètement détruites par la déformation. [Cohen 00] [Mamodia 08] Dès les faibles déformations, ces structures présentent des différences. Le module d'Young d'une structure orientée perpendiculairement à la traction est inférieur à celui d'une structure isotrope polygrain, lui-même plus petit que celui d'une structure orientée parallèlement.

La formation d'une striction dépend aussi de l'orientation de la structure. Lorsque les structures anisotropes sont perpendiculaires à la direction de traction, il existe bien un seuil de plasticité marqué accompagné d'un adoucissement de la contrainte, signe du développement d'une striction. Pour les structures parallèles à la direction de traction, il n'y a pas de striction. Pour les structures lamellaires polygrains, la présence ou non d'une striction dépend beaucoup de la continuité de la phase styrénique.

Des hypothèses sur les mécanismes de déformation ont aussi été émises pour des triblocs SIS et SBS cubiques double gyroïdes, à partir des courbes contrainte-déformation associées à de la diffraction des rayons X (SAXS). [Dair 99] [Sakurai 01] [Sakurai 04] Dair explique que la connectivité des domaines de PS dans ce type de morphologie permet une répartition homogène de la contrainte sur tous les domaines de PS, quelle que soit leur orientation. Un domaine de S parallèle à la direction de traction commencerait par subir de la nano-striction puis s'allongerait de manière homogène. Un domaine de S perpendiculaire à la direction de traction serait d'abord cisaillé ou courbé pour s'aligner à la direction de traction. Il serait alors étiré suivant les mêmes étapes qu'un domaine de S parallèle. Même si les blocs terminaux S ne sont pas enchevêtrés, le tribloc SIS est ductile. Dair explique cette ductilité par la force de rétraction développée par le bloc central enchevêtré de I.

La déformation d'un copolymère en étoile asymétrique SB, initialement co-continu a aussi été étudiée. [Adhikari 04] La Figure 3-9 montre la morphologie du copolymère co-continu avant déformation en a et après rupture en b. Au moment de la rupture, la structure co-continue se transforme en structure fibrillaire resserrée et alignée le long de l'axe d'étirement (indiqué par la double flèche blanche). L'orientation des blocs S et B est suivie par spectroscopie infrarouge pendant le test de traction. Les blocs B sont plus orientés que les blocs S. Les deux blocs s'orientent linéairement par rapport à la déformation macroscopique de l'échantillon. La formation des fibrilles de PS se fait donc progressivement avec la déformation. [Adhikari 04] [Sakurai 01]

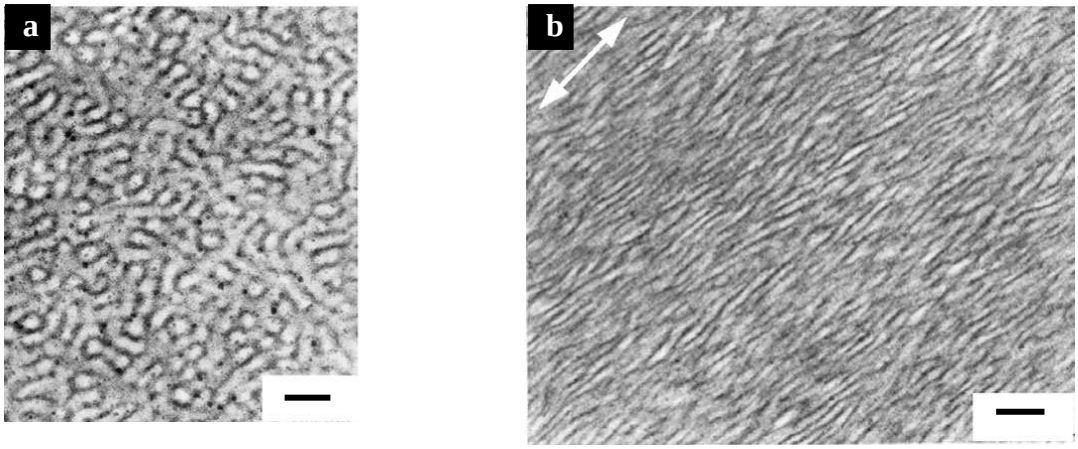


Figure 3-9 : Images TEM d'un copolymère en étoile SB non-déformé (a) et étiré (b) – Barre d'échelle = 100 nm [Adhikari 04]

3.A.IV.3. Copolymères à blocs avec des blocs semi-cristallins

Les premières études sur les propriétés de copolymères semi-cristallin – élastomère ont été effectuées sur des copolymères à blocs butadiène et isoprène hydrogénés. L'hydrogénation des blocs butadiène de microstructure majoritaire 1,4 permet de former des blocs cristallisables comparables au polyéthylène, avec quelques unités aléatoirement réparties de 1-butène, due aux doubles liaisons 1,2. L'hydrogénation du bloc isoprène permet de former un bloc alterné éthylène-propylène amorphe et élastomère. [Falk 71] Comme le polybutadiène hydrogéné (hB) a un comportement ductile, les copolymères associés n'ont jamais de phénomène de striction et sont rarement fragiles. Le comportement mécanique de ces copolymères à blocs a été largement étudié par Mohajer [Mohajer 82] et Koo [Koo 05] [Koo 06].

Tout d'abord, Mohajer a comparé trois copolymères blocs, le poly (butadiène-b-isoprène-b-butadiène) h(BIB), le poly (isoprène-b-butadiène-b-isoprène) h(IBI) et le poly (butadiène-b-isoprène) h(BI), sans tenir compte des effets de la morphologie. [Mohajer 82] Les copolymères h(BI) et h(IBI) ont un module d'Young plus faible et une déformation rémanente plus grande que celle du copolymère hBIB. Dans le copolymère hBIB, les extrémités des blocs hI sont piégées dans les microdomaines cristallins de hB. Dans les copolymères h(IBI) et h(BI), les blocs cristallins de hB jouent le rôle de charges isolées dans la matrice élastomère hI. Aux faibles teneurs en hB, le h(BIB) a un comportement d'élastomère thermoplastique, où les cristallites de hB jouent leur rôle de points de réticulation. Par ailleurs, les copolymères hBI et h(IBI) n'ont aucune résistance mécanique, ils s'écoulent plastiquement avec une phase continue de hI légèrement renforcée par les inclusions cristallines de hB. Aux grandes teneurs

en hB, les copolymères hBIB, hIBI et hIB se ressemblent mécaniquement. La phase continue de hB contrôle la déformation.

De plus, la morphologie des copolymères hBIB, la longueur des triblocs et l'orientation de l'empilement cristallin par rapport aux micro-domaines influencent les propriétés mécaniques. [Seguela 89] [Koo 05] [Koo 06] D'après Séguéla, pour un même tribloc hBIB, la cristallisation à partir d'une solution de polymère homogène sera différente de la cristallisation à partir du fondu hétérogène. Selon Koo, la morphologie d'un tribloc hBIB de faible masse, homogène dans le fondu, sera imposée par la cristallisation. Celle d'un tribloc de plus grande masse sera induite par la microséparation de phase.

La cristallisation et la microséparation de phase imposent donc des structures différentes aux copolymères blocs hBIB. La structure contrôlée par la cristallisation est lamellaire : les lamelles cristallines des blocs hB sont parallèles aux lamelles de la structure, les segments cristallins du bloc hB sont donc globalement perpendiculaires aux interfaces. Expulsées pendant la cristallisation des lamelles cristallines, les phases amorphes non-miscibles de hB et de hI sont confinées entre les cristallites de hB. Par ailleurs, la structure contrôlée par la microséparation de phase dans le fondu est cylindrique ou lamellaire. Les lamelles cristallines de hB sont alors perpendiculaires aux interfaces de la structure hétérogène et les segments cristallins du bloc hB sont parallèles aux interfaces.

Les copolymères hBIB cristallisés en fondu hétérogène ont de meilleures propriétés mécaniques que les copolymères où la structure est imposée par la cristallisation (meilleurs module d'Young, seuil de plasticité, contrainte et déformation à la rupture). Pour connaître l'état de déformation des microdomaines et des blocs cristallins de hB, Koo et al. ont couplé le montage de traction à de la diffraction des rayons X (SAXS et WAXS).

Dans le cas des copolymères hBIB de grande masse, et donc cristallisés en fondu hétérogène, les microdomaines de hB s'orientent parallèlement à la direction de traction, ce qui fait diminuer la distance inter-domaine. La direction de traction est donc le long des segments cristallins de hB. Aux grandes déformations, le durcissement sous contrainte de la courbe contrainte-déformation est dû à la transformation des lamelles cristallines de hB en fibrilles étirées. Les blocs cristallins de hB assurent donc une réticulation physique dans le copolymère dont la structure est imposée par la microséparation de phase. La déformation morphologique, phénomène déjà observé pour les élastomères thermoplastiques à blocs vitreux, est donc

suivie ici par la formation de la structure fibrillaire des blocs cristallins.[Koo 06] A l'état relaxé, la matrice composée des blocs hI, fortement étirée par la déformation, est complètement relaxée alors que les blocs de hB conservent leur structure fibrillaire.

Les copolymères hBIB de faible masse et cristallisé à partir du fondu homogène (ou cristallisés à partir d'une solution) présentent aussi une orientation progressive des cristaux lamellaires de hB. La direction de traction devient donc perpendiculaire aux segments cristallins de hB. Aux grandes déformations, les cristaux isolés de hB se fragmentent et la matrice hI s'écoule plastiquement.

Koo a aussi étudié les propriétés mécaniques des multi-blocs $h(BI)_n$, l'influence de leurs morphologies et du nombre de blocs n. [Koo 06] Pour une masse de blocs hBI constante et faible, tous les multiblocs cristallisent à partir d'un fondu homogène. Les multiblocs sont majoritairement lamellaires, sauf pour $h(BI)_{10}$ et $h(BI)_{12}$. La structure de $h(BI)_{10}$ et $h(BI)_{12}$ est alors plus désordonnée. Quand $n<8$, les multiblocs présentent un comportement mécanique avec un allongement à la rupture modéré (< 400 %). Les multiblocs $h(BI)_{10}$ et $h(BI)_{12}$ subissent un durcissement sous contrainte avec un allongement à la rupture plus grand (> 800%). Ce changement de comportement est associé au changement de structuration et au nombre important de liens souples entre les cristaux de hB.

Il existe d'autres études sur les élastomères thermoplastiques avec des blocs semi-cristallins, tels que les poly (éther-b-ester), les poly (ester-b-amide) ou les poly (éther-b-amide). Ces copolymères ont été développés pour leurs ductilités et leur haute contrainte maximale, aussi bien à température ambiante qu'à haute température. [Holden 04] Ces études concluent aussi sur la double orientation des microdomaines des blocs semi-cristallins et des chaînes cristallines, parallèlement à la direction d'étirement. Ces deux orientations sont irréversibles alors que la déformation du bloc élastomère est viscoélastique. Lors de cycles mécaniques, la déformation rémanente est due aux déformations irréversibles des blocs semi-cristallins. [Myers 09] Dans les poly (éther-b-amide), la phase polyéther, molle par rapport à la phase dure de polyamide, peut cristalliser aux grandes déformations. [Sauer 02]

3.A.IV.4. Apport d'un copolymère avec n blocs dans un homopolymère

Les propriétés mécaniques d'un semi-cristallin peuvent aussi être modifiées en mélangeant ce semi-cristallin à un copolymère. Nitta propose l'exemple de l'ajout d'un copolymère aléatoire propylène-alt-éthylène partiellement miscible dans un polypropylène isotactique. Les unités

de propylène co-cristallisent avec le polypropylène isotactique alors que les autres portions du copolymère s'incorporent dans la phase amorphe interlamellaire du polypropylène. Le mélange résultant a un allongement au seuil de plasticité plus élevé et une énergie absorbée pendant la déformation plastique plus importante que le polypropylène seul. L'amélioration de la ductilité et de la ténacité est expliquée par le fait que les chaînes de copolymères agissent comme des molécules liens. [Nitta 05]

Adhikari a aussi ajouté du PS non-enchevêtré au copolymère en étoile SB co-continu. Le comportement mécanique du mélange est complètement modifié. [Adhikari 06] L'ajout de PS entraîne une évolution de la morphologie, d'une structure co-continue à des lamelles plus ou moins déformées, selon la proportion de PS ajoutée. Les mélanges avec moins de 40wt% de PS restent ductiles avec une contrainte au seuil améliorée et un allongement à la rupture diminué. A 50wt% de PS, le mélange devient même fragile, car la densité d'enchevêtrements dans le mélange est trop fortement abaissée.

3.A.V. Conclusion intermédiaire

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur la mécanique d'alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins. Nos alliages contiennent une grande quantité de copolymères en peigne, et des chaînes non-greffées de PA et de FPE qui gonflent la structure du copolymère. Le squelette et les greffons des chaînes de copolymères peuvent cristalliser comme les homopolymères de PA et de FPE non-réagis. Les mécanismes de déformation de nos alliages seront complexes et multiples.

Les phases de polyamide et de polyéthylène non greffées seront sollicitées comme des homopolymères semi-cristallins. Il faudra donc prendre en compte la présence, ou l'absence, des enchevêtrements et des molécules liens dans le SPA et le LPA.

Il faudra aussi considérer la présence de copolymères greffés et l'organisation nanométrique des alliages. Les mécanismes de déformation seront confinés dans les deux phases microséparées de PA et de PE, comme dans les copolymères à blocs ou greffés, décrits dans la littérature. Toutefois, comme les constituants initiaux de nos alliages sont issus de synthèse industrielle, les copolymères greffés et le polyéthylène fonctionnalisé présentent, en plus, des polymolécularités élevées par rapport aux systèmes modèles étudiés dans la littérature.
Dans la suite du chapitre, nous étudierons les propriétés mécaniques de nos alliages et tenterons de déterminer par quels mécanismes nos alliages se déforment.

3.B. Balayage en températures aux faibles déformations

Des expériences de DMA (analyse mécanique dynamique) nous ont permis d'étudier l'évolution des modules de conservation et de perte, et de tan delta, pour nos alliages soumis à une petite déformation sinusoïdale, au cours d'un balayage en température entre -120°C et 250°C. Le protocole expérimental est décrit en annexe A.VI. Dans cette partie, nous allons d'abord présenter l'influence de l'ordre d'introduction des deux polyamides et du polyéthylène dans l'extrudeuse sur les propriétés thermomécaniques de nos alliages, pour chacun des PE. Ensuite, nous décrirons l'effet du recuit et des conditions d'extrusion sur ces propriétés. Dans cette partie, le mélange de PA est toujours constitué de 55wt% de LPA et de 45wt% de SPA.

3.B.I. Alliages à base de FPE1

Nous avons d'abord comparé les propriétés mécaniques des alliages avec 64wt % de FPE1 et 36wt% de PA6 sur la Figure 3-10. La phase minoritaire en polyamide est composée soit exclusivement de petites masses ou de grandes masses de PA6, soit du mélange bimodal de PA6 (55/45wt% LPA/SPA). L'influence du mode d'alimentation de l'extrudeuse sur les propriétés mécaniques peut ainsi être évaluée.

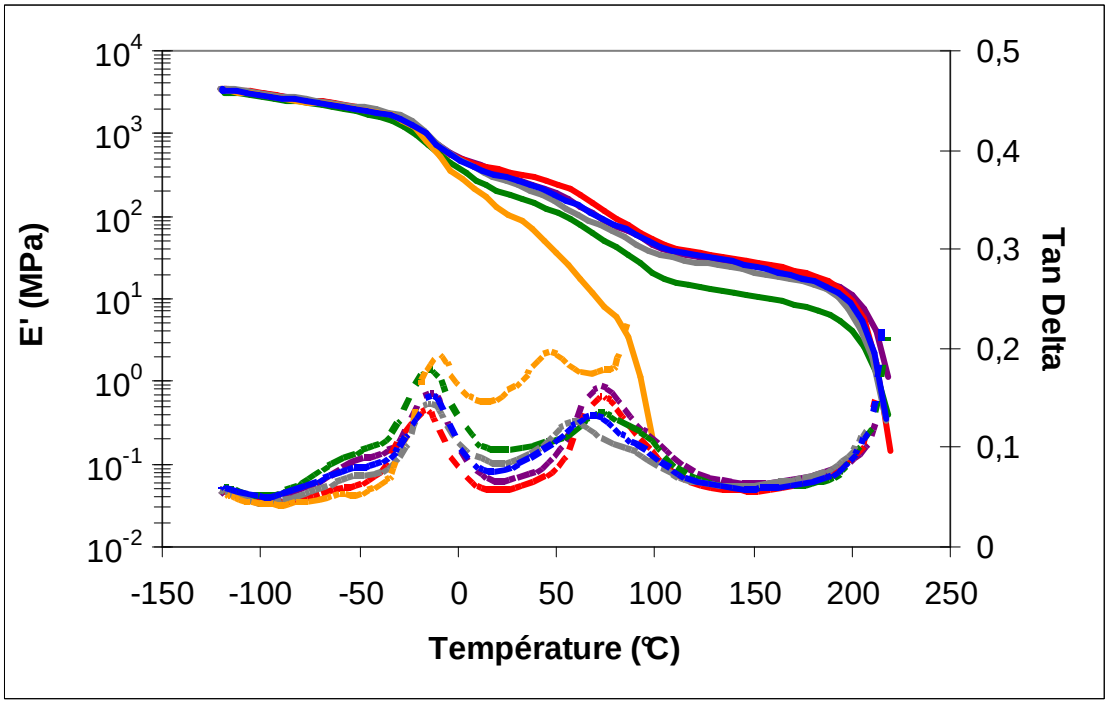


Figure 3-10 : Spectres thermomécaniques à 1Hz et 3°C/min des alliages avec 64wt% FPE1 et 36wt% de PA6 : FPE1+SPA (gris) ; FPE1+LPA (orange) ; [FPE1+LPA]+SPA (bleu); [FPE1+SPA]+LPA (vert); FPE1+SPA+LPA (rouge); FPE1+[SPA+LPA] (violet)

Les températures caractéristiques des relaxations mécaniques correspondent à des maxima de la courbe de tan delta en fonction de la température. Nos alliages présentent deux relaxations successives autour de -50°C et -10°C, associées respectivement aux transitions β du PA et du FPE. Autour de 70°C, une relaxation large est visible sur la courbe de tan delta, due à la superposition des transitions α du PA et du FPE et de la fusion du FPE. Les deux transitions vitreuses des phases amorphes du PA et du FPE dans les alliages sont à des températures proches de celles des homopolymères. Ceci nous indique que les phases amorphes de PA et de FPE ne sont pas miscibles. Les alliages sont donc bien microséparés, comme nous l'avions déjà observé en microscopie électronique à transmission. De plus, la nanostructuration ne semble pas modifier significativement ces températures.

Les relaxations mécaniques se traduisent aussi par un changement de pente sur la courbe du module de conservation en fonction de la température. Les modules de conservation des alliages diminuent progressivement avec l'augmentation de la température.

Alliage	Module (MPa) à 25°C	Module (MPa) à 150°C
FPE1	38	-
FPE1+SPA	264	21
FPE1+LPA	107	-
[FPE1+LPA]+SPA	292	25
[FPE1+SPA]+LPA	187	11
FPE1+SPA+LPA	345	28
FPE1+[SPA+LPA]	300	25

Tableau 3-1 : Modules de conservation mesurés en DMA à 25°C et 150°C des alliages avec 64wt% FPE1 et 36wt% de PA6

Le Tableau 3-1 réunit les valeurs de E' à 25 et à 150°C, pour tous les alliages. Au dessus de 110°C, la valeur du module de conservation E' au plateau dépend de la connectivité des domaines de PA ou de la continuité de la phase de PA et de la cristallinité de la phase de PA. Les connections inter-domaines de PA sont constituées par les chaînes de copolymères multi-greffés. Deux greffons de polyamide d'une même chaîne de copolymère peuvent se trouver dans des domaines de PA différents et ainsi les lier. Les domaines « isolés » mais interconnectés forment donc un réseau de réticulations physiques à l'intérieur des alliages.
L'alliage FPE1+LPA s'écoule dès la fusion du FPE1 vers 90°C. Les domaines de PA sont trop macroséparés et insuffisamment interconnectés par les chaînes de copolymères, pour empêcher la matrice de FPE1 de s'écouler.

Les autres alliages ne s'écoulent pas et conservent un plateau constant pour E' jusqu'à la fusion du PA vers 220°C. Ils se comportent comme des élastomères thermoplastiques : les points de réticulation physique sont constitués par les domaines cristallins de PA. L'alliage [FPE1+SPA]+LPA a un module de conservation à 150°C de 11 MPa, inférieur aux quatre autres alliages (environ 26 MPa). La légère diminution de la cristallinité du PA (observé dans le paragraphe 2.D.I) et le nombre important de chaînes de PA non-greffées dans l'alliage [FPE1+SPA]+LPA par rapport aux autres alliages à deux PA peuvent expliquer ce module plus faible. Pour les quatre autres alliages, les différences de morphologie et de quantité de copolymères multi-greffés semblent se compenser et agissent moins significativement sur les modules mesurés au plateau.

3.B.II. Alliages à base de FPE2

Nous avons aussi étudié les propriétés thermomécaniques des alliages à base de 64wt% FPE2 et 36wt% de PA. L'influence de l'ordre d'introduction, du recuit et des conditions d'extrusion (vitesse et température d'extrusion) a été évaluée.

3.B.II.1. Effet de l'ordre d'introduction

Les courbes du module de conservation et de tan delta en fonction de la température sont présentées sur la Figure 3-11 et dans le Tableau 3-2. Les alliages avec le FPE2 présentent les mêmes relaxations mécaniques que les alliages avec le FPE1 : d'abord les transitions β du PA vers -55°C et du FPE2 vers -10°C, les transitions α du PA et du FPE2 vers 70°C et les fusions du FPE2 vers 90°C et du polyamide vers 220°C. Le pic de tan delta est plus ou moins large, selon le l'écart en température des relaxations qui ont lieu autour de 70°C. De manière assez systématique, si ce pic est large, les relaxations sont bien séparées et la chute du module de E' est faible, voire inexistante (cas des alliages [FPE1+SPA]+LPA ou [FPE2+SPA]+LPA). Si, au contraire, ce pic est fin, les transitions se superposent en température, la chute du module est plus importante.

L'alliage FPE2+LPA s'écoule à la fusion du FPE, comme l'alliage FPE1+LPA. Les autres alliages à base de FPE2 tiennent mécaniquement jusqu'à la fusion du PA, vers 230°C. L'alliage FPE2+SPA a un module de conservation de 25 MPa à 150°C. Cet alliage contenant seulement des petites masses de PA a un module au plateau quasiment deux fois plus grand que les alliages à deux PA. La différence de module provient de l'amélioration de la continuité de la phase polyamide et de l'augmentation de la teneur en copolymères pour l'alliage contenant seulement des petites masses de polyamide.

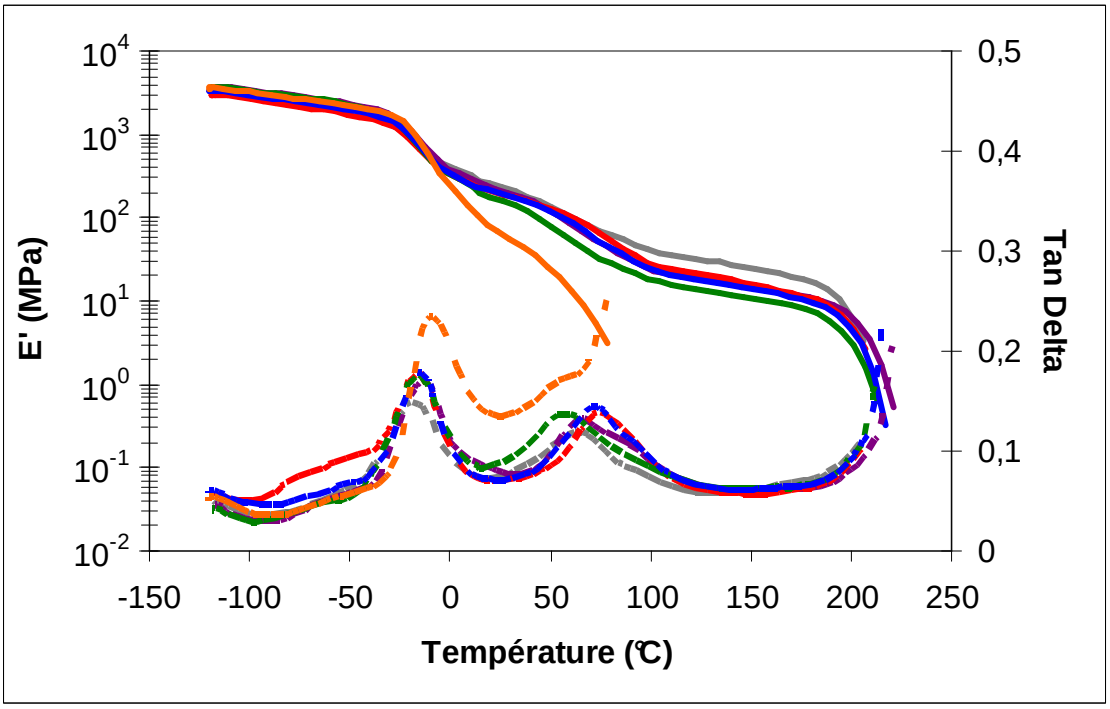


Figure 3-11 : Spectres thermomécaniques à 1Hz et 3°C/min des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6 : FPE2+SPA (gris) ; FPE2+LPA (orange) ; [FPE2+LPA]+SPA (bleu); [FPE2+SPA]+LPA (vert); FPE2+SPA+LPA (rouge); FPE2+[SPA+LPA] (violet)

Alliage	Module (MPa) à 25°C	Module (MPa) à 150°C
FPE2	25	-
FPE2+SPA	232	25
FPE2+LPA	65	-
[FPE2+LPA]+SPA	192	14
[FPE2+SPA]+LPA	164	11
FPE2+SPA+LPA	196	16
FPE2+[SPA+LPA]	213	14

Tableau 3-2 : Modules de conservation mesurés en DMA à 25°C et 150°C des alliages avec 64wt% FPE1 et 36wt% de PA6

Les alliages à base des deux PA ont toujours des modules de l'ordre de 14 MPa, et cela indépendamment de l'ordre d'introduction dans l'extrudeuse. Le module de l'alliage [FPE2+SPA]+LPA est légèrement plus faible (11 MPa). Les propriétés thermomécaniques des alliages à base de FPE2 sont donc peu affectées par le mode d'alimentation dans l'extrudeuse. De la même manière, nous avions vu que la morphologie et la composition de ces alliages étaient très similaires.

Dans le paragraphe précédent, nous avons observé que les modules des alliages à base de FPE1 et des deux PA sont influencés par le mode d'introduction. Pour certains alliages, les modules sont même supérieurs à celui du FPE1+SPA (21 MPa) et tout à fait comparables à

celui du FPE2+SPA (25 MPa). Paradoxalement, l'effet du mode d'introduction est moins marqué pour les alliages à base de FPE2 et des deux PA, leurs modules à 150°C sont toujours inférieurs aux modules du FPE1+SPA et FPE2+SPA.

3.B.II.2. Effet de la durée du recuit sur un alliage

Pour décrire l'effet du recuit sur les propriétés thermomécaniques, nous avons analysé le comportement de l'alliage FPE2+[SPA+LPA]. Des résultats similaires ont été trouvés pour les autres alliages avec deux PA.

L'amélioration de la continuité de la phase polyamide et l'augmentation de la quantité de copolymères a un effet direct sur le module au plateau au dessus de la fusion du PE.

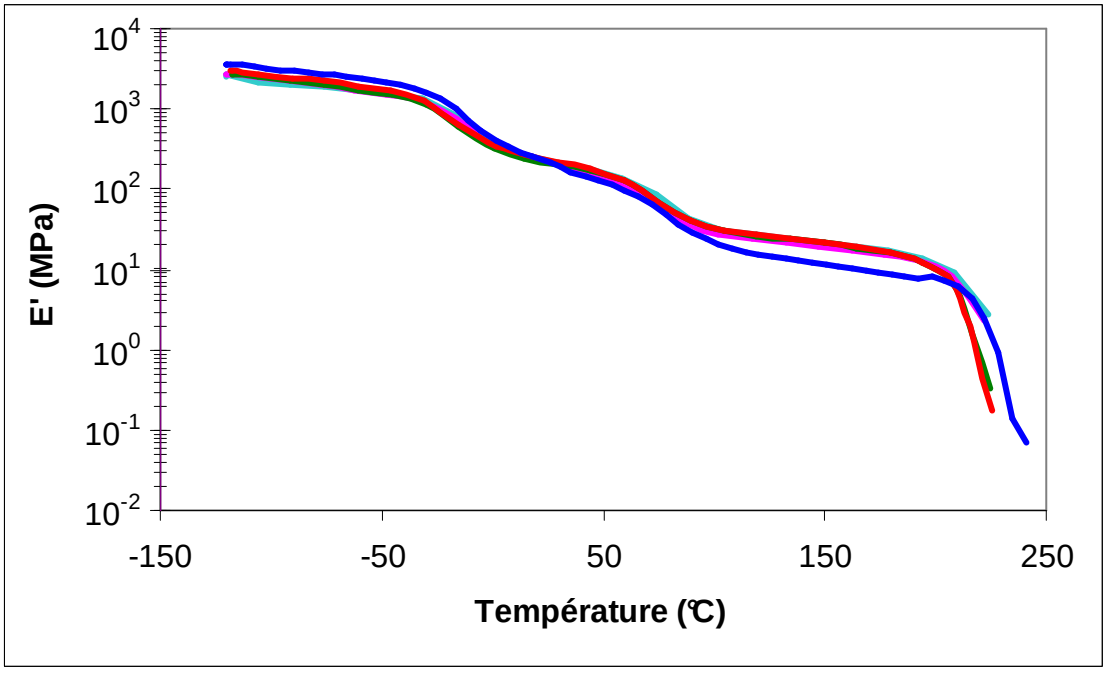


Figure 3-12 : Spectres thermomécaniques à 1Hz et 3°C/min de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] non recuit (bleu foncé) et des alliages recuits pendant 1h30 (bleu clair) 3h30(rose) 5h (vert) 24h (rouge)

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3-12, l'alliage non-recuit a un module de 14 MPa alors que les alliages recuits ont tous des modules de 23 MPa. Comme nous l'avions déjà montré en caractérisant les morphologies par SAXS et TEM, la durée du recuit de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] au-delà de 30 minutes ne semble pas affecter les propriétés thermomécaniques.

3.B.II.3. Influence des conditions d'extrusion

Les propriétés thermomécaniques dépendent fortement de la température et de la vitesse d'extrusion pour l'alliage FPE2+[SPA+LPA]. L'annexe C montre le détail des courbes du

module de conservation et de tan delta en fonction de la température. La Figure 3-13 montre uniquement le module au plateau à 150°C en fonction de ces deux paramètres.

Le module à 150°C augmente, quand la température augmente jusqu'à 280°C ou quand la vitesse de cisaillement diminue. Une trop haute température d'extrusion (295°C) ou une trop grande vitesse de cisaillement pendant l'extrusion réactive, provoque la fracturation de la morphologie de l'alliage et entraîne une chute irrémédiable du module au plateau. L'alliage extrudé à 200rpm contient bien, la plus grande quantité en copolymères mais a une phase de polyamide complètement morcelée et donc un module à 150°C, de 5 MPa.

