



HAL
open science

Étude de films PA6 et nanocomposites : effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol

Mathieu Sabard

► **To cite this version:**

Mathieu Sabard. Étude de films PA6 et nanocomposites : effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10061 . tel-00945679

HAL Id: tel-00945679

<https://theses.hal.science/tel-00945679>

Submitted on 12 Feb 2014

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 12 avril 2011

par

Mathieu SABARD

ETUDE DE FILMS PA6 ET NANOCOMPOSITES

**EFFET DES CONDITIONS DE PROCEDURE ET DES NANOCARGES SUR LA
MORPHOLOGIE ET LES PROPRIETES DE SORPTION A L'EAU ET A L'ETHANOL**

JURY :

Mme	E.	ESPUCHE	Directeur
Mme	L.A.	FILLOT	
Mme	L.	TROUILLET-FONTI	
M.	R.	FULCHIRON	Co-directeur
M.	F.	GOUANVE	Co-directeur
M.	J.M.	LEFEBVRE	Rapporteur
M.	D.	LEONARD	
M.	S.	MARAIS	Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur L. Collet

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, mené au sein du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (Université de Lyon, France), s'inscrit dans le cadre du projet Axelerat - Duramat et fut réalisé en collaboration avec le Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés de Rhodia (Saint-Fons, France).

Mes premiers remerciements s'adressent à Eliane Espuche, Professeur des Universités, pour m'avoir accepté au sein de son équipe et m'avoir accordé sa confiance. Je tiens également à la remercier pour sa disponibilité, sa patience, sa rigueur et sa réactivité. Notre collaboration m'a permis d'acquérir de solides compétences scientifiques. Un immense Merci...

Je tiens à remercier profondément Fabrice Gouanve pour sa disponibilité et sa bonne humeur au quotidien. Les compétences scientifiques qu'il a également su me transmettre de jour en jour m'ont également permis de mener à bien ce projet.

Je remercie René Fulchiron pour ses conseils et son aide précieuse concernant l'étude de la morphologie du polyamide 6.

Mes remerciements s'adressent aussi à Lise Trouillet-Fonti et Louise-Anne Fillot pour m'avoir régulièrement accueilli au sein de Rhodia et m'avoir suivi durant ces trois années. Je ne peux oublier Vincent Curtil pour avoir mis en œuvre mes échantillons de polyamide 6.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Jean-Marc Lefebvre et au Professeur Stéphane Marais pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et au Professeur Didier Leonard, pour avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire parti de mon jury de thèse.

Je ne peux oublier de remercier les permanents et non-permanents du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à ces trois années de thèse. Je pense à Gérard Seytre, à Sylvie Novat pour la gestion administrative, à Pierre Alcouffe qui a analysé mes échantillons par microscopie, à Flavien Mélis qui a géré les commandes des bouteilles d'hélium et d'azote, à Jean-Michel Lucas qui m'a accepté chaleureusement dans son laboratoire. Merci à Olivier Gain d'avoir résolu rapidement mes soucis informatiques, à Sandra, Erisela, Liubov, Cé Gunto, Elise, Aurélie, Mylène, Florence, Floriane et Romina. Je ne peux oublier d'avoir une profonde pensée pour notre amie Rocio qui vient de nous quitter.

Cette longue période passée au laboratoire restera un souvenir impérissable grâce aux nombreuses personnes qui sont devenues aujourd'hui mes amis. Un grand Merci à Juju et Kevin d'avoir rendu si agréable ma présence dans le bureau 425. Merci à Christelle, Ludo, Denis, Aline (& Seb évidemment) pour les innombrables et inoubliables moments que l'on a eus la chance de passer ensemble.

Un profond merci à mes parents, sans qui l'aboutissement de si longues études aurait été impossible, à mes sœurs, Véronique, Christine, Béatrice et à mon frère, Sébastien.

J'ai réservé ces toutes dernières lignes à Jessica. Merci pour ta présence, ton soutien et ta patience durant les moments difficiles de la rédaction. Un immense Merci ...

A mes parents,

A Jessica,

NOTATIONS

a	activité
a_m	quantité de pénétrant nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption
A	section du film
A_γ	aire sous le pic de diffraction de la phase γ
Å	angström
CEC	Capacité d'Echange Cationique
c	vitesse de la lumière
C	concentration
C_{eq}	concentration à l'équilibre
c_{GAB}	constante de Guggenheim. Représente l'énergie associée aux liaisons entre les molécules d'eau et les premiers sites de sorption
c_L	concentration moyenne en sites
c_p	constante
D_0	coefficient de diffusion de la matrice référence
D	coefficient de diffusion
d	distance entre deux plans cristallographiques
$d_{cinétique}$	diamètre cinétique
d_0	épaisseur d'un feuillet
$d_{spacing}$	distance interfoliaire
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	énergie du faisceau de Rayons-X incident
f	facteur de forme
f	fréquence
G_t	gain de masse à un temps t
G_{eq}	gain de masse à l'équilibre
G_s	intégrale d'agrégation
h	constante de planck
I	intensité des rayons X détectés

J	flux
J_{eq}	flux à l'équilibre
k	facteur correctif < 1
k_p	affinité élémentaire entre une molécule de pénétrant et le polymère
k_s	affinité élémentaire entre une molécule de pénétrant et une molécule déjà sorbée
k_R	constante de relaxation des chaînes du polymère
K	constante
L	épaisseur des échantillons
L_a	épaisseur des domaines inter-cristallins
L_c	épaisseur des lamelles cristallines
L_p	longue période
m	masse
m_0	masse de l'échantillon sec
m_t	masse de pénétrant sorbée à un temps t
$m_{t,F}$	masse de pénétrant liée au processus Fickien
$m_{t,R}$	masse de pénétrant liée au processus de relaxation des chaînes
$m_{eq,F}$	masse de pénétrant à l'équilibre dans le régime Fickien
$m_{eq,R}$	masse de pénétrant à l'équilibre dans le régime de relaxation
m_{eq}	masse de pénétrant sorbée à l'équilibre
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Md	direction machine
MMT	montmorillonite
MRD	Mean Relative Deviation
M^*	module électrique complexe
M'	partie réelle du module électrique
M''	partie imaginaire du module électrique
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars
N_c	Nombre moyen de molécules dans un cluster
Nd	direction normale
N_e	fonction d'agrégation
$n(\text{eau}), n(\text{éthanol})$	nombres de molécules d'eau et d'éthanol par motif constitutif de la phase amorphe de PA6, respectivement.
n/N_c	nombre moyen de sites de sorption par motif amorphe de PA6.

n_p	nombre de segments de polymère
n_s	nombre de molécules de pénétrant
OI_γ	indice d'orientation de la phase γ
p	pression
P_0	coefficient de perméabilité de référence
P	coefficient de perméabilité
PA	polyamide
PA1	polyamide 6 de type 1
PA2	polyamide 6 de type 2
PA6	polyamide 6
q	vecteur d'onde
q_{max}	position du maximum de $I(q).q^2$
$Q(t)$	quantité de pénétrant ayant traversé le film après un temps t de diffusion
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
S_0	coefficient de solubilité de la matrice référence
S	coefficient de solubilité
T_d	direction transverse
T_g	température de transition vitreuse
t	temps
$t_{1/2}$	temps de demi-sorption
t_D	temps réel auquel commence la relaxation des chaînes de polymère
t_{eq}	temps à l'équilibre
t_{TL}	time lag
TEM	Transmission Electronic Microscopy
$\tan \delta$	facteur de dissipation diélectrique
T_{CR}	température de chill roll
$T_\gamma (^{\circ}C)$	température de fusion de la phase γ
$T_\alpha (^{\circ}C)$	température de fusion de la phase α
T_α	température relaxation α_{dry}
VSC	Variable Surface Concentration
V	volume
V_s	volume molaire de pénétrant
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering

x	coordonnée d'abscisse dans l'épaisseur du matériau
X_c	taux de cristallinité
X_α	taux de phase cristalline α
X_γ	taux de phase cristalline γ
α -ZrP	phosphate de zirconium sous sa forme α

Symboles grecques

α_1, α_2	pics de diffraction de la phase cristalline α du PA6
α_{wet}	relaxation correspondant à la température de transition vitreuse du PA6 plastifié par l'eau
α_{dry}	relaxation correspondant à la température de transition vitreuse du PA6 sec
δ	paramètre de solubilité
Δp	différence de pression
ΔH_f	enthalpie de fusion expérimentale du polymère
ΔH_γ	enthalpie de fusion de la phase cristalline γ
ΔH_α	enthalpie de fusion de la phase cristalline α
ΔH_f^0	enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin
$\Delta H_{cristallisation}$	enthalpie de cristallisation
$\gamma_3, \gamma_{1,2}$	pics de diffraction de la phase cristalline γ du PA6
ϵ'	permittivité relative
ϵ''	indice de perte
ϕ_{eau}	fraction volumique d'eau
$\phi_{éthanol}$	fraction volumique d'éthanol
ϕ_F	fraction fickienne
ϕ_R	fraction de relaxation
ϕ_v	fraction volumique d'entités imperméables
$n.\lambda$	ordre de diffraction multiplié par la longueur d'onde du rayonnement X
θ	angle de diffraction
ρ	masse volumique
$\rho_{amoprhe}$	masse volumique de la phase amoprhe
ρ_α	masse volumique de la phase α

ρ_γ	masse volumique de la phase γ
τ	facteur de tortuosité
χ	paramètre d'interaction polymère/pénétrant

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
Chapitre II : Matériaux et Méthodes	117
Chapitre III : Effet du procédé de mise en œuvre et des nanocharges sur la morphologie du polyamide 6.....	152
Chapitre IV : Effet du procédé de mise en œuvre et des nanocharges sur les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol.....	205
Conclusion Générale.....	291
Annexe 1	295

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux polymères ont fait leur apparition dans la fabrication des réservoirs à essence en raison de leur faible coût, de leur légèreté, de leur flexibilité et de leur facilité de mise en œuvre. Hélas, les polymères ne sont pas des barrières parfaites aux petites molécules et selon leur structure chimique, certains polymères sont très perméables aux composés apolaires tandis que d'autres sont très perméables aux composés polaires, comme l'éthanol par exemple, qui est largement utilisé aujourd'hui dans les nouvelles essences.

Les normes environnementales actuelles concernant les rejets d'hydrocarbures dans l'atmosphère sont de plus en plus draconiennes, notamment dans le domaine des transports où les automobiles sont de plus en plus nombreuses. La Californie, par l'intermédiaire de l'EPA (Environmental Protection Agency) et de la CARB (California Air Research Board) a ainsi instauré les standards d'évaporation les plus stricts au monde.

De ce fait, le développement de réservoirs hautement barrière constitue un important challenge scientifique et environnemental.

Pour tenter de répondre aux exigences les plus strictes en matière de perméabilité à l'essence, il a été développé des systèmes polymères multicouches basés sur l'association de couches polaires et de couches apolaires, chacune de ces couches amenant des propriétés barrière bien spécifiques. D'autres approches consistent à développer des mélanges de polymères toujours à base de polymères polaires et non polaires. Dans l'une ou l'autre de ces voies, il est intéressant de renforcer les propriétés barrière initiales des matériaux de base. Le polyamide 6, polymère semi-cristallin, s'avère être un candidat intéressant car il a souvent été utilisé en multicouches ou en mélanges notamment pour renforcer les propriétés barrière aux gaz.

Par ailleurs, les nanocharges lamellaires ont montré un intérêt certain pour l'amélioration des propriétés barrière grâce notamment à leur facteur de forme élevé. Nous comprenons donc tout l'intérêt d'étudier les effets que pourraient avoir de telles charges sur la microstructure et les propriétés barrière aux liquides et vapeurs de ce polymère.

Ce travail de thèse, consacré à l'étude du polyamide 6, aura donc pour double objectif, d'une part, d'étudier les effets du procédé de mise en œuvre et de l'ajout de faibles taux de charges lamellaires sur la microstructure cristalline de films minces de PA6, et d'autre part, d'étudier l'influence de ces morphologies sur les propriétés barrière à l'éthanol et à l'eau, cette dernière étant présente dans les atmosphères qui nous entourent. L'amélioration des propriétés barrière est souvent attribuée à la dispersion des charges, à leur facteur de forme et à leur orientation. Toutefois, la microstructure cristalline du polyamide 6, qui peut s'avérer être très sensible au procédé de mise en œuvre ou à l'ajout de nanocharges, peut jouer un rôle déterminant sur les propriétés de transport.

Ainsi, la finalité de ce projet de recherche sera d'établir les relations entre microstructure et propriétés barrière.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique consacrée dans un premier temps à la présentation des effets du procédé de mise en œuvre et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure cristalline du polyamide 6. Nous poursuivrons ensuite notre état de l'art en faisant un point sur l'effet de l'ajout de charges lamellaires sur la morphologie du PA6. Enfin, la dernière partie sera axée autour de la notion de transport de petites molécules dans les membranes denses que nous aborderons à travers les techniques de sorption principalement, mais aussi de pervaporation/perméation, en nous appuyant sur les notions théoriques du transport dans les nanocomposites.

Nous nous attacherons ensuite dans le second chapitre Matériaux et Méthodes, à décrire les différents matériaux étudiés durant ce projet de recherche, ainsi que les techniques utilisées pour les mettre en œuvre et les caractériser.

Nous tenterons de comprendre dans le troisième chapitre le rôle du procédé de mise en œuvre sur la morphologie de films de polyamide 6 d'une part, et l'effet que peut induire l'ajout de deux types de charges lamellaires, une montmorillonite organophile et une charge synthétique (de type α -ZrP) sur la morphologie de ces films, d'autre part.

Enfin, nous étudierons dans le dernier chapitre, les impacts des charges et des modifications morphologiques du polymère sur les propriétés barrière à l'eau et à l'éthanol. Nous montrerons en particulier comment les charges peuvent avoir un rôle direct mais

également conduire à des effets induits sur les propriétés barrière. Nous verrons également que l'étude des propriétés de transport des petites molécules telles que l'eau et l'éthanol présente un double intérêt : un intérêt en termes d'évaluation des performances des matériaux et un intérêt plus fondamental puisque ces petites molécules ont également été utilisées en tant que sondes fines de l'architecture des matériaux.

Le but ultime de ce chapitre sera alors d'établir les relations structure - morphologie - propriétés barrière.

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères – Site Université Lyon 1 (UMR-CNRS 5223) dans le cadre du projet Axelera - Duramat. Elle s'inscrit dans le sous projet *Matériaux barrière aux carburants* et a été menée en partenariat avec le Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés (Unité Mixte de Recherche Rhodia – CNRS).

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1.	Le Polyamide 6.....	8
I.1.1.	Généralités.....	8
I.1.2.	Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie du PA6.	14
I.1.3.	Influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie du PA6.....	18
I.1.4.	Mobilité moléculaire dans le polyamide 6	23
I.2.	Les charges lamellaires	28
I.2.1.	La Montmorillonite - Généralités.....	28
I.2.2.	Une charge synthétique : le phosphate de zirconium - Généralités	29
I.2.3.	Structuration des charges lamellaires.....	30
I.2.4.	Généralités sur la modification organophile des nanocharges	31
I.3.	Les matériaux nanocomposites à charges lamellaires.....	34
I.3.1.	Introduction	34
I.3.2.	Mise en œuvre d'un nanocomposite.....	34
I.3.3.	État de dispersion des charges lamellaires dans les nanocomposites.....	39
I.3.4.	Dispersion et orientation de la montmorillonite et du phosphate de zirconium .. dans le polyamide 6.....	42
I.3.5.	Effet de l'incorporation de montmorillonite et de phosphate de zirconium sur .. la microstructure cristalline du PA6.....	50
I.3.6.	Effets de la montmorillonite sur la mobilité moléculaire du PA6.....	60
I.4.	Transport de petites molécules dans les membranes polymères denses	63
I.4.1.	Les lois de Fick	63
I.4.2.	Le processus de dissolution - diffusion	64
I.4.3.	La perméation / pervaporation	65
I.4.4.	La sorption.....	67
I.4.5.	Les différents modes de sorption	77
I.5.	Transport dans les matériaux nanocomposites : approche théorique.....	87
I.5.1.	Introduction	87

I.5.2.	Notion de tortuosité.....	88
I.5.3.	Limites des lois géométriques.....	94
I.6.	État de l'art sur les propriétés barrière du polyamide 6 aux liquides et vapeurs.....	98
I.7.	Conclusion.....	107
I.8.	Références bibliographiques	108

Cette étude bibliographique a pour objectifs d'une part, de décrire les principales propriétés et caractéristiques des matériaux de base que nous avons utilisés durant ce projet, à savoir polyamide et nanocharges lamellaires, et d'autre part, de décrire en détail le transport de petites molécules dans les membranes polymères denses et les matériaux nanocomposites. Ce chapitre va notamment nous permettre d'identifier les paramètres à l'origine des modifications morphologiques et structurales du polyamide 6 qui pourront avoir une incidence sur les propriétés de transport. Ce chapitre est divisé en quatre parties.

La première concernera l'étude de la microstructure cristalline du polyamide 6. Nous verrons entre autres comment la morphologie de ce polymère évolue en fonction du procédé de mise en œuvre et de la vitesse de refroidissement.

Nous décrirons dans une seconde partie les caractéristiques de deux charges lamellaires utilisées au cours de ce travail de thèse : la montmorillonite et le phosphate de zirconium. Nous verrons quels sont les différents états de dispersion possibles de ces charges au sein d'un polymère et les différents traitements organiques qui peuvent être réalisés afin de favoriser la dispersion et l'individualisation des feuilletts, cette morphologie étant souvent supposée conduire à des propriétés barrière optimisées [1-7].

La troisième partie sera consacrée à l'étude des nanocomposites à base de polyamide 6. Nous verrons en outre comment sont mis en œuvre ces matériaux et comment peut évoluer la morphologie du polyamide 6 avec l'ajout de charges.

Enfin, nous aborderons dans la quatrième partie de ce chapitre I, la notion de transport de petites molécules dans les membranes denses à travers les techniques de pervaporation/perméation et de sorption en nous appuyant sur les notions théoriques du transport dans les nanocomposites.

I.1. Le Polyamide 6

I.1.1. Généralités

Le polyamide 6, dont la formule développée est présentée figure 1, est un polymère thermoplastique semi-cristallin. En raison de la présence de la fonction amide, le polyamide 6 fait partie de la famille des polymères polaires.

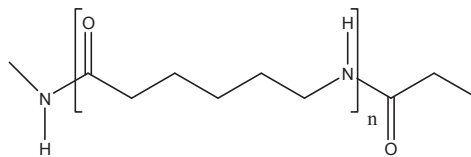


Figure 1 – Formule développée du polyamide 6

D'un point de vue local, un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (d'épaisseur L_c) et de zones amorphes (d'épaisseur L_a). La périodicité de cet édifice est décrite par la longue période : $L_p = L_c + L_a$. Ce modèle à deux phases est représenté sur la figure 2.

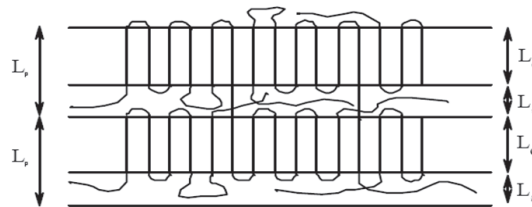


Figure 2 - Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin. Notion de longue période

Typiquement, l'épaisseur d'une lamelle cristalline de polyamide 6 est proche de la dizaine de nanomètres [8, 9].

L'empilement régulier des lamelles cristallines et des zones amorphes peut donner lieu à une structure sphérolitique, qui croît à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert (figure 3). Le diamètre d'un sphérolite de polyamide 6 peut atteindre plusieurs microns [10, 11].

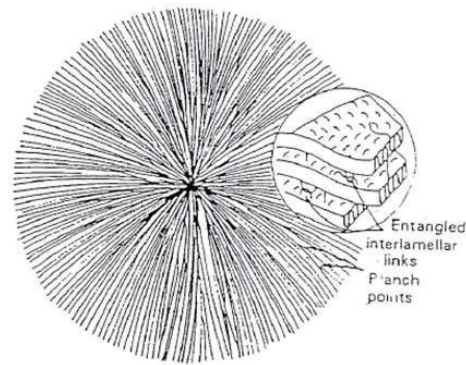


Figure 3 - Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant

La densité du polyamide 6 est de l'ordre de 1,13 [12] et sa température de transition vitreuse peut s'étaler de 30°C [13] à environ 50-60°C [14-18]. L'affinité du polyamide 6 pour l'eau explique cette gamme de température. En effet, quand le taux d'humidité croît, et par conséquent quand la quantité d'eau sorbée par le polymère augmente, la T_g diminue, ce qui traduit un effet plastifiant des molécules d'eau [14, 19, 20].