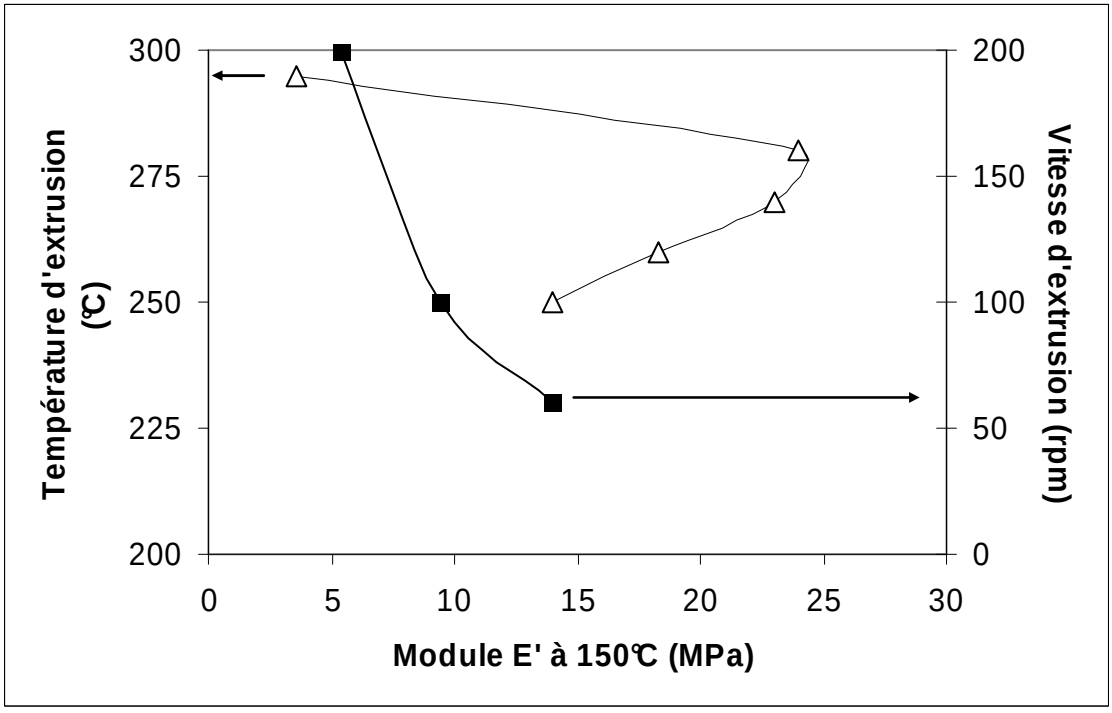


Figure 3-13 : Influence de la température (Δ) et la vitesse d'extrusion (■) sur le module de conservation à 150°C

La continuité de la phase de polyamide dans ces alliages est essentielle pour obtenir de bonnes propriétés thermomécaniques. Elle dépend à la fois de la teneur en copolymères et de l'état de la morphologie en sortie d'extrudeuse. En effet, nous avons pu nous rendre compte que la morphologie en sortie d'extrudeuse n'est pas celle de l'équilibre thermodynamique et dépend des conditions d'extrusion.

3.B.III. Conclusion intermédiaire

Les propriétés thermomécaniques de nos alliages dépendent de la connectivité des domaines de PA ou de la continuité de la phase de PA et de la cristallinité de la phase de PA. Plus nos

alliages nanostructurés ont une teneur en copolymères élevée et une phase de PA continue, plus ils auront un module de conservation à 150°C élevé et résisteront mécaniquement jusqu'à la fusion du PA.

Dans cette partie, les alliages étudiés sont à base de 36wt% de PA et 64wt% de FPE. Les alliages à deux PA contiennent un mélange de 55wt% de LPA et de 45wt% de SPA. Les alliages à deux PA à base de FPE1 sont plus influencés par leur mode d'alimentation dans l'extrudeuse que les alliages à base de FPE2. La plupart des alliages à deux PA à base de FPE1 ont un module au plateau supérieur ou égal aux modules des deux alliages contenant que des petites masses. Les alliages à bases de FPE2 ont des modules plus faibles.
Les propriétés thermomécaniques dépendent aussi des conditions d'extrusion des alliages. Une température d'extrusion de 270/280°C et une vitesse de rotation des vis de 60rpm permet d'obtenir le même module de 24 MPa à 150°C que l'alliage recuit.

3.C. Grandes déformations à température ambiante

Dans ce paragraphe, nous allons décrire l'influence du mode d'introduction, de la température et de la vitesse d'extrusion sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations et à température ambiante des alliages. Dans les parties 3.C.I, 3.C.II et 3.C.III, nous étudierons des alliages à base de 36wt% de PA et 64wt% de FPE. Les alliages à deux PA contiendront toujours un mélange de 55wt% de LPA et de 45wt% de SPA. Dans la partie 3.C.IV, nous nous intéresserons à l'influence de la composition et de la teneur de la phase de PA dans les alliages. La composition des alliages sera alors modifiée.

Chaque essai de traction a été effectué sur cinq éprouvettes. Les grandeurs mécaniques usuelles (module d'Young, contraintes et allongements au seuil de plasticité et à la rupture) ont été calculées à partir de la moyenne des cinq essais. Dans la suite, chaque alliage est représenté par une courbe contrainte nominale en fonction de la déformation, la plus représentative des cinq éprouvettes.

3.C.I. Influence du mode d'introduction

3.C.I.1. Alliages à base de FPE1

A température ambiante, les alliages contenant 36wt% de PA6 et 64wt% du FPE1 sont ductiles (Figure 3-14 et Tableau 3-3). Macroscopiquement, ces matériaux ne présentent ni striction, ni phénomène de blanchiment, associé à la cavitation ou à la cristallisation sous contrainte.

Ajouter 36wt% de PA rigidifie les alliages à base de FPE1 : le module d'Young et les contraintes au seuil de plasticité et à la rupture augmentent fortement par rapport au FPE1 seul. Néanmoins, les alliages ont une déformation à la rupture plus faible que le FPE1. Une observation plus précise des courbes de traction montre que la nature de la phase de polyamide et le mode d'extrusion influencent la ductilité des alliages.

Pour l'alliage avec 36wt% de LPA, le module d'Young triple par rapport à celui du FPE1 (42 MPa au lieu de 17 MPa). Le renforcement mécanique est apporté par l'incorporation des domaines de PA sphériques, rigides et stabilisés par une faible quantité de copolymères, dans une matrice plus molle de FPE1. Cet alliage se comporte mécaniquement comme un composite chargé. Le module d'un alliage de FPE1 renforcé par des particules sphériques,

non-déformables, sans interaction entre elles et ayant le module d'Young du PA calculé avec le modèle d'Halpin-Tsai (39 MPa) est comparable au module de cet alliage. La faible adhésion entre les deux phases de polyamide et de polyéthylène fonctionnalisé entraîne une rupture précoce de l'alliage à 150 % et 4.8 MPa. L'alliage avec 36wt% de SPA a un module d'Young de 169 MPa, dix fois plus élevé que l'homopolymère de FPE1.

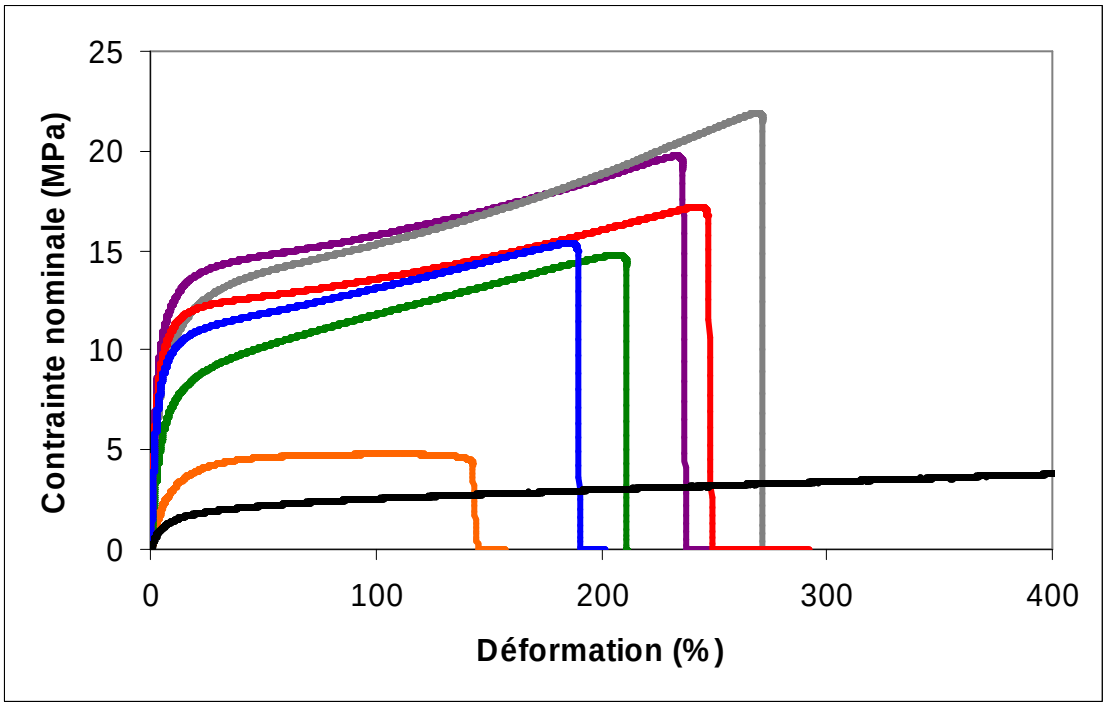


Figure 3-14 : Courbes de traction des alliages avec 64 wt% FPE1 et 36wt% de PA6 à 25°C : FPE1+SPA (gris) ; FPE1+LPA (orange) ; [FPE1+LPA]+SPA (bleu); [FPE1+SPA]+LPA (vert); FPE1+SPA+LPA (rouge); FPE1+[SPA+LPA] (violet) et FPE1 (noir)

Les modules des alliages avec les deux PA sont aussi très élevés et dépendent de l'ordre d'introduction dans l'extrudeuse. L'alliage [FPE1+LPA]+SPA a un module de 177 MPa, celui de [FPE1+SPA]+LPA est de 101 MPa et ceux de FPE1+SPA+LPA et de FPE1+[SPA+LPA] sont d'environ 230 MPa. Il semble que des morphologies d'alliages comparables induisent un comportement mécanique élastique semblable, quelque soit la composition chimique du copolymère.

Comme le seuil de plasticité n'est pas marqué sur les courbes de traction des alliages et du FPE1, nous avons toujours utilisé le même critère pour déterminer l'apparition des déformations plastiques. Pour cela, nous traçons la droite des contraintes élastiques en fonction des déformations, qui a pour coefficient directeur le module d'Young. Nous considérons que le domaine plastique apparaît quand la courbe expérimentale contrainte

nominale-déformation s'écarte de plus de 10 % de la droite des contraintes élastiques. [Haudin 95] Avec ce critère, nous remarquons que les alliages FPE1+SPA+LPA, FPE1+[SPA+LPA] et [FPE1+LPA]+SPA se déforment plastiquement avec une déformation seuil de 16 % et des contraintes seuil respectivement de 12, 13 et 10 MPa. Les autres alliages se déforment plastiquement à des déformations légèrement plus élevées : 20 % pour l'alliage FPE1+LPA et 18 % pour les alliages FPE1+SPA et [FPE1+SPA]+LPA et des seuils respectifs de 4, 12 et 8 MPa. La forme des seuils de plasticité est aussi différente pour ces deux ensembles d'alliages.

Alliage	Module d'Young (MPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)
FPE1	17 ± 2	3.9 ± 0.3	470 ± 68
FPE1+LPA	42 ± 2	4.8 ± 0.1	150 ± 10
FPE1+SPA	169 ± 23	19.7 ± 0.3	233 ± 66
[FPE1+LPA]+SPA	177 ± 10	15.9 ± 0.5	190 ± 4
[FPE1+SPA]+LPA	101 ± 11	14.9 ± 0.3	197 ± 39
FPE1+SPA+LPA	233 ± 27	17.7 ± 0.5	242 ± 21
FPE1+[SPA+LPA]	230 ± 32	18.9 ± 0.7	244 ± 26

Tableau 3-3 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 25°C des alliages avec 64 wt% FPE1 et 36wt% de PA6 (σ rupture : contrainte à la rupture et ε rupture : déformation à la rupture)

L'apparition du domaine plastique peut être reliée aux différents mécanismes de plasticité dans les alliages. Comparons les seuils de plasticité des alliages à ceux observés dans le FPE1 et le PA purs. L'écoulement plastique de la phase de FPE1 se caractérise par un seuil de plasticité mou vers des déformations de l'ordre de 20 %. D'un autre côté, la déformation plastique des domaines cristallins de PA a lieu à des déformations beaucoup plus faibles (7 %) et à des contraintes plus élevées (71 MPa). Il nous semble que l'écoulement plastique du FPE1 perturbé et/ou limité par les domaines de PA domine le début du domaine plastique, pour les alliages FPE1+LPA, FPE1+SPA et [FPE1+SPA]+LPA. Par ailleurs, les alliages FPE1+SPA+LPA, FPE1+[SPA+LPA] et [FPE1+LPA]+SPA ont un comportement plastique plus contrôlé par des déformations irréversibles des domaines cristallins.

Les contraintes et les allongements à la rupture sont très influencés par le mode d'extrusion des alliages à deux PA. L'alliage FPE1+SPA casse autour de 233±66 % et 3.9 MPa. Les alliages FPE1+SPA+LPA et FPE1+[SPA+LPA] cassent à une déformation à la rupture de 243% plus reproductible. La contrainte à la rupture de l'alliage FPE1+SPA+LPA, de 17.7 MPa, est légèrement plus faible que celle de FPE1+[SPA+LPA] (18.9 MPa). Enfin, les

alliages [FPE1+LPA]+SPA et [FPE1+SPA]+LPA cassent à des allongements d'environ 200 % et à des contraintes de 15.9 et 14.9 MPa.

Les propriétés à la rupture semblent dépendre de la nature de la morphologie (co-continuité plus ou moins parfaite et quantité d'interfaces créées par les chaînes de copolymères) et de la répartition des chaînes de PA dans cette structure. Les chaînes de copolymères à l'interface d'un alliage co-continu et nanostructuré permettent la transmission efficace des contraintes et des déformations entre les deux phases de PA et de FPE. De nombreux liens cristallins et mécaniques entre les greffons de PA du copolymère et les chaînes de PA libres donnent de meilleures propriétés mécaniques, à la fois en termes de rigidité et de ductilité, pour les alliages FPE1+SPA+LPA, FPE1+[SPA+LPA] et FPE1+SPA.

Dans les alliages [FPE1+LPA]+SPA et [FPE1+SPA]+LPA, nous avons observé que les chaînes de PA étaient réparties de manière hétérogène. Dans l'alliage [FPE1+LPA]+SPA, les domaines de PA sont soit des nodules de 200 nm de diamètre, soit des domaines fins et allongés de 10 nm d'épaisseur. La phase de PA, hétérogène en taille de domaines, doit entraîner une répartition des contraintes très hétérogène entre les différents domaines de PA de l'échantillon et donc une rupture plus rapide. La rupture doit probablement avoir lieu à cause de la faible adhésion à l'interface des nodules et de la matrice. L'alliage [FPE1+SPA]+LPA est légèrement plus ductile que l'alliage [FPE1+LPA]+SPA mais moins rigide. Ceci peut s'expliquer par la cristallinité plus faible du PA dans l'alliage et par le faible greffage des LPA. A cause de leur différence de longueurs, les chaînes de PA libres et greffées doivent être localisées différemment dans la phase de PA. Les chaînes de SPA sont majoritairement greffées et donc à l'interface. Les chaînes de LPA doivent s'incorporer au centre des domaines de PA sans interpénétration avec les greffons de PA. Le régime de brosse sèche des chaînes longues de LPA peut entraîner une mauvaise co-cristallisation des chaînes de LPA et SPA et donc des cristallites avec plus ou moins d'enchevêtrements et de molécules liens. Le manque d'enchevêtrements et de molécules liens dans la phase de PA pourrait expliquer le comportement mécanique de l'alliage [FPE1+SPA]+LPA.

3.C.I.2. Alliages à base de FPE2

Nous avons aussi caractérisé mécaniquement les alliages à base de FPE2 (Figure 3-15 et Tableau 3-4). A température ambiante, les alliages à base de FPE2 et des deux PA ont des comportements mécaniques ductiles et très similaires. Les alliages à base de FPE1 avaient des différences plus marquées. Le module d'Young des alliages à base de FPE2 est de l'ordre de

100 – 120 MPa. Le seuil de plasticité apparaît vers 18 % et autour de 9 MPa. Ces grandeurs caractéristiques du comportement mécanique des alliages sont valables, aussi bien quand la phase de polyamide est composée des deux polyamides, que lorsque nous utilisons exclusivement des petites chaînes de PA.

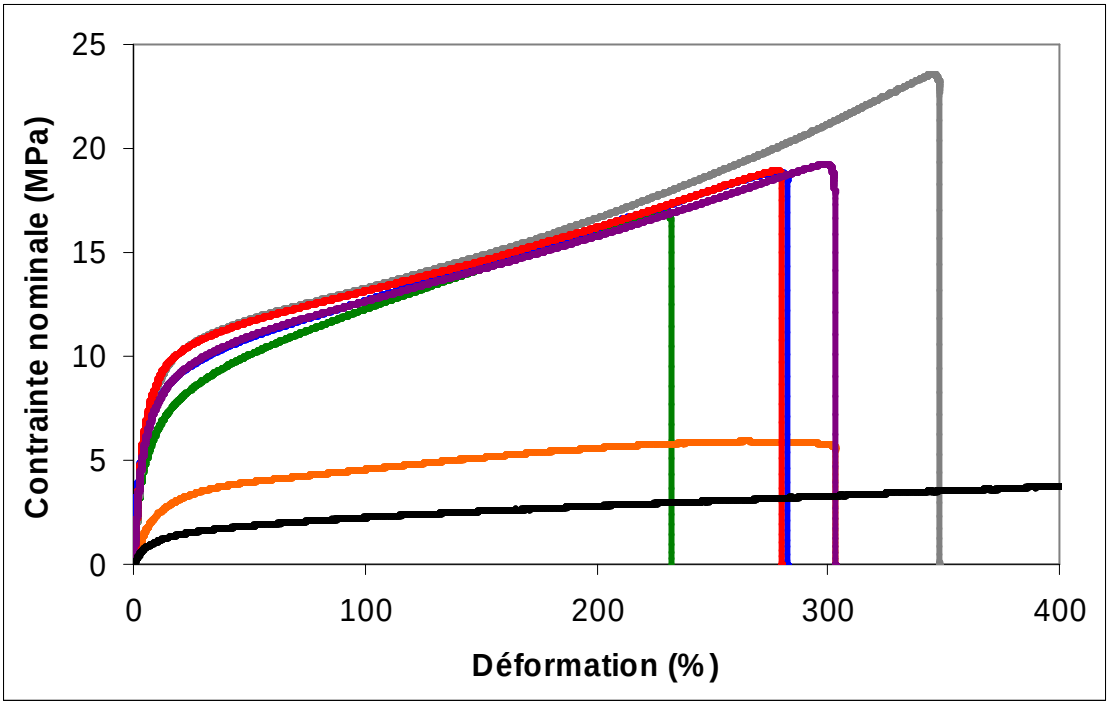


Figure 3-15 : Courbes de traction des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6 à 25°C : FPE2+SPA (gris) ; FPE2+LPA (orange) ; [FPE2+LPA]+SPA (bleu); [FPE2+SPA]+LPA (vert); FPE2+SPA+LPA (rouge); FPE2+[SPA+LPA] (violet) et FPE2 (noir)

De manière peu surprenante, l'alliage FPE2+LPA renforce mécaniquement la matrice de FPE2, comme l'alliage FPE1+LPA : augmentation de la contrainte relativement faible par rapport au FPE2 pur et rupture précoce. Cependant, la déformation à la rupture de l'alliage avec FPE2 est plus grande, 305 % au lieu de 150 % avec FPE1. Les domaines de PA globalement plus petits et mieux dispersés dans la matrice de FPE2 expliquent l'amélioration de l'allongement à la rupture. De plus, la quantité de copolymères présente dans cet alliage augmente la quantité d'interface mais aussi l'adhésion interfaciale entre les deux phases de PA et de PE.

Alliage	Module d'Young (MPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)
FPE2	14 ± 3	4.7 ± 0.4	572 ± 101
FPE2+SPA	127 ± 7	24 ± 2	331 ± 18
FPE2+LPA	30 ± 3	5.9 ± 0.1	305 ± 15
[FPE2+LPA]+SPA	124 ± 25	18.6 ± 0.5	287 ± 12
[FPE2+SPA]+LPA	99 ± 4	16.7 ± 0.3	224 ± 4
FPE2+SPA+LPA	122 ± 15	18.9 ± 0.8	290 ± 13
FPE2+[SPA+LPA]	108 ± 4	19 ± 1	284 ± 29

Tableau 3-4 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 25°C des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6

La rupture de l'alliage [FPE2+SPA]+LPA intervient à un allongement de 224 % et une contrainte de 17 MPa, légèrement plus faibles que les trois autres alliages à deux PA (environ 285 % et 19 MPa). Ces quatre alliages à 2 PA ont toujours une ductilité moins importante que celle de l'alliage FPE2+SPA (24 MPa et 331 %).

Ces essais de traction à température ambiante ne montrent pas directement l'apport des grandes chaînes de PA dans nos alliages. A cette température, les chaînes de FPE sont beaucoup plus déformables que la phase de PA. Il est donc vraisemblable que la déformation des alliages à cette température soit majoritairement contrôlée par la déformation plastique du FPE. Les différences mécaniques observées sont plutôt caractéristiques des différences morphologiques et de la facilité à transmettre les contraintes de la phase de FPE à la phase de PA. Les domaines de PA sont donc déformés mais de manière insuffisante pour solliciter les molécules liens et les enchevêtrements.

3.C.II. Influence du recuit

Nous comparons ici le comportement mécanique de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à 250°C et son recuit d'1h30 au dessus de la fusion du polyamide (Figure 3-16 et Tableau 3-5). Le module d'Young augmente sous l'effet du recuit, de 108 MPa à 153 MPa. Le seuil de plasticité a tendance à se décaler vers les plus faibles déformations de 19 % à 17 %, ce qui montre que l'écoulement plastique des chaînes de FPE2 est plus limité par les domaines cristallins. L'apparition plus rapide du domaine plastique dans l'alliage recuit peut s'expliquer soit par l'amélioration de la continuité de la phase de PA soit par le taux de greffage plus élevé.

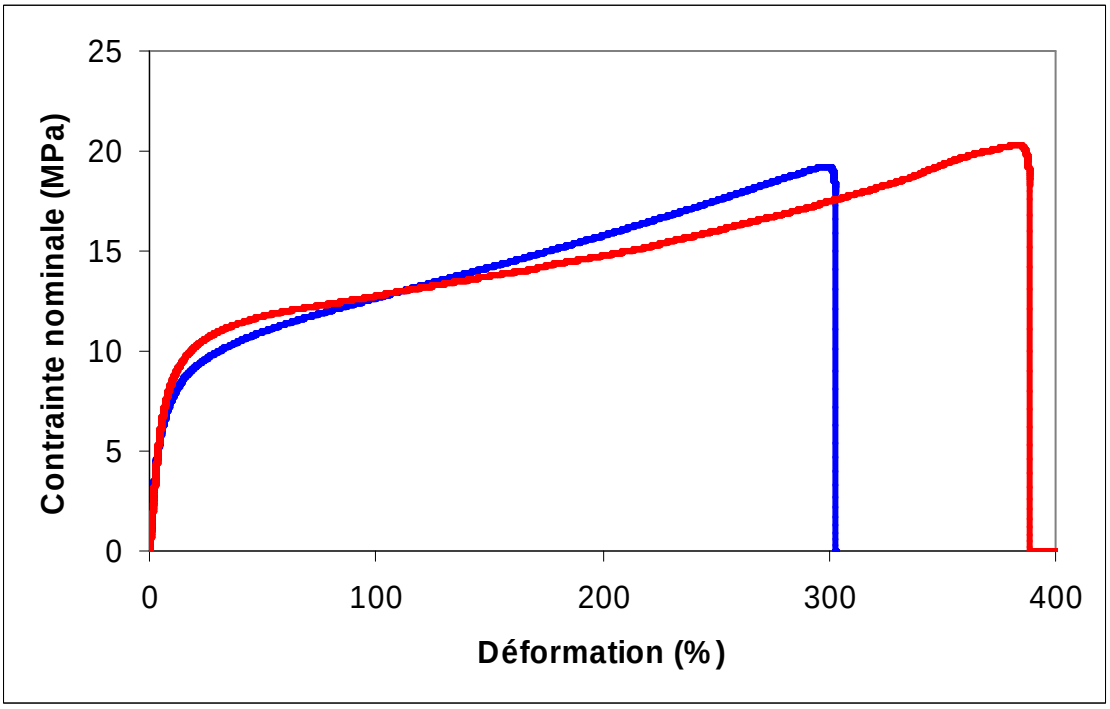


Figure 3-16 : Courbes de traction à 25°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à 250°C (bleu) et son recuit (rouge)

Alliage	Module d'Young (MPa)	σ rupture(MPa)	ε rupture (%)
250°C	108 ± 4	18.9 ± 0.8	284 ± 29
recuit	153 ± 13	20.6 ± 0.5	380 ± 18

Tableau 3-5 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 25°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] non-recuit et recuit

L'évolution la plus marquante reste le comportement mécanique à la rupture. En effet, l'alliage recuit casse à 380 % et 21 MPa, grandeurs qu'il faut comparer aux 284 % et 19 MPa de l'alliage extrudé à 250°C. L'alliage recuit a même de meilleures propriétés à la rupture que les alliages FPE1+SPA et FPE2+SPA. Il est donc extrêmement important d'optimiser la morphologie et le greffage pour obtenir un comportement mécanique satisfaisant. Nous avons joué sur deux paramètres : la température d'extrusion et la vitesse des vis de l'extrudeuse.

3.C.III. Influence des conditions d'extrusion

3.C.III.1. Influence de la température d'extrusion

L'influence de la température d'extrusion sur les propriétés mécaniques de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] est présentée sur la Figure 3-17 et dans le Tableau 3-6.

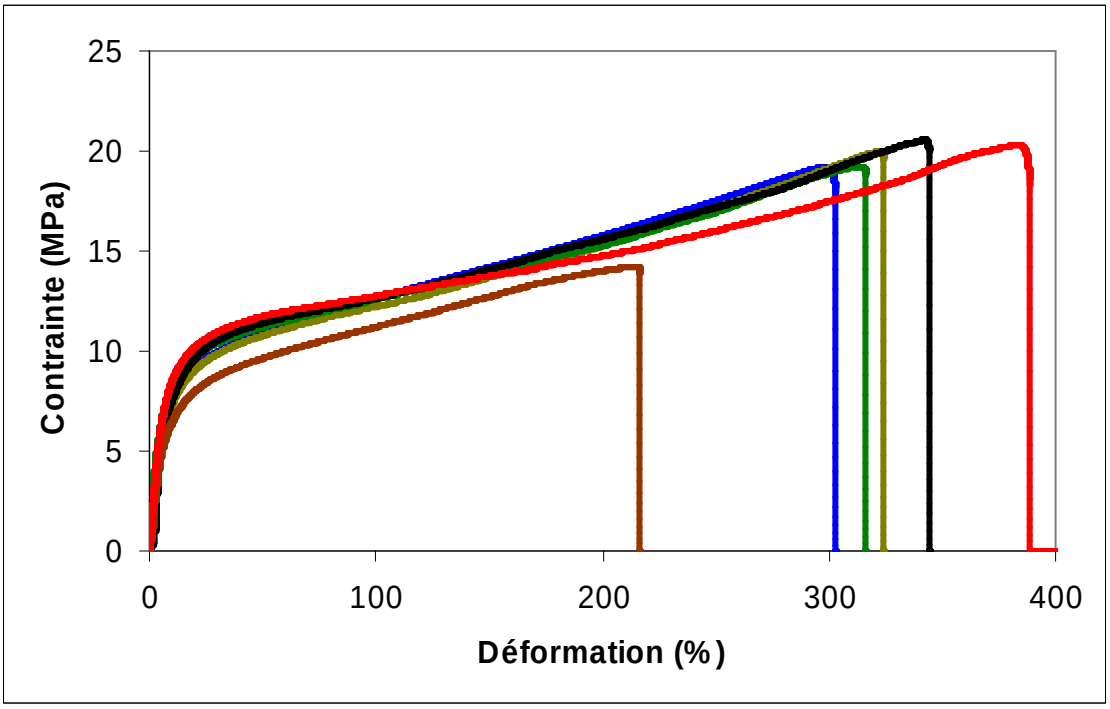


Figure 3-17 : Courbes de traction à 25°C des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 250°C (bleu), 260°C (kaki), 270°C (vert), 280°C (noir) et 295°C (marron) et recuit (rouge)

Augmenter la température d'extrusion, jusqu'à 280°C nous permet bien, comme observé en DMA, d'augmenter le module d'Young. Parallèlement, l'alliage extrudé à 295°C est moins rigide et plus fragile que les autres alliages. Comme nous l'avions déjà observé, cet alliage a une morphologie fracturée et un taux de greffage faible.

Température d'extrusion	Module d'Young (MPa)	σ rupture(MPa)	ε rupture (%)
T250	108 ± 4	18.9 ± 0.8	284 ± 29
T260	106 ± 3	20 ± 2	318 ± 37
T270	127 ± 4	20 ± 2	307 ± 31
T280	133 ± 7	21 ± 1	355 ± 30
T295	96 ± 6	14 ± 1	219 ± 38
recuit	153 ± 13	20.6 ± 0.5	380 ± 18

Tableau 3-6 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 25°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à différentes températures

La déformation à la rupture a aussi tendance à augmenter avec la température d'extrusion jusqu'à 280°C. Pourtant, même l'alliage extrudé à 280°C n'atteint pas la déformation à la rupture du recuit. En effet, l'augmentation de la température d'extrusion nous permet bien d'obtenir la morphologie du recuit, mais le greffage n'est jamais optimal.

3.C.III.2. Influence de la vitesse de vis

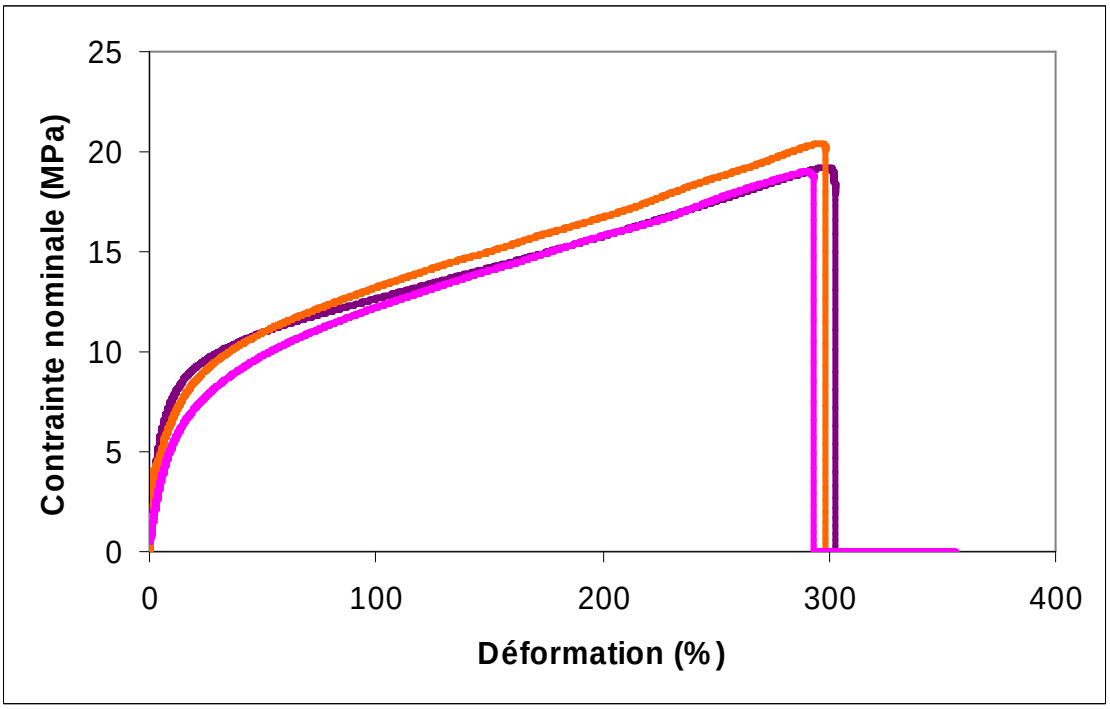


Figure 3-18 : Courbes de traction des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 60rpm (violet) 100rpm (orange) 200rpm (rose)

La Figure 3-18 et le Tableau 3-7 montrent l'évolution du comportement mécanique en fonction de la vitesse d'extrusion de l'alliage FPE2+[SPA+LPA]. A température ambiante, les propriétés mécaniques des trois alliages cisaillés à différentes vitesses pendant l'extrusion sont assez similaires. La vitesse de cisaillement des alliages a surtout une influence aux faibles déformations. En effet, le module d'Young (comme le module de conservation en DMA) et la contrainte au seuil de plasticité sont plus faibles pour des vitesses de cisaillement élevées. La déformation au seuil de plasticité est toujours de 19%. Après le seuil de plasticité, les différences de rigidité s'atténuent progressivement, elles ont complètement disparu à la rupture.

Vitesse d'extrusion	Module d'Young (MPa)	σ rupture(MPa)	ε rupture (%)
V60	108 ± 4	18.9 ± 0.8	284 ± 29
V100	94 ± 3	20.6 ± 0.8	295 ± 22
V200	67 ± 4	19.5 ± 2.3	285 ± 35
recuit	153 ± 13	20.6 ± 0.5	380 ± 18

Tableau 3-7 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 25°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à différentes températures

La morphologie et la teneur en copolymères d'un alliage dépendent de la vitesse de cisaillement pendant l'extrusion (voir le paragraphe 1.D.II.1). A l'état non déformé et donc pour les faibles déformations dans notre essai de traction, plus un alliage aura été cisaillé, plus sa structure sera fragmentée. Les faibles déformations sondent la morphologie initiale des trois alliages. L'évolution du module d'Young est donc associée à la fragmentation des domaines de PA.

Aux plus grandes déformations, la vitesse d'extrusion a peu d'influence sur les propriétés mécaniques. Les alliages les plus cisaillés sont aussi ceux dans des états les plus en dehors de l'équilibre thermodynamique, les plus facilement déformables. L'essai de traction permet donc la réorganisation et / ou l'orientation des microdomaines de PA et de FPE2 le long de la direction d'étirement. Les différences morphologiques et mécaniques des trois alliages, créés par le cisaillement dans l'extrudeuse, sont donc gommées.

3.C.IV. Influence de la teneur et de la composition de la phase de polyamide

Cette partie est consacrée à l'influence de la teneur et de la composition de la phase de PA sur les propriétés mécaniques des alliages à base de FPE2, à température ambiante. Nous discuterons des résultats en fonction des différences morphologiques, cristallines et des teneurs en copolymères.

3.C.IV.1. Influence de la teneur en PA

Dans ce paragraphe, nous présentons les propriétés mécaniques des alliages en fonction de leur teneur en PA. Le mélange de PA est composé de 55% de LPA et de 45% de SPA. Ces alliages sont nommés Bx, où x est la teneur en PA dans l'alliage. Nous avons déjà observé les morphologies et caractérisé les propriétés cristallines de ces alliages dans le chapitre 2. En annexe, nous avons étudié l'importance relative des relaxations mécaniques des deux phases PA et FPE2, en DMA. Nous tentons ici de vérifier si des modèles classiquement utilisés pour les mélanges de polymères et les composites s'appliquent à notre système et si ces modèles peuvent prédire les modules déterminés en DMA et en traction à température ambiante. Nous avons aussi caractérisé les propriétés à la rupture de nos matériaux.

3.C.IV.1.a. Modules élastiques

La Figure 3-19-a présente l'évolution du module élastique (mesuré en traction à 25°C) et du module de conservation (mesuré en DMA à 25°C) en fonction de la teneur en PA dans les

alliages. Les deux modules augmentent avec la teneur en PA dans l'alliage. Cette évolution mécanique concorde avec l'augmentation progressive de la cristallinité totale de l'alliage avec la teneur en PA. Cependant, les valeurs des modules des alliages se comprennent surtout grâce aux évolutions morphologiques associées à la composition des alliages. Jusqu'à 25wt% de PA dans l'alliage, les modules à 25°C ont des valeurs très proches de celles du FPE2. Par opposition, quand un alliage contient plus de 57% de PA, ses modules à 25°C sont élevés et comparables à ceux du PA pur. Pour ces deux types de composition, ce sont les propriétés mécaniques de la matrice qui dominent, d'abord le FPE2, jusqu'à 25wt% de PA, puis le PA6, à partir de 57wt% de PA. Entre ces deux gammes de composition, les modules des alliages (B30 à B50) varient entre 60 et 135 MPa.

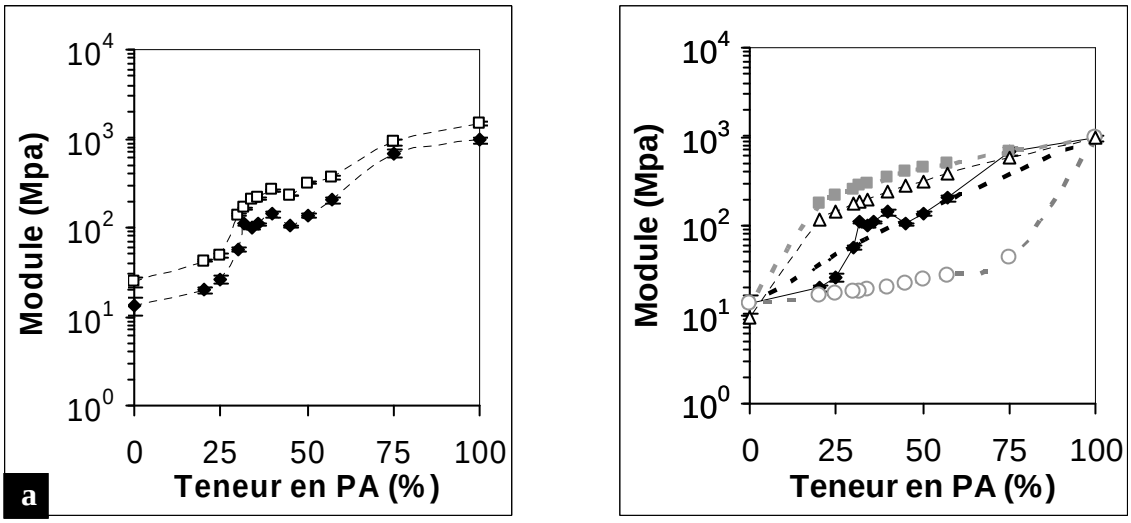


Figure 3-19 : (a) Modules de conservation (□) et modules d'Young (♦) à 25°C en fonction de la teneur en PA dans les alliages
(b) Modélisation du module d'Young (—♦—) par le modèle de Reuss (- o - gris), le modèle de Voigt (- ■ - gris), par le modèle de Kerner (- Δ -) et le modèle de Davies (- - -)

De nombreux modèles existent pour prédire les propriétés mécaniques des mélanges de polymères, et en particulier les modules. Deux modèles simples utilisent la règle des mélanges et permettent de donner un encadrement du module mesuré expérimentalement. Les structures alors considérées sont simples et idéales. Ces modèles ne tiennent pas compte de la morphologie de l'alliage, mais seulement des fractions volumiques des 2 phases. Le modèle en série (modèle de Voigt) utilise une loi des mélanges linéaire, où la déformation est transmise uniformément dans les 2 phases du composite (continue à travers l'interface). Il donne les valeurs limites supérieures de l'enveloppe grâce à la formule : $E_U = E_1\phi_1 + E_2(1-\phi_1)$ avec ϕ_1 : fraction volumique de la phase 1 ; E_1 : module élastique de la phase 1 et E_2 : module élastique de la phase 2. Le modèle en parallèle (modèle de Reuss) donne les valeurs limites

inférieures de l'enveloppe, en considérant que la contrainte est transmise uniformément dans les 2 phases du composite. Les valeurs limites inférieures de l'enveloppe du module élastique sont alors estimées par : $E_L = [\phi_1/E_1 + (1-\phi_1)/E_2]^{-1}$.

D'autres modèles, plus compliqués, prennent mieux en compte la morphologie des alliages. Comme la plupart de ces modèles sont valides pour un seul type de morphologie et que la morphologie d'un alliage évolue en fonction de sa composition, l'estimation du module par un modèle unique n'est possible que sur une gamme de composition limitée. [Veenstra 00]

Pour des mélanges co-continus de polymères, différents modèles ont aussi été établis. Certains de ces modèles sont assez complexes et utilisent de nombreuses variables ajustables. Nous n'avons pas cherché à les tester. [Potschke 03] [Willemse 99] Dans cette étude, nous voulions utiliser un modèle simple et qui se suffit à lui-même. Par exemple, le modèle de Davies considère un composite macroscopiquement homogène et isotrope, avec deux phases continues et interpénétrées. [Davies 71a] [Davies 71b] Davies estime le module de cisaillement du composite G à partir des fractions volumiques des deux phases (ϕ_{v1} et ϕ_{v2}) et des modules de cisaillement de chaque phase (G_1 et G_2) avec la formule : $G = \left[\phi_{v1}.G_1^{1/5} + \phi_{v2}.G_2^{1/5}\right]^5$. Les fractions volumiques des deux phases de PA et de FPE2 sont calculées à partir de leurs fractions massiques et de leurs masses volumiques. Les masses volumiques de chaque polymère semi-cristallin sont calculées à partir des masses volumiques du cristal (PA6 en phase α : 1.24 g/cm^3 et PE cristallin : 1.00 g/cm^3), des masses volumiques de l'amorphe (PA6 : 1.08 g/cm^3 et PE : 0.91 g/cm^3) et des taux de cristallinité déterminés en DSC (présentés dans le chapitre 2). Le module de cisaillement est converti en module élastique en tension grâce à l'équation : $E = 2.G.(1+\nu)$. Le coefficient de Poisson de nos alliages est estimé à partir d'une loi de mélange linéaire, en prenant ν_1=0.4 et ν_2=0.45 comme valeurs pour les coefficients de Poisson du PA6 et FPE2. [Koulouri 96] [Hourston 96]

Finalement, le module d'Young de l'alliage E est évalué avec la formule de Davies par :

$$E = 2.(1+\nu).\left[\phi_{v1}.\left(\frac{E_1}{2(1+\nu_1)}\right)^{1/5} + \phi_{v2}.\left(\frac{E_2}{2(1+\nu_2)}\right)^{1/5}\right]^5.$$

E_1 et E_2 sont les modules expérimentaux du PA et du FPE2

Pour des dispersions de particules sphériques molles et isolées dans une matrice rigide, le modèle de Kerner peut aussi modéliser le module élastique en tension par l'expression :

$$E = E_1.\gamma.\frac{E_1.(1-\phi_{v2}) + \beta(\alpha+\phi_{v2}).E_2}{E_1.(1+\alpha.\phi_{v2}) + \alpha.\beta(1-\phi_{v2}).E_2} \text{ avec } \alpha = \frac{2.(4-5\nu_1)}{(7-5\nu_1)} \quad \beta = \frac{1+\nu_1}{1+\nu_2} \; ; \; \gamma = \frac{1+\nu}{1+\nu_1}$$

Ce modèle considère que la phase 1 est en matrice, la phase 2 est dispersée dans la phase 1 et qu'il existe une bonne adhésion entre les phases 1 et 2. [Kerner 56]

Nous avons tracé sur la Figure 3-19-b l'évolution avec la concentration de ces différents modules correspondants aux différents modèles. Aux faibles teneurs en PA, les modules expérimentaux sont proches des valeurs estimées par le modèle en série. La transition d'une morphologie micellaire à une morphologie co-continue fait apparaître une forte augmentation des modules. Cette évolution est souvent présentée dans la littérature. [Dedecker 98] [Luzinov 00] [Joseph 02] Les modules des alliages co-continus correspondent le mieux aux modules estimés par la formule de Davies. Comme les résultats de [Veenstra 00] et [Willemse 99], les modules de nos alliages co-continus mesurés expérimentalement sont légèrement plus importants que ceux estimés par le modèle de Davies. Aux teneurs élevées en PA, les modules sont proches des valeurs estimées par le modèle en parallèle et par le modèle de Kerner.

3.C.IV.1.b. Propriétés à la rupture

Regardons maintenant les propriétés à la rupture de nos alliages à température ambiante. Quand la teneur en PA dans l'alliage augmente, la contrainte à la rupture croît et la déformation à la rupture diminue (Figure 3-20).

Les éprouvettes de l'alliage B75 et du mélange des deux PA B100 sont pleines de défauts. En particulier, des bulles d'air fragilisent énormément les deux matériaux. Il en résulte des propriétés à la rupture erronées. Nous rappellerons donc simplement que le LPA casse à 65 MPa et 240 % et que même si le SPA est fragile, nous sommes capables de mettre en forme le mélange de PA.

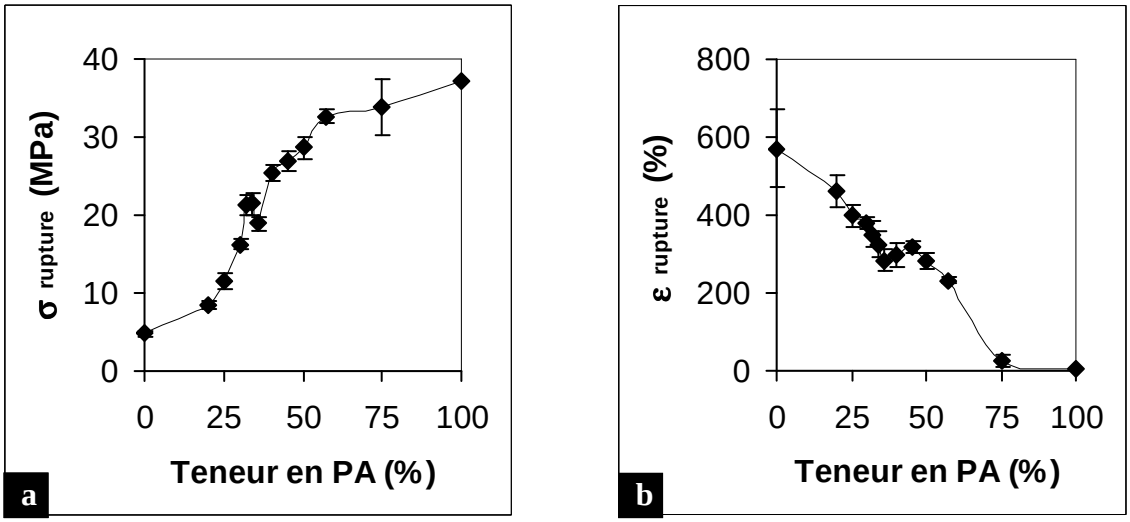


Figure 3-20 : Influence de la teneur en PA sur la contrainte (a) et sur la déformation (b) à la rupture des alliages à 25°C

3.C.IV.2. Influence de la teneur en polyamide de grande masse

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'impact de la teneur en grandes chaînes de PA (LPA) dans la phase de PA sur le comportement mécanique d'un alliage à base de 64wt% de FPE2 et 36wt% de PA. Ces alliages ont déjà été décrits dans le chapitre 2, ils sont nommés Ax, où x est la teneur en LPA dans la phase de PA.

3.C.IV.2.a. Modules élastiques

Les modules d'Young et de conservation à 25°C, mesurés respectivement en traction et en DMA, sont représentés sur la Figure 3-21 en fonction de la teneur relative en LPA. Les courbes obtenues par ces deux méthodes ont la même allure.

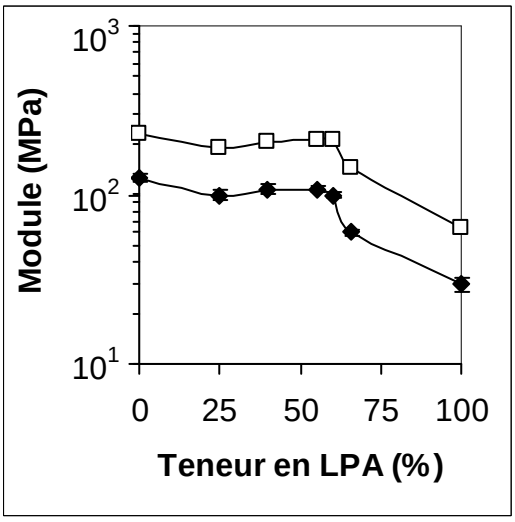


Figure 3-21 : Modules de conservation (□) et modules d'Young (♦) à 25°C en fonction de la teneur en LPA

En dessous de 60wt% de LPA dans la phase de PA, la présence de LPA a peu d'effet sur les modules. Les modules diminuent légèrement pour des proportions croissantes en LPA, et en particulier à partir de 60wt%. Ces deux observations sont en accord avec le changement morphologique observé quand la teneur relative en LPA atteint 60wt%. En effet, les alliages contenant de 0 à 60wt% de LPA adoptent des morphologies nanostructurées et co-continues et ont la même cristallinité totale. Ils répondent donc mécaniquement de la même façon à des faibles déformations. D'un autre côté, les alliages A66 et A100 contiennent des domaines de PA plus dispersés et donc plus isolés mécaniquement les uns des autres.

3.C.IV.2.b. Propriétés à la rupture

Sur la Figure 3-22, nous présentons les propriétés mécaniques à la rupture des alliages à teneur en LPA variable, à température ambiante. Les grandeurs caractéristiques de la rupture changent avec la teneur en LPA dans la phase de PA. En dessous de 40wt% de LPA dans la phase de PA, la déformation et la contrainte à la rupture varient peu avec l'ajout de LPA. Les alliages A0, A25 et A40 cassent à 330 % et 22 MPa. Quand la phase de PA contient plus de 50wt% de LPA, la contrainte à la rupture chute linéairement avec la teneur en LPA. La déformation à la rupture diminue brutalement entre les alliages A40 et A55, puis se stabilise autour de 275 %.

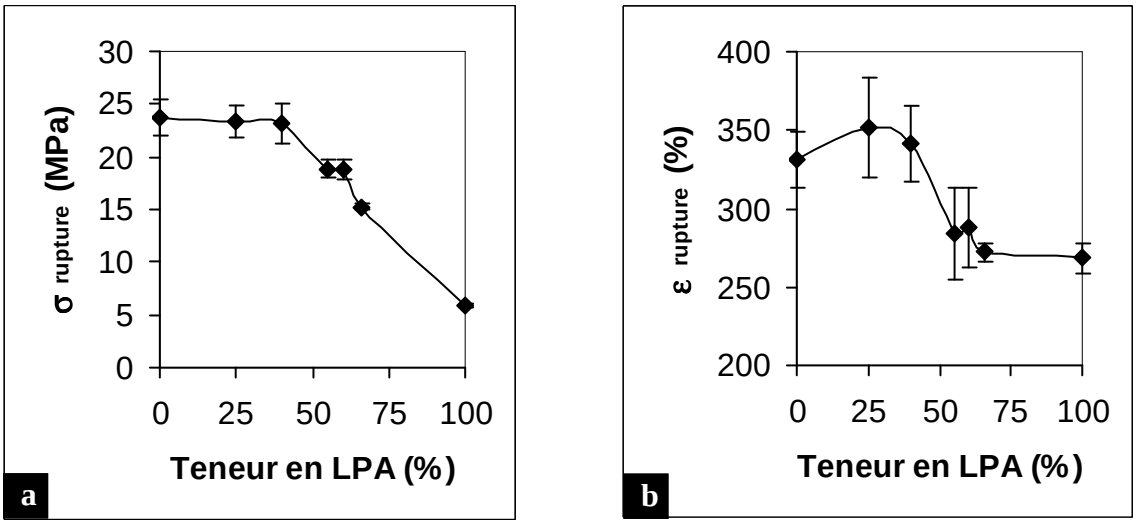


Figure 3-22 : Influence de la teneur en LPA sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture des alliages à 25°C

Il est clair que l'introduction de LPA devient alors désavantageuse pour la morphologie des alliages à base de FPE2 et pour les propriétés mécaniques à température ambiante. En effet, l'ajout de LPA diminue la quantité d'interfaces des structures co-continues des alliages et donc aussi le transfert efficace des contraintes de la phase de FPE2 à la phase de PA. L'effet

des molécules liens et des enchevêtrements du LPA est masqué par le changement morphologique de l'alliage induit par l'ajout de LPA.

3.C.V. Conclusion intermédiaire

A température ambiante, les propriétés mécaniques aux grandes déformations résultent surtout de la ductilité de la phase de polyéthylène fonctionnalisé dans les alliages. Cet essai mécanique n'est donc pas suffisant pour tester les propriétés mécaniques aux grandes déformations de la phase de polyamide et notamment l'influence des chaînes liens et des enchevêtrements.

En évaluant la tenue mécanique des alliages au cours d'un balayage en température, aux faibles déformations, nous avons conclu que la résistance mécanique entre la fusion du PE et la fusion du PA6 dépendait fortement de la morphologie des alliages, et en particulier de la continuité et la cristallinité de la phase de polyamide. Augmenter la température de notre essai mécanique doit nous permettre de modifier les contributions mécaniques relatives des deux phases.

A 150°C, la phase de polyéthylène est fondue, la phase de PA devient donc mécaniquement prédominante. Comme le PA6 est au dessus de sa transition vitreuse à 150°C, la phase amorphe du polyamide sera d'abord déformée puis transmettra les contraintes aux lamelles cristallines par les molécules liens, si celles-ci existent. Il est difficile d'appréhender le rôle des chaînes de copolymères, par rapport à celui des molécules liens et des enchevêtrements du PA, dans la déformation de nos alliages.

3.D. Grandes déformations à 150°C

Dans ce paragraphe, nous étudions le comportement mécanique de nos alliages à 150°C. Le protocole expérimental de l'essai de traction à haute température est décrit dans l'annexe A.VIII. Les deux polyéthylènes fonctionnalisés, FPE1 et FPE2, sont fondus. Seules les chaînes de PA, greffées sur les chaînes de copolymère ou libres, peuvent empêcher les alliages de s'écouler/fluer. La phase amorphe du PA est maintenant caoutchoutique.

3.D.I. Alliages à base de FPE1

Les comportements mécaniques des alliages à base de FPE1 à 150°C sont très différents, selon qu'ils contiennent seulement des petites chaînes de PA ou le mélange des deux PA, comme nous le présentons sur la Figure 3-23 et dans le Tableau 3-8.

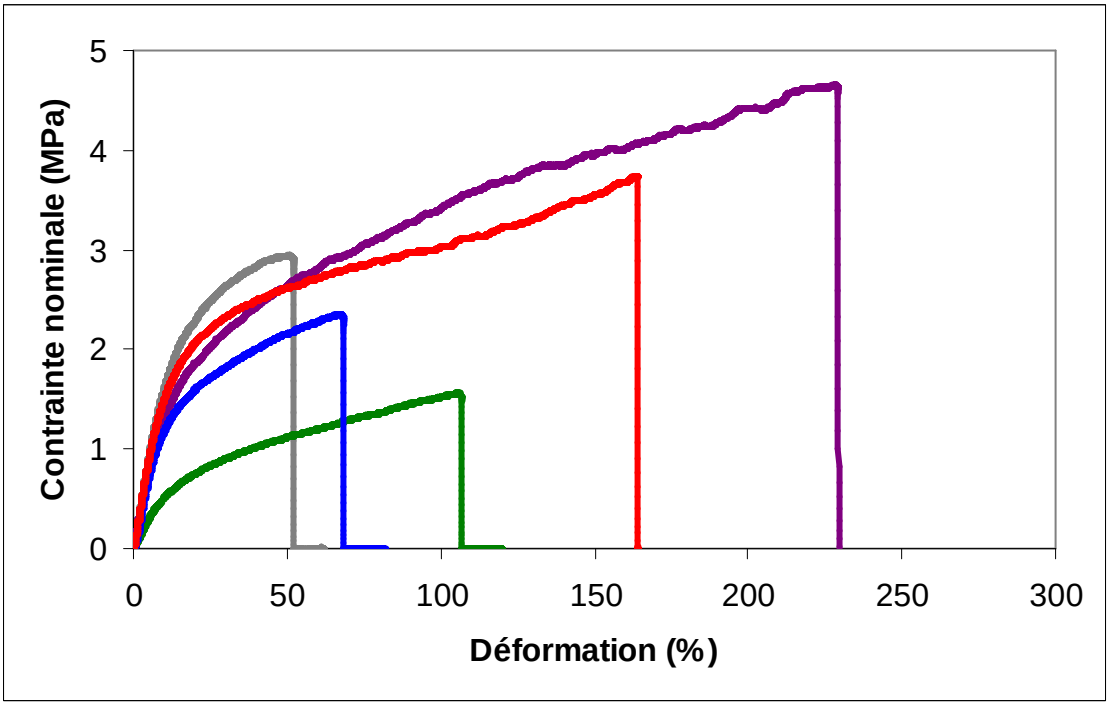


Figure 3-23 : Courbes de traction des alliages avec 64 wt% FPE1 et 36wt% de PA6 à 150°C : FPE1+SPA (gris) ; [FPE1+LPA]+SPA (bleu); [FPE1+SPA]+LPA (vert); FPE1+SPA+LPA (rouge); FPE1+[SPA+LPA] (violet)

Les modules d'Young mesurés en traction à 150°C se classent de la même manière que les modules de conservation en DMA à cette température. Le seuil de plasticité, déterminé avec le même critère qu'à température ambiante, apparaît autour de 21 % de déformation. Les contraintes seuil différent légèrement d'un alliage à un autre, mais sont toujours comprises entre 1 et 2 MPa.

Dans le domaine des déformations plastiques, les comportements mécaniques des cinq alliages sont complètement différents. L'alliage FPE1+SPA est le plus fragile. Cet alliage casse pour un allongement à la rupture de 45 % et une contrainte nominale de 2.8 MPa. L'alliage [FPE1+LPA]+SPA est un peu plus ductile et casse à 69 % et 2.4 MPa. L'alliage [FPE1+SPA]+LPA est moins rigide, la courbe de traction est toujours en dessous de celles des quatre alliages, il casse à 100 % et 1.6 MPa. Enfin, les alliages FPE1+SPA+LPA et FPE1+[SPA+LPA] sont les plus ductiles. La contrainte et la déformation à la rupture de FPE1+[SPA+LPA] sont respectivement de 4.7 MPa et 231 % alors que celles de FPE1+SPA+LPA sont de 3.6 MPa et 153 %.

Alliage	Module d'Young (MPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)
FPE1+SPA	16 ± 3	2.8 ± 0.2	45 ± 9
[FPE1+SPA]+LPA	6 ± 1	1.6 ± 0.1	100 ± 12
[FPE1+LPA]+SPA	18 ± 1	2.4 ± 0.2	69 ± 12
FPE1+SPA+LPA	17 ± 1	3.6 ± 0.3	153 ± 30
FPE1+[SPA+LPA]	16 ± 2	4.7 ± 0.3	231 ± 14

Tableau 3-8 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 150°C des alliages avec 64 wt% FPE1 et 36wt% de PA6

La ténacité d'un matériau correspond à sa capacité à emmagasiner de l'énergie pendant un essai de traction avant la rupture. Elle est aussi définie comme la résistance à la propagation d'une fissure pendant un test de choc Charpy, au niveau d'une entaille préexistante. Pour évaluer cette propriété, nous calculons l'énergie de rupture par unité de volume E_R (MJ/m^3), qui est égale à l'aire sous la courbe contrainte-déformation. Nous pouvons aussi estimer l'énergie élastique E_{el} emmagasinée pendant l'essai de traction grâce à la contrainte à la rupture et le module d'Young. E_R et E_{el} sont définies par : $E_R = \int_0^{\varepsilon_R} \sigma \, d\varepsilon$ et $E_{el} = \frac{\sigma_R^{\,2}}{2E}$.

(σ_r : contrainte à la rupture et ε_r : déformation à la rupture)

Pour les alliages FPE1+SPA, [FPE1+SPA]+LPA et [FPE1+LPA]+SPA, l'énergie volumique de rupture est similaire et vaut 1.2 MJ/m^3. La part de l'énergie élastique volumique est respectivement de 20 %, 17 % et 13%. Nous pouvons supposer que les mécanismes qui entraînent la rupture dans ces alliages sont assez similaires, puisqu'ils exigent la même quantité d'énergie. Les alliages FPE1+SPA+LPA et FPE1+[SPA+LPA] ont une énergie volumique à la rupture plus grande, respectivement de 4.6 et 7.8 MJ/m^3. La part de l'énergie élastique est alors de 8 %.

Dans ce paragraphe, nous discutons des raisons qui pourraient expliquer les propriétés mécaniques singulières des quatre alliages à base des deux PA et de FPE1. Ces alliages diffèrent par leur morphologie, la cristallisation et la composition chimique. Les alliages FPE1+SPA, [FPE1+LPA]+SPA et [FPE1+SPA]+LPA, relativement fragiles, doivent contenir des lamelles cristallines de PA qui ne peuvent pas être connectées par des segments suffisamment longs de chaînes amorphes de PA. Ces trois alliages ne doivent pas contenir, non plus, suffisamment de copolymères greffés qui pourraient jouer le rôle de molécules liens entre les cristallites de PA.

L'alliage FPE1+SPA est d'autant plus fragilisé qu'il ne contient que des chaînes de SPA. Environ la moitié de ces chaînes ne sont pas greffées et sont fragiles mécaniquement. Par ailleurs, l'alliage [FPE1+LPA]+SPA a une morphologie très hétérogène. Cette structure doit favoriser la rupture au niveau des domaines fins, allongés et majoritairement constitués de SPA. Dans le cas de [FPE1+SPA]+LPA, l'incorporation des chaînes de LPA au centre des domaines de PA et le greffage des SPA sur le copolymère à l'interface ne favorisent pas le lien mécanique entre les greffons de PA et les chaînes non-greffées de LPA. Dans la phase de PA de cet alliage, il pourrait exister des régions plus ou moins enchevêtrées. Autrement dit, l'échantillon pourrait contenir des zones plus ou moins fragiles mécaniquement. Ces deux arguments pourraient expliquer à la fois la plus faible cristallinité et le comportement mécanique à 150°C.

L'effet de l'incorporation des grandes chaînes de PA6 sur la ductilité à 150°C est surtout visible pour les alliages FPE1+[SPA+LPA] et FPE1+SPA+LPA. Ces alliages ont des taux de greffage de LPA différents mais la même morphologie. Dans la partie 3.E, nous reviendrons plus sur les mécanismes de déformations des alliages FPE1+SPA et FPE1+[SPA+LPA].

3.D.II. Alliages à base de FPE2

Nous comparons ensuite l'influence du changement de polyéthylène fonctionnalisé sur les propriétés mécaniques à 150°C.

3.D.II.1. Influence de l'ordre d'introduction

Les alliages FPE1+SPA et FPE2+SPA ont des comportements mécaniques à 150°C remarquablement différents : le premier est fragile, comme nous venons de le voir et le second est ductile. (Figure 3-24 et Tableau 3-9) L'alliage FPE2+SPA se caractérise par un

module d'Young de 16 MPa, un seuil de plasticité à 21% et 2 MPa et une rupture ductile à 190% et 4 MPa. Il semble aussi que cet échantillon présente un léger durcissement sous contrainte, de 160 % et jusqu'à la rupture. Nous n'avons néanmoins pas observé de changement de cristallinité, en DSC et WAXS après retour à température ambiante.

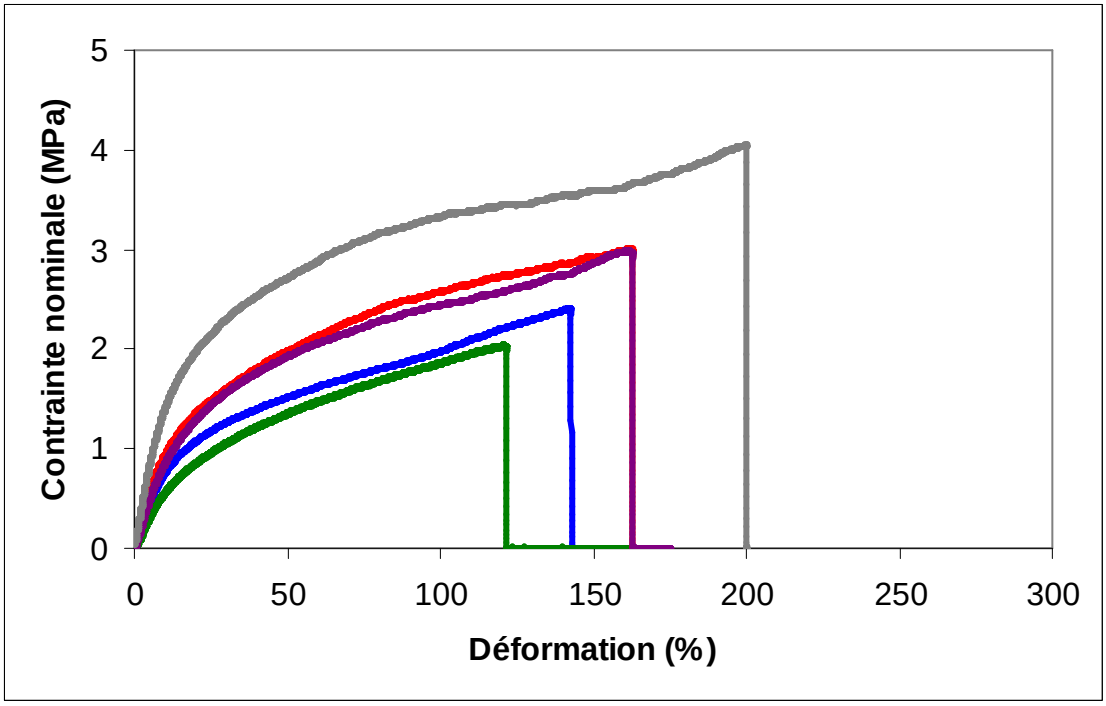


Figure 3-24 : Courbes de traction des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6 à 150°C: FPE2+SPA (gris) ; [FPE2+LPA]+SPA (bleu) ; [FPE2+SPA]+LPA (vert) ; FPE2+SPA+LPA (rouge); FPE2+[SPA+LPA] (violet)

Les quatre alliages à base des deux PA et du FPE2 ont toujours de moins bonnes propriétés que l'alliage FPE2+SPA. Comme pour les alliages à base de FPE1, l'ordre d'introduction modifie le comportement mécanique à 150°C des alliages à base des deux PA et de FPE2. Les modules d'Young suivent l'ordre des modules de conservation mesurés en DMA. Leur ductilité et leur rigidité sont aussi influencées par le mode d'extrusion. En effet, les mélanges [FPE2+LPA]+SPA et [FPE2+SPA]+LPA cassent autour de 130 % et 2.3 MPa alors que les alliages FPE2+LPA+SPA et FPE2+[LPA+SPA] cassent autour de 160 % et 3 MPa. La traction à 150°C met en évidence des différences pour les alliages à base de FPE2 et des deux PA que les autre méthodes de caractérisation ne semblaient pas voir. Leurs comportements mécaniques restent cependant relativement proches par rapport aux alliages à base de FPE1.