Sa température de fusion s'étale de 210°C à 225°C. Enfin, le taux de cristallinité global de ce matériau varie généralement entre 30 et 40%.

Le polyamide 6 peut cristalliser sous deux formes : la phase α et la phase γ . Ces phases dépendent de l'arrangement des groupes amides entre différentes chaînes de polyamide. Elles ont été identifiées et largement discutées dans la littérature [21-24]. Une autre phase métastable existe mais est très rarement mentionnée dans la littérature car très peu observée : la phase β . Elle fut récemment évoquée dans les travaux de Miri *et al.* [17] et de Pennel Pierron *et al.* [25] et fut décrite dans un passé plus lointain par Holmes *et al.* [22] comme proche de la forme α et intermédiaire entre les formes α et γ .

Les principales caractéristiques des formes cristallographiques α et γ sont décrites ci-dessous :

- La phase cristalline α

C'est la phase la plus stable thermodynamiquement. La structure de la phase α est de type monoclinique (figure 4). Ses paramètres de maille sont $a= 0,956$ nm, $b= 1,724$ nm, $c= 0,801$ nm et $\beta=67,5^\circ$ [21, 22].

Les liaisons hydrogène se font entre chaînes anti-parallèles et pour assurer la cohésion des cristallites, on a formation de liaisons entre les plans.

La température de fusion associée à la phase cristalline α est de l'ordre de 222°C et la densité de cette phase est proche de 1,23 [26-28].

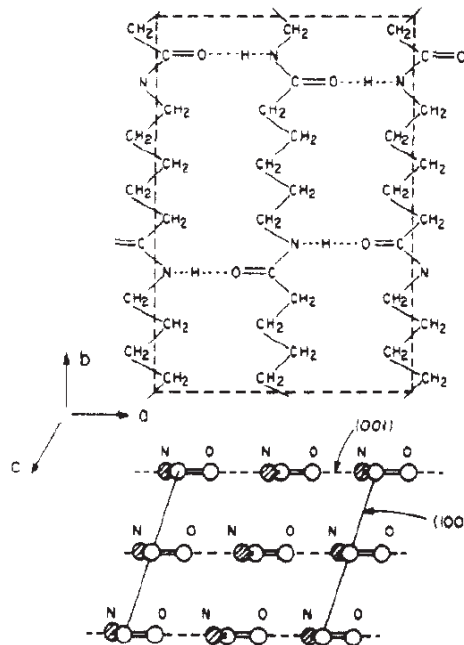


Figure 4 – Structure de la phase cristalline α [29]

- La phase cristalline γ

La structure de la phase γ est de type pseudo-hexagonal (figure 5). Les paramètres de maille sont $a=0,933$ nm, $b=0,978$ nm, $c=1,688$ nm et $\beta=121^{\circ}$ [21-23] et l'axe des chaînes est selon l'axe cristallographique b [23, 24].

À l'inverse de la phase α , les liaisons hydrogène se font entre les chaînes parallèles. La température de fusion de cette phase est de 214°C et sa densité de 1,16 [26-28].

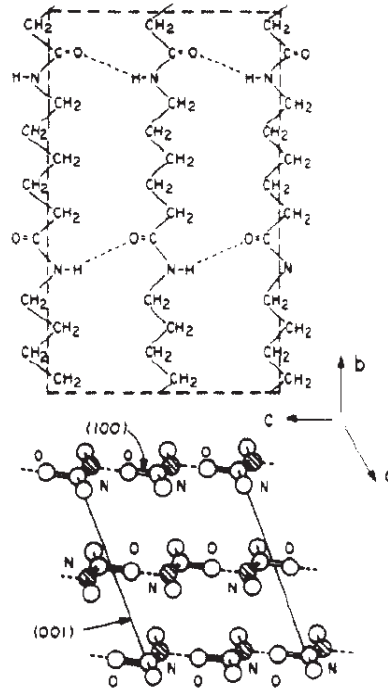


Figure 5 – Structure de la phase cristalline γ [29]

Ces deux phases se forment dans la matrice polyamide 6 selon des conditions relativement bien connues que nous décrivons en détail dans le paragraphe I.1.2. Grâce à leur température de fusion respective et leur différente structure cristallographique, elles sont relativement bien identifiables. Les méthodes d'analyse couramment utilisées pour les caractériser sont la calorimétrie différentielle et la diffraction des rayons X.

Cependant, les thermogrammes DSC relatifs à l'étude du polyamide 6 peuvent être interprétés différemment suivant les auteurs. La figure 6 est une bonne représentation des différentes allures de thermogrammes DSC pouvant être observés dans la littérature.

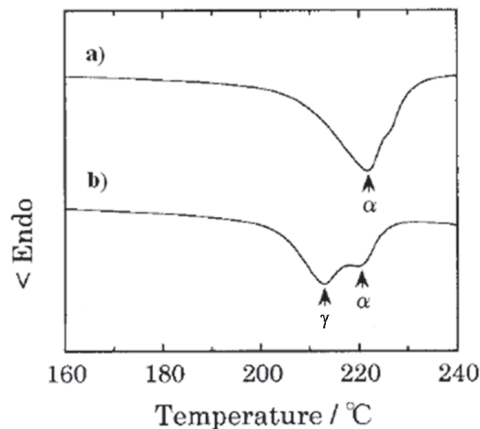


Figure 6 – Différentes allures de thermogrammes observables par DSC pour le PA6 [12]

Le thermogramme b) de la figure 6, qui présente deux pics endothermiques, est généralement interprété comme la fusion de la phase cristalline γ puis la fusion de la phase α [30-32]. Lincoln *et al.* [33] ont néanmoins fait l'hypothèse que ces deux pics seraient liés à des phénomènes plus complexes. Le premier pic correspondrait d'abord à la fusion des plus petits cristaux de α et de γ , suivi d'une recristallisation et enfin le second pic correspondrait à la fusion des cristaux restants et reformés.

Le thermogramme a), dont le large pic de fusion se situe à environ 220°C, peut être lui aussi interprété différemment suivant les auteurs. La majorité ne fait pas mention de la présence de la phase γ [10, 12, 17, 30, 34] alors que d'autres pensent que ce large pic correspond, certes à une majorité de phase α , mais traduit également la présence de la phase γ [35, 36].

Cette difficulté d'interprétation n'est pas la seule rencontrée. En effet, plusieurs travaux [15, 16] dont ceux de Fornes *et al.* [21] soulignent les erreurs inhérentes à la détermination des taux de cristallinité par DSC. Ces derniers soulignent par exemple la nécessité de connaître avec précision la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f° du polyamide 6, ce qui est difficile dans la mesure où ce polymère comporte deux phases cristallines. Pour ce polymère, une des valeurs commune couramment utilisée dans la littérature est de 190J/g [33, 35, 37-39]. De plus, des changements dans la structure cristalline durant l'analyse DSC peuvent intervenir. En particulier, un nombre élevé de thermogrammes DSC de polyamide 6 présente un phénomène exothermique (localisé à 190 - 195°C) juste avant la fusion qui serait lié à un phénomène de cristallisation de cristaux α juste avant la fusion [17, 25, 40]. Enfin Fornes mais aussi Khanna *et al.* [41] insistent également sur l'attention toute particulière à avoir quant au placement de la ligne de base.

Du fait de toutes ces difficultés, nous comprenons toute l'utilité d'avoir recours à une technique complémentaire pour étudier la microstructure de ce polymère : la diffraction des rayons X.

Le tableau 1 donne les principaux plans de diffraction des phases α et γ du polyamide 6 [42, 43].

Phase	Plan hkl	q (Å ⁻¹)	2θ (°)
α	α ₁	200	1,49
	α ₂	002/202	1,68
γ	γ ₃	020	0,78
	γ ₁	001	1,56
	γ ₂	200	1,60

Tableau 1 – Principaux plans de diffraction des phases α et γ du polyamide 6 en q et en 2θ (pour λ_{Cu} = 1,54 Å) [42, 43]

La position très proche des cinq réflexions majeures peut rendre l'indexation des pics très complexe. La figure 7 illustre un exemple de déconvolution d'un spectre de diffraction de rayons X typique du polyamide 6.

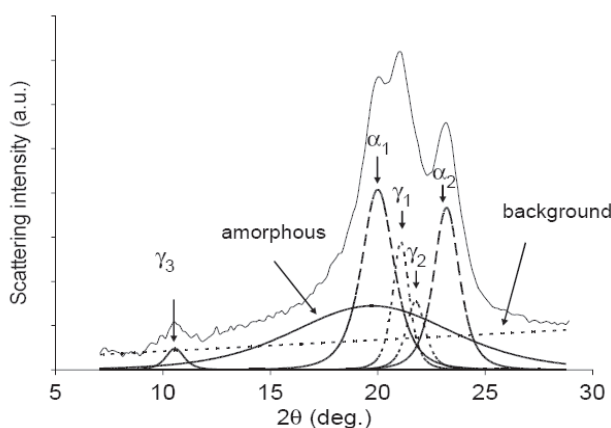


Figure 7 – Exemple typique d'une déconvolution d'un spectre de rayons X tiré des travaux de Ibanes *et al.* [44]

Le calcul des taux respectifs de chaque phase cristalline est possible grâce aux formules utilisées par Xie *et al.* [16] (équation 1) et seulement lorsque les cristaux ne présentent aucune orientation préférentielle :

$$X_{C-WAXD}(\%) = \frac{\sum(A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}})}{\sum(A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}}) + A_{\text{amorph}}} \times 100$$

$$X_{\alpha\text{-WAXD}}(\%) = \frac{\sum A_{\alpha\text{-form}}}{\sum(A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}}) + A_{\text{amorph}}} \times 100$$

$$X_{\gamma\text{-WAXD}}(\%) = \frac{\sum A_{\gamma\text{-form}}}{\sum(A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}}) + A_{\text{amorph}}} \times 100$$

Équation 1 – Formules permettant de calculer les taux de cristallinité et les taux de phase α et γ dans le matériau [16]

Avec, $A_{\alpha\text{-form}}$ et $A_{\gamma\text{-form}}$ les aires sous les pics de diffraction de rayons X des plans des phases α et γ respectivement. A_{amorph} est l'aire sous le halo amorphe.

Cependant, d'après Fornes *et al.* [21], la quantification par DRX s'avère aussi délicate. En effet, la diffraction des rayons X d'échantillons semi-cristallins consiste en la superposition des contributions des domaines amorphes et cristallins. Leur séparation est difficile, notamment lorsque plusieurs réflexions cristallines existent, comme c'est le cas pour le polyamide 6. L'échantillon doit également être isotrope sinon la déconvolution ne traduit pas les proportions réelles de chaque phase.

Grâce aux deux techniques que nous venons d'évoquer (DSC et DRX), nous pouvons caractériser de manière complète les phases cristallines α et γ du polyamide 6. D'ailleurs, l'obtention majoritaire de l'une ou de l'autre de ces phases va dépendre de plusieurs paramètres, notamment de la vitesse de refroidissement et du procédé de mise en œuvre.

Nous allons montrer dans la partie suivante l'influence de ces paramètres sur la morphologie cristalline du polyamide 6.

I.1.2. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie du PA6.

La vitesse de refroidissement du polyamide 6 est un paramètre très important qu'il faut prendre en compte lorsqu'il s'agit d'étudier sa morphologie cristalline.

Les travaux de Hinjosa *et al.* [11] ont permis d'étudier l'effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des sphérolites dans des disques de PA6 de 2 mm d'épaisseur. Ces échantillons ont été portés à 260°C dans une DSC puis refroidis à deux vitesses de refroidissement différentes : 1 et 25 °C/min. Les morphologies visualisées par microscopie électronique à balayage sont représentées figure 8.

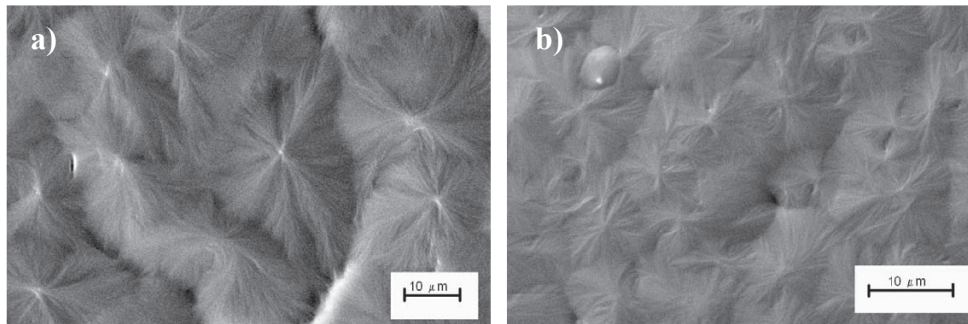


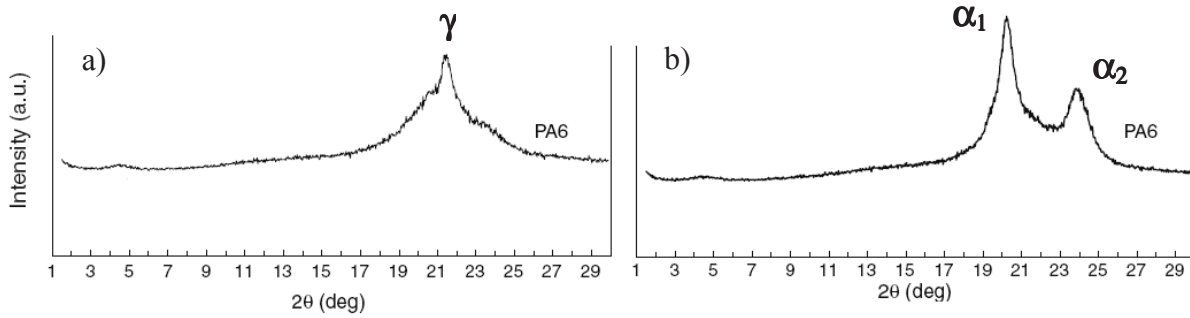
Figure 8 – Image MEB du a) PA6 refroidi à 1°C/min, et b) PA6 refroidi à 25°C/min [11]

Plus le refroidissement est rapide, plus la taille des sphérolites est petite.

Les proportions de chaque phase cristalline α et γ vont également dépendre fortement de ces conditions de refroidissement.

La phase cristalline α est obtenue préférentiellement par refroidissement lent à partir de l'état fondu et pour des hautes températures de cristallisation, tandis que la phase γ est obtenue par refroidissement rapide à partir de l'état fondu ou pour des faibles températures de cristallisation [21].

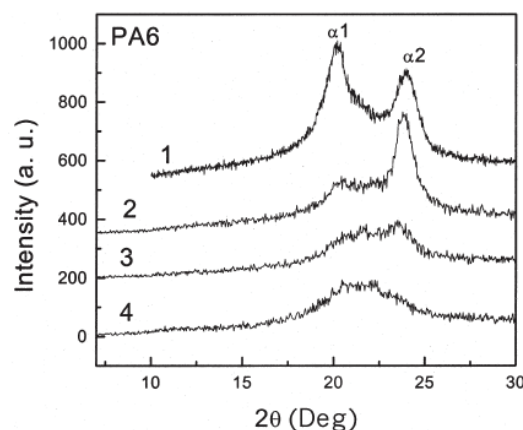
Une étude récente de Paci *et al.* [45] concerne des échantillons de PA6 de 2 mm d'épaisseur mis en œuvre par compression à 250°C puis refroidis ; soit naturellement jusqu'à température ambiante, soit à l'aide d'une trempe dans l'eau. Les auteurs ont ensuite caractérisé la morphologie de ces échantillons à l'aide de la diffraction des rayons X (figure 9).



**Figure 9 – Spectres DRX d'échantillons de PA6 mis en œuvre par compression puis refroidis
a) par trempe dans l'eau froide, b) naturellement jusqu'à la température ambiante [45]**

Nous pouvons nous apercevoir que lorsque l'échantillon est refroidi rapidement, la phase γ est majoritaire comme l'illustre le pic de diffraction localisé à environ $21,5^\circ$ (a), figure 9). A l'inverse, un refroidissement lent génère plus de phase α comme l'illustre l'apparition des deux pics de diffraction α_1 et α_2 de la figure 9, b).

Une étude similaire a été effectuée par Liu *et al.* [39]. Ces auteurs montrent en effet qu'en augmentant de plus en plus la vitesse de refroidissement (refroidissement en bain d'huile (1), à l'air (2), dans l'eau (3) et enfin dans l'azote liquide (4)), la proportion de phase α diminue fortement. Selon eux, le refroidissement dans l'eau (3) du PA6 provoque un très léger pic de diffraction de la phase γ difficilement identifiable sur le spectre présenté en figure 10, et le refroidissement dans l'azote liquide induit un PA6 amorphe.



**Figure 10 – Spectres DRX du PA6 en fonction des conditions de refroidissement [39]
Refroidissement 1) en bain d'huile, 2) à l'air, 3) dans l'eau et enfin dans 4) l'azote liquide**

Wilkinson *et al.* [15] ont comparé l'influence de la vitesse de refroidissement sur la structure du polyamide 6 à travers la comparaison des procédés d'injection et de compression. La

figure 11 illustre les spectres DRX des échantillons mis en œuvre par injection (PA6 IM) et par compression (PA6 CM) pour des épaisseurs d'environ 4 mm.

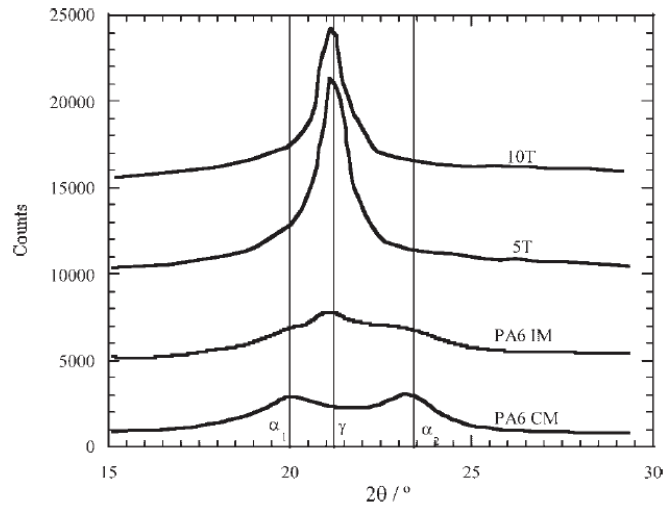


Figure 11 – Effet de la température de refroidissement du polyamide 6 à travers les procédés d'injection et de compression [15]

L'injection moulage, procédé qui impose un refroidissement rapide (condition de refroidissement non donnée), génère plus de phase cristalline γ que de phase cristalline α . A l'inverse, le procédé de compression qui impose un refroidissement plus lent (de 250 à 50°C en 10 min), génère plus de phase α .

Enfin, l'influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie du polyamide 6 a pu être étudiée par plusieurs auteurs à travers les effets cœur-peau [16, 21, 46, 47].

Yalcin *et al.* [47] étudient ces effets dans le cas de plaques de polyamide 6 d'épaisseur 3 mm mises en œuvre par injection moulage (figure 12). Quelle que soit la température de moulage (50°C ou 130°C), la proportion de la phase α , calculée grâce à une déconvolution des spectres de diffraction des rayons X, augmente quand on se rapproche du cœur de l'échantillon. En effet, la surface de l'échantillon est refroidie beaucoup plus rapidement que le cœur. D'ailleurs pour une température de moule de 50°C et une gamme d'épaisseur 0-700 μm , la matrice est exclusivement formée de phase γ . Il apparaît ensuite plus à coeur la phase α .

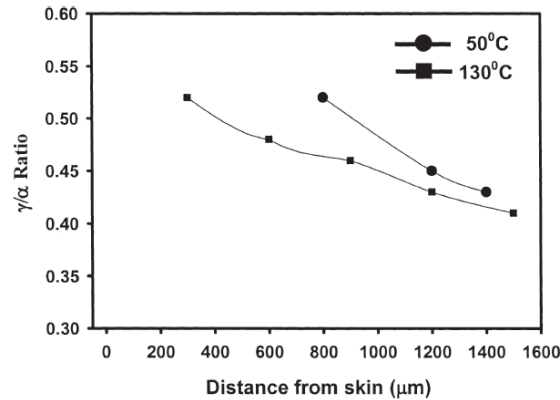


Figure 12 – Fraction des phases γ/α dans le polyamide 6, de la peau (0 μm) vers le cœur (1500 μm) pour des températures de moule de 50 et 130°C (vitesse d'injection 0.8 in/sec) [47]

Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment, à savoir que le taux de phase cristalline γ est plus important pour un refroidissement rapide (moulage à 50°C) que pour un refroidissement lent (moulage à 130°C).

Concernant le taux de cristallinité global du polyamide 6, il semble peu sensible à la vitesse de refroidissement [16, 21, 35, 39]. L'étude de Xie *et al.* [16] montre notamment que le taux de cristallinité dans le cœur du polyamide 6 est identique au taux de cristallinité en surface pour un échantillon de 4 mm d'épaisseur mis en œuvre par injection moulage.