Alliage	Module d'Young (MPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)
FPE2+SPA	16 ± 1	4.0 ± 0.2	190 ± 36
[FPE2+LPA]+SPA	9 ± 1	2.4 ± 0.2	132 ± 19
[FPE2+SPA]+LPA	6 ± 1	2.1 ± 0.2	124 ± 15
FPE2+SPA+LPA	11 ± 1	3.0 ± 0.1	164 ± 10
FPE2+[SPA+LPA]	10 ± 1	2.9 ± 0.1	153 ± 10

Tableau 3-9 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 150°C des alliages avec 64 wt% FPE2 et 36wt% de PA6

Les quatre alliages à base des deux PA et du FPE2 ont des courbes de traction toujours en dessous de celle du FPE2+SPA. Ceci se traduit par des énergies de rupture inférieures à celle du FPE2+SPA. Il est donc évident que le comportement mécanique de l'alliage FPE2+SPA résulte d'une contribution que seul cet alliage a. Nous avons déjà vu au chapitre 1 que l'alliage FPE2+SPA contient des chaînes de copolymères hyper-greffés. En effet, ce copolymère est en partie soluble dans l'acide formique, bon solvant des greffons de PA et mauvais solvant du squelette de FPE2. Nous n'avons pas pu isoler de chaînes de PA libres. Toutes les chaînes de PA de cet alliage sont peut-être greffées, l'alliage serait donc constitué de copolymères hyper-greffés, gonflés uniquement avec des chaînes de FPE2. Ce copolymère hyper-greffé doit jouer le rôle de molécules liens entre les cristallites de PA.

Nous reviendrons dans la partie 1.E sur les contributions possibles qui modifient le comportement mécanique à base de FPE2.

3.D.II.2. Influence de la température d'extrusion

Jouer sur les paramètres d'extrusion permet d'améliorer la ductilité de l'alliage FPE2+[LPA+SPA] à 150°C. Ainsi, la Figure 3-25 et le Tableau 3-10 nous permettent de comparer les propriétés mécaniques de l'alliage extrudé à différentes températures et de l'alliage recuit.

Température d'extrusion	Module d'Young (MPa)	σ rupture(MPa)	ε rupture (%)
250	10 ± 1	2.9 ± 0.1	153 ± 15
260	11 ± 1	2.8 ± 0.3	140 ± 16
270	15 ± 0	3.7 ± 0.3	180 ± 19
280	15 ± 1	3.8 ± 0.1	174 ± 12
295	6 ± 1	1.5 ± 0.2	84 ± 12
recuit	15 ± 4	3.7 ± 0.7	210 ± 63

Tableau 3-10 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 150°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à différentes températures

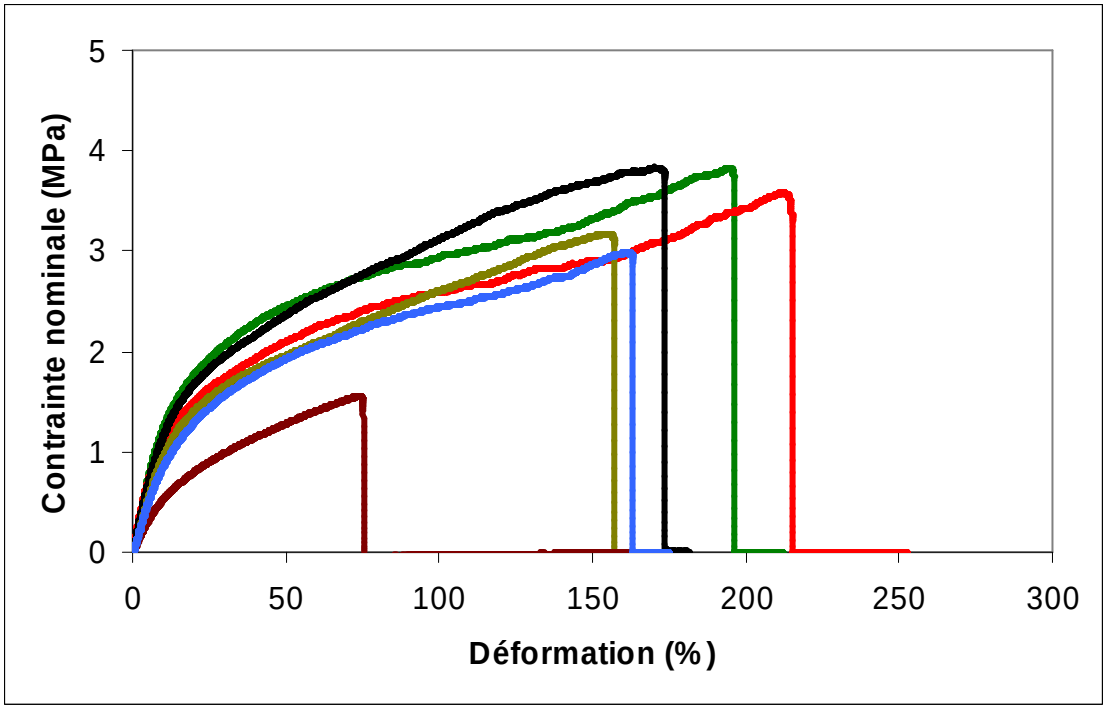


Figure 3-25 : Courbes de traction à 150°C des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 250°C (bleu), 260°C (kaki), 270°C (vert), 280°C (noir) et 295°C (marron) et recuit (rouge)

L'augmentation de la température d'extrusion, jusqu'à 280°C, induit la même augmentation progressive du module d'Young, que celle observée en DMA. Les alliages extrudés à 270 et 280°C ont des modules similaires à l'alliage recuit, de 15-16 MPa. Le changement de température d'extrusion, entre 250°C et 260°C, a peu d'effet sur les propriétés à la rupture : l'énergie de rupture vaut 3.5 MJ/m^3, la contrainte à la rupture vaut 2.8 MPa et l'allongement à la rupture est égal à environ 150%. Cependant, les extrusions à 270°C et 280°C ou le recuit semblent rendre le matériau plus rigide, la contrainte à la rupture est 3.8 MPa. L'alliage extrudé à 270°C et celui recuit ont la même énergie de rupture, de 5.4 MJ/m^3. Celle de l'alliage extrudé à 280°C est plus faible et vaut 4.8 MJ/m^3. L'augmentation de la température d'extrusion améliore aussi la ductilité de l'alliage.

3.D.II.3. Influence de la vitesse de vis

Les propriétés mécaniques à 150°C sont aussi affectées par la vitesse de cisaillement lors de l'extrusion réactive (Figure 3-26). Le module d'Young, les contraintes seuil et à la rupture, et les déformations seuil et à la rupture, diminuent quand la vitesse d'extrusion augmente.

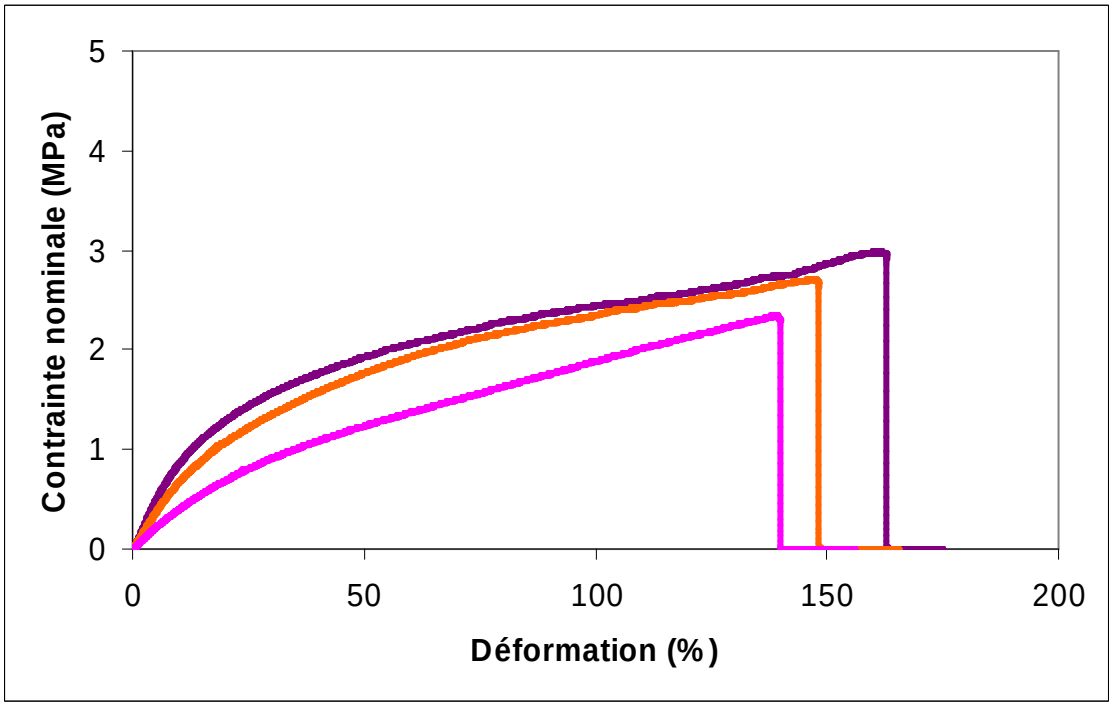


Figure 3-26 : Courbes de traction à 150°C des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 60rpm (violet,) 100rpm (orange), 200rpm (rose)

A température ambiante, ces alliages avaient des comportements mécaniques similaires et pourtant, des morphologies et des teneurs en copolymères très différentes. Pendant l'essai de traction, les trois alliages se réorganisaient et s'orientaient dans le sens de la traction, de la même manière. A 150°C, la fragmentation des domaines de PA des alliages cisaillés à forte vitesse d'extrusion empêche la phase de PA de constituer une phase continue rigide. L'écoulement de la phase de FPE2 fondue est donc plus facile, sans la contrainte des domaines continus de PA.

Vitesse d'extrusion	Module d'Young (MPa)	σ rupture(MPa)	ε rupture (%)
V60	10 ± 1	2.9 ± 0.1	153 ± 15
V100	7.4 ± 0.4	2.7 ± 0.1	144 ± 8
V200	4.7 ± 0.2	2.3 ± 0.3	128 ± 25
recuit	15 ± 4	3.7 ± 0.7	210 ± 63

Tableau 3-11 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction à 150°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à différentes vitesses

3.D.III. Influence de la teneur et de la composition de la phase de polyamide

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la teneur et de la composition de la phase de PA sur les propriétés mécaniques des alliages à base de FPE2, à 150°C.

3.D.III.1. Influence de la teneur en PA

Commençons par observer l'influence de la teneur en PA sur les propriétés mécaniques à haute température. La notation Bx désigne un alliage qui contient x wt% de PA6 et (100-x) wt% de FPE2.

3.D.III.1.a. Modules élastiques

La Figure 3-27 montre l'augmentation continue des valeurs des modules de conservation et d'Young à 150°C avec la teneur en PA. En dessous de 25wt% de PA, les alliages fluent comme le FPE2, au dessus de la fusion du FPE2 (autour de 100°C). Dans ces alliages, les domaines de PA sont dispersés dans la matrice de FPE2 et insuffisamment connectés par les chaînes de copolymères pour résister à l'écoulement de la matrice. Cette observation est en accord avec les températures de cristallisation du PA présentées dans le paragraphe 2.E.I . En effet, la phase de PA est si confinée dans l'alliage B20 que la température de cristallisation de cette phase chute à 134°C. Les alliages avec moins de 25 wt% de PA n'ont évidemment pas pu être testés en traction à 150°C, car ils s'écoulent à cette température. Entre 30 et 57 wt% de PA, les alliages se caractérisent par des modules d'Young entre 5 et 22 MPa à 150°C. Il est donc possible de les caractériser en traction à 150°C.

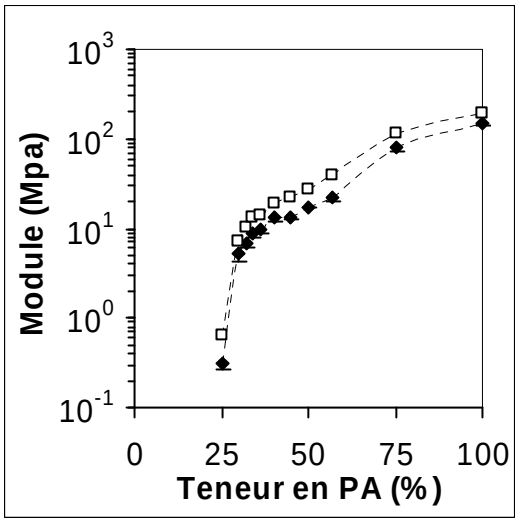


Figure 3-27 : Modules de conservation (□) et modules d'Young (♦) à 150°C en fonction de la teneur en PA

3.D.III.1.b. Propriétés à la rupture

Les évolutions de la contrainte et de la déformation à la rupture à 150°C sont récapitulées sur la Figure 3-28. La contrainte à la rupture croît linéairement avec la teneur en PA dans l'alliage. L'évolution de la déformation à la rupture est plus difficile à comprendre, à cause des incertitudes de mesure. Jusqu'à 40wt% de PA, l'allongement à la rupture semble

augmenter avec la teneur en PA. Les alliages B45, B50 et B57 ont des allongements à la rupture très proches et autour et 115%.

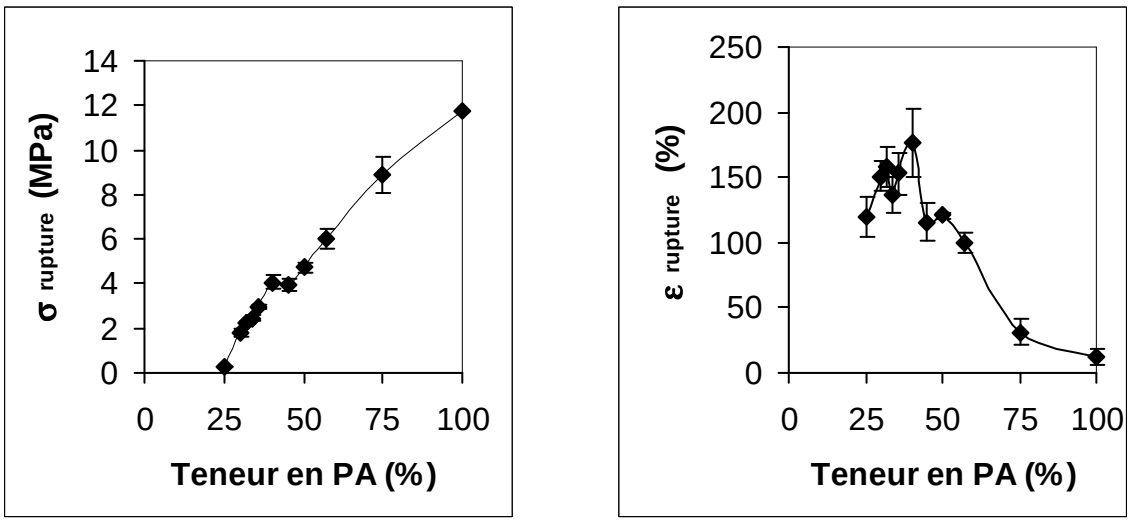


Figure 3-28 : Influence de la teneur en PA sur la contrainte (a) et de la déformation (b) à la rupture des alliages à 150°C

3.D.III.2. Influence de la teneur en polyamide de grande masse

Ce paragraphe est consacré à l'impact de la teneur en grandes chaînes de PA (LPA) dans la phase de PA sur le comportement mécanique à 150°C d'un alliage à base de 64wt% de FPE2 et 36wt% de PA.

3.D.III.2.a. Modules élastiques

La Figure 3-29 présente l'évolution des modules de conservation et d'Young en fonction de la teneur relative en LPA dans les alliages. L'effet de la teneur en LPA dans les alliages est particulièrement perceptible à haute température : les modules à 150°C chutent brutalement après 60% de LPA. Cette nette diminution correspond au changement de morphologie observé au TEM. Au-delà de 60% de LPA, les domaines de PA ne sont plus continus et la faible teneur en copolymères ne les connecte plus suffisamment. La phase de PA, minoritaire n'est plus capable d'empêcher l'écoulement du FPE2 fondu.

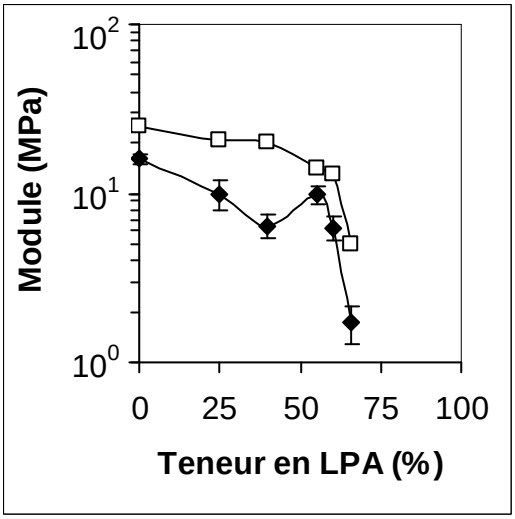


Figure 3-29 : Modules de conservation (□) et modules d'Young (♦) à 150°C en fonction de la teneur en LPA

3.D.III.2.b. Propriétés à la rupture

A 150°C, il est plus difficile de conclure sur l'allongement à la rupture, étant donné les incertitudes de mesure (Figure 3-30). Il semble que l'allongement à la rupture soit peu perturbé par les changements de morphologie de l'alliage et par la teneur en LPA. De plus, lorsque la teneur en LPA augmente, la contrainte à la rupture diminue progressivement. Elle chute brutalement à partir d'une proportion relative en LPA de 66%. L'alliage A66 contient des domaines dispersés de PA, qui ne peuvent pas empêcher efficacement l'écoulement du FPE2 fondu. Les autres alliages à base de FPE2 sont co-continus et sollicitent mécaniquement différentes chaînes, selon la teneur en LPA. Pour les alliages à base de FPE2 et à teneur en LPA élevée, les molécules liens entre les cristallites de PA peuvent être apportées par les longues chaînes de LPA. La contrainte à la rupture est autour de 3 MPa. Les alliages contenant moins de LPA sont certainement composés de copolymères hyper-greffés, pouvant aussi jouer le rôle de molécules liens entre les lamelles cristallines de PA. La contrainte à la rupture est alors autour de 4 MPa.

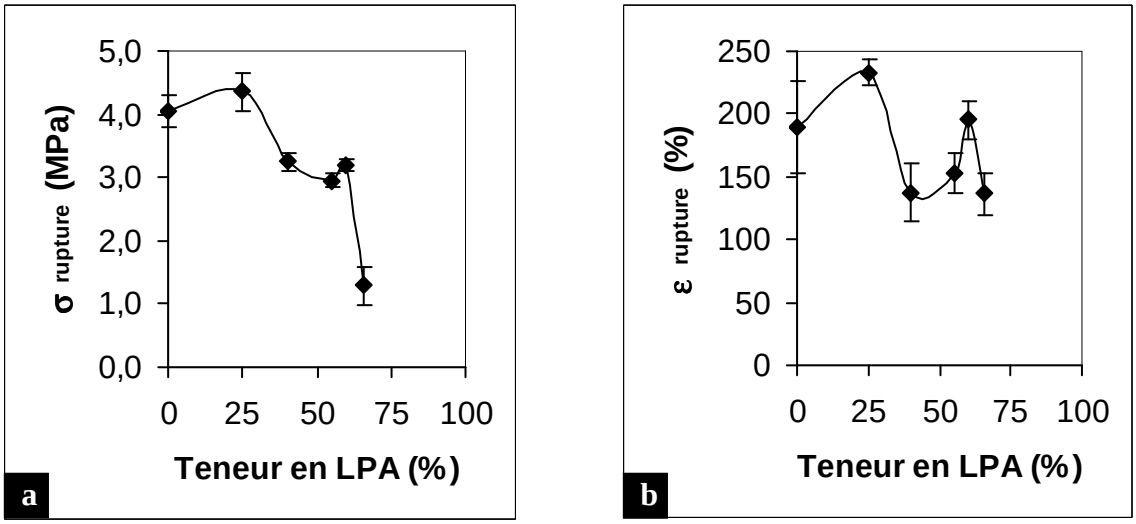


Figure 3-30 : Influence de la teneur en LPA sur la contrainte (a) et de la déformation (b) à la rupture des alliages à 150°C

3.D.IV. Conclusion intermédiaire

Nous avons donc trouvé deux voies de synthèse pour obtenir des alliages qui sont résistants thermo-mécaniquement et même ductiles à haute température (150°C) :

- en ajoutant des grandes chaînes de PA dans les alliages à base de FPE et SPA, à condition d'utiliser un mode d'extrusion et des conditions d'extrusion qui facilitent le greffage des grandes chaînes de PA et qui rendent le mélange le plus homogène possible.
- en jouant sur la longueur de la chaîne de polyéthylène fonctionnalisé et le taux de greffage, pour des alliages constitués seulement de petites chaînes de PA.

Une quantité minimale de PA de 30% en masse est nécessaire pour améliorer considérablement les propriétés mécaniques des alliages, notamment sa résistance mécanique à haute température. Entre 30 et 57% de PA, l'alliage présente une morphologie co-continue et ce type de structure semble fortement améliorer les propriétés mécaniques.

Dans les alliages à base de 64wt% de FPE2 et de 36wt% de PA6, l'introduction de grandes chaînes de PA (LPA) ne permet pas d'apporter des améliorations mécaniques aux matériaux à base de FPE2 et SPA. Lorsque la teneur en LPA augmente, le gain mécanique qui aurait pu être apporté par les molécules liens et les enchevêtrements du LPA ne suffit pas ou à peine à contrebalancer l'effet de la diminution de la teneur en copolymères hyper-greffés. A faibles teneurs en LPA, les copolymères sont très greffés, ils lient les domaines cristallins de PA. A plus forte teneur en LPA, les longues chaînes de PA créent des molécules liens, mais les copolymères moins greffés n'agissent plus comme chaînes liens entre les cristallites de PA.

En utilisant des alliages réalisés avec du FPE1, nous avons montré que l'introduction de LPA améliore les propriétés mécaniques. Nous avons en effet observé que grâce à l'ajout de LPA, le comportement des alliages 64/36 FPE1+PA passait de fragile à ductile. Cela tient probablement au fait que les chaines de FPE1 sont en moyenne plus courtes et moins greffées, elles ne lient pas les lamelles cristallines de PA.

3.E. Relation structures-propriétés mécaniques

Résumé du projet d'article 3 :

Nous avons synthétisé des alliages nanostructurés et co-continus de polyéthylène fonctionnalisé et de polyamide 6. Dans l'article 3, nous comparons les propriétés mécaniques à haute température de deux alliages nanostructurés à base de FPE1 (Figure 3-31 à Figure 3-33). Le premier alliage est formé avec des petites chaînes de PA, dont la masse est inférieure à la masse critique d'enchevêtrement (FPE1+SPA). Il est fragile à 150°C. Le second alliage (FPE1+[SPA+LPA]) est composé d'un mélange bimodal de PA (55% LPA + 45% SPA). L'incorporation des longues chaînes de PA6 (dont la masse est supérieure à la masse critique d'enchevêtrement) permet de profiter des propriétés intrinsèques de ces chaînes cristallisables, notamment des enchevêtrements et des molécules liens. Cet alliage nanostructuré, contenant de longues chaînes de PA, est ductile à 150°C.

L'apport des longues chaînes de PA du mélange bimodal sur la contrainte et la déformation à la rupture est clairement mis en évidence dans les alliages à base de FPE1. Des expériences de diffusion et diffraction des rayons X couplées à des observations en microscopie électronique à transmission nous ont permis de relier les comportements mécaniques des alliages à leur évolution structurale et morphologique.

Les deux alliages ont des modules d'Young similaires et de l'ordre de 20 MPa. Cependant, dans le domaine des déformations plastiques, les comportements mécaniques sont complètement différents. L'alliage FPE1+SPA est fragile et casse pour un allongement à la rupture de 50 % et une contrainte nominale de 3 MPa alors que l'alliage FPE1+[SPA+LPA] est ductile (Figure 3-34). Sa contrainte et sa déformation à la rupture sont respectivement de 4.5 MPa et 230 %. L'incorporation des grandes chaînes de PA6 a donc un effet évident sur la ductilité de nos matériaux à 150°C.

Les alliages FPE+SPA et FPE+[SPA+LPA] cassent à des états de déformation complètement différents. Nous avons caractérisé ces deux alliages après rupture, dans la direction perpendiculaire et parallèle à la traction, par microscopie électronique à transmission et par diffraction et diffusion des rayons X (Figure 3-35 et Figure 3-38). Les morphologies des deux alliages, après rupture, sont très similaires. Pour l'alliage FPE1+[SPA+LPA], la morphologie perpendiculaire à la traction est peu orientée, celle parallèle à la traction montre un état

d'orientation important avec les domaines de PA alignés dans une direction. Nous remarquons que les domaines de PA des deux alliages étirés ont des largeurs comparables, ce qui n'était pas le cas avant traction. Au cours de la traction, les domaines de PA de l'alliage FPE1+[SPA+LPA] ont subi une déformation beaucoup plus grande que ceux de l'alliage FPE1+SPA

Pour l'alliage FPE1+SPA, les observations WAXS et SAXS couplées aux observations TEM nous montrent que les domaines cristallins de FPE et de PA sont peu orientés, l'état cristallin a peu évolué. D'un autre côté, pour l'alliage FPE1+[SPA+LPA], nous constatons une orientation des chaînes de PA et de FPE1 dans la direction de la traction et une orientation des lamelles cristallines perpendiculaire à la traction. De plus, les cristaux de PA subissent une transition induite par la déformation de la phase cristalline γ à la phase cristalline α. Cette transition est classique pour les homopolymères de PA6.

L'alliage FPE1+[SPA+LPA] se déforme donc à plusieurs échelles. (Figure 3-36). Les microdomaines de PA et de FPE s'orientent dans la direction de traction. Les mécanismes de déformation de ces alliages sont alors équivalents à ceux des thermoplastiques élastomères. A l'intérieur de ces domaines de PA et de FPE, les cristallites s'orientent perpendiculairement à la direction de traction et les chaînes de polymères sont étirées dans la direction de traction de l'éprouvette. (Figure 3-39) Nous retrouvons alors des mécanismes de déformation classiques pour les polymères semi-cristallins.

Nous avons vu que les alliages FPE1+SPA et FPE1+[SPA+LPA] ont des comportements mécaniques très différents à 150°C. A 150°C, plusieurs contributions dans les alliages pourraient jouer le rôle de molécules liens et améliorer la ductilité des matériaux : les chaînes de copolymères liant deux domaines de PA, les chaînes de copolymères liant des lamelles cristallines de PA et les molécules liens et enchevêtrements des longues chaînes de PA. Les copolymères en peigne de l'alliage FPE1+SPA contenant seulement des petites chaînes de PA, ne sont pas suffisamment greffés pour empêcher la rupture fragile de cet alliage. L'incorporation des longues chaînes de PA améliore la ductilité du mélange FPE1+[SPA+LPA] d'un facteur 5.

Dans le paragraphe qui suit l'article 3, nous avons adopté la même stratégie de caractérisation sur l'alliage FPE2+SPA et sur l'alliage recuit FPE2+[SPA+LPA], ils présentent la même ductilité à 150°C et des morphologies co-continues initialement. L'alliage recuit

FPE2+[SPA+LPA] se déforme comme l'alliage FPE1+[SPA+LPA] : les chaînes de FPE et de PA s'orientent dans les domaines d'une morphologie fibrillaire. Dans l'alliage FPE2+SPA, les domaines de SPA et de FPE2 sont aussi étirés mais l'orientation des chaînes cristallines est plus complexe. Les chaînes de SPA en phase α sont orientées dans la direction de traction alors que les chaînes de FPE2 et/ou les chaînes de PA en phase γ sont dans une configuration isotrope après rupture et retour à température ambiante.

Article 3 : Tie Chains Boost Mechanical Properties of Polyethylene and Polyamide 6 Co-Continuous Nanostructured Blends

Projet d'article 3

_____

We examine the tensile properties at high temperature (150°C) of nanostructured blends containing a functionalized polyethylene and a bimodal mixture of short and long end-reactive polyamide 6 (PA6) chains. We find that the incorporation of long polyamide chains in these blends leads to an improvement of 500% of the elongation at break at 150°C compared to the blend with only brittle short polyamide chains. The entanglements and tie molecules introduced between the PA6 crystallites enable the efficient transfer of the stress to other chains and yield a ductile behavior. We performed X-ray scattering and diffraction experiments and transmission electron microscopy before and after tensile test and we correlate the structural and morphological evolution of blends with the mechanical behavior. The drawn blend containing the bimodal mixture of short and long polyamides 6 evolves into a "fibrillar" structure where polyethylene and polyamide chains are oriented along the tensile axis.

3.E.I.1. Introduction

Reactive blending is a well-established method to synthesize polymeric materials attractive for many applications. [17] [2] The incompatible polymers are functionalized by complementary reactive groups in order to synthesize copolymers in situ. We focus on the blends containing polyamide 6 (PA6) and functionalized polyethylene (FPE). The functionalized polyethylene bears randomly maleic anhydride groups along the backbone and the polyamide 6 has mono-amino end-groups. Thanks to a large amount of graft copolymers formed during the reactive extrusion, these blends exhibit nanostructured co-continuous morphologies and outstanding combination of properties in a wide composition range. These blends are synthesized with small chains of polyamide (2.5 kg/mol). [23] Both phases crystallize, the blends reveal high ductility at ambient temperature and do not flow until the melting point of the polyamide 6. However, at high temperature, between the FPE and PA melting, these blends are brittle. The brittleness comes from the brittle polyamide chains. In order to improve the mechanical properties of the nanostructured blends we want to substitute several brittle polyamide chains by ductile ones and investigate plastic deformations. The graft copolymers, the co-continuous nanostructure and the semi-crystalline nature of polymers induce particular plasticity mechanisms.

For multigraft copolymers, such as a polyisoprene backbone with multiple polystyrene arms, the increase of the number of branch points per molecule and the functionality enhance the tensile properties. [15] [9] [28] [30] These multigraft copolymers reveal super-elasticity which is explained by the role of their particular architecture. The long rubbery backbone forms bridges and loops between the glassy polystyrene domains. These physical cross-links improve the mechanical behavior.