Globalement, le taux de cristallinité ne semble pas varier significativement et se situe toujours aux alentours de 30-35%.

Alors qu'il est évident que la vitesse de refroidissement a un effet important sur la proportion des phases α et γ , nous allons voir désormais si le procédé de mise en œuvre, par ses effets de cisaillement ou de profil de température, peut avoir une influence sur la microstructure cristalline du PA6.

I.1.3. Influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie du PA6

Le paragraphe précédent apporte déjà un premier élément de réponse concernant l'influence du procédé sur la morphologie du PA6. En effet, nous avons vu que la différence entre un procédé d'injection-moulage et un procédé de compression-moulage était importante,

notamment en raison des vitesses de refroidissement différentes des pièces en fin de procédé [15].

Par ailleurs d'autres paramètres peuvent modifier la morphologie du polyamide 6. En effet, il a été montré par Kelnar *et al.* [48] que le cisaillement (étudié par rhéologie) avait un effet sur la proportion des phases α et γ . Plus l'intensité du cisaillement augmente, plus la proportion de phase γ diminue (figure 13). Par contre l'effet sur le taux de cristallinité est nul.

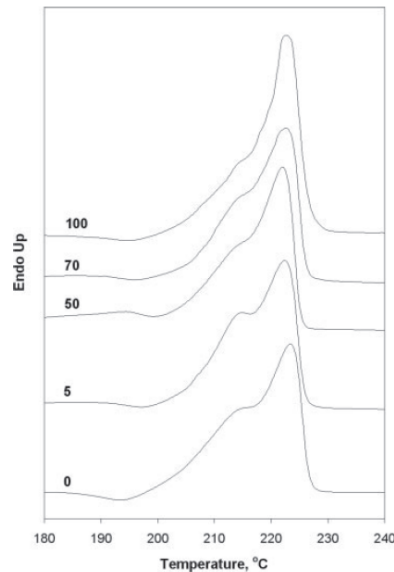


Figure 13 – Analyse par DSC de la fusion du polyamide 6 cristallisé de façon non isotherme après cisaillement à diverses fréquences (0, 5, 50, 70, 100 rad.s⁻¹) [48]

Il a également été montré qu'il existait des différences microstructurales significatives entre un échantillon dit 'brut' et un même échantillon ayant subi une étape d'extrusion supplémentaire [17, 21, 40].

La figure 14 par exemple, tirée de l'étude de Miri *et al.* [17], montre un thermogramme de refroidissement obtenu par DSC de granulés de PA6 brut (PA6-0*) et de granulés de PA6 microextrudés (PA6-0). Les échantillons ont au préalable été portés à 310°C pendant 5 min.

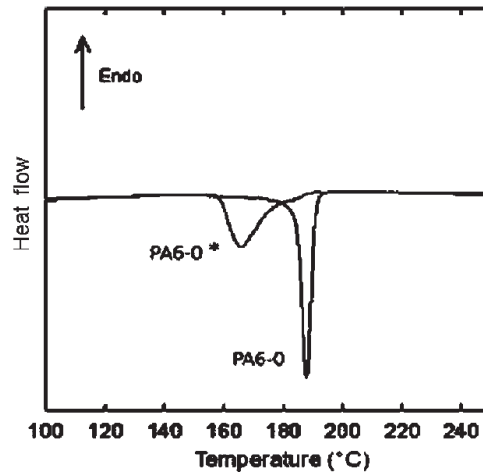


Figure 14 – Courbes de refroidissement (10°C/min) obtenues par DSC d'un PA6 brut (PA6-0*) et d'un PA6 microextrudé (PA6-0) [17]

L'étape d'extrusion a une incidence importante sur la cinétique de cristallisation. La température de cristallisation pour l'échantillon brut est de 165°C alors que celle de l'échantillon extrudé est d'environ 187°C.

A travers cet exemple, nous voyons que l'étape supplémentaire d'extrusion modifie la cinétique de cristallisation du matériau et que même à une température de 310°C pendant 5 min, il n'est pas possible d'effacer son passé thermique. Selon plusieurs auteurs [17, 49], le procédé favoriserait l'apparition de région organisée qui serait capable de 'survivre' au traitement thermique même pour des temps de maintien à la température de fusion suffisamment longs.

L'augmentation de la vitesse de cristallisation pourrait, selon Fornes *et al.* [21], être due à la présence d'impuretés nucléantes incorporée dans le polyamide 6 par le procédé d'extrusion. Comme l'illustre la figure 15, Miri *et al.* [17] montrent également que la température de fusion a une incidence sur la température de cristallisation du polyamide 6. Plus la température de fusion est élevée, plus la température de cristallisation diminue. Cette observation est normale dans la mesure où plus la température de fusion est basse, moins les chaînes macromoléculaires sont désorganisées.

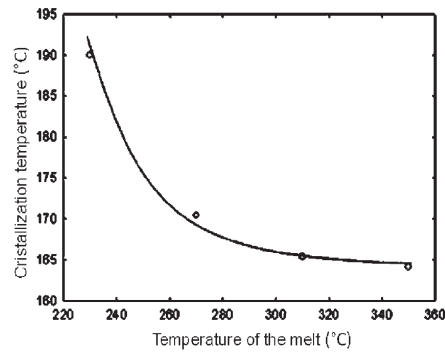


Figure 15 – Température de cristallisation du polyamide 6 brut en fonction de la température d’extrusion (échantillons maintenus à différentes températures de fusion pendant 5 min avant le refroidissement à 10°C/min) [17]

Une étude de Olivier *et al.* [43] compare les caractéristiques cristallines de films de polyamide 6 mis en œuvre par extrusion cast et par extrusion soufflage. Les différences de procédés n’influent pas sur le taux de cristallinité de la matrice mais influent légèrement sur les proportions des phases cristallines α et γ . La proportion de phase γ dans un film mis en œuvre par soufflage est d’environ 48 % contre environ 38% pour un film mis en œuvre par extrusion cast.

Le procédé de mise en œuvre semble donc affecter significativement la cristallisation du polyamide 6. Voyons s’il joue un rôle sur l’orientation des phases cristallines. Plusieurs études font référence à cette problématique [17, 42, 43, 47, 50].

Miri *et al.* [17] ont étudié des films de 100 μm d’épaisseur mis en œuvre par extrusion soufflage. Ils montrent que la structure cristalline est parfaitement isotrope comme le montre la figure 16 qui représente les clichés de diffraction de rayons X selon trois directions d’observations différentes (a) dans le plan MdTd (sens machine/sens transversal), b) dans le plan MdNd (sens machine/sens normal), et c) dans le plan TdNd (sens transversal/sens normal)).

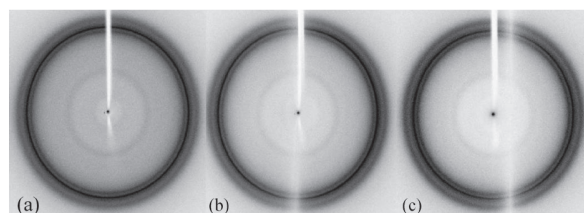


Figure 16 – Images de diffraction 2D d’un film de PA6 soufflé [17]

Une étude de Vermogen [42], également réalisé sur des films de PA6 mis en œuvre par extrusion soufflage (épaisseur égale à 100 μm), confirme les résultats de Miri *et al.* [42].

Yalcin *et al.* [47] ont étudié les phénomènes d'orientation dans des plaques de PA6 de 3 mm d'épaisseur mises en œuvre par injection moulage (nous rappelons que leurs échantillons ont été refroidis à l'aide de deux températures de moule différentes : 50 et 130 $^{\circ}\text{C}$). Mis à part dans l'extrême surface de l'échantillon (0 – 60 μm) en contact avec le moule ($T_{\text{moule}} = 50^{\circ}\text{C}$), les cristaux n'ont aucune orientation préférentielle (figure 17). La faible viscosité du polyamide 6 pourrait expliquer ce résultat.

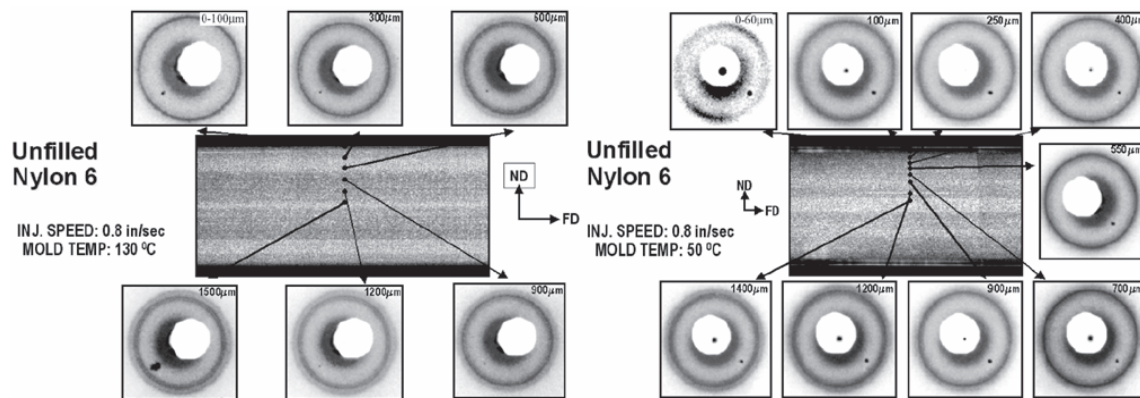


Figure 17 – Images de diffraction 2D de plaques de PA6 refroidies à l'aide de deux températures de moules différentes : 50 et 130 $^{\circ}\text{C}$ [47]

Par ailleurs, Yebra *et al.* [50] ont montré qu'une légère orientation pouvait tout de même exister dans des échantillons de PA6 mis en œuvre par injection et ayant des épaisseurs de 0,5 ; 0,75 ; 1 et 2 mm. Par analyse des figures de pôles (tracées à partir de l'intensité de la réflexion de Bragg pour différentes positions de l'échantillon), ils ont montré que dans tous les échantillons, les plans 001 de la phase cristalline γ étaient majoritairement orientés parallèlement à la surface de l'échantillon. Les films utilisés par Olivier *et al.* [43] (films de PA6 de 50 – 60 μm d'épaisseur mis en œuvre par extrusion cast et par soufflage) ont également tendance à faiblement s'orienter de la sorte.

En conclusion, la caractérisation du polyamide 6 par DSC, bien que très utilisée, peut être délicate. D'une part à cause des erreurs inhérentes à cette méthode et d'autre part en raison de la difficulté récurrente à différencier avec précision la phase cristalline α de la phase cristalline γ . La DRX est d'une grande utilité puisqu'elle permet également de distinguer et de

quantifier les proportions de phases cristallines α et γ , avec en plus la possibilité de mettre en évidence d'éventuels effets d'orientation. D'ailleurs, ceux-ci sont apparemment très limités dans les conditions classiques de mise en œuvre d'échantillons de PA6 plans. Nous venons de nous focaliser sur la microstructure cristalline. Il est également important de pouvoir caractériser la mobilité des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe. En effet, ce facteur pourrait jouer un rôle non négligeable sur les propriétés de transport.

Des outils de caractérisation, tels que l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la spectroscopie diélectrique permettent d'étudier cette mobilité de chaînes.

I.1.4. Mobilité moléculaire dans le polyamide 6

La mobilité moléculaire d'un polymère est caractérisée par plusieurs types de mouvements. Les premiers sont des mouvements localisés et caractérisés par des relaxations secondaires de petits groupements de structures (γ , β). Les seconds sont des mouvements qui impliquent plus de coopérativité (la relaxation α des segments de chaîne). Ces relaxations sont observables par spectroscopie diélectrique et par DMA.

Les polymères semi-cristallins affichent en général une autre polarisation importante, appelée polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). La spectroscopie diélectrique est la seule technique qui permet de voir cette polarisation.

En spectroscopie diélectrique, ces relaxations sont souvent étudiées en suivant la variation de ϵ' (permittivité relative) et de ϵ'' (indice de perte) en fonction de la température. La figure 18 représente l'évolution de ces grandeurs pour un échantillon de PA6 séché et un échantillon de PA6 non séché de 21 μm d'épaisseur mis en œuvre par compression - moulage [51].

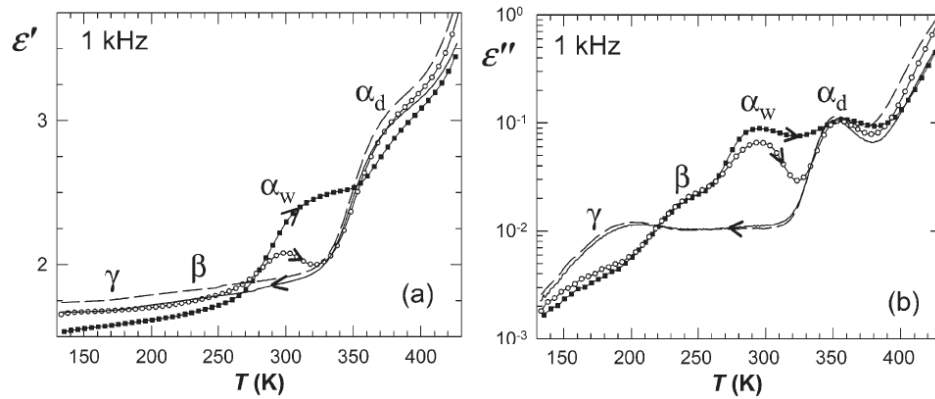


Figure 18 – a) $\epsilon' = f(T)$, b) $\log \epsilon'' = f(T)$ à $f = 1$ kHz pour les échantillons non séchés (\circ , vitesse de chauffe de 0,21 K/min ; \blacksquare vitesse de chauffe de 1,95 K/min) et pour les échantillons séchés (---, vitesse de chauffe de 0,21 K/min ; \square vitesse de chauffe de 1,95 K/min). Les flèches indiquent la direction de la variation de température [51]

L'évolution de ϵ' et de ϵ'' met en évidence quatre relaxations : γ , β , α_{wet} (α_w) et α_{dry} (α_d).

- La relaxation γ est souvent attribuée au mouvement d'au moins trois séquences $-\text{CH}_2$ impliquant des groupements amides dipolaires [52-56]. Elle apparaît aux très basses températures (généralement de -140°C à -30°C) pour des fréquences variant de 10^{-1} à 10^6 Hz.
- La relaxation β est associée à des mouvements de segments de chaînes et de molécules d'eau présentes dans la phase amorphe et formant des liaisons hydrogènes avec les groupements $-\text{CO}$ et $-\text{NH}$ [54-56]. Elle se situe généralement entre -130 et 10°C pour des fréquences variant de 10^{-2} à 10^5 Hz.
- La relaxation α_{wet} est associée à la transition vitreuse du PA6 plastifié par l'eau [19, 51, 57, 58]. En effet, quand le PA6 présente une quantité d'eau importante (2 - 3% en masse), cette relaxation est présente et disparaît quand l'échantillon est sec. Cette relaxation se situe généralement entre 0 et 50°C pour des fréquences variant de 10^{-2} à 10^6 Hz.
- La relaxation α_{dry} est associée à la transition vitreuse du PA6 sec [19, 51, 53, 54, 58]. Elle se situe généralement entre 0 et 90°C pour des fréquences variant de 10^{-2} à 10^4 Hz.

La littérature fait également état de deux autres relaxations : la relaxation α' et la polarisation interfaciale que nous avons déjà abordée.

- Selon Laredo *et al.* [51], la relaxation α' pourrait être due, soit à la présence de régions cristallines soit à la diffusion de protons ou d'impuretés. Cette relaxation se situe entre 50 et 150°C pour des fréquences variant de 10^{-2} à 10^4 Hz.
- Enfin, la polarisation interfaciale MWS (Maxwell – Wagner – Sillars) est liée à la présence d'impuretés piégées à l'interface de phases ayant des permittivités et des conductivités différentes [55, 59]. Elle se situe, pour le PA6, entre 100 et 150°C pour des fréquences variant de 10^{-2} à 10^2 Hz.

Un autre formalisme peut également être utilisé pour étudier la mobilité moléculaire de la phase amorphe du polyamide 6. Il s'agit du module électrique complexe défini comme suit :

$$M^* = M' + jM''$$

Équation 2

Avec $M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}$, la partie réelle du module électrique

$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}$, la partie imaginaire du module électrique

L'utilisation de ces modules M' et M'' permet d'observer plus facilement la polarisation MWS et donc de quantifier les mouvements à l'interface de deux phases.

La figure 19, tirée des travaux de Nikaj *et al.* [19] donne un aperçu des six relaxations présentes dans le polyamide 6.

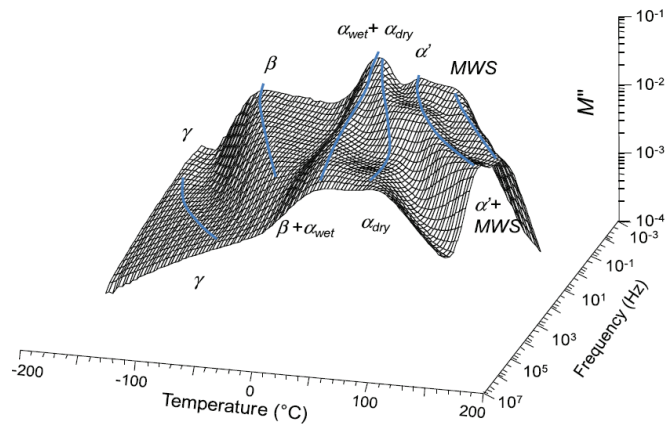


Figure 19 – M'' en fonction de la température et de la fréquence pour un PA6 non chargé [19]

En plus d'avoir été étudiée par Laredo *et al.* [51] (figure 18), l'influence de la présence de l'eau sur les relaxations du polyamide 6 a été étudiée par Nikaj *et al.* [19]. La figure 20, tirée de leurs travaux, illustre la partie imaginaire du module électrique en fonction de la température pour un échantillon de polyamide 6 brut non séché et un échantillon de polyamide 6 séché (épaisseur de 80 μm mis en œuvre par extrusion soufflage).

La relaxation α_{wet} disparaît bien après séchage. Cette relaxation est décalée vers les hautes températures pour l'échantillon séché (α_{dry}).

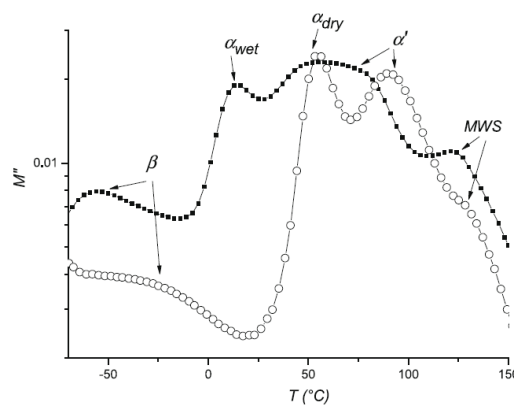


Figure 20 – Partie imaginaire du module électrique en fonction de la température pour l'échantillon brute (■) et l'échantillon séché (○) ($f=10$ Hz) [19]

L'eau plastifie le polyamide 6. Il sera donc crucial pour notre étude expérimentale et en particulier, lors de l'étude des propriétés barrière (Chap. IV), de s'assurer que tous les échantillons de polyamide 6 ont été séchés au préalable afin de travailler sur des échantillons reproductibles et parfaitement contrôlés.

Cette première partie nous a permis de comprendre la complexité de l'analyse morphologique du polyamide 6. En effet, sa morphologie cristalline dépend fortement de la vitesse de refroidissement et du procédé de mise en œuvre. Cette caractéristique constituera d'ailleurs une des problématiques de la thèse. Nous tâcherons de comprendre comment la vitesse de refroidissement et le taux d'étirage des films peuvent influencer sur la morphologie, la mobilité et au final sur les propriétés barrière. Par ailleurs, nous avons souligné qu'il est relativement compliqué de quantifier le taux des différentes phases cristallines par les moyens usuels, tels que la DSC et la DRX.

Nous allons nous intéresser dans la prochaine partie à la description de deux charges lamellaires couramment incorporées dans des matrices polymères : la montmorillonite et le phosphate de zirconium. Nous allons présenter les caractéristiques propres à chacune ainsi que les différents traitements organiques pouvant être utilisés pour favoriser leur dispersion.

1.2. Les charges lamellaires

De nombreuses études font référence aux systèmes composés de charges lamellaires et de polyamide 6. Ces nanocomposites, que nous étudierons plus en détails dans la partie suivante, présentent souvent des propriétés améliorées par rapport à la matrice polymère seule. Nous allons décrire dans cette partie les principales caractéristiques de deux types de nanocharges lamellaires couramment associées au PA6: la montmorillonite et le phosphate de zirconium.

1.2.1. La Montmorillonite - Généralités

Parmi toutes les argiles existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandues à la surface du globe et de ce fait très largement utilisée. Sa formule chimique est $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$. Cette charge est constituée de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (structure cristalline de la maille représentée figure 21).

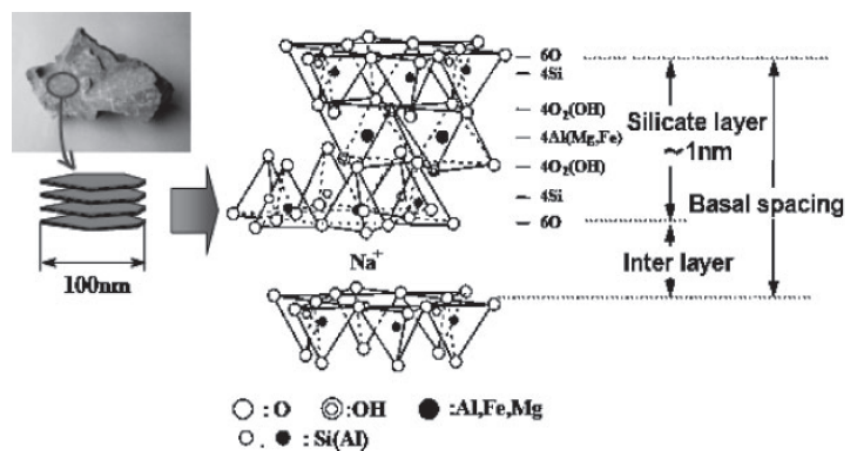


Figure 21 – Structure de la montmorillonite [60]

Cette argile naturelle, qui présente d'importantes propriétés de gonflement, fait partie de la famille des phyllosilicates, c'est à dire qu'elle est constituée d'empilement de feuillets comme illustré figure 22.

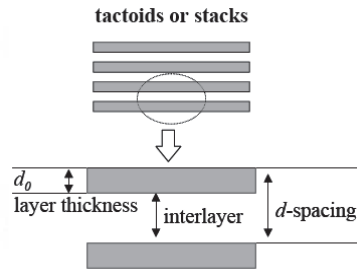


Figure 22 – Représentation d'un phyllosilicate

L'espace situé entre les feuillets est appelé espace interfoliaire (ou interlayer). Pour assurer la neutralité de l'édifice, des cations sont présents dans cet espace (souvent Na^+). L'épaisseur d'un feuillet (d_0) vaut environ 1 nm [45, 61, 62] et la valeur initiale du d_{spacing} est d'environ 1,3 nm [16, 46, 63-65]. Nous verrons dans la suite de cette partie bibliographique l'intérêt d'échanger le cation initial pour augmenter l'espace interfoliaire et pour promouvoir les interactions avec la matrice dans le but d'améliorer la dispersion.

La densité de la montmorillonite est d'environ 2,8 [15, 61]. Elle possède une surface spécifique très importante, de l'ordre de 600 à 800 m^2/g [66, 67], ainsi qu'une très grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent son utilisation très intéressante dans la réalisation des nanocomposites.

I.2.2. Une charge synthétique : le phosphate de zirconium - Généralités

Le phosphate de Zirconium (ou α -zirconium bis (orthophosphate mono hydrogène) monohydraté) est un autre type de charge lamellaire pouvant être utilisé dans la réalisation de nanocomposites.

Cette charge est synthétisée par réaction d'ions phosphate avec un sel de type Zn(IV) [68].

Il existe deux formes principales du phosphate de zirconium : la forme α et la forme γ . Nous ne nous intéresserons dans notre étude qu'à la première forme.

La forme α du phosphate de zirconium représentée figure 23, notée α -ZrP, est la forme hydratée du composé $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [69]. Sa structure cristalline est de type monoclinique.

Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 0,9060$ nm, $b = 0,5297$ nm, $c = 1,541$ nm et $\beta = 101,71^\circ$. La densité du phosphate de zirconium est d'environ 2,76 [68].

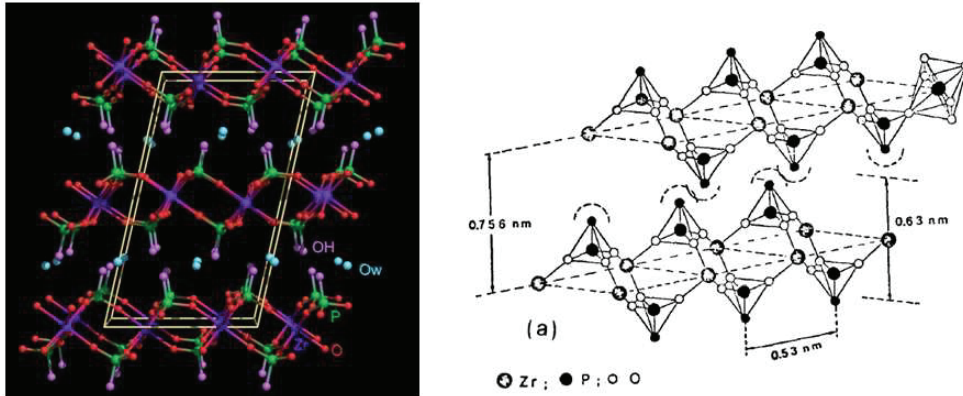


Figure 23 – Structure de Phosphate de Zirconium de type α [70]

La distance initiale entre deux feuillets de α -ZrP est d'environ 0,76 nm [70-74] (les feuillets étant séparés par des ions H^+) et l'épaisseur d'un feuillet vaut environ 0,6 nm [70].

Pour que la montmorillonite et le phosphate de zirconium puissent conférer aux nanocomposites les meilleures propriétés possibles, il est nécessaire de disperser ces nanocharges uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet élémentaire pour profiter, entre autres, du facteur de forme de la plaquette élémentaire constituant la charge.

I.2.3. Structuration des charges lamellaires

Les charges lamellaires peuvent être structurées à différents niveaux d'échelles (figure 24) : du feuillet élémentaire à l'agrégat.

Sur une large échelle, chaque couche peut être vue comme des feuillets ayant des dimensions latérales de 200 à 700 nm pour une épaisseur voisine du nanomètre. Cinq à dix feuillets peuvent être associés pour former des agrégats de l'ordre de 5 à 10 nm. Ces derniers peuvent former à leur tour de plus grands agrégats irréguliers de 10 à 100 nm de diamètre.

La figure 24 représente un exemple de la structure des charges lamellaires à différents niveaux d'échelles.

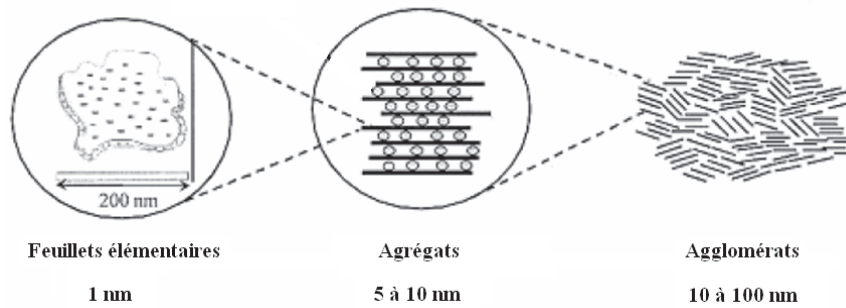


Figure 24 – Microstructure des charges lamellaires à différentes échelles

L'obtention de feuillets élémentaires dans une matrice polymère peut s'avérer complexe. En effet, il faudra casser les agrégats et remplacer les interactions feuillets/feuillets par des interactions feuillets/polymères.

La méthode de mise en œuvre des nanocomposites ainsi que le type de cation présent dans l'espace interfoliaire pourra favoriser l'obtention de feuillets élémentaires dans la matrice. La partie suivante est consacrée à donner quelques généralités sur la modification organophile des nanocharges.

I.2.4. Généralités sur la modification organophile des nanocharges

La distance initiale entre deux feuillets élémentaires, mesurée par diffraction des rayons X aux faibles angles, peut être augmentée par intercalation d'ions mono ou polyatomiques (figure 25).

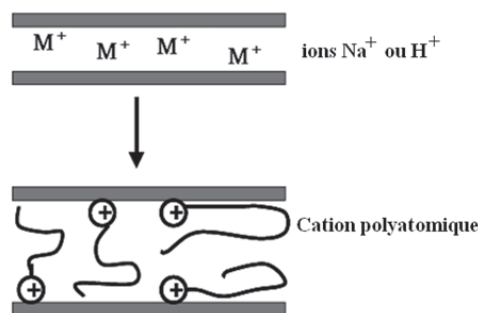


Figure 25 – Schéma de modification d'une argile brute par un cation organique polyatomique

Chaque charge lamellaire est caractérisée par sa Capacité d'Échange Cationique (CEC), c'est-à-dire par le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux ions Na^+ ou H^+ présents dans l'espace interfoliaire.

La Capacité d'Échange Cationique de la Montmorillonite est d'environ 100 meq/100g [16, 67, 75-79]. Celle du phosphate de zirconium est plus importante. Elle est de l'ordre de 700 meq/100g [80].

Plusieurs études sur la montmorillonite ont montré que la modification des ions Na^+ par des cations entraîne une augmentation significative de l'espace interfoliaire [16, 36, 39, 45, 46, 63, 64].

Varlot et *al.* [46] compare notamment la distance interfoliaire de trois montmorillonites différant par le type de cation interfoliaire. La première n'a subi aucun traitement. Le cation interfoliaire est donc l'ion Na^+ . Les deux autres ont subi un traitement de surface avec deux surfactants de tailles différentes. Ils définissent ainsi trois sortes de montmorillonite : une non traitée, une légèrement gonflée, et une hautement gonflée. La figure 26 illustre les spectres de diffraction des rayons de la montmorillonite brute et des charges lamellaires traitées.

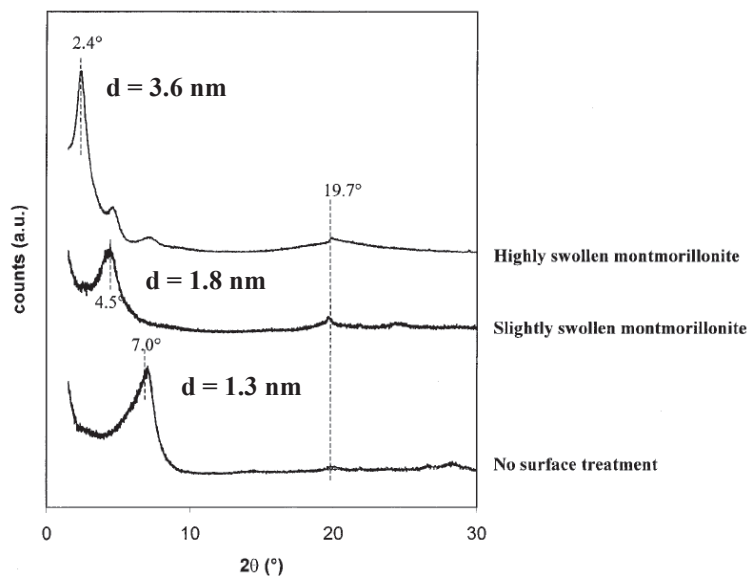


Figure 26 – Spectres DRX d'une montmorillonite non traitée (no surface treatment), légèrement gonflée (slightly swollen) et fortement gonflée (highly swollen) [46]

Les d_{spacing} des charges modifiées valent ainsi 1,8 et 3,6 nm. Le traitement de la montmorillonite par le plus gros cation interfoliaire génère une augmentation plus importante de la distance entre deux feuillets élémentaires.

Quelques études ont également montré qu'il était possible d'augmenter la distance entre deux feuillets élémentaires de phosphate de zirconium en utilisant notamment des amines ou des alcools de longueur de chaînes croissantes [70, 73, 80].

Les propriétés intéressantes de ces charges, notamment pour les propriétés barrière, font qu'elles sont largement étudiées et incorporées dans des matrices polymères. Elles sont couramment incorporées par voie fondu [14-16, 21, 34, 39, 45, 46, 50, 63, 64, 67, 72, 81-85] ou lors de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame [8, 12, 17, 35, 40, 86-88]. Ces charges peuvent avoir des influences non négligeables sur la morphologie cristalline du polyamide 6. Or, la phase cristalline est considérée comme barrière aux petites molécules. Il sera donc intéressant de voir les effets que pourront avoir les charges sur la morphologie. La partie suivante est consacrée aux matériaux nanocomposites. Nous allons notamment présenter les principales études relatives aux effets de ces charges sur le taux de cristallinité, les proportions de phase cristalline α et γ , sur l'orientation cristalline et sur la mobilité de la phase amorphe du PA6.

I.3. Les matériaux nanocomposites à charges lamellaires

I.3.1. Introduction

Le terme nanocomposite a été introduit pour la première fois par Roy et Komarneni au début des années 80 [89]. Ce terme se réfère aux matériaux multiphasiques ayant au moins une phase de dimension nanométrique, de l'ordre de 1 à 20 nm. Les premiers nanocomposites à base d'argiles ont été développés au Japon par le laboratoire de recherche Toyota en 1985 [60, 90]. Leurs travaux ont notamment montré une amélioration spectaculaire d'un grand nombre de propriétés lors de l'ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite organophile dans une matrice polyamide 6. Ces résultats ont ensuite été confirmés par plusieurs études [91-93].

Le renforcement des polymères avec des charges naturelles ou synthétiques de dimensions nanométriques a déjà été utilisé dans la production de polymère de haute technologie. Incorporées dans une matrice polymère, ces charges permettent l'amélioration significative des propriétés mécaniques [1, 81, 94, 95], des propriétés barrière [1-5, 96] et confèrent aux polymère de bonnes propriétés ignifugeantes [97-100].

I.3.2. Mise en œuvre d'un nanocomposite

Il existe trois voies possibles d'élaboration des nanocomposites : la voie solvant, la voie polymérisation in situ et la voie fondu. L'objectif commun à tous ces modes de préparation est d'obtenir une dispersion aboutie des nanocharges dans la matrice.

I.3.2. a) Voie solvant

La figure 27 illustre le procédé d'élaboration des nanocomposites par voie solvant.

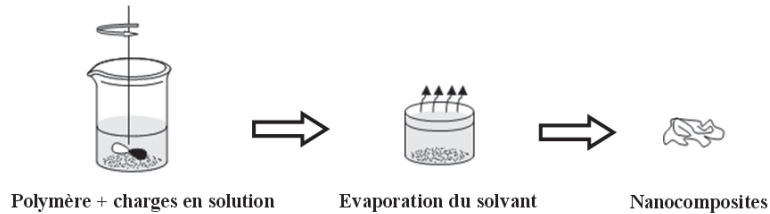


Figure 27 – Principe d'élaboration des nanocomposites par voie solvant

Les charges sont gonflées dans un solvant du polymère. Le polymère est dissout dans le solvant puis ajouté à la solution dans laquelle se trouvent les charges. Le polymère va ainsi pouvoir diffuser entre les feuillets. Par évaporation du solvant (ou par précipitation du polymère), on obtient le nanocomposite. Ce procédé est largement utilisé pour la synthèse de films minces et notamment de films thermostables tels que les films à base de polyimide [5, 77, 101, 102]. Il a été également utilisé récemment par Paci [45] et Wang [103] pour mettre en œuvre des nanocomposites à base de PA6 et de MMT. Un des inconvénients majeurs de cette méthode, outre la nécessité de devoir choisir le solvant judicieux pour le couple polymère/charge et d'éviter la ré-agglomération des charges au cours de l'étape d'évaporation du solvant, est que les applications industrielles de masse sont rendues très difficiles en raison de problèmes environnementaux liés à l'évaporation de solvants organiques. Par contre, lorsque le solvant est l'eau, cette méthode devient plus avantageuse.

1.3.2. b) Voie polymérisation *in situ*

Les charges sont gonflées et dispersées directement dans une solution contenant les monomères. La polymérisation débute ensuite en présence des charges (le principe est illustré figure 28). Ce mode de synthèse est couramment rencontré dans la préparation de nanocomposites à base de polyamide 6 [8, 12, 17, 35, 40, 86-88].

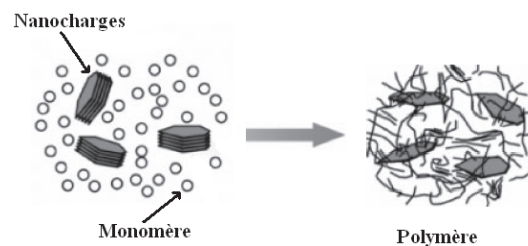


Figure 28 – Principe de la polymérisation *in-situ* [60]

Nous verrons plus en détail dans la suite de ce chapitre que la dispersion de MMT ou de ZrP dans une matrice PA6 est relativement bien aboutie avec cette méthode.

1.3.2. c) Voie fondu

Les nanocomposites à matrice polyamide 6 sont couramment mis en œuvre avec succès via ce procédé [14-16, 21, 34, 39, 45, 46, 50, 63, 64, 67, 72, 81-85]. La figure 29 illustre le procédé d'élaboration des nanocomposites par voie fondu.

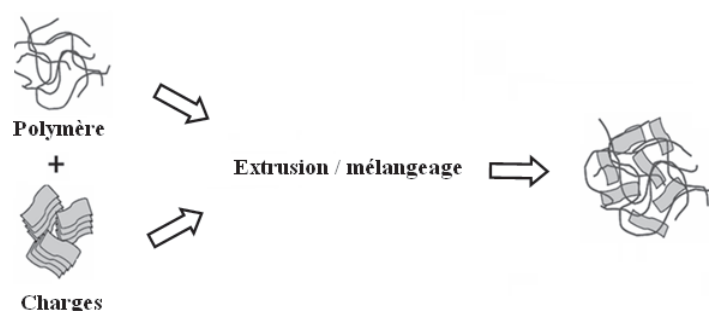


Figure 29 – Principe d'élaboration des nanocomposites par voie fondu

Ce procédé de mise en œuvre consiste à introduire les charges dans un mélangeur ou une extrudeuse, soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agents compatibilisants, ...) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque les composants sont fondus. L'individualisation des charges dépend fortement de plusieurs paramètres tels que le traitement organique de la charge, la masse molaire du polymère ou les paramètres procédés (temps de séjour, cisaillement).

Une étude de Vermogen [42] concerne l'influence du procédé sur la dispersion d'argile dans une matrice polypropylène. Il compare un profil de vis de type Transport (T) et un profil de vis de type Cisailant (C). Avec le profil T, l'état de dispersion final résulte essentiellement de la diffusion des macromolécules dans l'espace interfoliaire. Dans ce cas, la modification de la charge pourrait jouer un rôle important sur la dispersion. Avec le profil C, la dispersion est liée à un effet mécanique. Les contraintes appliquées pendant la mise en œuvre seraient suffisantes pour casser les agglomérats d'argile. Ces résultats sont illustrés figure 30.

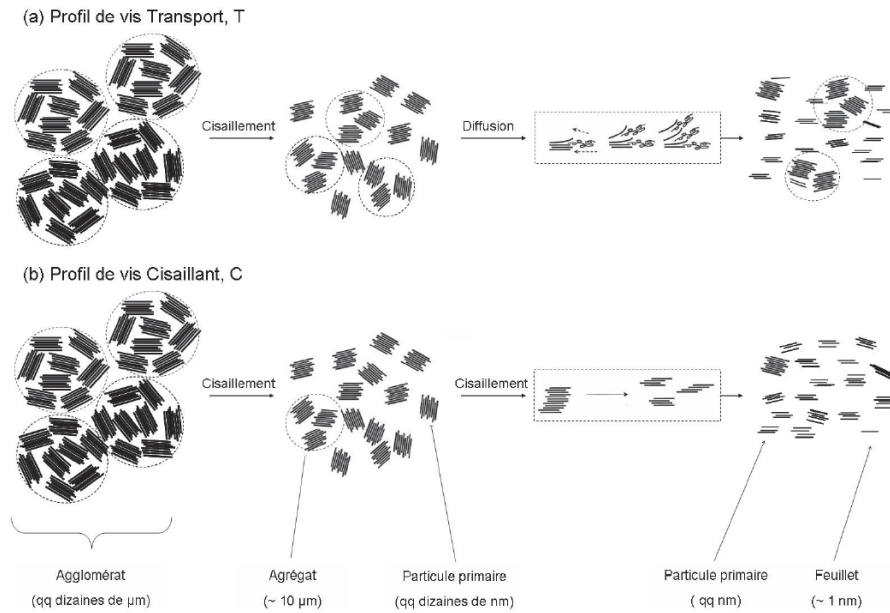


Figure 30 – Etats d'exfoliation possibles en fonction du procédé [42]

Fornes et *al.* [81] ont proposé une description du mécanisme de dispersion des charges par voie fondu. Ce mécanisme, illustré figure 31, comporte trois étapes :

- La première étape consiste à fractionner les particules d'argiles de taille importante en agrégats de plus petites tailles.
- La seconde étape, localisée plus en aval de l'extrudeuse, consiste sous l'action d'une contrainte produite par le procédé à réduire encore la taille des amas.
- La dernière étape tend à individualiser les feuillets par les effets combinés de cisaillement et de la diffusion du polymère dans l'espace interfoliaire.