Few studies have been reported on mechanical properties of co-continuous nanostructured elastomer thermoplastics. The co-continuous structure of these block copolymers evolves into a fibrillar structure which is oriented parallel to the tensile axis. [8] [7] [25] [1] In copolymers with rubber and semi-crystalline blocks, the crystalline microdomains produce physical cross-linking points for the rubber matrix. The mechanical behavior of these copolymers depends on the orientation of crystalline stems in microdomains. [22] [27] [19] [18]

The semi-crystalline character of the polyethylene and polyamide phases plays also a major role on the plastic deformation. [14] [12] The tensile properties of these two homopolymers have been extensively studied. [20] [16] [3] [21] According to Peterlin's model, high deformations of semi-crystalline polymer induce the transformation of crystalline lamellae into fibrils. Fragmented crystalline lamellae are bound by inter-crystallite molecular connections. These amorphous connections are either present before deformation and named tie molecules or entanglements, or come from the unfolding of crystalline segments during the fibril formation. [24] [26] The brittle/ductile transition in PA6 homopolymers depends on the molecular weight [4]. The molecular weight of the small polyamide used to synthesize our nanostructured blends is around 2.5 kg/mole, lower than twice the entanglement weight. [10] The small polyamide is thus brittle because its chains are not sufficiently long to connect crystallites and to prevent the craze propagation. [12]

We have recently demonstrated that co-continuous nanostructured blends can be synthesized by reactive blending of functionalized polyethylene and a bimodal mixture of short and long polyamides. [13] In this paper, we compare the mechanical properties of two blends: one containing only short PA6 chains (SPA) and the other one based on the bimodal mixture of short and long polyamides (LPA). We investigate the mechanical influence of the incorporation of entangled chains and tie molecules in the PA6 phase of blends. We study the tensile behavior and the structural evolution of the two blends upon uniaxial drawing at high temperature (150°C). As the crystallization is a key point to understand mechanical properties, some essential features of particular crystallization are recalled in the first part. In the second part, we show that the long PA6 chains can improve the ductility at 150°C. In the third part, we describe the drawn blend morphologies and the orientation of the PA6 and FPE chains after fracture. We performed X-ray scattering, diffraction experiments and transmission electron microscopy before and after tensile test in order to correlate the structural and morphological evolution of blends with the mechanical behavior.

3.E.I.2. Experimental Part

3.E.I.2.a. Materials

Two polyamides 6 were used and designed hereafter as SPA and LPA. SPA was provided by Arkema and was characterized by a low number-average molecular weight (Mn) of 2.5 $kg.mol^{-1}$ and a polydispersity index (PDI) of 2. LPA with a higher average molecular weight of 15 $kg.mol^{-1}$ was a Domamid 24 from Domo® Chemicals. Chemical characteristics

of these polyamides are reported in Tableau 3-12. SPA is mono-terminated by NH_2 and the LPA is terminated by 35 mol-% of NH_2 and 65 mol-% of COOH. [13]

The functionalized polyethylene used for the backbone chain is named FPE. It is a random terpolymer of Ethylene (E), Ethyl Acrylate (EA) and Maleic Anhydride (MAH), provided by Arkema. The chemical properties of FPE are reported in Tableau 3-12.

Polyamide-6	Mn (kg. mol^{-1})	PDI	End groups composition		
			(NH_2)	(CH_3)	(COOH)
			mol-%	mol-%	mol-%
SPA	2.6	2.0	54	42	4
LPA	15	2.0	35	0	65

Polyethylene	Mn	PDI	MAH concentration (Arkema data)	
	kg. mol^{-1}		wt%	Number per chain
FPE	16	5	2.9	4.7

Tableau 3-12 : Chemical characteristics of polyamide-6 and polyethylene samples

3.E.I.2.b. Blend preparation

Two blends, named FPE+SPA and FPE+[SPA+LPA] were prepared. The content of PA6 is always fixed at 36 wt%. FPE+SPA contains only SPA whereas FPE+[SPA+LPA] contains a pre-blend of 45 wt% of SPA and 55wt% of LPA. Before mixing and reactive blending, PA6 and FPE were dried under vacuum for 12 h at 80°C to remove moisture. The conditions of PA6 mixing were chosen to avoid the modification of the bimodal distribution of molecular weight. The mixing time is of one minute. The blends were prepared in a co-rotating twin-screw micro-compounder (DSM) at 250°C for 3 min30 with a 60 rpm screw rotation rate under nitrogen flux. The feedback channel of the micro-extruder is used to fix the blending time.

At high temperatures, the amine and anhydride groups irreversibly react to form an imide and water. Blends contain about 50wt% of copolymers and the other PA6 and FPE chains are unreacted. More details about the synthesis and the chemical analysis can be found in other studies. [13] [23]

The extrudate blends were pressed at 250°C using an applied pressure of 4 tons following by air cooling to the room temperature. The films have a controlled thickness of 800 µm. The formation of films under high pressure can induce a small anisotropy before tensile tests.

3.E.I.2.c. DSC

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a TA Instrument DSC Q1000 apparatus to study the melting and the crystallization of FPE and PA6 in the

blends. The non-isothermal studies were carried out on samples of about 10 mg under a helium atmosphere using a heating/cooling rate of 10°C/min. The temperature cycles consisted in a first heating from -100°C to 260°C, then a cooling from 260°C to -100°C and a second heating from -100°C to 260°C. Between the first heating cycle and the cooling step, the samples were maintained at 260°C for five minutes to delete any thermal history. The degree of crystallinity was determined during the cooling and was defined as :

$Xc(DSC) = \Delta Hexp / (\Delta H_0 * \phi_w)$ where $\Delta Hexp$ is the experimental crystallization enthalpy, ϕ_w is the weight fraction extent and ΔH_0 is the reference totally crystalline enthalpy measured at the equilibrium melting point, T_{mo}. (241 J/g for PA6 [11] and 277.5 J/g for PE [5]).

3.E.I.2.d. TEM

Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe the morphology of blends. Ultrathin sections of the blends (60 nm thick) were cut using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife at -100°C and collected onto copper grids. The PA6 phase was preferentially stained in an aqueous solution of 2wt% of phosphotungstic acid and 2wt% of benzyl alcohol for 5 min at room temperature. Observations were carried out with a CEM 902 Zeiss operated at an acceleration voltage of 80kV. After staining, PA6 and FPE appeared respectively black and white on pictures.

3.E.I.2.e. X-ray experiments

The crystalline and morphological properties of our blends were characterized by Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) and Small-Angle X-ray Scattering (SAXS). X-ray scattering experiments were performed at room temperature in transmission mode using the Cu Kα radiation (λ = 1.54 Å) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 40 kV and 25 mA. WAXS patterns were collected with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) and were fitted using the Peakoc Inel Software for crystallinity calculations. SAXS curves were acquired with a linear detector (LPS50 Inel) 190 cm away from the sample. This allowed the observation of scattering intensities at wave vector values from 0.007 to 0.15 $Å^{-1}$. Standard data corrections were applied for both SAXS and WAXS measurements; the spectra were normalized by the transmission and the thickness of the sample, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering.

The crystallization characterizations of the PA6 and FPE homopolymers are summed up here. PA6 crystallizes in two main forms.[16] The more stable α crystalline form has a monoclinic cell with a = 9.56 Å, b = 17.24 Å and c = 8.01 Å lattice constants and β = 67.5°. PA6 crystallizes also in a pseudo-hexagonal γ cell with a = 9.33 Å, b = 16.38Å and c = 4.78 Å cell

parameters and β = 121°. The b direction corresponds to the PA6 chain axis. The chains of the α and γ phases are respectively in the anti-parallel and parallel conformations.

FPE crystallizes, as high density polyethylene, in an orthorhombic cell with a = 7.52 Å, b = 4.95 Å and c = 2.52 Å lattice constants. The c direction corresponds to the chain axis.[21]

3.E.I.2.f. Tensile properties

Tensile tests were carried out at 150°C using the 5564 Instron universal testing machine equipped with an environmental chamber and a 500 N load cell. The dumbbell samples cut out from the films were 15 mm in gauge length and 2mm in wide. Prior to mechanical testing, each sample was kept about 10 min at 150°C to reach thermal equilibrium and melt the FPE phase. At least five specimens have been tested, for each blend, at a crosshead speed of 10 mm/min. The tensile tests are expressed in terms of nominal stress $\sigma = F/A_0$, where A_0 is the initial cross-sectional area and F the strength, and the nominal strain $\varepsilon = (l-l_0)/l_0$; where l and l_0 refer to the strained length and gauge length. Tensile tests were performed until the break. Then, the samples were quickly removed from the environmental chamber to room temperature and so the polyethylene crystallized. After that, we studied their crystalline structure and the strained blend morphology.

3.E.I.3. Results and Discussion

3.E.I.3.a. Isotropic blends

Blend morphologies

Figure 3-31 shows TEM micrographs of the blend extrudate morphologies. PA6 appears dark and FPE appears white on the TEM micrographs. The FPE+SPA and FPE+[SPA+LPA] blends have homogeneous, isotropic and nanostructured morphologies. These structures exhibit either co-continuous or cellular morphologies. The FPE+SPA blend has a finer morphology than the FPE+[SPA+LPA] one. In the former blend, the PA6 domains have a thickness of 10 nm and often appear as double layers. In the FPE+[SPA+LPA] blend, the minor PA6 phase forms walls of the cells containing FPE and the PA domains are about 20 nm thick.

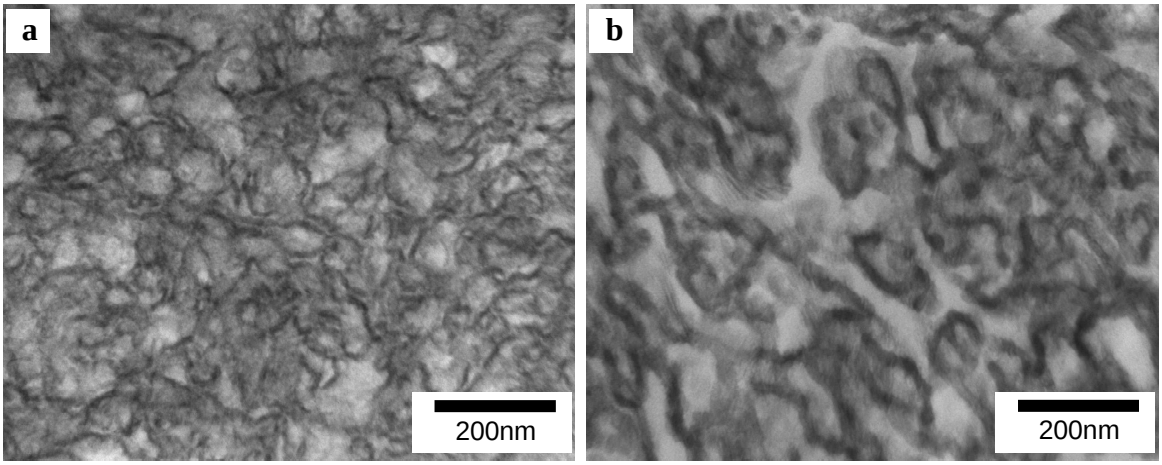


Figure 3-31 : TEM micrographs of the FPE+SPA blend (a) and the FPE+[SPA+LPA] blend (b)

To better characterize the morphologies of these two blends, the small-angle X-ray scattering profiles are reported in Figure 3-32. The SAXS patterns of the two blends display high intensity scattering at low wave vectors (q). This scattering corresponds to the right wing of one pronounced broad "peak" before the beam stop. Due to the polyethylene/polyamide electronic contrast, this broad peak with a decrease in q^{-4} indicates the presence of phase-separated morphology and well defined interfaces. The presence of the peak is consistent with TEM pictures: the blends show phase separation on 10 nm scales but do not exhibit a sufficient long-range order to observe multiple characteristic reflections. The organization of the blends can be considered to be analogous to bi-continuous microemulsions which are characterized by a broad one-peak scattering [29].

The FPE+SPA blend differs in the position and in the intensity of this peak from the FPE+[SPA+LPA] blend. The intensity recorded on the FPE+SPA blend at low scattering wave vectors (around 0.01 $Å^{-1}$) is five times lower than the intensity in the FPE+[SPA+LPA] blend at the same wave vectors. This contrast decrease is probably related to the PA6 "double layers". The inner FPE layer leads to a decrease of the electronic contrast. On the Lorentz representation, we estimate characteristic distances of the blends morphologies ($d_{iso} = 2\pi/q_{max}$). In the FPE+SPA blend, a first broad peak appears around 0.03 $Å^{-1}$ and corresponds to a distance of 18 nm between two double layers. A second characteristic distance in this blend is about 48nm. The FPE+[SPA+LPA] blend displays only one characteristic distance of around 58 nm. These distances match the observed sizes in Figure 3-31.

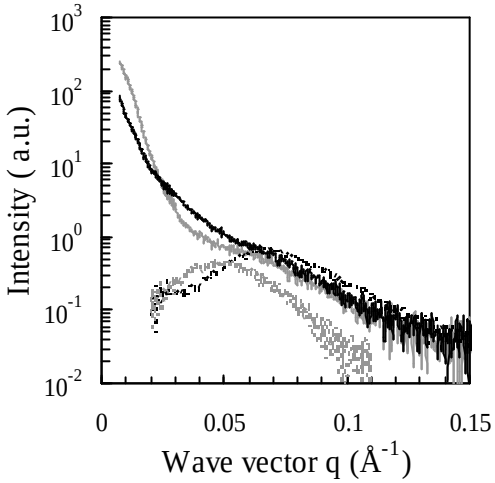


Figure 3-32 : SAXS spectra for the FPE+SPA blend (black full line), the PE+[SPA+LPA] blend (grey full line), the PA6 homopolymer (black dashed line) and the FPE homopolymer (grey dashed line)

Moreover, the two spectra reveal also a large shoulder around 0.06 $Å^{-1}$, which can be associated with the crystalline and amorphous periodic lamellae organization of FPE and PA6. The PA6 and FPE homopolymers respectively exhibit long periods of 8.5 nm and 10nm. To better elucidate how PA6 and FPE crystallize in these nanostructured blends, DSC and WAXS experiments were performed.

Crystallization

The thermograms are presented in Figure 3-33-a. During the cooling step, the first exothermic peak at 70°C matches the FPE crystallization and the second exothermic peak around 170°C corresponds to the PA6 one. The PA6 and FPE crystallizations do not seem to be disturbed by the confinement. By integration of the crystallization peaks and correction by the weight composition, the degree of crystallinities of the FPE and PA6 phases were calculated in Tableau 3-13.

Blend	DSC					
	Tf(PA6) (°C)	Tf(FPE) (°C)	Tc(PA6) (°C)	Tc(FPE) (°C)	χc(FPE) (%)	χc(PA6) (%)
FPE+SPA	217	85	167	66	13	24
FPE+[SPA+LPA]	218	84	174	69	14	22

Tableau 3-13 : Crystallization properties of the two phases of the FPE+SPA and FPE+[SPA+LPA] blends measured by DSC and WAXD

During the second heating (Figure 3-33-a), we observe two endothermic peaks at 65°C and 220°C. They are respectively associated with the FPE and PA6 melting. The broadness of the

PA6 peak gives an idea of the PA6 crystal form. A sharp peak around 220°C shows only the melting of the PA6 crystallites in the α form whereas a large peak with an shoulder at 215°C may be interpreted as the melting of both α and γ PA6 crystallites.

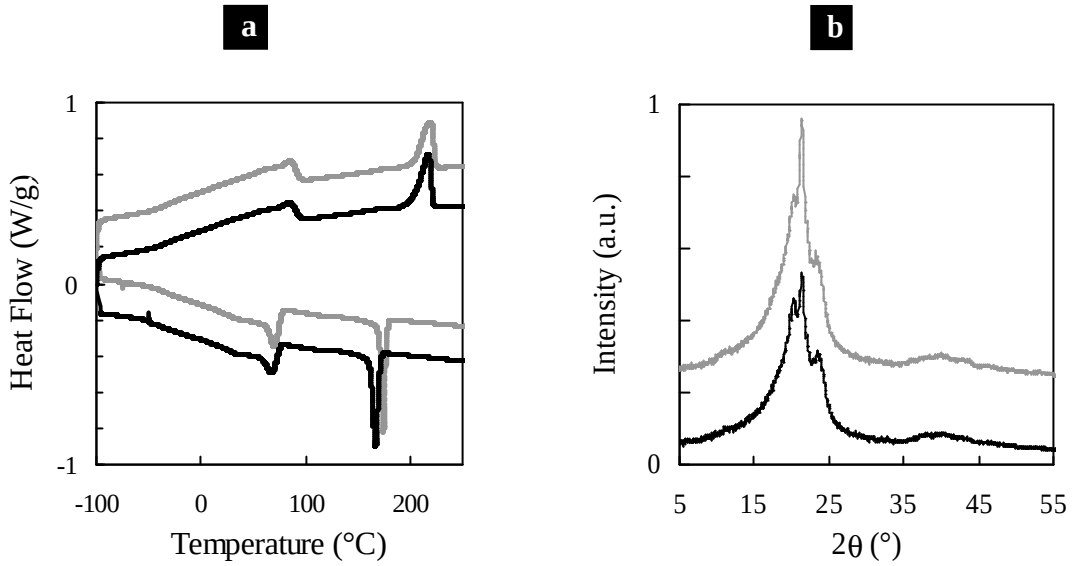


Figure 3-33 : (a) Thermograms (exothermic signal down) and (b) WAXD spectra for the FPE+SPA blend (black) and the FPE+[SPA+LPA] blend (grey)

Figure 3-33-b displays the WAXS patterns of both isotropic films obtained after a rapid cooling. They contain several sharp reflections corresponding to well-known reflections of the PA6 and PE homopolymers. [16] [6] The peaks at 4.16 Å and at 3.76 Å are respectively associated with the (110) and (020) reflections of the orthorhombic polyethylene crystalline structure. The peaks at 4.42 Å and 3.76 Å match respectively the (200) reflection and the (202)+(002) doublet of the α PA6 crystalline phase. The peak at 4.16Å can be also interpreted as the (001) reflection of the γ PA6 crystalline phase. The presence of a peak around 8 Å is principally related to the (020) reflexion of the γ PA6 crystalline phase. So the reflection at 4.16 Å can be indexed as either a FPE peak or a PA6 γ phase. The peak at 3.7 Å can be associated with either a FPE peak or a PA6 α phase. We deduce that the PA6 crystals can coexist in both the α and γ forms in both blends.

WAXD and DSC results confirm that the reactive extrusion and the confinement do not disturb the crystalline structure of the components. The crystallization of the PA6 and FPE phases in these blends occurs separately in the PA6 and FPE homopolymers.

3.E.I.3.b. Mechanical properties

At room temperature, the two blends exhibit similar ductility. At 150°C, the FPE phase is melted whereas the amorphous PA6 phase is rubbery. The [LPA+ SPA] mixture is expected to be less brittle than the SPA homopolymer thanks to the tie molecules and entanglements of

LPA chains. The tensile tests at this temperature enable to characterize the plasticity of the PA6 phase in nanostructured blends.

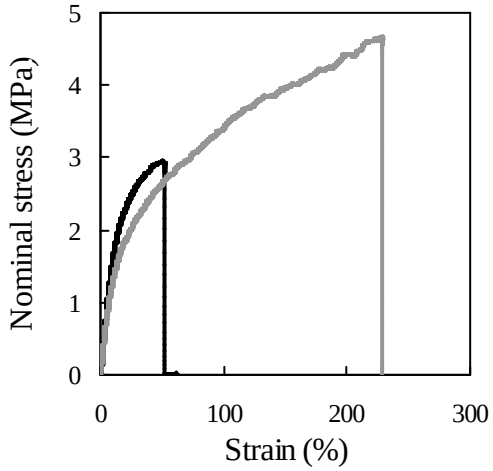


Figure 3-34 : Stress-strain curves at 150°C for the FPE+SPA blend (black) and the FPE+[SPA+LPA] blend (grey)

Nominal stress–strain curves of the FPE+SPA and FPE+[SPA+LPA] blends are reported in Figure 3-34. The FPE+SPA blend exhibits a typical brittle behavior whereas the FPE+[SPA+LPA] blend exhibit a ductile behavior. Tableau 3-14 displays data for elastic moduli, yield stresses, strains (ε) and stresses (σ) at break. Elastic moduli are similar for both blends and are the result of the blend stiffening by the PA6 phase. The conventional yield point corresponds to a 10 % offset from the elastic linearity on the stress-strain curve. [14] The FPE+SPA yield stress (2.5 MPa) is higher then the FPE+[SPA+LPA] one (1.2 MPa). The strain and stress at break of the FPE+[SPA+LPA] blend is about 230 % and 4.7 MPa. The FPE+SPA blend is considerably more brittle since it breaks at 45 % of strain and at 2.8 MPa of stress.

Blend	Elastic Modulus (MPa)	σ yield (MPa)	σ failure (MPa)	ε failure (%)
FPE+SPA	16 ± 3	2.5	2.8 ± 0.2	45 ± 9
FPE+[SPA+LPA]	16 ± 2	1.2	4.7 ± 0.3	231 ± 14

Tableau 3-14 : Mechanical properties of FPE+SPA and FPE+[SPA+LPA] blends (σ : stress and ε : strain)

These macroscopic results show the effect of the grafting and the incorporation of LPA in the nanostructured FPE+[SPA+LPA] blend. The addition of tie molecules and entanglements in the PA6 phase improves remarkably the blend ductility at high temperature.

To study how the semi-crystalline structures and the morphologies of the blends evolve during the tensile test, X-Ray scattering combined with TEM experiments were performed on the samples after failure and cooling to room temperature. The FPE phase crystallizes during the cooling in the broken samples.

3.E.I.3.c. Drawn blends after failure

Figure 3-35 shows TEM micrographs of both blends after mechanical failure. Observations were made on thin sections of the drawn samples either parallel or perpendicular to the tensile axis (bottom and top images, respectively). The morphological evolution due to the tensile experiments is mainly deduced from the comparison between these two observations.

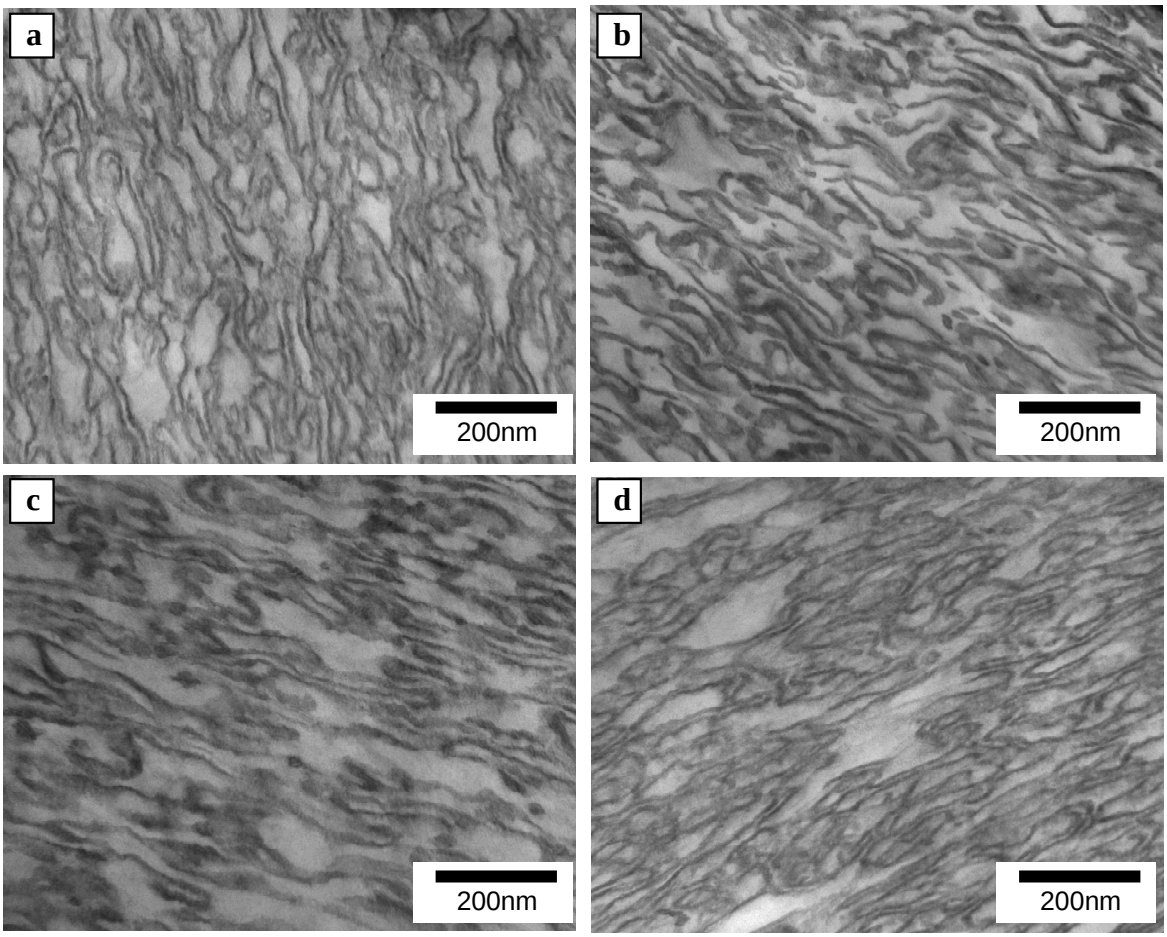


Figure 3-35 : TEM micrographs of the FPE+SPA (a,c) and FPE+[SPA+LPA] (b,d) drawn blends - Top: sections perpendicular to tensile axis Bottom: sections parallel to tensile axis

During the tensile test, the morphology of the FPE+SPA blend evolves less than the FPE+[SPA+LPA] one. In both TEM sections of the FPE+SPA blend, the PE/PA characteristic distance does not evolve much (Figure 3-35-a and c). The thickness of the PA6 domains decreases slightly from 10nm in the isotropic sample to 7 nm for the PA6 domains along the tensile axis.

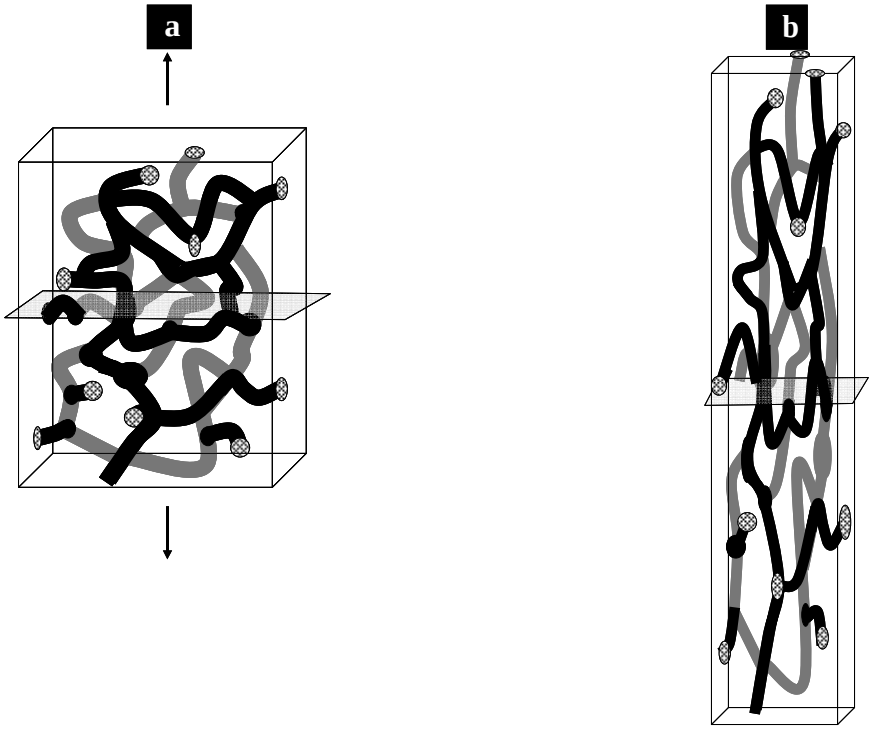


Figure 3-36 : Schematics of the co-continuous morphology of the FPE+[SPA+LPA] blend which is isotropic (a) and drawn (b)
The PA phase appears black/grey whereas the FPE phase appears white.

The FPE+[SPA+LPA] blend clearly exhibits anisotropic morphology. On TEM pictures taken parallel to the tensile axis, PA6 and FPE domains are well-drawn in the tensile direction (Figure 3-35-d). On TEM pictures taken perpendicularly to the tensile axis (Figure 3-35-b), the continuity of PA6 domains seems to be disrupted: Figure 3-36 gives a hint on the connection between the 2D observation and the deformation of the co-continuous 3D morphology. Figure 3-36-a shows the schematic isotropic co-continuous morphology of the FPE+[SPA+LPA] blend whereas Figure 3-36-b displays the schematics of this stretched blend. Along the drawn axis, the TEM picture exhibits well strained long PA6 and FPE domains. The intersection of these long domains and the section perpendicular to the drawn axis displays only nodules which are more or less elongated. Interestingly, the distance between two PA6 domains is no longer isotropic. The PA6 domains get closer in planes perpendicular to the tensile axis whereas they are more distant along the tensile direction. Moreover, the PA6 strained domains are thinner than those of the isotropic blend, indicating a deformation of the polyamide domains. In the FPE+[SPA+LPA] blend, the thicknesses of the PA6 domains perpendicular and parallel to the tensile direction are respectively of 12 nm and 7 nm, instead of 20 nm in the isotropic blend. To quantify further these observations, SAXS experiments were performed in both directions and data are presented in Figure 3-38.

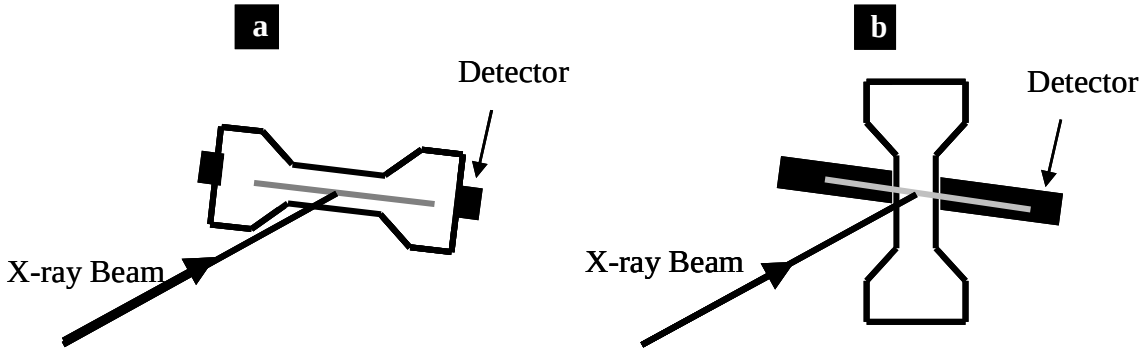


Figure 3-37 :WAXS and SAXS experiments :
The drawn dumbbell is in a horizontal (a) or vertical (b) position

For WAXS and SAXS experiments, the sensitive detectors are in the horizontal plane and perpendicular to the X-ray beam. The drawn samples are put in a plane perpendicular to the X-ray beam. The drawing axis is either vertical or horizontal (Figure 3-38). So, in Figure 3-38, the light grey lines are associated with the scattering recorded perpendicular to the draw direction, the dark grey lines match the scattering recorded along the draw direction, while the black lines correspond to the scattering recorded on the non deformed head of the dumbbell after the same thermal cycle.

After tensile tests, the SAXS and WAXS spectra of the FPE+SPA blend show smaller changes than those of the FPE+[SPA+LPA] blend. We first investigate the evolution of the structure of the FPE+SPA after breaking. On the SAXS patterns in the Figure 3-38-a, the drawn sample exhibits the long PA6 and/or FPE periods around q = 0.06 A^{-1} (~ 10 nm) and the PE/PA6 characteristic distances around q =0.013 $Å^{-1}$ and q = 0.03 $Å^{-1}$ (~ 48 nm and 18 m), similarly to the isotropic sample. A small increase of the intensity for the spectrum in the tensile direction is observed, probably due to a light orientation of the nanostructure along the tensile direction. In Figure 3-38-c, the WAXS spectra show only a small orientation of the crystallites of FPE and PA6 with chains along the tensile direction. After breaking and cooling, the melted chains of FPE crystallize back in the orthorhombic phase, in a nearly isotropic configuration. The mechanical failure of the FPE+SPA near the yield point explains the low deformation of the blend morphology and the semi-crystalline structure observed.