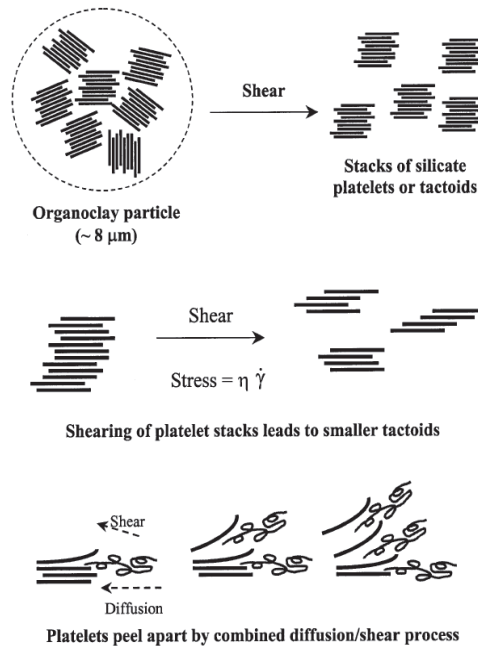


Figure 31 – Mécanisme d'exfoliation par étape des charges lors du procédé d'extrusion [81]

Trois types de procédés d'élaboration des nanocomposites par voie fondu sont fréquemment rencontrés :

- Le premier consiste à mélanger une certaine quantité de charges et de polymère afin d'obtenir le taux de charge voulu. Cette méthode de mise en forme, qui s'effectue par mélangeage en Haake [21, 63, 64] ou par extrusion [16, 46, 104], est très souvent utilisée.
- Le deuxième type de procédé consiste à utiliser un masterbatch. On élabore des nanocomposites fortement chargés (par voie fondu ou par polymérisation in-situ) puis on les dilue dans une matrice polymère identique afin d'obtenir des taux de charges plus faibles [43, 105].
- Le troisième type de procédé consiste à élaborer les nanocomposites à partir d'un slurry. Une suspension de charge (slurry) est introduite dans l'extrudeuse lorsque le polymère est fondu [106].

Généralement, la dispersion de charges par l'intermédiaire d'une extrudeuse, d'un Haake ou d'un slurry est aboutie.

L'élaboration de nanocomposites à l'aide de la polymérisation in-situ ou par le biais de la voie fondue conduit souvent à une dispersion des charges tout aussi concluantes. Nous

verrons d'ailleurs en détail dans la suite de ce chapitre, quels états de dispersion des charges ZrP et MMT sont obtenus dans la matrice polyamide.

Une étude de Tung *et al.* [107] a proposé une comparaison des états de dispersion des charges des nanocomposites mis en œuvre par polymérisation in situ et par voie fondue. Le cisaillement généré par le procédé d'extrusion induit une distribution de taille de nanocharges (mesurée par microscopie électronique en transmission) plus large que lors de la polymérisation in-situ (figure 32).

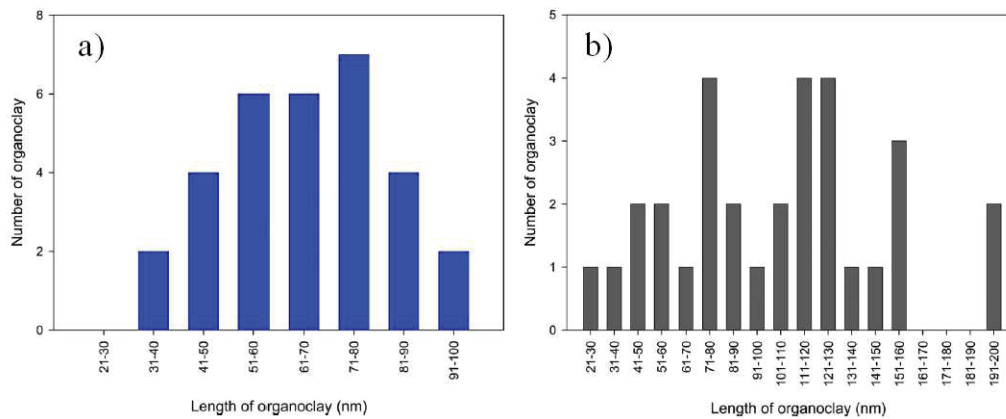


Figure 32 – a) Distribution de la taille des charges dans un nanocomposite à base de PA6 mis en œuvre par polymérisation in situ
b) Distribution de la taille des charges dans un nanocomposite à base de PA6 mis en œuvre par intercalation par voie fondue [107]

Ainsi, le procédé d'extrusion pourrait casser les charges. D'après ce même auteur, les interactions entre la charge et la matrice sont de type physiques pour la voie fondue et de type chimiques pour la polymérisation in-situ. Pour eux, cela expliquerait en partie la meilleure dispersion de charges par polymérisation-in situ.

I.3.3. État de dispersion des charges lamellaires dans les nanocomposites

Trois grands types de dispersion de charges lamellaires peuvent être distingués [95, 108] :

Tout d'abord, lorsque les chaînes macromoléculaires ne pénètrent pas dans l'espace interfoliaire, la distance entre les feuillets n'augmente pas. Les charges vont donc se présenter

sous forme d'amas micrométriques ou de tactoïdes au sein de la matrice. Dans ce cas, on ne parle pas de nanocomposites, mais de microcomposites.

Lorsque la distance entre feuillets augmente légèrement (de quelques Å), c'est-à-dire lorsque quelques chaînes de polymères ou des extrémités de chaînes sont parvenues à pénétrer l'espace interfoliaire, on parle de structure intercalée. Il faut noter, qu'il subsiste alors une certaine organisation des charges lamellaires.

Enfin, lorsque les feuillets sont dispersés individuellement dans la matrice polymère, la morphologie obtenue est qualifiée d'exfoliée. Cette morphologie est celle qui est la plus recherchée car cet état de dispersion conduira souvent aux meilleures propriétés finales.

Ces différents états de dispersion sont résumés figure 33

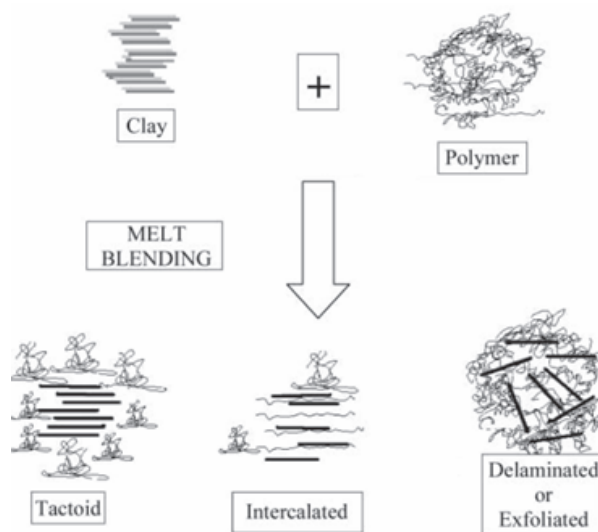


Figure 33 - Schémas des morphologies nanocomposites types [67]

Chaque type de morphologie (tactoïde, intercalée ou exfoliée) peut être identifié par diffraction des rayons X en étudiant le déplacement du pic caractéristique de l'espace interfoliaire comme l'illustre la figure 34 tirée des travaux de Ray *et al.* [109].

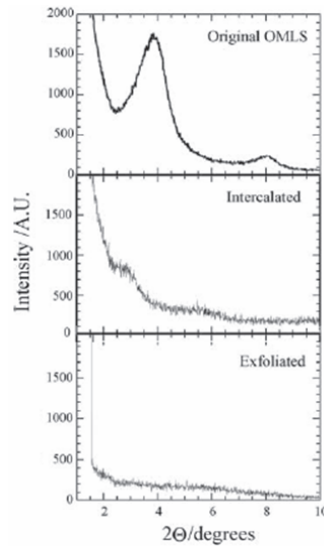


Figure 34 – Diffractogrammes X de morphologies intercalées et exfoliées [109]

Lorsque le pic relatif à l'espace interfoliaire de la charge se déplace vers les petits angles, les charges sont intercalées par les chaînes de polymères. Quand ce pic est effacé, cela traduit le plus souvent un état de dispersion proche de l'exfoliation.

La microscopie électronique en transmission permet également d'obtenir des informations sur l'état de dispersion par observation directe des charges ou amas de charges.

D'autres morphologies [109, 110], moins étudiées dans la littérature, peuvent s'ajouter à celles décrites précédemment.

Par exemple, Lebaron *et al.* [110] définissent des microstructures exfoliées ordonnées et exfoliées désordonnées (figure 35).

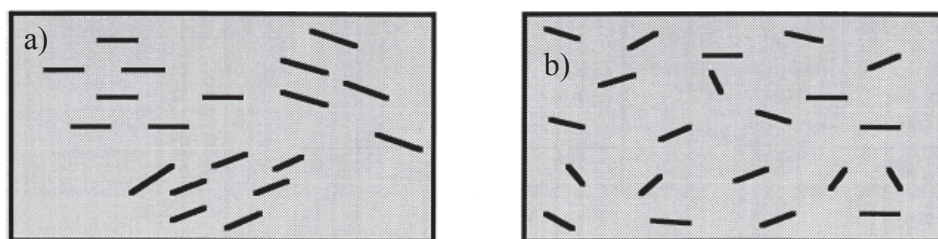


Figure 35 - Microstructure exfoliée ordonnée (a) - microstructure exfoliée désordonnée (b) [110]

Ray *et al.* [109] proposent dans leur étude, une structure intercalée floculée dans laquelle les particules primaires floculent grâce aux interactions entre les bords des feuillets (figure 36).

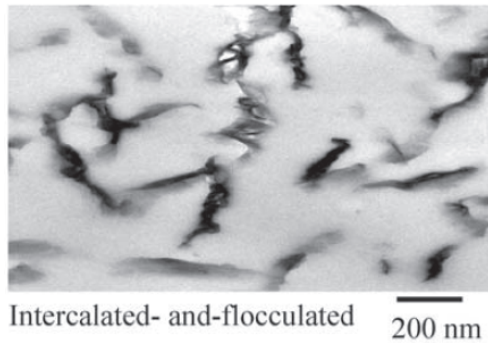


Figure 36 – Microstructure intercalée-floculée [109]

Nous allons à présent nous focaliser sur la dispersion de la montmorillonite et du phosphate de zirconium dans le polyamide 6. Nous allons notamment nous intéresser à l'effet du taux de charges, du procédé et de la modification des charges sur la dispersion des charges dans la matrice polymère.

I.3.4. Dispersion et orientation de la montmorillonite et du phosphate de zirconium dans le polyamide 6

I.3.4. a) Dispersion de la montmorillonite

De nombreuses études ont montré que la dispersion de la montmorillonite par voie fondu [36, 45, 64, 65, 67, 76, 81, 85, 104, 111, 112] ou par polymérisation in situ [8, 17, 40, 86, 113] dans une matrice polyamide 6 était relativement aboutie.

La dispersion dépend cependant de plusieurs paramètres qui peuvent eux-mêmes être interdépendants. Ainsi, la masse molaire de la matrice, les paramètres procédés, la modification et le taux de charges sont des paramètres pouvant jouer un rôle important sur la dispersion.

L'effet de la masse molaire sur la dispersion a été discuté par plusieurs auteurs [81, 104]. D'après ces études, la masse molaire joue un rôle clé sur la dispersion des charges. Les clichés TEM de la figure 37, tirés de l'étude de Yang *et al.* [104], illustrent l'état de dispersion de 5% de montmorillonite dans des PA6 de différentes masses molaires.

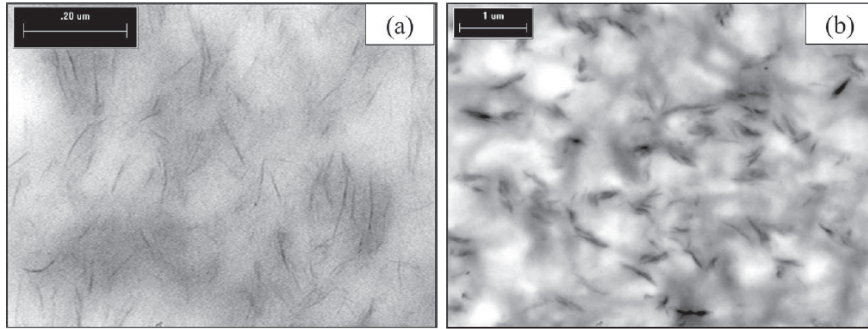


Figure 37 – Clichés TEM, a) PA6 haute masse molaire + 5% de MMT, b) PA6 faible masse molaire + 5% de MMT [104]

La dispersion semble meilleure lorsque la masse molaire est la plus élevée. En effet, à haute masse molaire, la quantité de plaquettes dispersées par unité de surface est plus grande qu'à faible masse molaire [81]. Dans le cas des hautes masses molaires, la viscosité du polymère à l'état fondu et donc du milieu de dispersion favorise la désagglomération des charges.

L'individualisation des feuillets va également dépendre des conditions utilisées au cours du procédé de mise en œuvre.

D'après Denis *et al.* [67], un fort taux de cisaillement en début d'extrusion permet de séparer les charges en petits agrégats, ce qui est en accord avec le mécanisme proposé par Fornes *et al.* [81]. Plus en aval de l'extrudeuse, un temps de résidence important couplé à un cisaillement plus faible permet au polymère de s'insérer entre les feuillets.

Ainsi, toujours d'après leurs travaux, l'utilisation d'une extrudeuse bis-vis contrarotative induit une meilleure dispersion de la montmorillonite par rapport à une mono vis ou à une extrudeuse bi-vis co-rotative (figure 38).

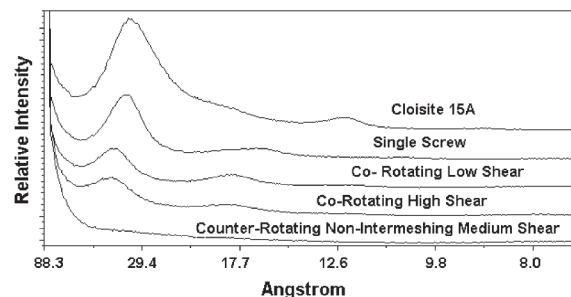


Figure 38 – Influence du type d'extrudeuse sur la dispersion de MMT dans une matrice polyamide 6 [67]

De plus, comme le montre la figure 38, un fort taux de cisaillement dans toute l'extrudeuse n'induit pas forcément une dispersion optimisée. En effet, les conditions de mise en œuvre optimale d'un nanocomposite résultent d'une compétition de plusieurs paramètres (temps de séjour et cisaillement par exemple).

La montmorillonite peut, comme nous venons de le voir, subir un traitement organophile dans le but de la disperser plus facilement lors du procédé de mise en œuvre. On rappelle que ce traitement consiste souvent pour la matrice polyamide 6 à substituer les ions Na^+ par des cations portant des groupements hydroxyles [8, 16, 21, 67, 81].

L'étude de Xie *et al.* [16] permet de comparer la dispersion de la montmorillonite non traitée ($d_{\text{spacing}} = 1,2 \text{ nm}$) avec celle d'une montmorillonite traitée par l'octadecyl diéthanolamine ($d_{\text{spacing}} = 2,1 \text{ nm}$) dans du polyamide 6 mis en œuvre par voie fondu.

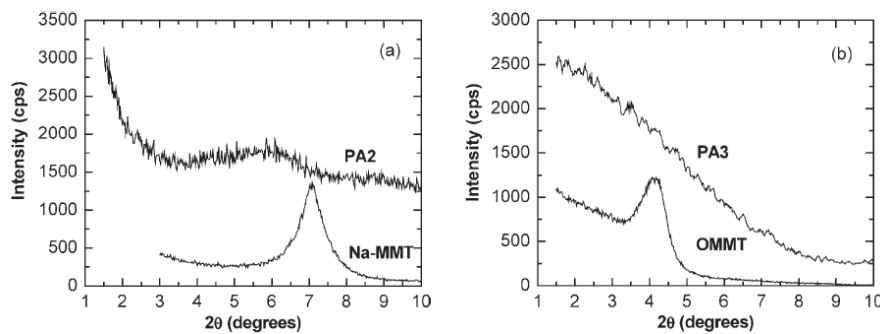


Figure 39 – Spectres DRX a) de la MMT non modifiée et du nanocomposite correspondant (PA2) et b) de la MMT modifiée et du nanocomposite correspondant (PA3) [16]

La distance entre deux feuillets de MMT dans le nanocomposite PA2 est d'environ 1,5 nm. Dans le nanocomposite PA3, le pic caractéristique de la charge n'est plus visible, traduisant l'état d'exfoliation. L'utilisation de MMT modifiée permet donc aux chaînes de polymères de s'insérer plus facilement dans l'espace interfoliaire.

L'étude de Fornes et Hunter [64] permet d'apporter un complément à ces résultats. Leurs travaux concernent l'effet du nombre et de la longueur des chaînes alkyles sur l'état de dispersion (figure 40). Lorsque la molécule intercalée entre deux feuillets de MMT (souvent de type ammonium quaternaire) n'a pas de chaînes alkyles (figure 40), les interactions entre les feuillets sont peu réduites. La dispersion n'atteint pas l'état d'exfoliation. Lorsque, la molécule intercalée entre deux feuillets de MMT dispose de deux chaînes alkyles (figure 40),

les interactions entre les feuillets sont fortement réduites en raison de l'augmentation importante de l'espace interfoliaire. Cependant, l'encombrement stérique généré par ces chaînes alkyles diminue les interactions feuillets – polymère, ce qui entraîne un faible taux d'exfoliation. La condition optimale qui permet une dispersion optimisée est l'utilisation d'une molécule organique n'ayant qu'une seule chaîne alkyle (figure 40).

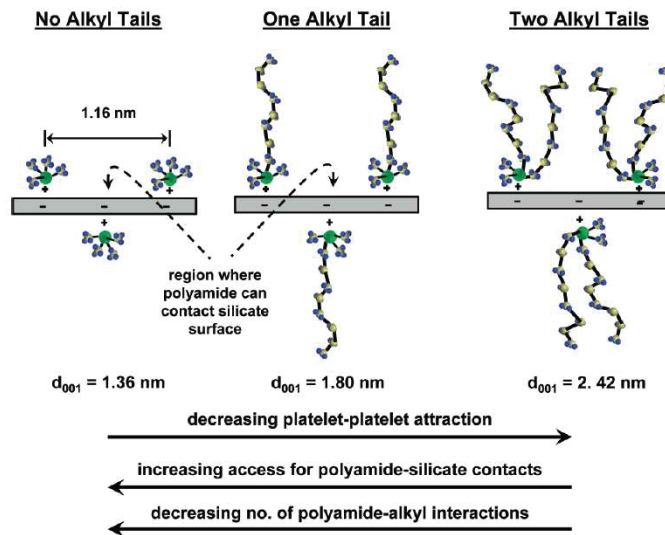


Figure 40 – Influence du nombre de chaînes alkyles sur la dispersion de la MMT dans le PA6 [64]

Un taux de charges trop important peut également avoir un impact négatif sur la dispersion et l'individualisation des feuillets de montmorillonite [31, 45, 85]. Il est donc important de prendre en compte ce paramètre dans l'interprétation des propriétés macroscopiques. Les travaux de Picard *et al.* [31], par exemple, ont montré qu'à partir d'une certaine quantité de montmorillonite, même modifiée, la dispersion devenait mauvaise. Son étude concerne trois nanocomposites à base de MMT modifiée (6%, 10% et 13% en poids) mis en œuvre par extrusion soufflage.

Les spectres de diffraction de rayons X des nanocomposites PA6/6%MMT et PA6/10%MMT n'ont pas de pic caractéristique de la MMT (figure 41). La dispersion est aboutie. Par contre, pour une quantité de montmorillonite supérieure, le pic de la montmorillonite apparaît et est centré sur $2\theta = 4,5^\circ$ donc très proche du pic de la MMT seule.

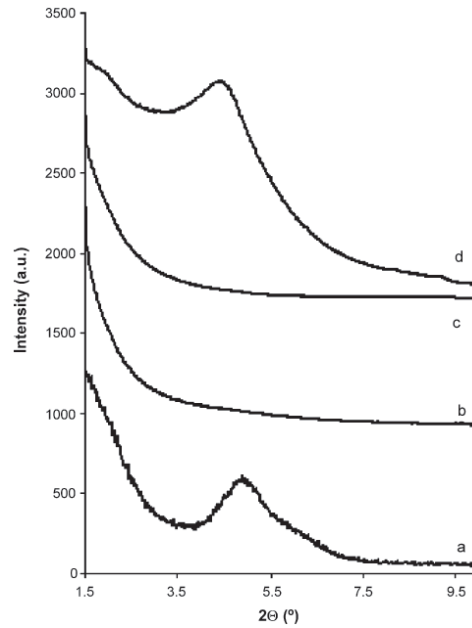


Figure 41 – Spectres DRX a) MMT, b) PA6/6%MMT, c) PA6/10%MMT, d) PA6/13%MMT [31]

Concernant les nanocomposites mis en œuvre par polymérisation in-situ, la dispersion de montmorillonite est tout aussi concluante.

Par exemple, les travaux de Miri *et al.* [17] ont montré que la dispersion de 2% de montmorillonite par polymérisation in-situ était probante (a), figure 42). Les feuillettes sont cependant sous forme de petits tactoïdes. En outre, une étape de microextrusion supplémentaire permet d'améliorer la dispersion (b), figure 42).

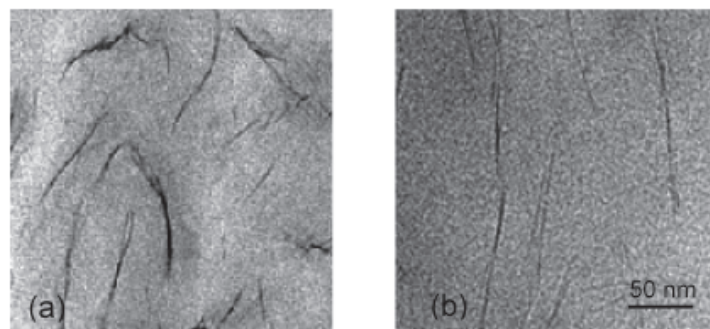


Figure 42 – Photos TEM d'échantillons de PA6 chargés avec 2% de montmorillonite mis en œuvre par polymérisation in-situ : a) nanocomposite brut, b) nanocomposite brut + étape de microextrusion [17]

Cet état de dispersion concorde avec ceux observés par plusieurs auteurs [8, 40, 86, 113]. La figure 43 tirée des travaux de Usuki *et al.* [113] illustre l'état d'exfoliation de la montmorillonite dans une matrice PA6.

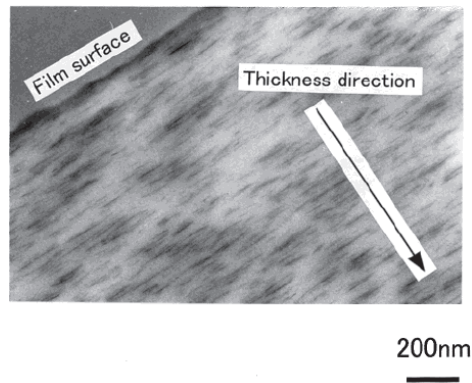


Figure 43 – Photo TEM d’un film nanocomposite de PA6 à base de 1,85% en masse de montmorillonite mis en œuvre par polymérisation in-situ [113]

En conclusion, la dispersion de la MMT dans le polyamide 6, que ce soit par polymérisation in-situ ou par extrusion est généralement bien maîtrisée. Cependant, la masse molaire, le taux de charges et le type de procédé de mise en oeuvre sont des paramètres importants.

1.3.4. b) Dispersion du phosphate de zirconium

Très peu d’études font référence à la dispersion du phosphate de zirconium dans une matrice polyamide 6. Les travaux d’Olivier *et al.* [35] ont porté sur des nanocomposites synthétisés par polymérisation in situ et mis en œuvre par extrusion cast et par extrusion soufflage. Les films cast ont un taux de ZrP non modifié de 0,5% en poids et les films soufflés ont un taux de 2% de ZrP non modifié. Les clichés TEM relatifs à ces matériaux sont représentés figure 44.

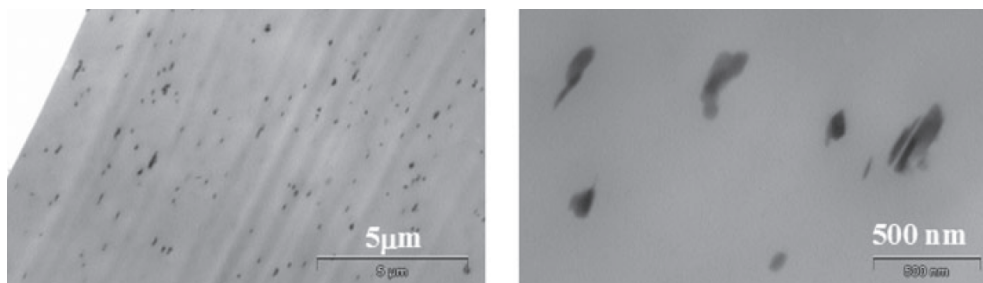


Figure 44 – Clichés TEM de nanocomposites a) PA6/ α -ZrP soufflés et b) du film cast [35]

Quel que soit le procédé de mise en œuvre, les feuillets de phosphate de zirconium n’ont pas été intercalés par les chaînes de polyamide 6 et se présentent donc sous forme de tactoïdes de la taille du micron.

Contrairement à cette étude, Alongi *et al.* [72] ont montré que la dispersion de 5% en poids de cette charge synthétique dans une matrice polyamide 6 était relativement concluante. L'étude ne dit pas si la charge a été préalablement modifiée. Les nanocomposites PA6/ZrP ont été mis en œuvre par mélangeage en Haake de la charge et de la matrice à 240°C pendant 10 minutes à 60 tours par minute puis moulés par injection. La figure 45 illustre les clichés TEM de ce matériau.

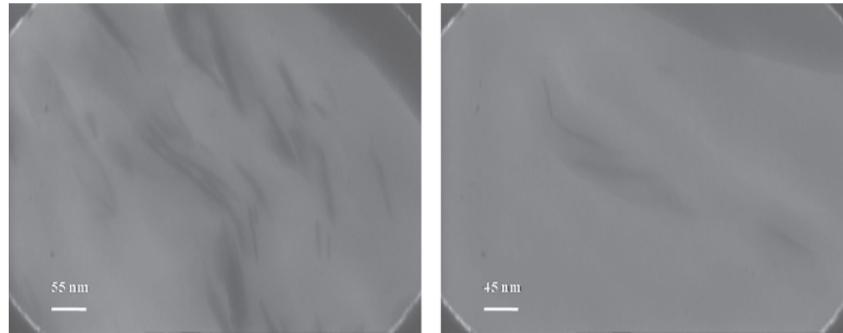


Figure 45 – Clichés TEM de nanocomposite PA6/ZrP [72]

Contrairement à la figure 44, on s'aperçoit clairement que la dispersion du phosphate de zirconium est plus aboutie.

1.3.4. c) Effet du procédé sur l'orientation des feuillets

L'étude de l'orientation des feuillets de phosphate de zirconium ou de montmorillonite fait référence à plusieurs études [16, 31, 43, 46, 47, 50].

Le phosphate de zirconium (dispersé dans des films mis en œuvre par extrusion cast et par extrusion soufflage (figure 44)) [43] et la montmorillonite (dispersée dans des films mis en œuvre par extrusion cast (figure 46)) [31] semblent dans le plan du film.

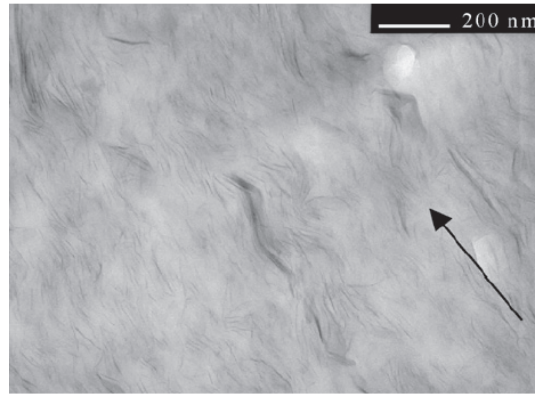


Figure 46 – Photo TEM d’un nanocomposite polyamide 6/13%MMT mis en œuvre par extrusion soufflage. La flèche représente l’orientation préférentielle des charges [31]

L’étirage, généré par l’un ou l’autre de ces procédés d’extrusion, semble donc favoriser l’orientation des charges.

Les feuillets de montmorillonite [16, 46, 47, 50] et de ZrP [72] dans des nanocomposites moulés par injection semblent également être dans le plan du film.

Les travaux de Xie *et al.* [16] concernent l’étude de l’orientation de la montmorillonite (modifiée et non modifiée) dans des nanocomposites à base de polyamide 6 mis en œuvre par extrusion puis par injection. Les clichés TEM sont représentés figure 47.

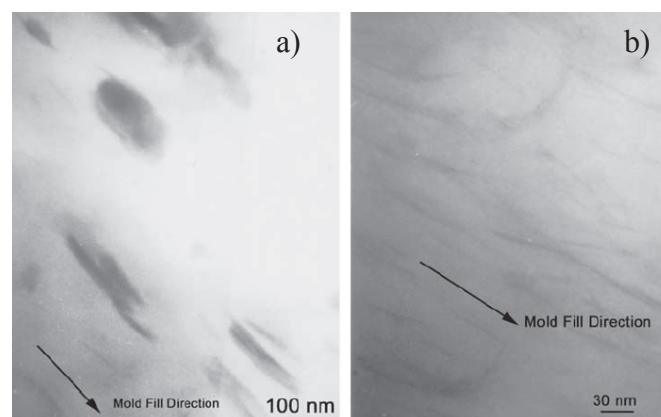


Figure 47 – Clichés TEM a) d’un nanocomposite PA6/MMT non modifiée et b) d’un nanocomposite PA6/MMT modifiée. La flèche représente la direction d’injection [16]

Les charges sont parallèles entre elles et orientées dans la direction d’injection. On remarquera également que la charge modifiée est mieux dispersée qu’une charge non modifiée.

Enfin, une étude de Homminga *et al.* [9] a consisté à étudier la morphologie de granules de polyamide 6 à base de montmorillonite. En l'occurrence, leurs clichés TEM semblent indiquer que, sans aucun étirement, la montmorillonite n'a pas d'orientation privilégiée (figure 48).

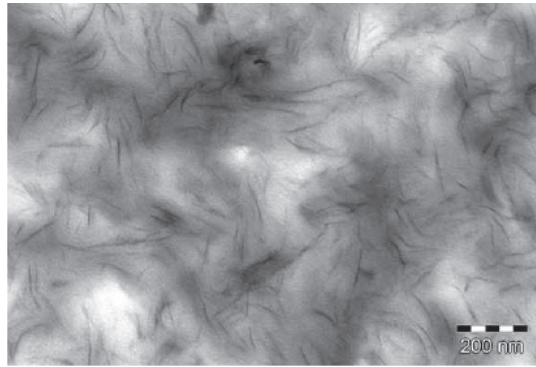


Figure 48 – Cliché TEM d'un nanocomposite PA6 + 6% de MMT de type cloisite 30B [9]

Nous venons de voir à travers ce paragraphe I.3.4 que la dispersion de la montmorillonite dans une matrice PA6 était assez bien maîtrisée. De plus, l'étirage, généré en fin de procédé de mise en œuvre, semble favoriser l'orientation des feuillets parallèlement à la surface de l'échantillon. Concernant le ZrP, très peu d'études concernent les systèmes nanocomposites à base de PA6. Néanmoins, et contrairement aux travaux de Olivier *et al.* [43], Alongi *et al.* [72] ont montré qu'il était possible d'atteindre l'état d'exfoliation de cette charge synthétique. Nous allons nous intéresser à présent à l'effet de ces charges sur la microstructure cristalline du PA6. Ces modifications pourraient en effet, être très importantes pour l'étude des propriétés barrière.

I.3.5. Effet de l'incorporation de montmorillonite et de phosphate de zirconium sur la microstructure cristalline du PA6

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.1, la microstructure cristalline du polyamide 6 est très sensible aux paramètres procédés et à la vitesse de refroidissement. Par ailleurs, l'ajout de charges lamellaires peut jouer un rôle important sur le taux de cristallinité, sur la proportion des phases cristallines α et γ et engendrer une orientation préférentielle des lamelles cristallines. Ces paramètres morphologiques vont ainsi être discutés dans les paragraphes suivants.

1.3.5. a) Modification du taux de cristallinité

Plusieurs études font référence à l'évolution du taux de cristallinité avec l'ajout de charges lamellaires. Néanmoins, les résultats diffèrent suivant les auteurs.

Un certain nombre de travaux montrent que le taux de cristallinité augmente avec l'ajout de montmorillonite [15, 34, 44].

En l'occurrence, les travaux de Wilkinson *et al.* [15] concernant l'étude de nanocomposites polyamide 6 / montmorillonite modifiée, montrent cette tendance. Deux taux de charges ont été utilisés ; 5 et 10% en masse. Les matériaux ont été mis en œuvre par extrusion du mélange PA6/MMT puis par injection moulage. Calculé par DSC, le taux de cristallinité dans le polyamide 6 non chargé vaut 17,9% pour atteindre 28,9% et 26,3% dans les nanocomposites chargés à 5 (charges exfoliées) et 10% de MMT (charges majoritairement intercalées) respectivement.

Ces résultats concordent avec les travaux de Jiang *et al.* [34] sur l'étude de films de polyamide 6 faiblement chargés en montmorillonite modifiée et mis en œuvre par mélangeage en Haake puis par compression (quel que soit le taux de MMT, les charges sont exfoliées). D'après ces auteurs, le taux de cristallinité (calculé par DSC) augmente quand le taux de charges augmente (figure 49).

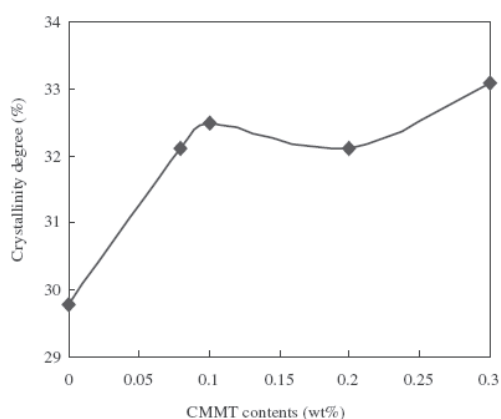


Figure 49 – Évolution du taux de cristallinité en fonction du montmorillonite modifiée [34]

Toutefois, cette augmentation reste très faible.

Pour Fornes [21], Yoon [114] et Tung [107], le taux de cristallinité semble décroître avec l'ajout de montmorillonite.

Yoon *et al.* [114], qui étudient par exemple des fibres de polyamide 6 chargées à 5% de montmorillonite modifiée mis en œuvre par extrusion, montrent que le taux de cristallinité (mesuré par DSC) vaut 26% dans le PA6 non chargé et 21% dans le PA6 chargé.

Pour Tung *et al.* [107], l'ajout de 3% de montmorillonite modifiée dans une matrice PA6, que ce soit par polymérisation in-situ ou par voie fondu (charges exfoliées), diminue de 10% le taux de cristallinité mesuré par DRX.

Selon Fornes *et al.* [21], la présence de charge empêcherait la formation de larges domaines cristallins à cause du manque d'espace disponible aux chaînes macromoléculaires.

Enfin pour d'autres, le taux de cristallinité ne varie pas avec l'ajout de montmorillonite [12, 16, 30, 31, 36, 46, 50] ou de phosphate de zirconium [35].

Tous ces résultats sont contradictoires mais le mode de mise en œuvre des échantillons varie selon les systèmes. Il se pourrait que les charges ne soient pas à elles seules responsables de la variation du taux de cristallinité mais que le procédé et notamment les conditions de cristallisation contribuent également à ces variations.

1.3.5. b) Effet de l'ajout de charges lamellaires sur l'évolution du taux de phase γ .

Plusieurs études ont montré que l'introduction de charges lamellaires de type α -ZrP [35] ou montmorillonite [12, 15, 16, 21, 30, 31, 33, 34, 39, 46, 50, 107, 114, 115] dans une matrice polyamide 6 favorisait la formation de la phase cristalline γ .

Comme l'illustre les thermogrammes DSC de la figure 50, les nanocomposites chargés avec 5 et 10 % en masse de montmorillonite modifiée par un sel de type octadécylammonium (5T et 10T) et chargés avec 5% en masse de montmorillonite non modifiée (5P) ont une proportion de phase γ dans la phase cristalline plus grande que pour le polyamide 6 non chargé.

En effet le thermogramme du PA6 présente un large pic de fusion localisé entre 194 et 225°C alors que pour les nanocomposites, nous observons deux pics de fusion bien distincts centrés à 209 et 219°C. Ces pics sont caractéristiques de la fusion de la phase γ puis de la phase α .

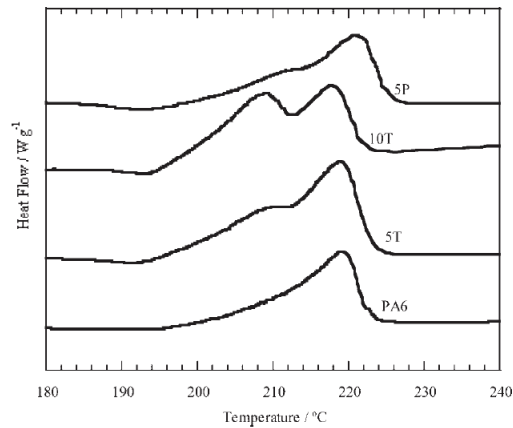


Figure 50 – Thermogramme DSC (première montée en température) d'un polyamide et de nanocomposites PA6/MMT à 5 et 10% en masse [15]

Il est également possible d'étudier l'effet de l'ajout de MMT sur la microstructure cristalline grâce à la diffraction des rayons X.

La figure 51 présente les résultats de Tung *et al.* [107]. Une partie de leurs travaux concernent l'effet de l'ajout de 3% en masse de montmorillonite modifiée (cation non connu) par polymérisation in-situ ou par voie fondue sur le taux de phase cristalline γ .

La déconvolution des spectres de diffraction des rayons X a été effectuée pour les trois échantillons (figure 51) : polyamide 6 (nylon 6), nanocomposite élaboré par polymérisation in-situ (Nylon 6 IS) et nanocomposite élaboré par voie fondue (Nylon 6 MB).

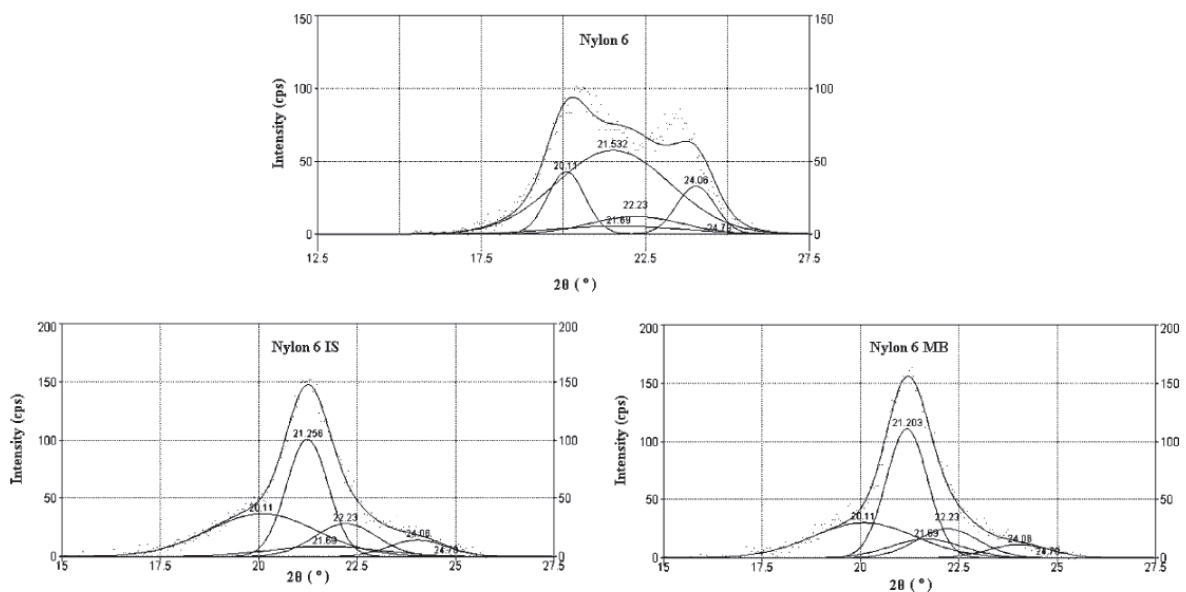


Figure 51 – Déconvolution des spectres de rayons X du polyamide 6 et des nanocomposites à base de MMT mis en œuvre par polymérisation-in situ et par voie fondue [107]

Comme le montrent les calculs relatifs à la déconvolution (tableau 2), l'addition de montmorillonite quelle que soit la technique de dispersion de la montmorillonite modifiée augmente significativement la proportion de phase γ dans la phase cristalline du polyamide 6.