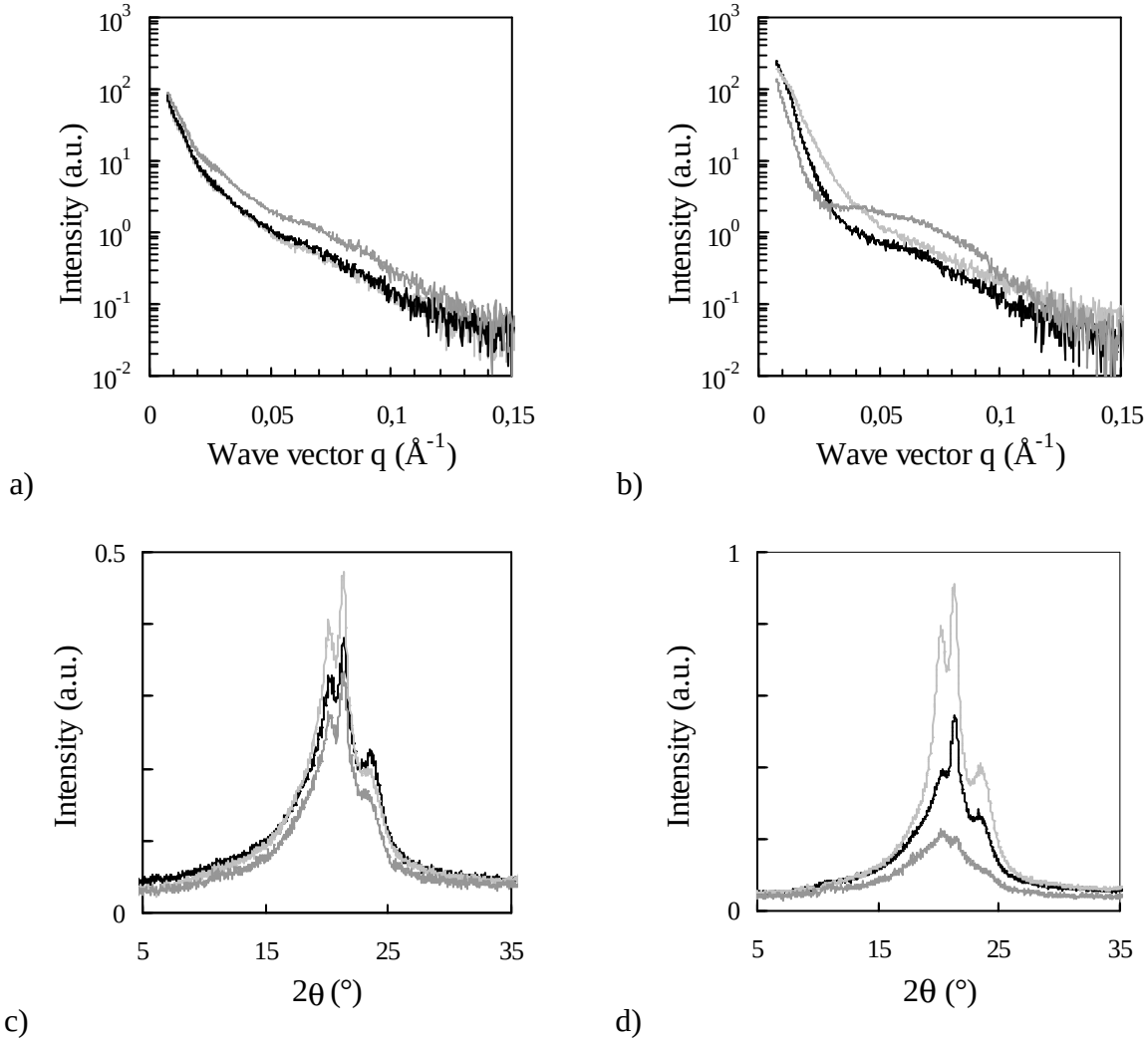


Figure 3-38 : SAXS (top) and WAXS (bottom) spectra for the FPE+SPA blend (a,c) and the FPE+[SPA+LPA] blend (b,d) after mechanical fracture : isotropic blend (black line), drawn blend parallel to the horizontal detector (dark grey line) and drawn blend perpendicular to the horizontal detector (light grey line)

In the Figure 3-38-b, SAXS spectra of the FPE+[SPA+LPA] drawn blend show major structural and morphological evolutions. Along the direction perpendicular to the tensile direction, the SAXS spectrum is mainly modified in the small wave vector range. The “peak” characteristic of the FPE/PA6 distance is more intense and broader. This peak shifts to higher scattering vectors compared with the isotropic blend. By contrast, along the tensile direction, the intensity at small wave vectors significantly decreases and no peak is detected around 0.01 $Å^{-1}$. In the tensile direction, the FPE/PA6 characteristic distance shifts to higher values than these measurable with our SAXS equipments. These observations are consistent with the orientation of the FPE and PA6 domains parallel to the tensile direction and with a decrease of the characteristic FPE/PA6 distance in the planes perpendicular to the tensile axis. The

PE/PA6 characteristic size in these planes is around 44 nm after deformation whereas it was around 58 nm before deformation.

Moreover, the SAXS scattering in the tensile direction shows a large and obvious scattering signal around 0.06 $Å^{-1}$. In Figure 3-38-d, the WAXS patterns of the FPE+[SPA+LPA] blend after mechanical failure displays also a noteworthy orientation of chains in the tensile direction. The SAXS scattering around 0.06 $Å^{-1}$ should thus correspond to the PA6 and/or FPE long periods of about 9 nm. This drawn sample still contains crystalline lamellae stacks, after failure. These crystallites are stacked parallel to the tensile axis. The main long periods in the drawn blend do not evolve much compared with ones of the isotropic blend even though their distributions become larger.

In Figure 3-38-d, sharp crystalline peaks are observed perpendicular to the tensile direction. The intensities of the two α phase crystalline peaks at 4.39 Å and 3.74 Å increase significantly. Along the drawing direction, only very small peaks with low diffraction intensities are detected. We deduce that the PA6 chains/grafts are preferentially oriented along the tensile axis. Furthermore, a strain-induced transition from γ crystals to α crystals occurs during the tensile test. Such a phase change has been already for the PA6 homopolymer. [21]

The modification of the polyethylene crystals after mechanical failure has also been studied. Interestingly, the FPE+[SPA+LPA] blend displays a pronounced orientation of the FPE chains along the tensile axis. We conclude that the melted FPE chains/backbones are oriented and strained during the drawing. After breaking and cooling, the FPE chains/backbones stay oriented in the orthorhombic crystalline cell.

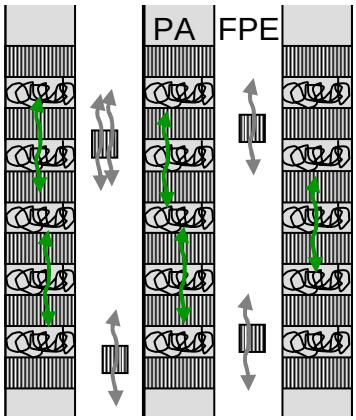


Figure 3-39 : Schematics of orientation of the crystalline PA6 and FPE chains in the co-continuous broken FPE+[SPA+LPA]blend

We conclude that the PA6 and FPE semi-crystalline domains of the FPE+[SPA+LPA] blend are orientated parallel to the tensile axis (Figure 3-39). In these domains, the crystalline lamellae still exist after mechanical failure and are stacked following to the tensile axis. As the long periods of PA6 and FPE chains are very close, we cannot distinguish the orientation of two phases in our blends. Only the WAXS experiments reveal separately the crystalline structures and the more or less strong orientations of the PA6 and FPE phases.

Consequently, the deformation of the FPE+[SPA+LPA] blend occurs at multi-scale. During tensile tests, this co-continuous nanostructured blend is transformed into a fibrillar structure. The PA6 and FPE domains are oriented along the tensile direction. The same type of morphological evolution was observed in co-continuous elastomer thermoplastics. Adhikari studied the mechanical behavior of an asymmetric star copolymer with polystyrene and polybutadiene units. [1] Dair investigated the plastic deformation of copolymers with polystyrene and polyisoprene blocks. [8] [7]

At the molecular scale, the semi-crystalline chains of the FPE+[SPA+LPA] blend are also stretched parallel to the tensile axis. The oriented chains of PA6 and FPE crystallize in periodic crystalline lamellae which are oriented perpendicularly to the tensile axis. Even if the two semi-crystalline polymers are confined in nanostructured morphology and that a part of them are grafted, they behave mechanically like the respective homopolymers. The mechanical behavior of the blend synthesized with long polyamide chains is completely different from one of the blend synthesized with only small polyamide chains. This is the proof that the tie chains and entanglements introduced between PA6 crystallites in the confined polyamide domains can transfer the stress to other chains and giving rise a ductile behavior.

3.E.I.4. Conclusion

This study demonstrates that the reactive extrusion of semi-crystalline polymers of polyamide and polyethylene enables to synthesize nanostructured and co-continuous crystalline blends with remarkable mechanical behavior at high temperatures.

The structural and mechanical analyses performed in this study clarify the deformation mechanism of the co-continuous nanostructured blends. In the small deformation range, only small reorientation of the FPE and PA6 domains takes place. Next to the yield stress, these domains become oriented and the crystalline organization in the confined domains undergo plastic deformations. At this deformation stage, tie molecules between the crystallites play a major role to avoid breaking.

The blend containing unentangled PA6 is brittle at high temperature (150°C). The copolymers linking two PA6 domains or linking two PA6 crystalline lamellae are not effective enough for the blend ductility. The non-reacted PA6 chains induce also brittleness. After mechanical failure of this blend, the nanostructued morphology evolves not much and inside, the chains are non-oriented.

The incorporation of long PA6 chains in the second blend improves mechanical properties. The tie molecules and the entanglements in the PA6 phase improve the blend ductility from 50% to 230% of ultimate strain. The co-continuous initial morphology becomes a fibrillar structure of PA6 and FPE oriented domains. In these microdomains, the crystalline PA6 and FPE chains become also oriented parallel to the tensile axis.

3.E.I.5. Bibliography

[1] R. Adhikari, T. A. Huy, M. Buschnakowski, G. H. Michler, and K. Knoll. New Journal of Physics, 6, 2004.

[2] C. Hu, G.H. Baker, W. Scott. Reactive Polymer Blending. Hanser Publishers, Munich, 2001.

[3] Z. Bartczak, A. S. Argon, and R. E. Cohen. Macromolecules, 25(19):5036–5053, 1992.

[4] T. J. Bessell, D. Hull, and J. B. Shortall. Journal Of Materials Science, 10(7):1127–1136, 1975.

[5] C. W. Bunn. Transactions of the Faraday Society, 35(1):0482–0490, 1939.

[6] M. F. Butler, A. M. Donald, W. Bras, G. R. Mant, G. E. Derbyshire, and A. J. Ryan. Macromolecules, 28(19):6383–6393, 1995.

[7] B. J. Dair, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, and E. L. Thomas. Journal of Materials Science, 35(20):5207–5213, 2000.

[8] B. J. Dair, C. C. Honeker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel, and E. L. Thomas. Macromolecules, 32(24):8145–8152, 1999.

[9] Y. X. Duan, M. Thunga, R. Schlegel, K. Sehneider, E. Rettler, R. Weidisch, H. W. Siesler, M. Stamm, J. W. Mays, and N. Hadjichristidis. Macromolecules, 42(12):4155–4164, 2009.

[10] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkbl. Macromolecules, 27(17):4639–4647, 1994.

[11] T. D. Fornes and D. R. Paul. Polymer, 44(14):3945–3961, 2003.

[12] A. Galeski. Progress In Polymer Science, 28(12):1643–1699, 2003.

[13] L. Gani, S. Tence-Girault, M. Millequant, S. Bizet, and L. Leibler. Macromolecular Chemistry and Physics, 211(7):736–743, 2010.

[14] J.M. Haudin and C. G'Sell. Introduction à la mécanique des polymères, chapter Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins, pages 251–273. 1995.

[15] G. Holden, H. R. Kricheldorf & R. P. Quirk. Thermoplastic elastomers. Hanser Publishers, Munich, 3ème édition, pages 48-69, 2004

[16] M. I. Kohan. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, New York, 1995.

[17] C. Koning, M. van Duin, C. Pagnoulle, and R. Jerome. Progress In Polymer Science, 23(4):707–757, 1998.

[18] C. M. Koo, M. A. Hillmyer, and F. S. Bates. Macromolecules, 39(2):667–677, 2006.

[19] C. M. Koo, L. F. Wu, L. S. Lim, M. K. Mahanthappa, M. A. Hillmyer, and F. S. Bates. Macromolecules, 38(14):6090–6098, 2005.

[20] L. Lin and A. S. Argon. Macromolecules, 25(15):4011–4024, 1992.

[21] L. Lin and A. S. Argon. Journal Of Materials Science, 29(2):294–323, 1994.

[22] Y. Mohajer, G. L. Wilkes, I. C. Wang, and J. E. Mc Grath. Polymer, 23(10):1523–1535, 1982.

[23] H. Pernot, M. Baumert, F. Court, and L. Leibler. Nature Materials, 1(1):54–58, 2002.

[24] A. Peterlin. Journal Of Materials Science, 6(6):490, 1971.

[25] S. Sakurai, D. Isobe, S. Okamoto, T. Yao, and S. Nomura. Physical Review E, 63(6):061803, 2001.

[26] J. M. Schultz. Polymer materials science, chapter 11: Review: Deformation mechanisms in crystalline polymers, 603–604. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1974.

[27] R. Seguela and J. Prud'homme. Polymer, 30(8):1446–1455, 1989.

[28] U. Staudinger, R. Schlegel, R. Weidisch, J. Fritzsche, M. Kluppel, G. Heinrich, J. W. Mays, D. Uhrig, and N. Hadjichristidis. European Polymer Journal, 44(11):3790–3796, 2008.

[29] M. Teubner and R. Strey. Journal of Chemical Physics, 87(5):3195–3200, 1987.

[30] Y. Q. Zhu, E. Burgaz, S. P. Gido, U. Staudinger, R. Weidisch, D. Uhrig, and J. W. Mays. Macromolecules, 39(13):4428–4436, 2006.

3.E.II. Relations structure-propriétés des alliages à base de FPE2

Dans ce paragraphe, nous avons comparé l'évolution structurale et morphologique de deux alliages qui présentent initialement des morphologies co-continues et des allongements à la rupture très proches à 150°C. Ces deux alliages sont : le FPE2+SPA et le FPE2+[SPA+LPA] recuit. En s'affranchissant des différences morphologiques initiales et du taux de déformation final, nous pouvons mieux mettre en évidence les différences de comportement mécaniques d'un alliage contenant seulement des petites masses de PA et d'un alliage contenant un mélange bimodal de PA.

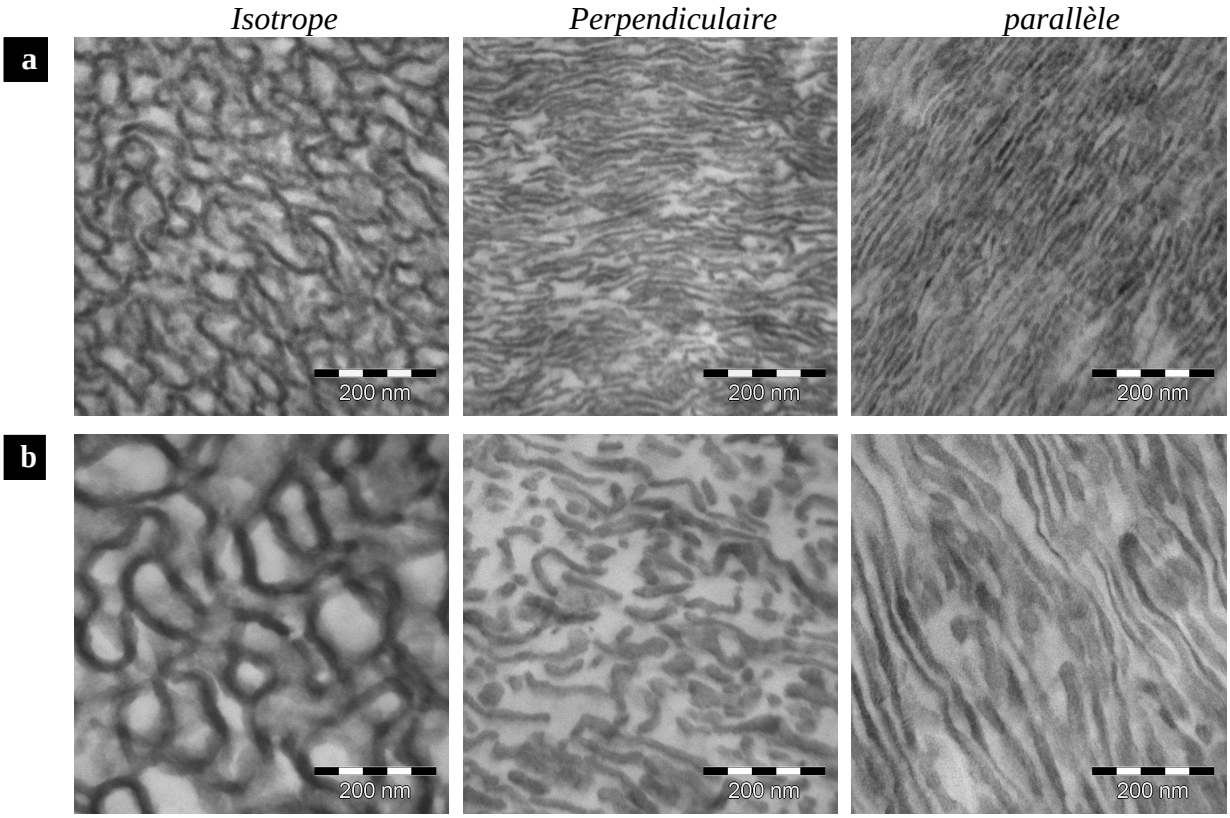


Figure 3-40 : Images TEM des alliages étirés à 150°C jusqu'à la rupture et refroidis à température ambiante : FPE2+SPA (a) et FPE2+[SPA+LPA] recuit (b)

La Figure 3-40 présente les morphologies non-déformées des deux alliages et leurs états étirés quand ils ont cassé à environ 200% de déformation. Avant déformation, l'alliage FPE2+SPA a une distance caractéristique entre deux domaines de PA plus faible que l'alliage recuit. Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles sont présentés sur la Figure 3-41-a. Comme pour les alliages FPE1+SPA et FPE1+[SPA+LPA], la diffusion aux faibles vecteurs d'onde de l'alliage FPE2+SPA est beaucoup plus faible que celle du FPE2+[SPA+LPA] recuit. Cette diminution peut être due à la présence de bicouches avec une taille

caractéristique de 20 nm. Sur le spectre SAXS de l'alliage FPE2+SPA avec une représentation de Lorentz, nous évaluons une seconde taille caractéristique de 48 nm.

L'alliage FPE2+[SPA+LPA] recuit a une taille caractéristique de 55 nm sur son spectre en $q^2I(q)$. Les observations des deux échantillons (parallèlement et perpendiculairement à la direction de traction) montrent que les domaines de PA et de FPE2 sont alignés et affinés dans la direction de traction. Les spectres de rayons X aux petits angles confirment que les domaines de PA étirés dans la direction de traction se rapprochent et que la distance caractéristique entre deux domaines allongés de PA parallèlement à ces domaines n'est plus mesurable avec notre montage. Ces deux alliages sont donc dans un état de déformation morphologique équivalent à l'alliage FPE1+[SPA+LPA].

Les spectres SAXS des deux alliages nous renseignent aussi sur l'orientation des lamelles cristallines. Elles sont orientées perpendiculairement à la traction et la longue période est toujours égale à environ 9 nm après rupture.

Regardons les images 2D obtenues par la diffraction des rayons X de ces deux alliages étirés (Figure 3-41-c). L'image WAXS 2D de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] recuit est beaucoup plus anisotrope que celle de l'alliage FPE2+SPA.

Dans les alliages non-déformés, les chaînes de PA cristallisent majoritairement en phase γ. Pendant le test de traction, une partie des chaînes cristallisées sous forme γ se transforment en phase cristalline α. Dans l'alliage FPE2+[SPA+LPA] recuit, les chaînes de FPE2 et de PA sont orientés dans la direction de traction. L'orientation des chaînes de l'alliage FPE2+SPA est plus difficile à analyser. Les chaînes de PA en phase α sont étirées parallèlement à la direction de traction. Cependant, dans cet alliage, le pic situé à 4.15 Å reste isotrope après traction. Ce pic correspond soit au FPE2, soit à du PA en phase γ. Dans l'alliage FPE2+SPA, les chaînes de FPE2 recristallisent donc dans une phase orthorhombique isotrope et/ou des chaînes de PA en phase γ ne se sont pas orientées après l'essai mécanique à 150°C.

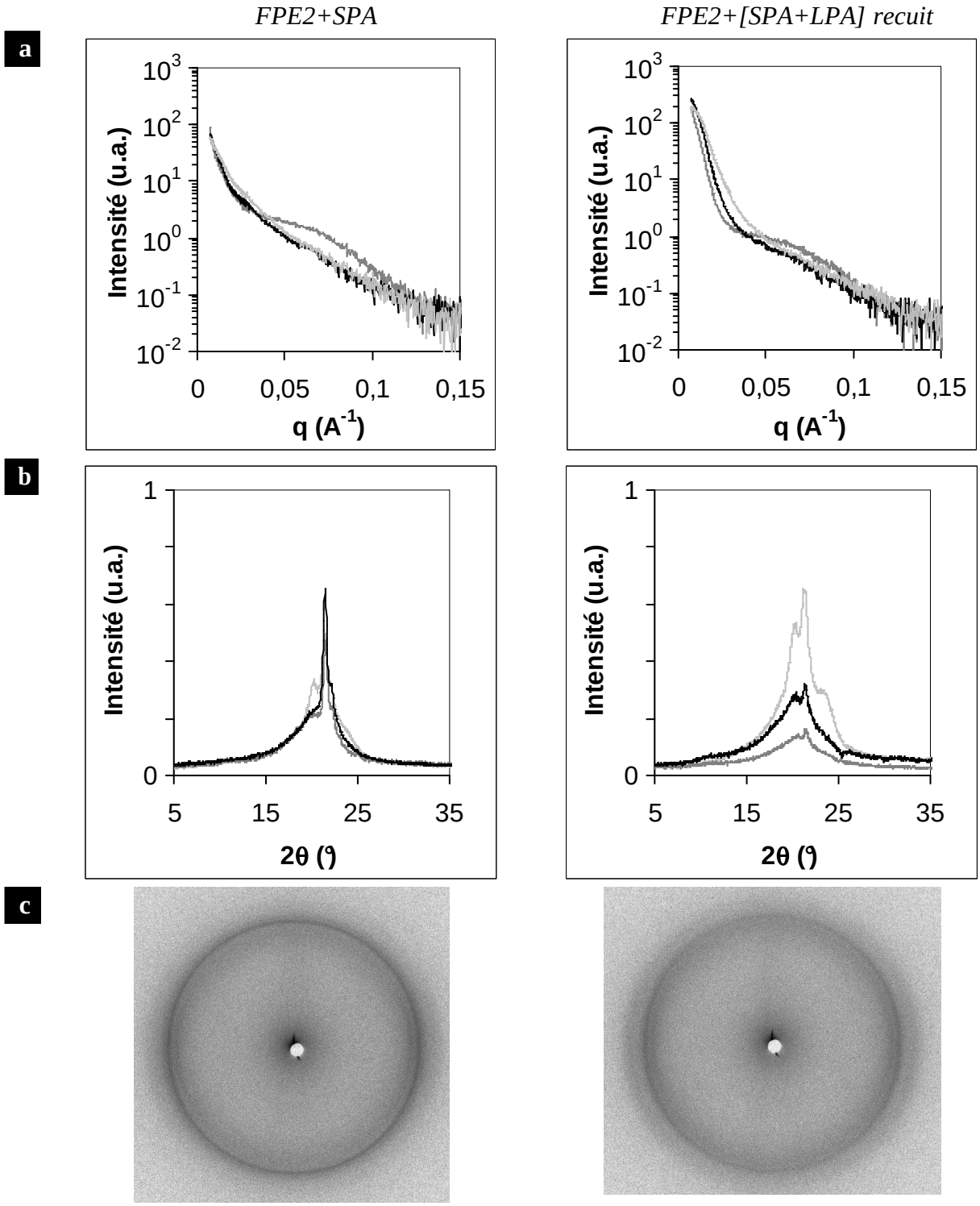


Figure 3-41 : Spectres SAXS (a) et WAXS 1D (b) et Images plates WAXS (c) des alliages FPE2+SPA et FPE2+[SPA+LPA] étirés à 150°C jusqu'à la rupture et refroidis
Les trois spectres sur les Figures (a) et (b) correspondent à l'alliage isotrope (noir), à l'alliage étiré parallèlement au détecteur horizontal (gris foncé) et l'alliage étiré perpendiculairement au détecteur horizontal (gris clair) (Figure 3-37)

.

3.F. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés mécaniques de nos alliages aux petites et grandes déformations.

Aux faibles déformations, le module élastique mesuré à 150°C dépend fortement de la morphologie des alliages, et en particulier de la continuité et de la cristallinité de la phase de polyamide. Quelque soit le polyéthylène fonctionnalisé utilisé (FPE1 ou FPE2), les alliages qui contiennent plus de 30% du mélange bimodal de polyamides (55/45 LPA/SPA) présentent une résistance thermomécanique d'une dizaine de mégapascals, entre la fusion du polyéthylène fonctionnalisé et la fusion du polyamide 6. La valeur de ce plateau peut être optimisée, en choisissant judicieusement les conditions d'extrusion des alliages à base des deux PA, et en facilitant le greffage des grandes chaînes de PA. Pour l'alliage à base de FPE2, une température d'extrusion de 270/280°C et une vitesse de rotation des vis de 60rpm permet d'obtenir un module élastique de 24 MPa à 150°C.

A température ambiante, la ductilité des alliages provient surtout de la phase de FPE. Les alliages synthétisés avec uniquement de longues chaînes de PA grandes masses de PA sont faiblement renforcés par rapport au polyéthylène fonctionnalisé. Avec uniquement les petites chaînes de polyamide, un renforcement important est observé. Les contraintes au seuil des alliages à base de FPE1 et FPE2 sont respectivement multipliées par 6 et 4 par rapport aux FPE purs. L'incorporation des grandes chaînes de PA ne dégrade pas ces propriétés mais ne les améliore pas non plus.

Pour apprécier la déformation plastique du polyamide et mettre en évidence les chaînes liens, nous avons mis au point des essais de traction à 150°C. A cette température, la phase de polyamide prédomine mécaniquement car la phase de polyéthylène est fondue. A 150°C, les alliages synthétisés à base de FPE1 et des deux polyamides sont ductiles, avec des allongements à la rupture variables. L'alliage réalisé avec un mélange des deux polyamides résiste jusqu'à 230 % de déformation alors que celui synthétisé avec uniquement des petites chaînes de PA casse à 50 %. Nous mettons ainsi en évidence que les chaînes longues de PA jouent leur rôle de chaînes liens entre les cristallites de PA.

A 150°C, les alliages nanostructurés à base de FPE2 sont tous ductiles. Les longues chaînes de PA jouent le rôle de molécules liens dans les alliages à base des deux polyamides.

Cependant, l'alliage contenant uniquement des petites chaînes de PA a un allongement à la rupture de 200 %. Ce comportement mécanique est probablement associé à la présence de copolymères « hyper-greffés » et à la faible teneur en chaînes libres non enchevêtrées. Les chaînes hyper-greffées de copolymères relient la plupart des chaînes de SPA, et de ce fait, jouent le rôle de molécules liens entre les cristallites.

Après rupture à chaud et retour à température ambiante, les alliages ductiles se caractérisent par une morphologie « fibrillaire » et des chaînes de PA orientées dans la direction de traction. L'orientation des chaînes de FPE recristallisées semble dépendre de la nature des chaînes enchevêtrées entre les lamelles cristallines de PA. Les alliages à deux PA contiennent des chaînes de FPE orientées parallèlement à la direction de traction. Pour l'alliage FPE2+SPA, contenant le copolymère « hyper-greffé », le comportement mécanique semble être différent. Le FPE2 et/ou le PA en phase γ reste en partie isotrope après l'essai de traction.

3.G. Bibliographie

[Adhikari 04] R. Adhikari, T. A. Huy, M. Buschnakowski, G. H. Michler & K. Knoll. *Asymmetric PS-block-(PS-co-PB)-block-PS block copolymers: morphology formation and deformation behaviour*. New Journal of Physics, vol. 6, 2004.

[Adhikari 06] R. Adhikari, W. Lebek, R. Godehardt, G. H. Michler, M. E. Cagiao, F. J. B. Calleja & K. Knoll. *Relationship between nanostructure and deformation behavior of microphase-separated styrene/butadiene systems*. Journal Of Applied Polymer Science, vol. 101, no. 2, pages 998–1006, 2006.

[Alberola 89] N. Alberola. *Spectrométrie mécanique et mobilité moléculaire dans le polyéthylène. Application: nouvelle approche microstructure*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1989.

[Baker 01] C. Hu, G.H. Baker, W. Scott. Reactive polymer blending. Hanser Publishers, Munich, 2001.

[Bartczak 92] Z. Bartczak, A. S. Argon & R. E. Cohen. *Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene*. Macromolecules, vol. 25, no. 19, pages 5036–5053, 1992.

[Bessell 75] T. J. Bessell, D. Hull & J. B. Shortall. *Effect of polymerization conditions and crystallinity on mechanical-properties and fracture of spherulitic nylon-6*. Journal Of Materials Science, vol. 10, no. 7, pages 1127–1136, 1975.

[Brown 83] N. Brown & I. M. Ward. *The influence of morphology and molecular-weight on ductile brittle transitions in linear polyethylene*. Journal Of Materials Science, vol. 18, no. 5, pages 1405–1420, 1983.

[Cohen 00] Y. Cohen, R. J. Albalak, B. J. Dair, M. S. Capel & E. L. Thomas. *Deformation of oriented lamellar block copolymer films*. Macromolecules, vol. 33, no. 17, pages 6502–6516, 2000.

[Dair 99] B. J. Dair, C. C. Honeker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel & E. L. Thomas. *Mechanical properties and deformation behavior of the double gyroid phase in unoriented thermoplastic elastomers*. Macromolecules, vol. 32, no. 24, pages 8145–8152, 1999.

[Dair 00] B. J. Dair, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis & E. L. Thomas. *Mechanical properties of the double gyroid phase in oriented thermoplastic elastomers*. Journal of Materials Science, vol. 35, no. 20, pages 5207–5213, 2000.

[Davies 71a] W. E. A. Davies. *Elastic constants of A 2-phase composite material*. Journal Of Physics D-Applied Physics, vol. 4, no. 8, pages 1176–1181, 1971.

[Davies 71b] W. E. A. Davies. *Theory of elastic composite materials*. Journal Of Physics D-Applied Physics, vol. 4, no. 9, pages 1325–1339, 1971.

[Dedecker 98] K. Dedecker & G. Groeninckx. *Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends - Part 1. Investigation of the phase morphology development and stabilisation*. Polymer, vol. 39, no. 21, pages 4985–4992, 1998.

[Duan 09] Y. X. Duan, M. Thunga, R. Schlegel, K. Sehneider, E. Rettler, R. Weidisch, H. W. Siesler, M. Stamm, J. W. Mays & N. Hadjichristidis. *Morphology and deformation mechanisms and tensile properties of tetrafunctional multigraft copolymers*. Macromolecules, vol. 42, no. 12, pages 4155–4164, 2009.

[Falk 71] J. C. Falk & R. J. Schlott. *Synthesis and properties of ethylene-butene-1 block copolymers*. Macromolecules, vol. 4, no. 2, pages 152–154, 1971.

[Ferreiro 00] V. Ferreiro, Y. Pennec, R. Seguela & G. Coulon. *Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy*. Polymer, vol. 41, no. 4, pages 1561–1569, 2000.

[Ferreiro 04a] V. Ferreiro & G. Coulon. *Shear banding in strained semicrystalline polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy: Role of the amorphous phase*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 42, no. 4, pages 687–701, 2004.

[Ferreiro 04b] V. Ferreiro, C. Depecker, J. Laureyns & G. Coulon. *Structures and morphologies of cast and plastically strained polyamide 6 films as evidenced by confocal Raman microspectroscopy and atomic force microscopy*. Polymer, vol. 45, no. 17, pages 6013–6026, 2004.