Material	% α	% γ	% amorphous	Relative proportional ratio of γ in total crystalline phases
Nylon 6	30	21	49	0.41
Nylon 6 IS	13	27	60	0.68
Nylon 6 MB	10	28	62	0.74

Tableau 2 – Résultats de la déconvolution de la figure 51 [107]

Enfin, l'étude de Olivier *et al.* [35] fait référence à l'effet γ -gène du ZrP dans le polyamide 6. Leurs échantillons se présentent sous forme de films minces et les résultats présentés figure 52 concernent les films mis en œuvre par extrusion soufflage.

L'ajout de 0.2 % en masse de ZrP non modifié fait apparaître deux pics de fusion nets traduisant l'effet γ -gène de cette charge synthétique. Nous pouvons nous apercevoir également à travers ces thermogrammes que l'effet de l'ajout d'un taux de charges plus important ne génère pas plus de phase cristalline γ .

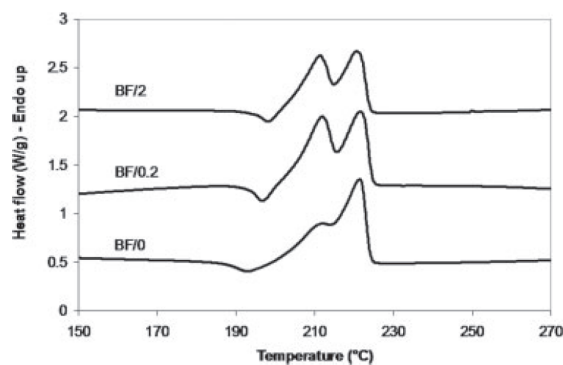


Figure 52 – Thermogramme DSC (première montée en température) d'un polyamide (BF/0) et de deux nanocomposites (BF/0.2 et BF/2) mis en œuvre par extrusion soufflage [35]

Selon Fornes *et al.* [21], ce phénomène de formation prépondérante de la phase γ est généralement expliqué par la limitation de la mobilité moléculaire des chaînes de la matrice en présence de charges.

1.3.5. c) Effet de l'ajout de charges lamellaires sur l'évolution de la température de cristallisation

L'ajout de charges peut également avoir une influence sur la température de cristallisation du PA6. Ainsi, plusieurs études [9, 15, 17, 21] montrent que l'ajout de montmorillonite diminue la température de cristallisation du polyamide 6.

Une partie des travaux de Miri *et al.* [17] a consisté à étudier l'évolution de la température de cristallisation des nanocomposites à base de MMT modifiée en fonction du taux de charges. Ces résultats sont illustrés figure 53.

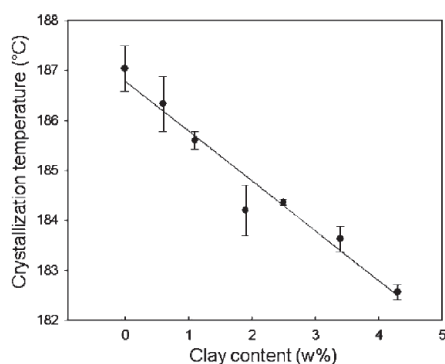


Figure 53 – Évolution de la température de cristallisation en fonction du taux de MMT modifiée mesurée lors du refroidissement à 10°C/min depuis l'état fondu [17]

La température de cristallisation diminue en fonction du taux de MMT. D'après ces auteurs, la présence de cette charge finement dispersée diminuerait la mobilité des chaînes, ralentissant ainsi la cinétique de croissance. La charge aurait donc un effet retardateur.

1.3.5. d) Effets des charges sur la taille des cristallites et des sphérolites

Homminga *et al.* [9] ont évalué par diffraction des rayons X aux petits angles la taille des lamelles cristallines de PA6 non chargé et de nanocomposites à base de montmorillonite modifiée mis en œuvre par extrusion (tableau 3). Pour cela, ils ont fait subir à leurs échantillons une chauffe à 250°C, suivie d'une cristallisation isotherme à 205°C (observations faites durant cette étape).

Material	L_p (Å)	l_c (Å)	l_a (Å)
PA-6k123	128 ± 4	39 ± 1	89 ± 4
PA-6k123 + 1% CL30B	136 ± 4	45 ± 1	91 ± 4
PA-6k123 + 2% CL30B	133 ± 4	45 ± 2	88 ± 5
PA-6k123 + 4% CL30B	136 ± 3	46 ± 2	90 ± 3
PA-6k123 + 6% CL30B	135 ± 9	42 ± 3	93 ± 10

Tableau 3 – Évolution de la longue période (L_p) et de la taille des zones amorphes (l_a) et cristallines (l_c) du polyamide 6 (PA-6k123) et des nanocomposites (PA-6k123 + x% en masse MMT) [9]

D'après leurs interprétations, la taille des lamelles cristallines n'est pas sensible à l'ajout de MMT, et ce, quel que soit le taux.

Lincoln *et al.* [8] ont également étudié lors d'une cristallisation isotherme à 205°C la taille des cristallites de films de PA6 (Nyl6) et nanocomposites à base de MMT (épaisseur 1 mm) mis en œuvre par polymérisation in situ (NCH2 et NCH5) et par voie fondu (NLS4).

	l_1 (Å)	l_2 (Å)	L_{cM} (Å)
Nyl6	84.4	37.6	122.0
NCH2	79.3	38.7	118.0
NCH5	81.7	28.3	110.0
NLS4	124.7	31.3	156.0

Tableau 4 – Évolution de la longue période ($L_p = L_{cM}$) et de la taille des zones amorphes ($L_a = l_2$) et cristallines ($L_c = l_1$) du polyamide 6 et des nanocomposites.

Par rapport au film non chargé, la longue période augmente dans les échantillons mis en œuvre par voie fondu (la taille des lamelles cristallines augmente et la taille des zones intercrystallines diminue). Dans le cas où l'échantillon est mis en œuvre par polymérisation in situ, la longue période et la taille des lamelles cristallines varient peu. Seule la taille de la zone intercrystalline diminue plus significativement.

Quelques études réalisées par microscopie optique [10, 34, 116] montrent que la taille des sphérolites de nanocomposites à base de MMT modifiée mis en œuvre par voie fondu sont plus petites que dans le polyamide non chargé (figure 54). Pour Jiang *et al.* [34], la croissance cristalline s'effectuerait en surface des charges, permettant ainsi aux sphérolites de croître à

cet endroit. Il s'ensuit un effet de confinement et les sphérolites formées sont ainsi plus petites.

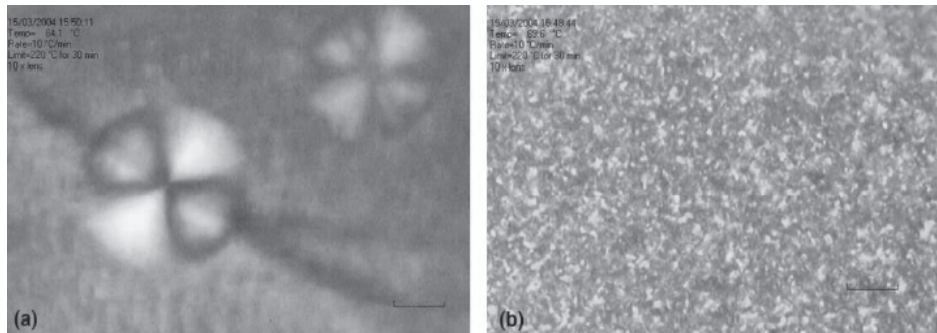


Figure 54 – Réduction de la taille des sphérolites avec l'ajout de Montmorillonite [34]
a) PA6, b) Nanocomposites

Nous allons nous intéresser à présent aux effets des charges sur l'orientation des lamelles cristallines.

1.3.5. e) Effets des charges sur l'orientation des lamelles cristallines

Plusieurs auteurs [40, 42, 43, 46, 50, 117] ont fait état d'une orientation de la phase cristalline en présence de montmorillonite et de phosphate de zirconium.

Olivier *et al.* [43] ont notamment montré que l'ajout de 2% de ZrP dans une matrice polyamide 6 par procédé blown favorisait l'orientation de la phase cristalline γ au sein de la matrice. Ils définissent un index d'orientation OI_γ qui permet de quantifier l'orientation de la phase γ au sein de la matrice grâce à la déconvolution des spectres de diffraction des rayons X en transmission et en réflexion. La position de chaque pic est illustré figure 55 (et dans le tableau 1).

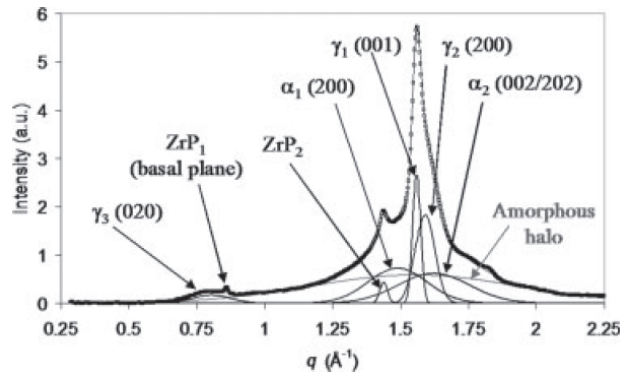


Figure 55 – Position des pics de réflexion du PA6 caractéristiques de la phase cristalline et amorphe [43]

L'indice OI_γ est donné par la formule suivante :

$$OI_\gamma = \frac{\left(\frac{A_{\gamma_3}}{A_{\gamma_1} + A_{\gamma_2}} \right)_{\text{reflexion}}}{\left(\frac{A_{\gamma_3}}{A_{\gamma_1} + A_{\gamma_2}} \right)_{\text{transmission}}}$$

Équation 3 – Indice d'orientation OI_γ de la phase γ

Avec, A_{γ_1} l'aire sous le pic γ_1 (001).

A_{γ_2} l'aire sous le pic γ_2 (200).

A_{γ_3} l'aire sous le pic γ_3 (020).

Un indice d'orientation égal à 1 signifie qu'il n'y a priori pas d'orientation préférentielle. En revanche, si cet indice est inférieur à 1 alors les lamelles cristallines γ sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon et l'axe des chaînes de polymère est orienté parallèlement au plan du film. A l'inverse, si cet indice est supérieur à 1 alors les lamelles cristallines γ sont parallèles à la surface de l'échantillon et l'axe des chaînes est orienté perpendiculairement au plan du film (figure 56).

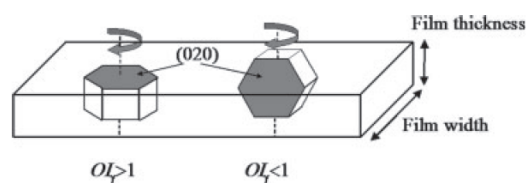


Figure 56 – Schéma de l'orientation préférentielle des lamelles cristallines γ en fonction de l' OI_γ [43]

Pour un film de polyamide 6 non chargé, ils estiment à partir de l'équation 3 un OI_γ de 0,67 alors que pour des films chargés à 2% de ZrP ils estiment un OI_γ de 150. Les lamelles γ semblent ainsi majoritairement orientées parallèlement à la surface du film dans les nanocomposites.

Une partie des travaux de Vermogen [42] a permis d'étudier, par exploitation des images 2D de l'intensité diffractée, l'effet de l'ajout de 5% en masse de montmorillonite sur l'orientation de la phase cristalline du PA6. Leurs échantillons ont été mis en œuvre par extrusion soufflage. Cet auteur s'accorde à montrer que la dispersion de MMT engendre une orientation préférentielle de la phase cristalline comme l'illustre la figure 57. Les directions Md, Td et Nd correspondent aux mêmes directions que celles définies lors de l'étude des travaux de Miri *et al.* [17].

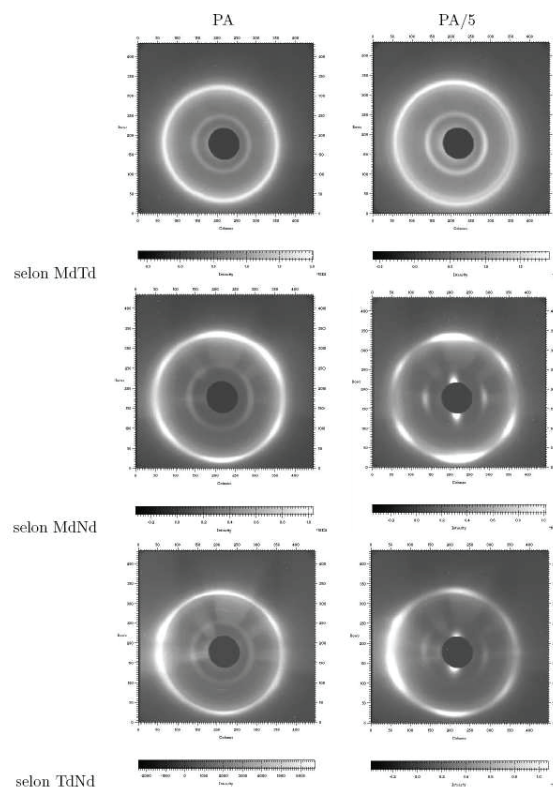


Figure 57 – Images de diffraction 2D des films PA et PA/5%MMT. MdTd, MdNd et TdNd représentent l'orientation des échantillons pendant l'analyse [42]

Md : direction machine, Td : direction transversale, Nd : direction normale

En effet, dans le plan MdTd, les images de diffraction 2D des films PA et PA/5 sont identiques. Par contre dans les plans MdNd et TdNd, la présence de ‘tâches’ de diffraction pour le nanocomposite montre bien que sa phase cristalline est orientée.

Miri *et al.* [17] montrent que l’axe des chaînes (selon l’axe cristallographique b) est parallèle au feuillet de MMT (figure 58) et Yebra-Rodriguez *et al.* [50] montrent (en accord avec Miri), que le plan (001) de la phase γ est parallèle au plan du film.

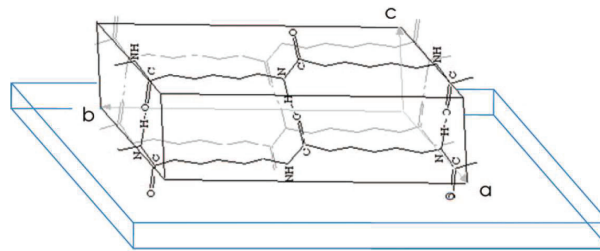


Figure 58 – Représentation de l’orientation de la phase cristalline γ parallèlement à la surface de la MMT (le plan sous la phase γ représente la MMT) [17]

Il s’ensuit donc une orientation préférentielle des lamelles cristallines perpendiculairement à la surface de l’échantillon.

Avant de conclure cette partie sur les matériaux nanocomposites à base de charges lamellaires, nous allons nous intéresser aux effets de la montmorillonite sur la mobilité moléculaire du PA6.

I.3.6. Effets de la montmorillonite sur la mobilité moléculaire du PA6

D’après les travaux de Nikaj *et al.* [19], l’influence de la montmorillonite est plus facilement observable sur un film mince de PA6 séché. Cependant, il est intéressant d’observer que la présence de charges ne permet pas de sécher complètement l’échantillon comme le montre l’augmentation de l’amplitude de la relaxation α_{wet} avec l’augmentation du pourcentage de MMT (figure 59).

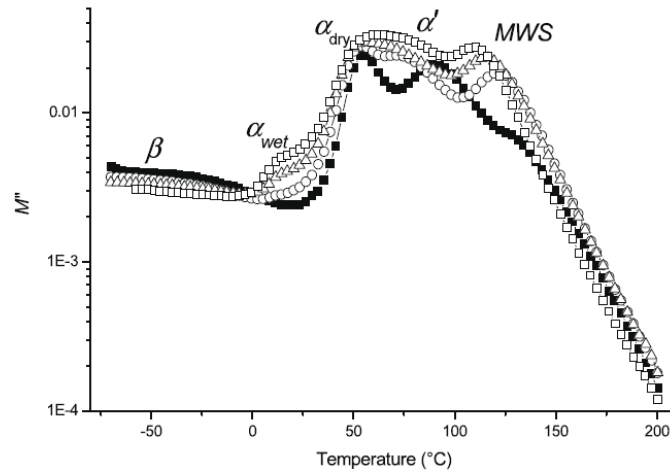


Figure 59 – M'' en fonction de la température ($f=10\text{Hz}$).

(■) PA6 (○) PA+6%MMT (△) PA+10%MMT (□) PA+13%MMT [19]

La relaxation α_{dry} n'est pas affectée par la présence de charges. En revanche, la présence de charges affecte largement les relaxations α' et MWS. La relaxation α' serait liée à l'interface entre la phase γ du polyamide (qui augmente avec l'ajout de charges) et la phase amorphe et peut être considérée comme une relaxation MWS.

Une étude DMA réalisée par Miri *et al.* [17] montre également que la présence de MMT dans le PA6 n'a pas d'effet sur la mobilité des chaînes. Par contre, Wilkinson *et al.* [15] montre d'une part, que l'ajout de 5 et 10% en masse de MMT modifiée (5T et 10T respectivement) dans une matrice PA6 entraîne la diminution significative de la température de transition vitreuse et d'autre part, que l'ajout de 5% en masse de MMT non modifiée (5P) n'a pas d'effet sur cette T_g , reflétant ainsi le faible degré d'interaction entre les feuillets non modifiés et le PA6. Ces résultats sont illustrés figure 60.

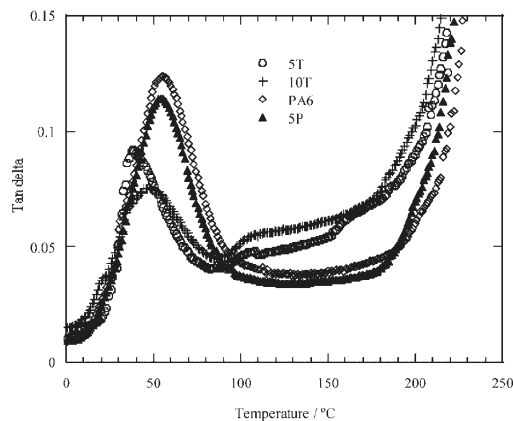


Figure 60 – $\text{Tan } \delta = f(T)$ pour la matrice PA6, les nanocomposites (5T & 10T) (MMT modifiée) et le nanocomposite 5P (MMT non modifiée) [15]

Pramoda *et al.* [14] observe également une diminution de T_g avec l'ajout de charges dans une matrice PA6. Les charges favoriseraient la mobilité, abaissant ainsi la température de transition vitreuse.

Nous avons montré à travers différents travaux tirés de la littérature que le polyamide 6 était sensible au procédé de mise en œuvre et à la température de refroidissement. La proportion des phases cristallines α et γ va fortement dépendre de ces paramètres.

L'ajout de charges lamellaires joue également un rôle important sur la microstructure cristalline. Nous avons vu notamment que la phase γ était très sensible à cet ajout et que la phase cristalline de la matrice tendait à s'orienter. Il sera intéressant de voir quelles influences auront nos conditions de mise en œuvre et nos charges sur ces différents facteurs et aussi d'étudier comment ces facteurs agiront à leur tour sur les propriétés de transport.

Avant d'aborder la mise en place des relations structure/morphologies/propriétés de transport, il est essentiel de définir les aspects théoriques du transport de petites molécules dans les matériaux polymères denses.

1.4. Transport de petites molécules dans les membranes polymères denses

Les premières expériences concernant le transport de gaz à travers une membrane remonte au début des années 1800. En 1829, T. Graham a observé le gonflement d'une vessie de porc en atmosphère CO₂. Quelques années plus tard, J.K. Mitchell réitère cette expérience en utilisant des ballons de caoutchouc naturel. Il remarque ainsi que la vitesse de gonflement des ballons dépend de l'atmosphère (H₂, air, CO₂) dans laquelle ils sont placés.

C'est finalement en 1866 que le même T. Graham va proposer le premier modèle de transport.

I.4.1. Les lois de Fick

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire dont l'origine est l'existence d'un gradient de concentration du soluté dans une membrane polymère. Le gradient tend à homogénéiser la répartition du soluté dans le polymère par diffusion des points de plus forte concentration vers les points de plus faible concentration.

L'origine des développements mathématiques de la diffusion repose sur les travaux de Fick (1855) qui a établi ses équations par analogie entre les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et transfert de masse.

On admet que la diffusion dans un polymère obéit aux deux lois de Fick suivantes:

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

Équation 4

$$\text{et} \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x,t)}{\partial x}$$

Équation 5

Avec, J, le flux local de diffusion en x (coordonnées perpendiculaires au plan du film) et au temps t.

C, la concentration locale du pénétrant, en x et au temps t.

D, le coefficient de diffusion local du pénétrant.