[Galeski 88] A. Galeski, A. S. Argon & R. E. Cohen. *Changes in the morphology of bulk spherulitic nylon-6 due to plastic-deformation*. Macromolecules, vol. 21, no. 9, pages 2761–2770, 1988.

[Galeski 03] A. Galeski. *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. Progress In Polymer Science, vol. 28, no. 12, pages 1643–1699, 2003.

[Haudin 95] J.M. Haudin & C. G'Sell. Introduction à la mécanique des polymères, chapitre Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins, pages 251–273. 1995.

[Hermel 03] T. J. Hermel, S. F. Hahn, K. A. Chaffin, W. W. Gerberich & F. S. Bates. *Role of molecular architecture in mechanical failure of glassy/semicrystalline block copolymers: CEC vs CECEC lamellae*. Macromolecules, vol. 36, no. 7, pages 2190–2193, 2003.

[Holden 04] G. Holden, H. R. Kricheldorf & R. P. Quirk. Thermoplastic elastomers. Hanser Publishers, Munich, 3ème édition, pages 48-69, 2004.

[Hourston 96] D. J. Hourston & F.U. Schäfer. *Poly(ether urethane)/poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology, phase continuity and mechanical properties as a function of composition*. Polymer, vol. 37, no. 16, pages 3521 – 3530, 1996.

[Ito 98] M. Ito, K. Mizuochi & T. Kanamoto. *Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon-6*. Polymer, vol. 39, no. 19, pages 4593–4598, 1998.

[Ito 01] M. Ito, A. Takahashi, N. Araki & T. Kanamoto. *Effects of molecular weight on the drawing and the draw efficiency of nylon-6*. Polymer, vol. 42, no. 1, pages 241–248, 2001.

[Joseph 02] S. Joseph & S. Thomas. *Modeling of tensile moduli in polystyrene/polybutadiene blends*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 40, no. 8, pages 755–764, 2002.

[Kerner 56] E. H. Kerner. *The elastic and thermo-elastic properties of composite media*. Proceedings Of The Physical Society Of London Section B, vol. 69, no. 8, pages 808–813, 1956.

[Khanna 85] Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vickroy & R. F. Abbott. *Dynamic mechanical relaxations in polyethylene*. Macromolecules, vol. 18, no. 6, pages 1302–1309, 1985.

[Kohan 95] M. I. Kohan. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, New York, 1995.

[Koo 05] C. M. Koo, L. F. Wu, L. S. Lim, M. K. Mahanthappa, M. A. Hillmyer & F. S. Bates. *Microstructure and mechanical properties of semicrystalline-rubbery-semicrystalline triblock copolymers*. Macromolecules, vol. 38, no. 14, pages 6090–6098, 2005.

[Koo 06] C. M. Koo, M. A. Hillmyer & F. S. Bates. *Structure and properties of semicrystalline - Rubbery multiblock copolymers*. Macromolecules, vol. 39, no. 2, pages 667–677, 2006.

[Koulouri 96] E. G. Koulouri, K. G. Gravalos & J. K. Kallitsis. *In situ compatibilization of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)/nylon 6 blends*. Polymer, vol. 37, no. 12, pages 2555 – 2563, 1996.

[Lim 04] L. S. Lim, T. Harada, M. A. Hillmyer & F. S. Bates. *High strength polyolefin block copolymers*. Macromolecules, vol. 37, no. 16, pages 5847–5850, 2004.

[Lin 92] L. Lin & A. S. Argon. *Deformation resistance in oriented nylon-6*. Macromolecules, vol. 25, no. 15, pages 4011–4024, 1992.

[Lin 94] L. Lin & A. S. Argon. *Structure and plastic-deformation of polyethylene*. Journal Of Materials Science, vol. 29, no. 2, pages 294–323, 1994.

[Luzinov 00] I. Luzinov, C. Pagnoulle & R. Jerome. *Dependence of phase morphology and mechanical properties of PS/SBR/PE ternary blends on composition: transition from core-shell to triple-phase continuity structures*. Polymer, vol. 41, no. 9, pages 3381–3389, 2000.

[Mamodia 08] M. Mamodia, K. Indukuri, E. T. Atkins, W. H. De Jeu & A. Lesser. *Hierarchical description of deformation in block copolymer TPEs*. Journal of Materials Science, vol. 43, no. 22, pages 7035–7046, 2008.

[Men 03] Y. F. Men, J. Rieger & G. Strobl. *Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers*. Physical Review Letters, vol. 91, no. 9, 2003.

[Men 05] Y. F. Men, J. Rieger & K. Hong. *Critical strains in tensile deformed polyamide 6 and 6/66 copolymer*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 43, no. 1, pages 87–96, 2005.

[Miri 07] V. Miri, O. Persyn, J. M. Lefebvre, R. Seguela & A. Stroeks. *Strain-induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends*. Polymer, vol. 48, no. 17, pages 5080–5087, 2007.

[Miri 09] V. Miri, O. Persyn, J.-M. Lefebvre & R. Seguela. *Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6*. European Polymer Journal, vol. 45, no. 3, pages 757 – 762, 2009.

[Mohajer 82] Y. Mohajer, G. L. Wilkes, I. C. Wang & J. E. Mc Grath. *Hydrogenated Linear Block Copolymers of Butadiene and Isoprene - Effects of Variation of Composition and Sequence Architecture On Properties*. Polymer, vol. 23, no. 10, pages 1523–1535, 1982.

[Myers 09] S. B. Myers & R. A. Register. *Extensibility and Recovery in a Crystalline-Rubbery-Crystalline Triblock Copolymer*. Macromolecules, vol. 42, no. 17, pages 6665–6670, 2009.

[Nitta 05] K. H. Nitta, Y. W. Shin, H. Hashiguchi, S. Tanimoto & M. Terano. *Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers*. Polymer, vol. 46, no. 3, pages 965–975, 2005.

[Penel-Pierron 01] L. Penel-Pierron, R. Seguela, J. M. Lefebvre, V. Miri, C. Depecker, M. Jutigny & J. Pabiot. *Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 39, no. 11, pages 1224–1236, 2001.

[Persyn 06] O. Persyn, V. Miri, J. M. Lefebvre, V. Ferreiro, T. Brink & A. Stroeks. *Mechanical behavior of films of miscible polyamide 6/polyamide 6I-6T blends*. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, vol. 44, no. 12, pages 1690–1701, 2006.

[Peterlin 71] A. Peterlin. *Molecular Model Of Drawing Polyethylene And Polypropylene*. Journal Of Materials Science, vol. 6, no. 6, pages 490–&, 1971.

[Phatak 06] A. Phatak, L. S. Lim, C. K. Reaves & F. S. Bates. *Toughness of glassy-semicrystalline multiblock copolymers*. Macromolecules, vol. 39, no. 18, pages 6221–6228, 2006.

[Potschke 03] P. Potschke & D. R. Paul. *Formation of Co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends*. Journal Of Macromolecular Science-Polymer Reviews, vol. C43, no. 1, pages 87–141, 2003.

[Ryu 02] C. Y. Ryu, J. Ruokolainen, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer & S. F. Hahn. *Chain architecture effects on deformation and fracture of block copolymers with unentangled matrices*. Macromolecules, vol. 35, no. 6, pages 2157–2166, 2002.

[Sakurai 01] S. Sakurai, D. Isobe, S. Okamoto, T. Yao & S. Nomura. *Collapse of the Ia(3)over-bar-d cubic symmetry by uniaxial stretching of a double-gyroid block copolymer*. Physical Review E, vol. 63, no. 6, page 061803, 2001.

[Sakurai 04] S. Sakurai, T. Kota, D. Isobe, S. Okamoto, K. Sakurai, T. Ono, K. Imaizumi & S. Nomura. *Synchrotron small-angle x-ray scattering studies on flow-induced gyroid to cylinder transition in an elastomeric SBS triblock copolymer*. Journal of Macromolecular Science-physics, vol. B43, no. 1, pages 1–11, 2004.

[Sauer 02] B. B. Sauer, R. S. McLean, D. J. Brill & D. J. Londono. *Morphology and orientation during the deformation of segmented elastomers studied with small-angle X-ray scattering and atomic force microscopy*. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, vol. 40, no. 16, pages 1727–1740, 2002.

[Schultz 74] J. M. Schultz. Polymer materials science, chapt. 11 : Review : Deformation mechanisms in crystalline polymers, pages 603–604. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1974.

[Schultz 84] J. M. Schultz. *Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers*. Polymer Engineering And Science, vol. 24, no. 10, pages 770–785, 1984.

[Seguela 89] R. Seguela & J. Prud'homme. *Structural and mechanical-properties of a polyethylene-based thermoplastic elastomer*. Polymer, vol. 30, no. 8, pages 1446–1455, 1989.

[Seguela 05] R. Seguela. *Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 43, no. 14, pages 1729–1748, 2005.

[Seguela 07] R. Seguela. *On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: Review of the mechanical, physical and molecular aspects*. Macromolecular Materials And Engineering, vol. 292, pages 235–244, 2007.

[Shah 09] M. Shah & V. Ganesan. *Chain bridging in a model of semicrystalline multiblock copolymers*. Journal Of Chemical Physics, vol. 130, no. 5, 2009.

[Shan 07] G. F. Shan, W. Yang, M. B. Yang, B. H. Xie, J. M. Feng & Q. Fu. *Effect of temperature and strain rate on the tensile deformation of polyamide 6*. Polymer, vol. 48, no. 10, pages 2958–2968, 2007.

[Staudinger 08] U. Staudinger, R. Schlegel, R. Weidisch, J. Fritzsche, M. Kluppel, G. Heinrich, J. W. Mays, D. Uhrig & N. Hadjichristidis. *Interpretation of hysteresis behaviour of PI-PS multigraft copolymers by adapting to the dynamic flocculation model*. European Polymer Journal, vol. 44, no. 11, pages 3790–3796, 2008.

[Veenstra 00] H. Veenstra, P. C. J. Verkooijen, B. J. J. van Lent, J. van Dam, A. P. de Boer & A. P. H. J. Nijhof. *On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling*. Polymer, vol. 41, no. 5, pages 1817–1826, 2000.

[Willemse 99] R. C. Willemse, A. Speijer, A. E. Langeraar & A. P. de Boer. *Tensile moduli of co-continuous polymer blends*. Polymer, vol. 40, no. 24, pages 6645–6650, 1999.

[Zhu 06] Y. Q. Zhu, E. Burgaz, S. P. Gido, U. Staudinger, R. Weidisch, D. Uhrig & J. W. Mays. *Morphology and tensile properties of multigraft copolymers with regularly spaced tri-, tetra-, and hexafunctional junction points*. Macromolecules, vol. 39, no. 13, pages 4428–4436, 2006.

Conclusion Générale

Cette thèse répond à une problématique industrielle complexe : comment synthétiser des alliages nanostructurés à base de longues chaînes de polymères semi-cristallins ?
En effet, l'extrusion réactive de chaînes de polyéthylène fonctionnalisé et de polyamide 6 permet d'obtenir des matériaux nanostructurés et co-continus. Ces alliages présentent une tenue thermomécanique de quelques mégapascals à haute température. Les alliages contenant majoritairement du polyéthylène et au moins 20wt% de polyamide ne s'écoulent pas avant la fusion du polyamide. Jusqu'ici, de tels alliages n'ont été réalisés qu'avec un polyamide 6 de faible masse molaire (SPA - 2,5 kg/mol). Ce polyamide n'est synthétisé que pour cette utilisation spécifique. En effet, cet homopolymère est inutilisable en tant que tel, car il a un comportement mécanique fragile, dû à l'absence d'enchevêtrements et de molécules liens entre ses cristallites. Les faibles propriétés mécaniques du polyamide de faible masse limitent la ductilité de ces alliages nanostructurés et co-continus à haute température.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration d'alliages nanostructurés, co-continus et synthétisés avec des grandes chaînes enchevêtrées de polyamide 6 (LPA – 15 kg/mol). Nous souhaitions comprendre comment l'introduction de ces longues chaînes allait modifier les propriétés mécaniques des alliages. Pour cela, nous avons étudié comment ces alliages étaient structurés et comment ils se déformaient aux grandes déformations.

Nous avons d'abord prouvé qu'il était possible de réaliser des alliages nanostructurés co-continus en utilisant un mélange bimodal de polyamides contenant une majorité de longues chaînes (15 kg/mol). Pour cela, les alliages ont été synthétisés par extrusion réactive. La réaction entre les extrémités du polyamide et les groupements anhydride maléique du polyéthylène permet la formation de chaînes de copolymère qui se caractérisent par un squelette en polyéthylène fonctionnalisé et par des greffons de polyamide. Deux extractions sélectives successives nous ont permis de séparer les chaînes de copolymères greffés, des chaînes non-réagies de polyamide et de polyéthylène. Les distributions massiques des chaînes non-greffées ont été étudiées par chromatographie d'exclusion stérique. Nous avons ainsi pu estimer la composition des alliages et des copolymères. Les morphologies des alliages et des copolymères ont été parallèlement étudiées par microscopie électronique et par diffusion des rayons X aux petits angles.

Cette étude montre que les petites chaînes réagissent rapidement pour former une grande quantité de copolymères, garantissant ainsi la nanostructuration. Les grandes chaînes sont peu greffées mais gonflent le copolymère pour former une morphologie structurée à l'échelle nanométrique. Les différentes conditions de synthèse (ordre d'introduction des constituants, température et vitesse d'extrusion) ont été optimisées afin de garantir d'une part, un greffage optimal des grandes chaînes, et d'autre part, la continuité de la phase de polyamide. Pour cela, deux types de polyéthylène fonctionnalisé ont été utilisés, de fonctionnalité différente et conduisant à des rendements de greffage différentes.

Nous avons mis en évidence qu'une morphologie co-continue est obtenue pour des teneurs en polyamide comprise entre 30wt% et 50wt%. Le mélange bimodal de polyamides peut contenir jusqu'à 66wt% de longues chaînes. Au-delà, la continuité du PA et la nanostructuration disparaissent. L'épaisseur des domaines de polyamides est directement reliée à la quantité d'interface et donc à la quantité de copolymères formés au cours de l'extrusion.

Un recuit de ces alliages, au dessus de la fusion du PA, permet d'atteindre une morphologie plus proche de l'équilibre thermodynamique. Les morphologies évoluent fortement pendant le recuit en fondu. La phase PA devient parfaitement continue.

Nous avons aussi étudié les propriétés cristallines du polyamide et du polyéthylène dans les copolymères purifiés et dans les alliages par analyse calorimétrique différentielle et par diffraction des rayons X aux grands angles. Malgré le confinement des deux phases, les chaînes de polyamide et du polyéthylène sont cristallisées.
Dans les copolymères greffés, le nombre de greffons de PA par chaîne influence la phase cristalline des greffons de PA. Plus le squelette porte de greffons, plus le repliement de chaînes est gêné, ce qui favorise des conformations parallèles, c'est-à-dire la phase γ pour le polyamide. Au contraire, quand le squelette porte moins de greffons, le repliement des chaînes cristallines semble plus favorable. Les conformations de chaînes antiparallèles sont possibles et le PA cristallise majoritairement en phase α.

Dans les alliages, les chaînes de copolymère greffé sont gonflées par les chaînes libres de FPE et de PA. Les chaînes de copolymère comme les chaînes non-greffées de FPE et de PA cristallisent. Le confinement du polyamide dans des domaines d'épaisseur nanométriques provoque un retard à la cristallisation. Ce retard à la cristallisation varie avec la taille des

domaines et donc avec le taux de copolymère. Le polyamide s'organise en lamelles cristallines dans les domaines confinés et continus de PA. Les chaînes de PA seraient principalement parallèles aux interfaces. En l'absence de chaînes liens entre ces lamelles, nous pouvons prévoir un comportement mécanique fragile quand les domaines de PA sont étirés aux grandes déformations.

Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés mécaniques de ces alliages. A température ambiante, la ductilité des alliages provient surtout de la phase de FPE. Quelque soit le FPE utilisé, les alliages synthétisés avec uniquement les grandes chaînes de PA, sont faiblement renforcés par rapport au FPE. Avec uniquement les petites chaînes de polyamide, un renforcement important est observé. Lorsque les grandes chaînes de polyamide sont incorporées, ce renforcement est conservé tant que la morphologie reste co-continue.

A 150°C, l'alliage synthétisé avec le FPE1 et uniquement les petites chaînes de PA casse à 50%, celui réalisé avec un mélange des deux polyamides résiste jusqu'à 230%. Nous mettons alors en évidence que les chaînes longues de PA jouent leur rôle de chaînes liens entre les cristallites de PA. A 150°C, les alliages contenant le FPE2 sont aussi ductiles, mais cette fois c'est l'alliage contenant uniquement les petites chaînes qui a le meilleur allongement à la rupture (200%). Les alliages à deux polyamides présentent des allongements à la rupture légèrement inférieurs. L'alliage à base de FPE2 et de petites chaînes de polyamide a un comportement mécanique particulier à haute température car il contient très peu ou pas de polyamide fragile non-réagi et car les chaînes de copolymère « hyper-greffées » jouent le rôle de molécules liens entre les cristallites. La plupart des chaînes de PA sont reliées au squelette FPE2.

Des expériences de diffusion et diffraction des rayons X couplées à des observations en microscopie électronique à transmission avant et après traction nous ont permis de corréler les évolutions structurales et morphologiques aux comportements mécaniques de ces alliages. Nous montrons que ces alliages se déforment initialement avec une orientation des domaines de polyéthylène et de polyamide parallèlement à la traction. Puis, une orientation des chaines et des domaines cristallins contenus dans les domaines de FPE et de PA. Quand les domaines cristallins de PA se déforment, les chaînes liens si elles existent évitent la fracture.
Nous avons donc mis en évidence deux voies de synthèse pour former des alliages nanostructurés et co-continus avec des chaînes liens entre les cristallites de PA. Une première méthode consiste à introduire des grandes chaînes de PA enchevêtrées. Les longues chaînes

cristallisent avec les petites chaînes de PA nécessaires à la nanostructuration. En utilisant un long squelette de fonctionnalité élevée (FPE2), l'alliage contenant uniquement des petites chaînes de PA est aussi ductile à haute température car ce long polyéthylène lie tous les greffons de PA.

Finalement, cette étude a permis de déterminer le rôle de chacun des constituants dans les mécanismes de déformation d'alliages nanostructurés à base de polyamide 6 et de polyéthylène fonctionnalisé, à haute température. Nos systèmes avec cette ductilité à haute température pourraient être profitables pour des applications à haute température dans la câblerie et dans le secteur automobile. Cette étude ouvre de nombreuses perspectives pour la conception de nouveaux matériaux nanostructurés à partir de polymères existants. Un squelette plus rigide ou plus cristallin ou des greffons avec des propriétés spécifiques pourraient être envisagés pour de nouveaux alliages.

Annexes

ANNEXE A. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 254

A.I. EXTRUSION 254
A.II. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (TEM) 254
A.III. EXTRACTIONS SELECTIVES 254
A.IV. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE DU POLYAMIDE 255
A.V. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE DU POLYETHYLENE 256
A.VI. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) 256
A.VII. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) 256
A.VIII. TRACTION 257
A.IX. DIFFUSION DES RAYONS X (SAXS ET WAXS) 257

ANNEXE B. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE DE PA DANS LES ALLIAGES 258

B.I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN PA DANS UN ALLIAGE DE FPE2/[SPA+LPA] 258
B.I.1. BILAN MASSIQUE DES ALLIAGES 259
B.I.2. CARACTERISATION DES GREFFONS DE PA 260
B.I.3. CARACTERISATION DES CHAINES LIBRES DE FPE 261
B.I.4. COPOLYMERES 262
B.II. INFLUENCE DE LA TENEUR EN LPA 263

ANNEXE C. INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION SUR LES COURBES DE DMA 265

C.I. TEMPERATURE D'EXTRUSION 265
C.II. VITESSE D'EXTRUSION 266

ANNEXE D. INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA TENEUR EN PA SUR LES RELAXATIONS MECANIQUES EN DMA 267

D.I. INFLUENCE DE LA TENEUR EN PA 267
D.II. INFLUENCE DE LA TENEUR EN POLYAMIDE DE GRANDE MASSE 268

Annexe A. Protocoles expérimentaux

A.I. **Extrusion**

Les polymères sont préalablement séchés à 80°C, sous vide pendant une nuit. Les alliages FPE / PA sont ensuite réalisés dans deux microextrudeuses à bi-vis corotatives, de marque *DACA (*capacité de 5cm^3) ou DSM (capacité 15cm^3). L'introduction des produits (d'abord la polyoléfine puis le polyamide) dure en moyenne deux minutes. L'extrusion est effectuée pendant 3 minutes 30, à 60 tours par minute et sous balayage d'azote. La température d'extrusion est ajustée en fonction de la température de fusion du polyamide 6 utilisé : 220°C pour le polyamide de petite masse SPA (2.5 kg/mol) et 250°C pour le polyamide de grande masse LPA (15 kg/mol). Les alliages extrudés sont ensuite conservés dans un dessiccateur pour éviter l'hydrolyse des fonctions anhydride maléique qui n'ont pas réagi et la plastification de nos alliages par l'humidité.

A.II. **Microscopie électronique à transmission (TEM)**

Les échantillons observés sont des coupes de polymère de 60 nm d'épaisseur, préparées à l'aide d'un ultracryomicrotome équipé d'un couteau de diamant à -100°C et déposées sur des grilles de cuivre (mèche 400) Les coupes sont marquées à l'aide d'une solution d'acide phosphotungstique (2% en masse), d'alcool benzylique (2% en masse) et d'eau distillée (96% en masse) pendant 5 minutes à température ambiante. La phase polyamide est marquée par fixation de l'acide phosphotungstique sur le carbonyl du groupement amide, principalement dans la phase amorphe. Elle apparaît noire sur les photographies de TEM alors que la phase polyoléfine reste blanche. Ces photographies ont été réalisées sur un microscope électronique *Zeiss CEM902* à 80kV.

A.III. **Extractions sélectives**

Pour caractériser la composition d'un alliage, deux extractions sélectives successives sont réalisées. Environ 2g de produit sont découpés en petits morceaux ou cryo-broyés pour augmenter la surface d'échange entre la poudre et le solvant. Le polyéthylène non-greffé est d'abord extrait au chloroforme dans un extracteur de type Soxhlet, pendant 48 heures. Cet extracteur permet d'extraire la partie soluble du produit dans le chloroforme à chaud. A la fin de l'extraction, le résidu non soluble (copolymère et polyamide non-greffé) est séché sous vide, pesé et récupéré dans la cartouche d'extraction. Après avoir évaporé le solvant du ballon

à l'aide d'un rotavapor, la partie solubilisée dans le chloroforme est aussi pesée. Elle doit correspondre aux chaînes libres de PE.

L'extraction à l'acide formique est réalisée dans un ballon de 250 mL, sur un chauffage à reflux, pendant 24 heures. Le ballon contient le résidu non-soluble de la première extraction et 100 mL d'acide formique chauffé dans un bain d'huile à 40°C. A la fin de l'extraction, le filtrat et le résidu non-soluble sont séparés en filtrant le mélange sur un montage de filtration relié à une trompe à eau. Le filtre utilisé est en polypropylène, le diamètre de ses pores est de 15 microns. La première filtration permet d'isoler le filtrat. Le résidu non-soluble est ensuite lavé très soigneusement avec de l'eau millipore pour éliminer toute trace d'acide. Un papier pH permet de contrôler la neutralité du résidu. Pour précipiter le produit solubilisé dans l'acide formique, nous ajoutons de l'eau distillée (5 fois le volume de la première filtration). Le précipité très fin qui s'est formé et qui a bien sédimenté au bout de quelques jours est filtré avec un filtre en ester de cellulose dont le diamètre des pores est 0.025 microns. Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation. Les produits extraits et résiduels sont séchés à l'étuve sous vide pendant 24 heures à 50°C puis pesés.

A.IV. **Chromatographie d'exclusion stérique du polyamide**

Une méthode de dosage des polyamides a été mise au point par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Cette méthode a été utilisée pour caractériser le mélange de polyamides non greffés des nos alliages. La distribution en masse du PA est déterminée par GPC, dans l'alcool benzylique à 130°C, avec deux détecteurs (un réfractomètre et un détecteur différentiel de viscosité). Les mélanges de polyamides sont solubilisés pendant 3 heures à 140°C dans l'alcool benzylique (concentration à 3.09 mg/ml). Les mesures de GPC sont effectuées sur un appareil GPCV 2000 Waters, avec un débit affiché de 0.92 mL/min et 3 colonnes Styragel (2HT6E +1 HT2) étalonnées avec des standards de polyméthacrylate de méthyle.

Les résultats sont ensuite importés puis traités dans WinGPC de James Lesec. Les signaux du LPA et du SPA sont suffisamment séparés pour que la forme du signal d'un mélange de deux PA nous permette de déterminer la composition de ce mélange. Ainsi, nous avons décomposé le signal donné par le détecteur de viscosité en ajustant les coefficients d'une combinaison linéaire des signaux du SPA et du LPA. Comme la distribution en masse du LPA traîne vers les faibles masses, nous avons pris soin de déterminer d'abord le coefficient correspondant au LPA, au maximum de son pic. Les coefficients de la combinaison linéaire normalisés nous donnent donc la composition en faibles et en grandes masses de PA dans les deux mélanges

de PA. Cette méthode a été vérifiée sur des mélanges de PA de composition connue, préparés soit par extrusion, soit directement en solution.

A.V. **Chromatographie d'exclusion stérique du polyéthylène**

La distribution massique des polyéthylènes fonctionnalisés est aussi déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (GPCV 2000 Waters équipé de trois colonnes Styragel (2HT6E +1 HT2) et d'un détecteur réfractomètre et d'un détecteur différentiel de viscosité). Les échantillons sont dissous trois heures dans du 1,2,4-trichlorobenzène à 140°C (concentration : 1.31 mg/mL). Ils sont analysés dans ce solvant à un débit affiché de 0.92 mL/min, après calibration des colonnes avec des standards de polystyrène.

A.VI. **Analyse mécanique dynamique (DMA)**

Les échantillons ont été caractérisés par analyse mécanique dynamique (DMA) sur un appareil *TA Instrument modèle Q800*. Les échantillons testés sont des éprouvettes rectangulaires de 10 mm de hauteur, de 5 mm de largeur et de 0,8 mm d'épaisseur découpées à l'emporte pièce sur des films pressés à 250°C, sous 4 tonnes pendant 2 minutes. Des mesures du module de conservation E', du module de perte E'' et de la tangente de perte tan δ sont réalisées en tension-film, dans le domaine linéaire (petites déformations), à la fréquence de 1Hz. La température varie de –120°C à 240°C à une vitesse de 3°C/min.

A.VII. **Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)**

Les échantillons ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de déterminer d'éventuelles transformations endothermiques (fusion) ou exothermiques (cristallisation) au sein d'un matériau. Elle mesure la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une capsule référence vide en aluminium, pendant une rampe en température. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'hélium avec des échantillons de 9 à 11 mg sur un appareil de chez *TA Instruments DSC Q1000.* Le protocole de mesure est le suivant :

- premier chauffage à 10°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 260°C
- isotherme à 260°C pendant 5 minutes pour effacer l'histoire thermique
- refroidissement à –10°C/min jusqu'à –100°C
- isotherme à -100°C pendant 5 minutes
- deuxième chauffage à 10°C/min jusqu'à 260°C

Les températures de cristallisation et de fusion correspondent aux extrema respectifs des pics endothermiques du deuxième chauffage et des pics exothermiques du refroidissement. Les

enthalpies de transition sont mesurées à partir de l'aire du pic associé à chaque transition. Les taux de cristallinité dans les alliages sont calculés par rapport aux enthalpies de référence du polyamide 6 100% cristallin et du polyéthylène 100% cristallin puis normalisés par la teneur de chacune des phases pour avoir des résultats comparables aux polymères en masse.

A.VIII. **Traction**

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai de traction Instron 5564 équipée d'une enceinte climatique et d'un capteur de 500 N. Cinq éprouvettes pressées de 0,8 mm d'épaisseur sont testées pour chaque alliage. La longueur utile est de 15 mm, la largeur utile est de 2 mm. A température ambiante et à 150°C, les vitesses de déformation sont respectivement de 50 et 10 mm/min. Les éprouvettes sont placées 10 minutes à 150°C avant le début de l'essai de traction.

A.IX. **Diffusion des rayons X (SAXS et WAXS)**

Les mesures de diffusion ont été réalisées au CERDATO par Sylvie Tencé-Girault sur un montage du service LEM réglé, entretenu et calibré par Sylvie Lebreton. .Les expériences de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) sont réalisées à température ambiante en transmission avec pour faisceau la raie Kα du cuivre (λ=1.54 Å) produite par un générateur de rayons X Inel XRG3D fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Le signal aux grands angles est recueilli sur un détecteur courbe d'ouverture 120°, Inel CPS120 pendant 3000 secondes puis traité avec un logiciel Inel Peakoc pour les mesures de cristallinité. Le signal aux petits angles est recueilli sur un détecteur linéaire Inel LPS50 situé à 80 cm ou 190cm de l'échantillon. La durée d'acquisition est de 50000 secondes, nous permettant une acquisition du signal entre q ~ 0.006 $Å^{-1}$ et 0.15 $Å^{-1}$. Les corrections standards sont effectuées sur les mesures SAXS et WAXS : le spectre est normalisé par la transmission et l'épaisseur de l'échantillon, l'intensité du faisceau incident, la durée d'acquisition puis corrigé du signal à vide.

Annexe B. Influence de la composition du mélange de PA dans les alliages

B.I. Influence de la teneur en PA dans un alliage de FPE2/[SPA+LPA]

Les résultats présentés ici complètent ce qui a été discuté dans les paragraphes 2.E.I, 3.C.IV.1 et 3.D.III.1. Nous avons fait varier la teneur en PA dans des alliages composés de FPE2 et d'un mélange de PA6 avec 55wt% de LPA et 45wt% de PA6 SPA. Dans la suite, nous adopterons la notation Bx pour désigner un alliage qui a x wt% de PA6 et (100-x) wt% de FPE2. Nous avons fait varier x de 0 à 100. Les alliages ont été préparés en deux étapes : une première étape a consisté à pré-mélanger les PA6 et durant la seconde étape, l'extrusion réactive a été réalisée.

Sur la Figure B-1-a, nous rappelons le nom, la composition et le rapport molaire MAH/NH_2 de chaque échantillon. Jusqu'à 50wt% de PA6, l'espèce réactive majoritaire est l'anhydride maléique. L'extrusion réactive de l'alliage B57 a lieu dans les conditions stœchiométriques. Au dessus de 57wt% de PA6, l'espèce majoritaire devient les amines terminales des chaînes de PA6.

a

Bx	Composition du mélange FPE2/PA	Rapport molaire MAH/NH_2
B20	80/20	5.4
B25	75/25	4.1
B30	70/30	3.2
B32	68/32	2.9
B34	66/34	2.6
B36	64/36	2.4
B40	60/40	2.0
B45	55/45	1.7
B50	50/50	1.4
B57	43/57	1.0
B75	25/75	0.5
B100	100/0	0.0

b

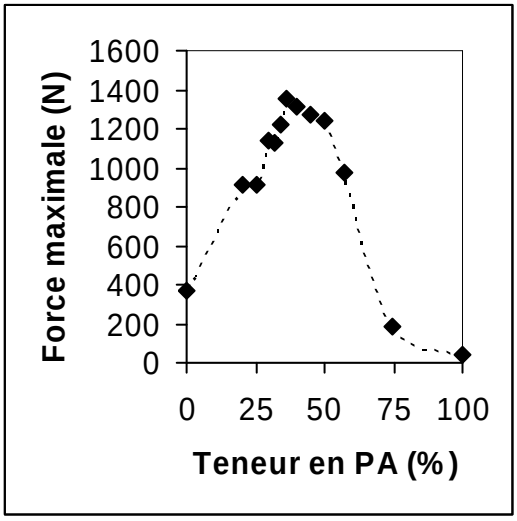


Figure B-1 : (a) Rapport molaire MAH/NH_2 dans les alliages
(b) Evolution de la force maximale pendant l'extrusion en fonction de la teneur en PA

Pour chaque alliage, nous avons suivi la force pendant la durée de l'extrusion. A la fin de l'extrusion réactive, la force se stabilise et atteint une valeur maximale. Cette valeur nous renseigne sur l'augmentation de la viscosité de l'alliage, induite par le greffage du PA sur le

FPE, et par la structuration de l'alliage dans le fondu. L'évolution de la force à la fin de l'extrusion est représentée en fonction de la teneur en PA (Figure B-1-b). Cette courbe est en forme de cloche asymétrique. Lorsque les teneurs en PA sont faibles, la force maximale atteinte augmente avec la teneur en PA. Ensuite, la force atteint un plateau pour les alliages contenant entre 34 et 50wt% de PA. Comme la force atteinte est alors la plus importante, ces alliages sont aussi les plus visqueux, signe d'un taux de greffage élevé. Ce plateau correspond à des rapports molaires MAH/NH_2 entre 2.6 et 1.4. Au dessus de 50wt%, la force maximale atteinte diminue de nouveau, preuve que le greffage se fait moins bien. Dans les conditions stœchiométriques, le greffage n'est donc pas optimal. D'autres paramètres limitent la réaction, comme la diffusion des chaînes non-greffées vers l'interface et l'encombrement stérique de l'interface.

Nous présentons les compositions des quatre alliages B20, B30, B36 et B50, déduites des extractions sélectives et par bilan de masse. Les caractéristiques des chaînes de PA et de FPE non-réagies sont comparées par GPC. Les copolymères formés sont observés au TEM et caractérisés par SAXS.

B.I.1. Bilan massique des alliages

Nous observons d'abord qu'il reste toujours des chaînes non-réagies de PA et de FPE2 (Tableau B-1). La réaction n'est donc jamais totale. Quand la teneur initiale en PA augmente dans un alliage, la proportion de chaînes non-réagies de PA augmente. Parallèlement, la fraction massique en chaînes non-réagies de FPE2 diminue.

Bx	FPE/PA	Alliage				
		%wtPA libre	%wtFPE libre	%wt copolymère	Rapport molaire	Rendement
B20	80/20	13	63	24	5,4	0,06
B30	70/30	15	48	37	3,2	0,16
B36	64/36	22	35	43	2,4	0,16
B50	50/50	36	28	36	1,4	0,20

Tableau B-1 : Compositions massiques des alliages B20, B30, B36 et B50

Pour des teneurs initiales en PA de 20 à 36wt%, la quantité de copolymères dans les alliages augmente progressivement (de 24wt% à 43wt%). Elle chute pour l'alliage B50. Comme déjà observé sur l'évolution de la force pendant l'extrusion réactive, le greffage du PA sur FPE2 semble se faire moins bien pour cet alliage. A la fin de la réaction, seulement 36wt% de

copolymères sont formés. Par ailleurs, l'alliage B36, qui a un rapport molaire largement au dessus du rapport stœchiométrique, contient pourtant la plus grande quantité de copolymères.

Plusieurs facteurs peuvent limiter le rendement de l'extrusion réactive. La quantité des groupements réactifs minoritaires ne limite pas la réaction. En effet, l'alliage B50 est celui des quatre alliages qui contient la plus grande quantité d'espèces minoritaires et sa teneur en copolymères est faible. Le greffage peut être limité par des contraintes stériques. La diffusion du LPA, long et enchevêtré dans le fondu, vers l'interface peut limiter son greffage. De plus, une fois qu'une chaîne de FPE2 est greffée en un point, l'accès à l'interface pour un nouveau greffon peut être plus difficile. Il existe aussi une compétition entre le regreffage de cette chaîne de FPE2 et le greffage d'une nouvelle chaîne de FPE2.

B.I.2. Caractérisation des greffons de PA

Nous souhaitons déterminer le taux de greffage des chaînes de LPA et de SPA pour mieux connaître ce qui limite le rendement de l'extrusion réactive. Nous avons donc dosé la proportion SPA / LPA dans le PA libre par GPC et déduit le nombre de greffons SPA et LPA sur le copolymère. Dans le PA libre, la proportion massique SPA/LPA dépend peu de la teneur initiale en PA dans les alliages. Elle est d'environ 23 / 77 en masse. Le nombre de greffons LPA sur les copolymères est toujours très inférieur au nombre de greffons SPA. Pour 100 greffons de PA, B20 possèdent, en moyenne, 3 greffons LPA, B30 : 6, B36 : 5 et B50 moins d'un.

Sur la Figure B-2, nous comparons aussi le taux de greffage du PA, du LPA et du SPA. Le taux de greffage du LPA est toujours très inférieur à celui du SPA. Le greffage du LPA est vraiment limité par la diffusion de la longue chaîne vers l'interface et à l'interface, et par la faible quantité d'unités réactives.

De plus, dans les alliages à plus grande teneur en PA (36wt% et 50wt%), il existe une compétition entre le greffage du SPA et le greffage du LPA. Comme les chaînes de SPA se greffent plus facilement et plus rapidement que les chaînes de LPA, le taux de greffage du LPA chute plus vite que celui du SPA.
Dans les alliages, le taux de greffage total du PA est maximisé, quand les taux de greffage du SPA et du LPA sont aussi maximisés. Il semble que cela se fasse à une teneur en PA intermédiaire, de 30wt%.

a

Bx	PA libre (wt%)		Copolymère (nombre %)	
	SPA	LPA	N(SPA)	N(LPA)
B20	24	76	97	3
B30	24	76	94	6
B36	22	78	95	5
B50	23	77	100	0

b

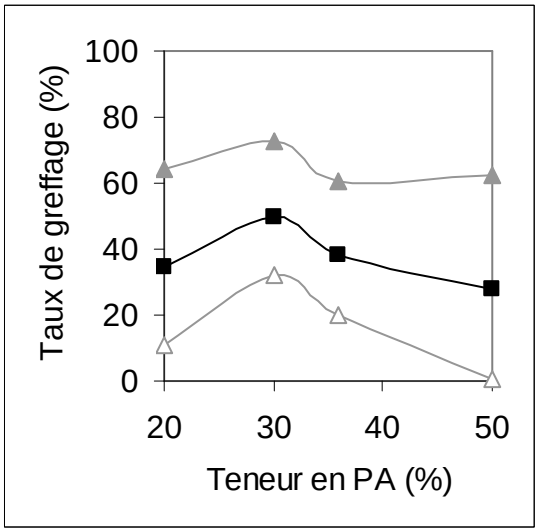


Figure B-2 : (a) Analyse GPC du PA libre et nombre de greffons SPA/LPA sur copolymères
(b) Taux de greffage du PA (carré noir), du LPA (triangle gris vide) et du SPA (losange gris plein)

B.I.3. Caractérisation des chaînes libres de FPE

Il est intéressant de caractériser les chaînes libres de FPE2 pour caractériser les squelettes effectivement greffés et comprendre la structure des copolymères greffés. La Figure B-3 présente les élugrammes du FPE2 initial et des fractions libres extraites dans les alliages B20, B30, B36 et B50.

L'élugramme du FPE2 est constitué de deux populations de chaînes de longueurs différentes : le pic principal se situe vers 22 mL alors qu'un épaulement correspondant à des plus grandes chaînes est observable vers 21 mL. L'épaulement disparaît sur les élugrammes des chaînes non-réagies. Les chaînes de FPE2 greffées sont donc les plus longues de la distribution initiale de chaînes de FPE2. De plus, le maximum de l'élugramme du PE libre est décalé vers les grands volumes d'élution, quand la teneur en PA dans l'alliage augmente. Le PE libre a donc une masse plus petite dans les alliages avec une plus grande teneur en PA. Quand la teneur en PA augmente, le greffage se fait sur des nouvelles chaînes de FPE2, chaînes qui sont de plus en plus courtes.

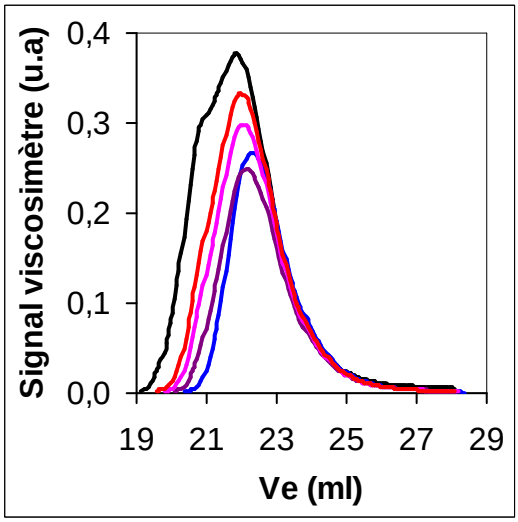


Figure B-3 : Elugrammes des FPE2 non-réagis extraits des alliages B20 (rouge), B30 (rose), B36 (violet) et B50 (bleu) et du FPE2(noir)

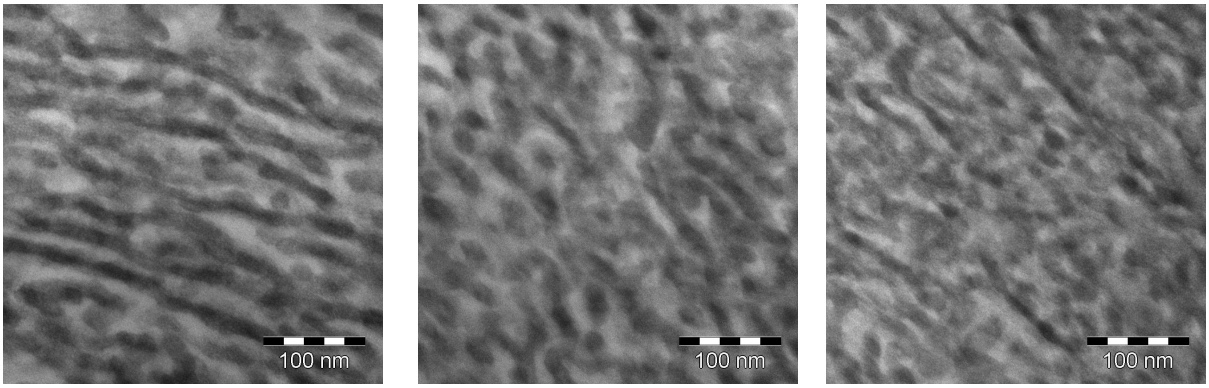
B.I.4. Copolymères

Pour chaque alliage, le bilan de masse nous permet aussi de déduire la composition des copolymères greffés sur le Tableau A-2. Les quatre copolymères sont asymétriques. La teneur en PA6 dans les copolymères varie avec la teneur initiale de PA6 dans l'alliage.

Bx	Copolymère		TEM	SAXS	
	%wt PA	%wt FPE	P (nm)	d (nm)	ξ (nm)
B20	29	71	22	54	10
B30	44	56	27	47	12
B36	34	66	33	41	13
B50	39	61	23	36	12

Tableau B-2 : Caractérisation des copolymères extraits des alliages B20, B30, B36 et B50

Quelle que soit la teneur en PA dans l'alliage, les copolymères adoptent des morphologies très similaires, mélange de « cylindres » connectés et de « lamelles ondulées » (Figure B-4). Les tailles caractéristiques de l'arrangement PE/PA mesurées sur les images TEM sont entre 20 et 35nm. Les spectres SAXS sont présentés sur la Figure B-5. Ils sont modélisés par l'équation de Teubner-Strey, caractéristiques d'une organisation en microémulsion bi-continue. La distance caractéristique et la longueur de corrélation sont données dans le Tableau B-2. Plus la teneur en PA dans l'alliage augmente, plus la distance PE/PA diminue. Le pic de diffusion des copolymères extraits des alliages B20 et B30 n'est pas assez bien défini pour être modélisé raisonnablement.



B20 *B30* *B50*

Figure B-4 : Images TEM des copolymères extraits des alliages B20, B30 et B50

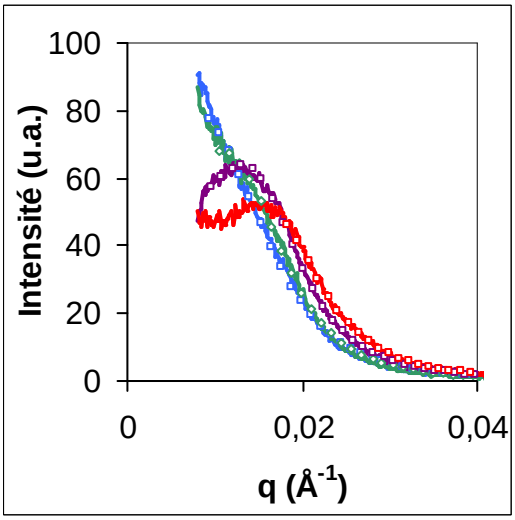


Figure B-5: Spectres SAXS des copolymères extraits des alliages
B20 (bleu) ; B30 (vert) ; B36 (violet) ; B50 (rouge)
Les données expérimentales et modélisées sont respectivement représentées par une ligne continue et par des symboles

B.II. **Influence de la teneur en LPA**

Cette partie complète les résultats présentés dans les paragraphes 2.E.II, 3.C.IV.2 et 3.D.III.2. Dans cette partie, nous avons fait varier la proportion relative en LPA, en conservant une teneur en PA constante et égale à 36wt%. Dans la suite, nous adoptons la notation Ax pour désigner un alliage dont la composition est 64wt% FPE2 + 36wt% [x %LPA + (100-x) SPA]. Par exemple, la phase de PA de l'alliage A25 contient 25wt% de LPA et 75wt% de SPA. Au total, sept proportions de LPA ont été étudiées : 0 ; 25 ; 40 ; 55 ; 60 ; 66 et 100%.

Bx	Composition du mélange LPA/SPA	Rapport molaire MAH/NH_2
A0	0/100	1.4
A25	25/75	1.7
A40	40/60	2.0
A55	55/45	2.4
A60	60/40	2.6
A66	66/33	2.8
A100	100/0	6.1

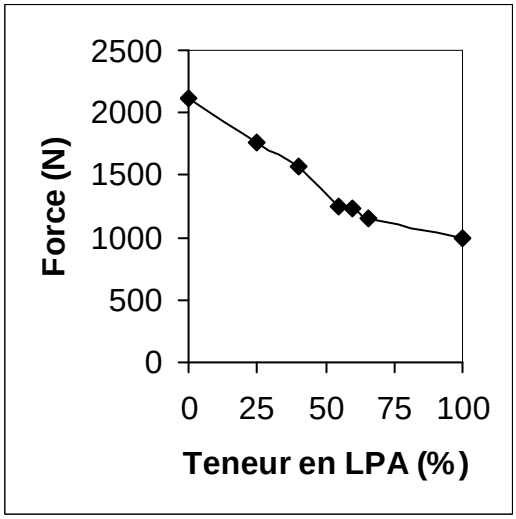


Figure B-6 : (a) Rapport molaire des alliages à teneur en LPA variable
(b) Evolution de la force maximale atteinte pendant l'extrusion
en fonction de la teneur en LPA

Les espèces réactives NH_2 dans la réaction NH_2/MAH sont d'autant plus en défaut, que la teneur en LPA dans l'alliage est grande. En effet, les chaînes de LPA possèdent beaucoup moins d'extrémités réactives que les chaînes de SPA. Le rapport molaire d'une extrémité NH_2 par rapport aux amides de la chaîne de LPA est six fois plus faible que celui du SPA.

La Figure B-6 montre l'évolution de la force maximale atteinte pendant l'extrusion réactive en fonction de la teneur en LPA. Quand la teneur en LPA augmente, la valeur maximale de cette force diminue. La force maximale atteinte permet d'évaluer la viscosité des alliages, qui dépend du greffage et de la structuration du fondu. La diminution de la force maximale traduit un taux de greffage moins important quand la fraction en LPA est grande. Le rendement de l'extrusion réactive est en partie limité par l'insuffisance d'espèces réactives NH_2. Les chaînes de LPA diffusent aussi plus lentement et plus difficilement vers l'interface, ce qui rend le greffage sur les chaînes de FPE2 moins efficace.

Annexe C. Influence des conditions d'extrusion sur les courbes de DMA

L'influence des conditions d'extrusion a été présentée sur le module de conservation à 150°C dans le paragraphe 3.B.II.3. Nous présentons ici l'ensemble des spectres thermomécaniques de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] extrudé à différentes températures à vitesse de cisaillement constante (60 rpm) puis à différentes vitesses à température d'extrusion constante (250°C).

C.I. **Température d'extrusion**

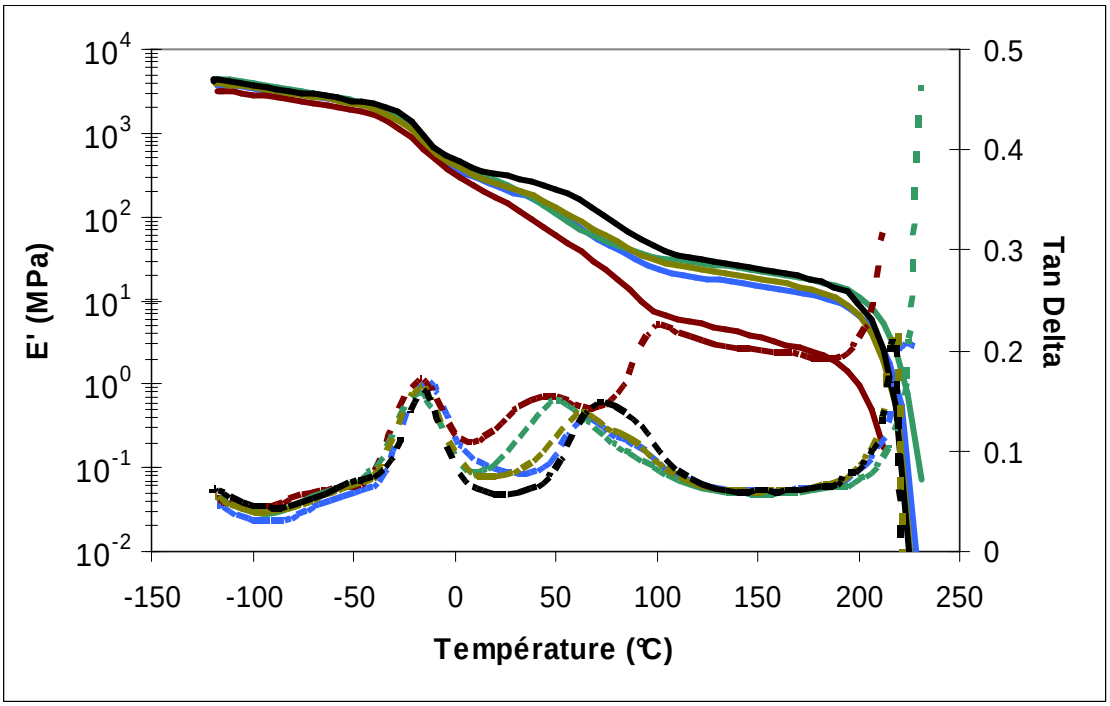


Figure C-1 : Spectres thermomécaniques des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 250°C (bleu), 260°C (kaki), 270°C (vert foncé), 280°C (noir) et 295°C (marron)

Température d'extrusion (°C)	Module à 25 °C (MPa)	Module à 150°C (MPa)
250	220	14
260	237	18
270	244	23
280	309	24
295	148	3.6
Recuit	228	23

Tableau C-1 : Modules de conservation à 25 et 150°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] En fonction de la température d'extrusion

C.II. **Vitesse d'extrusion**

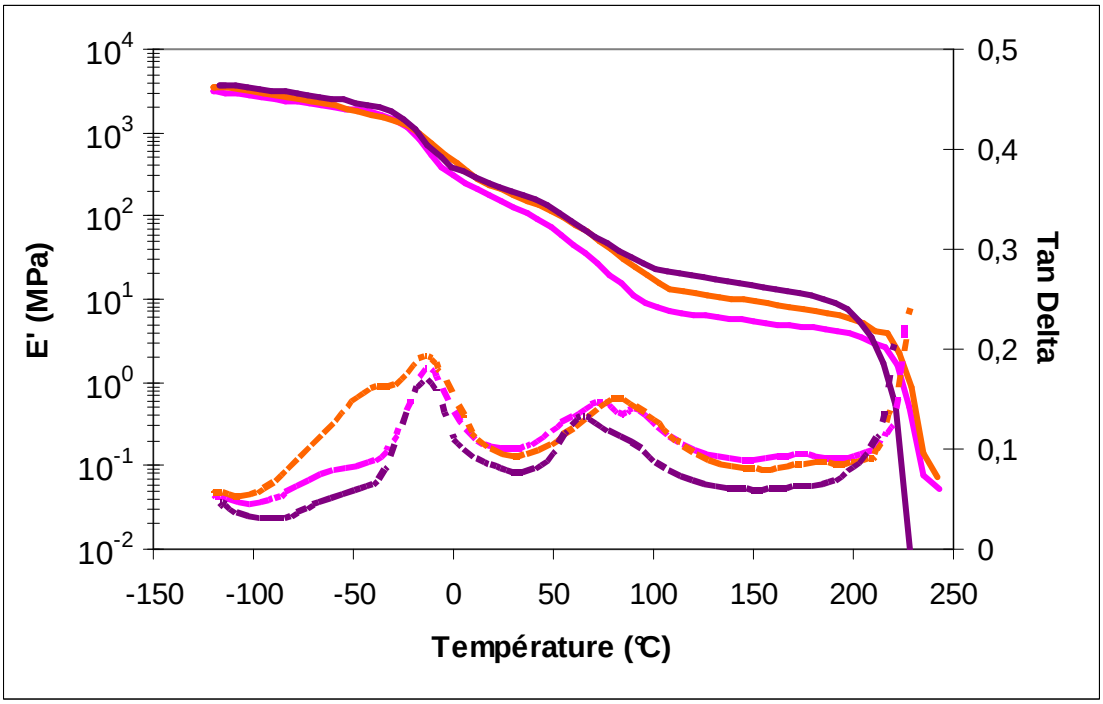


Figure C-2 : Spectres thermomécaniques des alliages FPE2+[SPA+LPA] extrudés à 60rpm (violet), 100rpm (orange), 200rpm (rose)

Alliage	Module à 25 °C (MPa)	Module à 150°C (MPa)
60 rpm	220	14
100 rpm	202	9.4
200 rpm	148	5.4

Tableau C-2 : Modules de conservation à 25 et 150°C de l'alliage FPE2+[SPA+LPA] En fonction de la vitesse d'extrusion

Annexe D. Influence de la composition et de la teneur en PA sur les relaxations mécaniques en DMA

D.I. Influence de la teneur en PA

Les courbes de l'évolution de tan delta avec la température sont présentées sur la Figure D-1. Elles ont été décalées verticalement pour plus de lisibilité. Dans tous ces alliages, les relaxations mécaniques principales des phases amorphes de FPE2 et de PA sont respectivement autour de -10°C et de 70°C. Quand la teneur en PA de l'alliage augmente, ces deux transitions ne sont pas décalées en température mais leurs intensités relatives sont modifiées. L'intensité de la relaxation β du FPE diminue alors que l'intensité de la relaxation α du PA semble augmenter. Les deux phases amorphes sont donc toujours immiscibles. Les chaînes de PA et de PE de ces deux phases ne sont ni affectées par leur confinement dans la nanostructure des alliages, ni perturbées quand elles constituent le copolymère greffé.

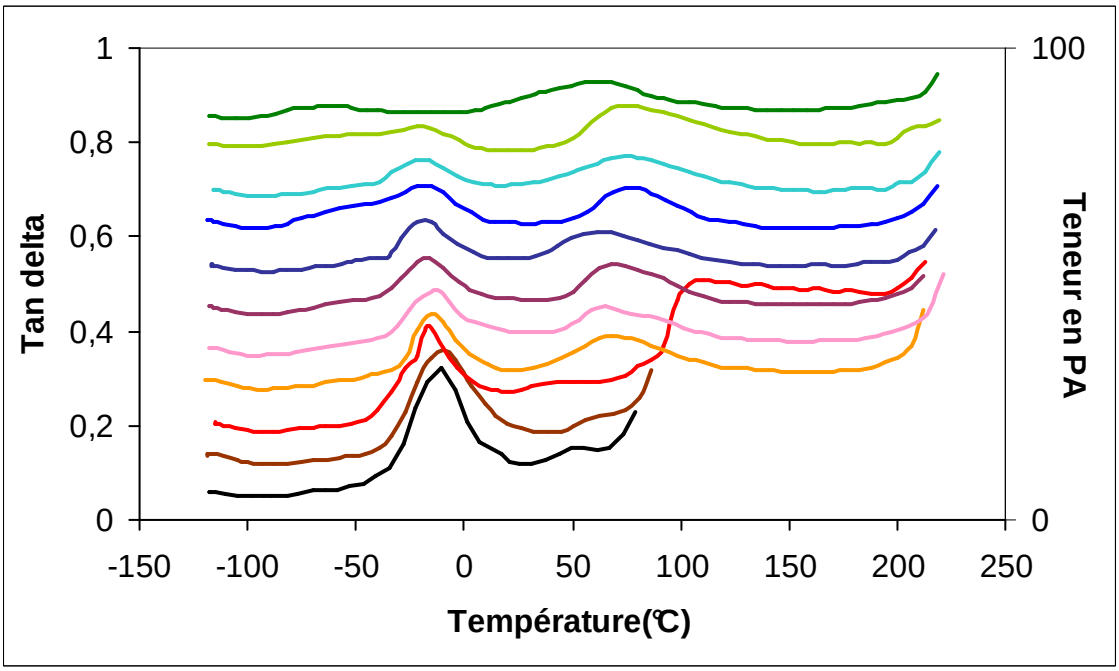


Figure D-1 : B0 (noir) B20 (marron) B25 (rouge) B30 (orange) B36 (rose) B40 (violet) B45 (bleu foncé) B50 (bleu) B57 (bleu clair) B75 (vert clair) B100 (vert foncé)

Il est plus difficile de conclure sur l'effet de la teneur en PA sur les transitions α du PA et du FPE par rapport à la fusion du FPE. Ces trois transitions mécaniques sont très rapprochées et autour de 70°C. La fusion de la phase de FPE2 est plus intense et très dissociée de la transition α du PA, quand cette phase est en matrice. De plus, les valeurs de tan delta des alliages contenant moins de 25wt% augmentent terriblement vers 100°C. Le module de perte,

au dessus de cette température, devient supérieur au module de conservation, preuve que ces alliages s'écoulent. L'écoulement des autres alliages se produit à la fusion du PA vers 220°C.

D.II. **Influence de la teneur en polyamide de grande masse**

Pour déterminer l'influence de la teneur en LPA sur les relaxations mécaniques, les courbes de tan delta en fonction de la température sont comparées sur la Figure D-2. Les relaxations mécaniques du PA et du FPE (déjà décrite dans le paragraphe 3.A.1) ont toujours lieu aux mêmes températures.

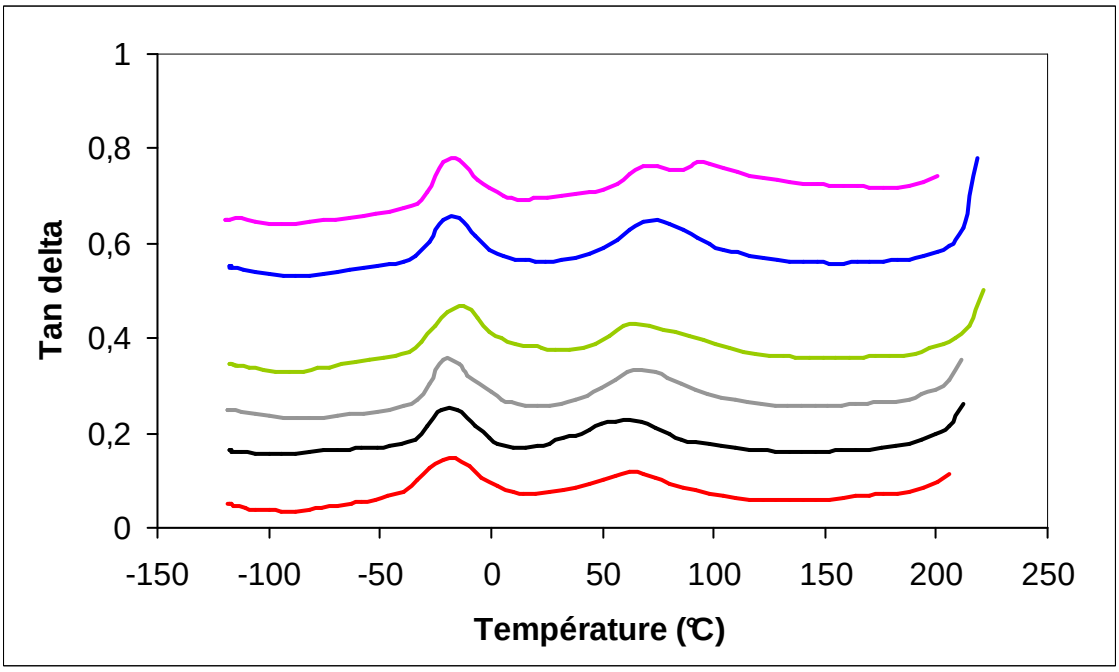


Figure D-2: Evolution de tan delta en fonction de la teneur en LPA
A0 (rouge) A25 (noir) A40 (gris) A55 (vert) A60 (bleu) et A66 (rose)

Les courbes diffèrent seulement vers 70°C, gamme de température où ont lieu les transitions α du PA et du FPE2 et la fusion du FPE2. Quand la fraction massique en LPA augmente, le pic de tan delta vers 70°C s'élargit, voire se dédouble. Ce phénomène correspond à l'écoulement de l'alliage dès la fusion du FPE2.

Incorporation de chaînes longues dans des alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins: extrusion réactive, structure et propriétés mécaniques

Des alliages nanostructurés, co-continus et thermodynamiquement stables sont synthétisés, par extrusion réactive d'un polyéthylène fonctionnalisé (FPE) et d'un mélange bimodal de petites et longues chaînes de polyamide 6 (PA). Les petites chaînes réagissent rapidement pour former beaucoup de copolymères, garantissant ainsi la nanostructuration. Le greffage et l'incorporation des longues chaînes a pour but d'introduire des enchevêtrements et des molécules liens entre les cristallites de PA. Deux extractions sélectives successives nous ont permis de caractériser les chaînes de copolymères greffés et les chaînes non-réagies de FPE et de PA. Les propriétés macroscopiques des alliages sont optimisées en jouant sur l'ordre d'introduction des constituants, les conditions d'extrusion et la composition de la phase de PA. L'étude structurale des alliages et des copolymères greffés précise l'organisation des chaînes dans les deux nanostructures. Les deux phases de FPE et PA cristallisent de manière confinée ce qui confère aux alliages des propriétés mécaniques remarquables. Aux faibles déformations et au dessus de la fusion du FPE, les alliages de composition 64/36 FPE/PA en masse, présentent une tenue thermomécanique d'une vingtaine de mégapascals. Les longues chaînes de PA jouent le rôle de chaînes liens entre les cristallites et améliorent la ductilité des alliages nanostructurés à haute température (allongement à la rupture 250% à 150°C). Des expériences de diffusion des rayons X couplées à de la microscopie électronique en transmission avant et après traction permettent de relier les évolutions structurales et morphologiques aux comportements mécaniques de ces alliages.

Mots clés: extrusion réactive, polyamide, polyéthylène, nanostructuration, copolymères greffés, ductilité

Incorporation of long chains in nanostructured blends of semi-crystalline polymers: reactive blending, structure and mechanical properties

Thermodynamically stable nanostructured and co-continuous blends are synthesized by reactive blending of functionalized polyethylene (FPE) and a bimodal mixture of short and long chains of polyamide 6 (PA). The short chains react more readily to form graft copolymers and facilitate both grafting of long chains and formation of nanostructures. The grafting and the incorporation of long PA chains should introduce entanglements and tie molecules between the PA crystallites. A two step selective extraction enables to characterize the graft copolymers and the non-reacted FPE and PA chains. The macroscopic properties of these blends are optimized by modifying the feeding mode of the raw materials, by the blending conditions and by the PA phase composition. A structural study of the blends and the graft copolymers clarifies the chain organization both nanostructures. The FPE and PA phases crystallize in these confined morphologies, giving rise to outstanding mechanical properties to the blends. At low strains and for temperatures higher than the FPE melting, the blends having a composition of 64/36 FPE/PA in weight display a thermomechanical resistance of about twenty megapascals. The PA long chains play the role of tie molecules between crystallites and improve the ductility of the nanostructured blends at high temperature (ultimate strain of 250% at 150°C). We performed X-rays scattering experiments and transmission electron microscopy before and after tensile test and we correlated the structural and morphology evolution of blends with the mechanical behavior.

Key words: reactive blending, polyamide, polyethylene, nanostucturation, graft copolymers, ductility