I.4.2. Le processus de dissolution - diffusion

Les phénomènes de transport de petites molécules à travers un matériau polymère dense sont régis par un processus de ‘dissolution-diffusion’ :

- La dissolution des molécules du pénétrant au sein de la matrice polymère est un phénomène d’ordre thermodynamique et est caractérisée par le coefficient de solubilité S .
- La diffusion des molécules de pénétrant au sein de la matrice polymère est un phénomène d’ordre cinétique et est caractérisée par le coefficient de diffusion D .

Dans le cas idéal d’un matériau homogène présentant de faibles interactions avec les molécules diffusantes et pour lequel la diffusion reste constante dans le temps, le coefficient de perméabilité P est égal au produit de S par D :

$$P = D.S$$

Équation 6

La perméation/pervaporation et la sorption (principes représentés schématiquement figure 61 et figure 63, respectivement) permettent de décrire les phénomènes de transport en milieu isotherme et dans les conditions suivantes :

- Les échantillons ont une épaisseur L et une section A exposée à la diffusion.
- Le polymère est initialement ‘vide de perméant’.
- Le pénétrant est issu d’une phase source dans laquelle son activité a (liquide ou vapeur) ou sa pression p (gaz ou vapeur) est maintenue constante.

I.4.3. La perméation / pervaporation

I.4.3. a) Caractéristiques

Le principe fondamental de la perméation/pervaporation est illustré figure 61. Il repose sur le mécanisme d'adsorption/diffusion-dissolution/désorption qui est caractérisé physiquement par la création d'un flux de vapeur de molécules à travers la membrane. En pratique, la membrane polymère se situe à l'interface entre deux compartiments. Celui en amont contient le perméant (gaz ou vapeur dans le cas de la perméation et liquide dans le cas de la pervaporation). Celui en aval contient les molécules qui ont traversé la membrane.

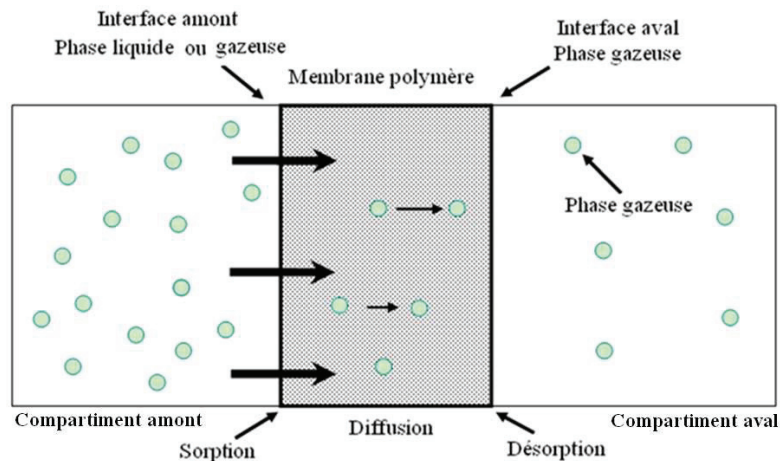


Figure 61 – Principe de la pervaporation/perméation

Les deux interfaces film/pénétrant se situent en $x = 0$ (amont) et $x = L$ (aval). Le flux aval sera noté J . Les hypothèses sont les suivantes :

- Le matériau est dense, homogène et initialement vide en perméant,
- L'effet de gonflement est négligeable,
- L'équilibre de sorption à la surface du film et la désorption sont deux phénomènes quasi instantanés.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0, \quad C(x,0) = 0 \quad \forall x \in]0, L[$$

$$\begin{aligned} \text{en } x = 0, \quad C(0,t) = C_{eq} \quad \forall t \\ \text{en } x = L, \quad C(L,t) = 0 \quad \forall t \end{aligned}$$

Le profil en concentration est schématisé figure 62:

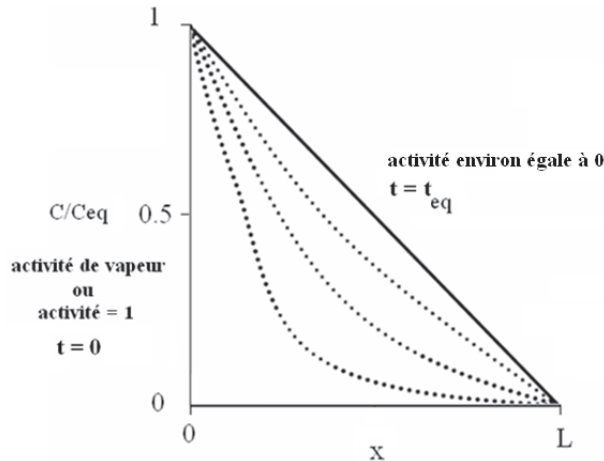


Figure 62 – Profils de concentration en régime d’établissement de pervaporation/perméation depuis l’instant $t=0$ jusqu’à t_{eq} (équilibre de pervaporation ou de perméation)

L’activité du pénétrant à l’aval est négligeable par rapport à l’activité maintenue constante en amont (activité de vapeur ou activité égale à 1 en pervaporation). La quantité $Q(t)$ de pénétrant ayant traversé le film après un temps t est donnée par l’équation 7 :

$$Q(t) = A \cdot \int_{t=0}^t J(t) \cdot dt$$

Équation 7

Avec A , la section du film

J , le flux aval

A l’équilibre de pervaporation/perméation, le flux aval J vaut J_{eq} et $Q(t)$ vaut $Q_{asymptote}(t)$:

$$Q_{asymptote}(t) = A \cdot J_{eq} \cdot (t - t_{TL})$$

Équation 8

Avec t_{TL} , le time lag ou temps de retard.

Le flux au régime stationnaire vaut :

$$J_{eq} = \frac{P \cdot \Delta p}{L}$$

Équation 9

Avec, P, le coefficient de perméabilité (généralement exprimé en $\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, ou en barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$))

L, l'épaisseur de l'échantillon

Δp , la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval.

I.4.4. La sorption

I.4.4. a) Caractéristiques

Dans ce cas, les deux interfaces film/pénétrant se situent en $x = 0$ et $x = L$. Le principe fondamental de la sorption est illustré figure 63. On a dissolution des molécules sur les deux faces du film et diffusion des molécules au sein de la matrice.

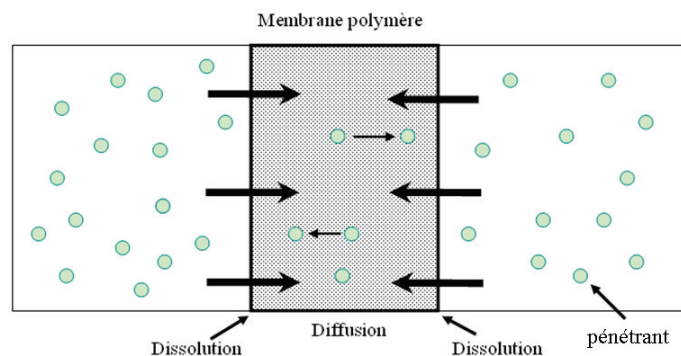


Figure 63 – Principe de la sorption

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0, \quad C(x,0) = 0 \quad \forall x \in]0, L[$$

$$\text{en } x = 0, \quad C(0,t) = C_{eq} \quad \forall t$$

$$\text{en } x = L, \quad C(L,t) = C_{eq} \quad \forall t$$

Le profil en concentration est schématisé figure 64:

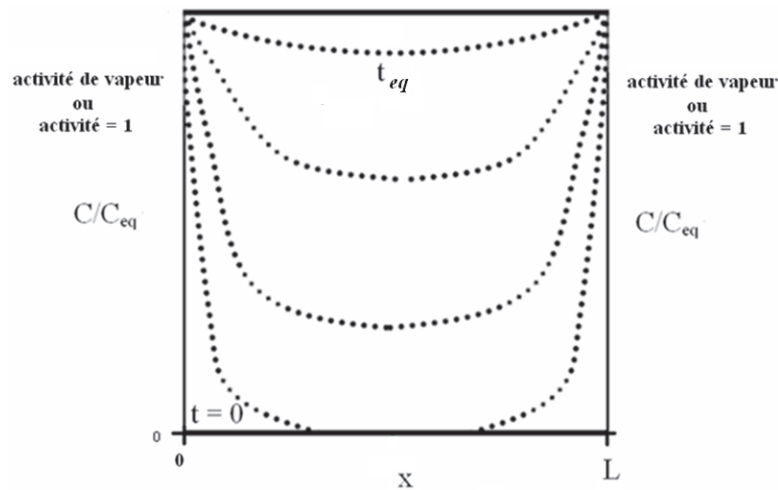


Figure 64 – Profils de concentration en régime d'établissement de sorption depuis l'instant $t=0$ jusqu'à t_{eq} (équilibre de sorption)

En sorption, la quantité m_t (masse de pénétrant sorbé dans l'échantillon à un temps t) est liée au profil de concentration par l'intégrale :

$$m_t = A \cdot \int_{x=0}^L C(x) \cdot dx$$

Équation 10

A l'équilibre, m_t devient m_{eq} : $m_{eq} = A \cdot C_{eq} \cdot L$

Avec A , la section du film

C , la concentration de pénétrant

C_{eq} , la concentration de pénétrant sorbé à l'équilibre

L , l'épaisseur de l'échantillon

En pratique, le matériau est immergé dans la phase source (phase vapeur ou liquide). On enregistre la masse m_t de pénétrant sorbé au cours du temps (figure 65). Cette masse

augmente au cours du temps puis atteint un plateau. On accède alors à la quantité m_{eq} qui caractérise l'équilibre de sorption.

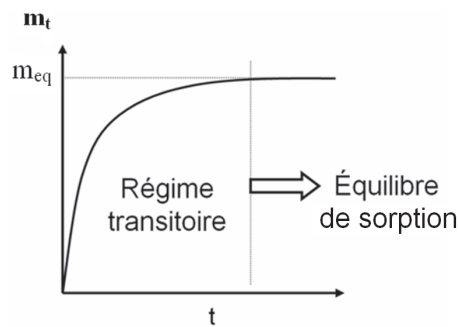


Figure 65 – Exemple de courbe de sorption $m_t = f(t)$

Le gain de masse du matériau à un temps t (G_t) peut être déterminé grâce à la masse sorbée à un temps t (m_t) et à la masse de l'échantillon sec à $t = 0$ (m_0). Ainsi,

$$G_t = \frac{m_t}{m_0}$$

Équation 11

La quantité de pénétrant peut aussi être exprimée en (mol/g de matériau) et on l'appelle en général C . De plus, l'évolution de G_{eq} ou C_{eq} en fonction de d 'activité ou de la pression définit l'isotherme de sorption. Nous définirons les différentes isothermes rencontrées dans la littérature au paragraphe I.4.5.

I.4.4. b) Cinétiques de sorption

Suivant les vitesses relatives de pénétration des molécules et de relaxation des chaînes macromoléculaires, on classe les phénomènes diffusionnels en deux grands groupes ; le groupe des diffusions fickiennes et le groupe des diffusions non fickiennes.

Les mécanismes de sorption de molécules dans une matrice obéissent à une loi empirique du type :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = Kt^n$$

Équation 12

Avec, $n = 0.5$, dans le cas d'une diffusion Fickienne (cas I). La vitesse de diffusion des molécules est très inférieure à la vitesse de relaxation des chaînes de polymère, et les conditions aux limites sont indépendantes du temps [118]. La cinétique de sorption ne dépend pas de la vitesse de gonflement du polymère.

$0.5 < n < 1$, dans le cas où la vitesse diffusion des molécules est du même ordre de grandeur que la vitesse de relaxation des chaînes macromoléculaires.

$n = 1$ (cas II), dans le cas où la vitesse de diffusion des molécules est beaucoup plus grande que celle du processus de relaxation des chaînes. La cinétique de sorption est donc très dépendante de la vitesse de gonflement du polymère.

K , une constante qui dépend des caractéristiques structurales du polymère en plus de ses interactions avec les molécules sorbées.

Nous allons nous attacher à présenter de façon plus approfondie les caractéristiques plus particulières des mécanismes de sorption pour $0.5 \leq n < 1$ et les modèles proposés pour les décrire.

Diffusion Fickienne ($n=0,5$) :

Les phénomènes Fickiens ont été largement rencontrés dans la littérature [36, 119-124]. Ces études concernent à la fois les phénomènes de sorption d'eau (état vapeur ou état liquide) dans des échantillons de poly(méthyle acrylate) [121], de poly(acétate de vinyle) [123] ou de polyamide 6 [36, 124], de sorption de vapeur de méthanol dans des échantillons de poly(acétate de vinyle) [123], de PET [119] ou de sorption de vapeur de toluène dans du polystyrène [125].

Dans ce cas, la quantité de molécules sorbées est proportionnelle à la racine carré du temps [126]. La masse de pénétrant sorbée m_t à un temps t peut donc être décrite selon l'une ou l'autre des deux équations suivantes [127] :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (Dt/L^2)^{\frac{1}{2}} \left(1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{n}{2\sqrt{Dt/L^2}} \right)$$

Équation 13

Et,

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{L^2} \right]$$

Équation 14

Avec m_{eq} la masse de pénétrant sorbée à l'équilibre,

D le coefficient de diffusion

L l'épaisseur de l'échantillon.

L'équation 13 est souvent utilisée pour les temps courts alors que l'équation 14 l'est plus particulièrement pour les temps longs. Selon le domaine, il est possible d'approximer ces deux équations :

Pour la 1^{ère} demi-sorption, $m_t/m_{eq} \leq 0,5$: en supposant D constant, l'équation 13 peut être approximée par l'équation suivante [31, 126]:

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Équation 15

Pour la 2^{nde} demi-sorption, $m_t/m_{eq} > 0,5$: l'équation 14 peut être approximée par l'équation suivante [31, 128]:

$$\ln \left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 Dt}{L^2}$$

Équation 16

Si le coefficient de diffusion D est constant, les coefficients de diffusion tirés des courbes $\frac{m_t}{m_{eq}} = f(\sqrt{t})$ et $\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}}\right) = f(t)$ sont égaux. Cependant si D varie, il convient alors de considérer ces deux valeurs comme des valeurs moyennes de la 1^{ère} et de la 2^{nde} demi-sorption.

Un exemple de courbe cinétique de sorption fickienne expérimentale est représenté figure 66 et est tirée des travaux de Chandra *et al.* [119].

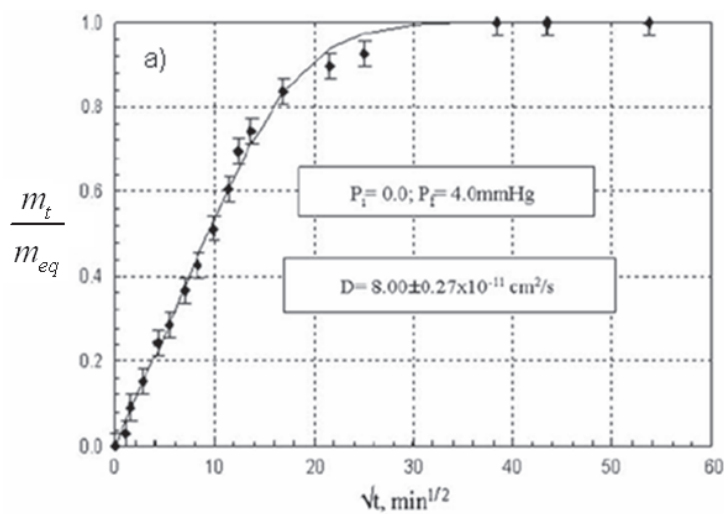


Figure 66 – Cinétique de sorption Fickienne du méthanol dans du PET amorphe [119]

Diffusion Non-Fickienne ($0,5 < n < 1$) :

Suivant le couple matériau/polymère et les conditions d'expériences (température ou activité), les phénomènes de sorption peuvent présenter un caractère non fickien [119, 120, 122, 125, 129-136]. Kruger *et al.* [125] étudient la sorption de vapeur de toluène dans des films de polystyrène (20 à 100 μm d'épaisseur). Ces auteurs, montrent qu'en dessous de la température de transition vitreuse de ce matériau ($T_g = 105^\circ\text{C}$), les mécanismes diffusionnels sont non fickiens. Chandra *et al.* [119] étudient quant à eux la sorption de vapeur méthanol dans des films de PET de quelques dizaines de micron d'épaisseur. Pour les faibles activités ($a < 0,3$), les phénomènes sont fickiens alors qu'ils sont non fickiens pour les activités supérieures à 0,3.

Les 3 figures suivantes (de la figure 67 à la figure 69) représentent les trois principales allures de courbes cinétiques non fickiennes rencontrées dans la littérature.

- Cinétiques sigmoïdales [122, 125, 130, 134-136]:

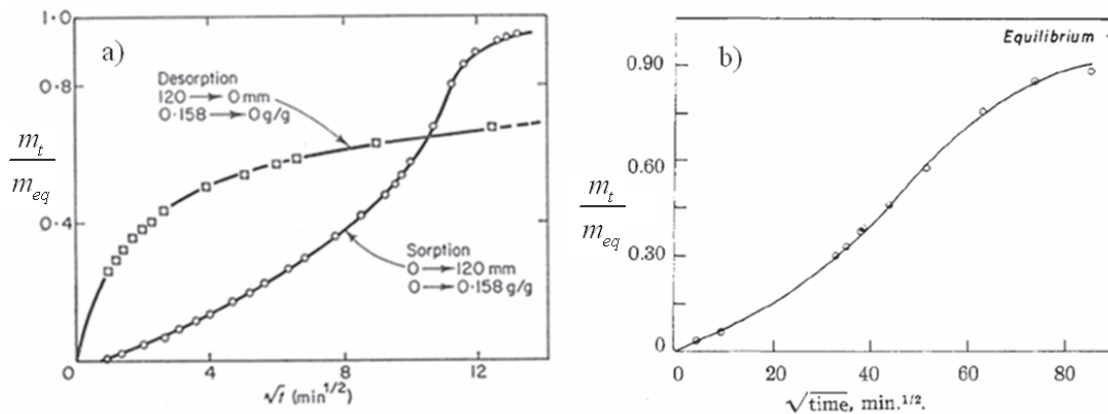


Figure 67 – a) Courbe de sorption/désorption de l'acétone dans l'acétate de cellulose à 30°C, épaisseur des films = 40 μm [130]

b) Sorption du iodure de méthyle dans l'acétate de cellulose séché à 40°C [136]

Ces courbes n'ont presque pas de partie linéaire aux temps courts et présentent un point d'inflexion. Long et Richman [136] ont proposé le modèle VSC (Variable Surface Concentration) pour expliquer ce comportement. Selon eux, le processus de transport correspondrait à un phénomène fickien, cependant, à cause de l'établissement lent de l'équilibre à la surface du film, la cinétique apparaîtrait comme anormale.

- Cinétiques à deux plateaux [119, 120, 129, 131-133] :

Deux types de cinétiques à deux plateaux sont couramment rencontrés dans la littérature :

- Cas où la relaxation des chaînes macromoléculaires commence à $t = 0$

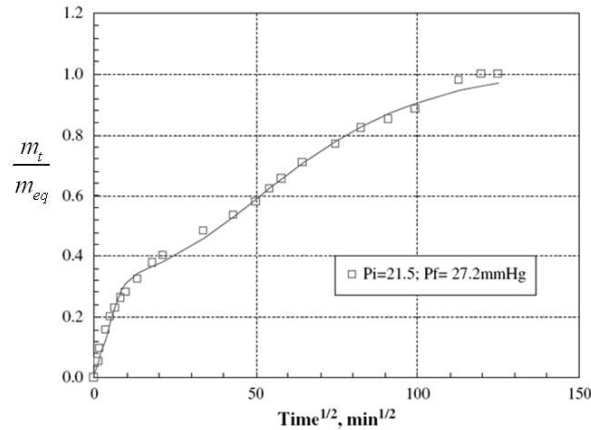


Figure 68 – Cinétique non Fickienne du n-propanol dans un PET de 1,5 μm orienté bi axialement [120]

Ce comportement à deux plateaux est caractérisé par une première partie Fickienne menant vers un pseudoplateau, suivie d'une reprise de l'absorption pour atteindre l'équilibre final. Ce type de courbe peut être décrit grâce au modèle de **Diffusion-Relaxation** développé par Berens et Hopfenberg [129] dans les années 1970. Ces auteurs considèrent que le processus global de sorption est une combinaison de deux régimes :

- Un premier régime, rapide, fickien, où la diffusion du pénétrant a lieu sur les sites ou les volumes libres pré existants dans la phase amorphe.
- Un second régime de relaxation, plus long que le processus fickien, qui correspond à un réarrangement ou une redistribution des volumes libres dans la phase amorphe. Ainsi, la création de nouvelles cavités va permettre d'accueillir plus de molécules de pénétrant.

Ainsi, la masse totale sorbée pour ce modèle est égale à :

$$m_t = m_{t,F} + m_{t,R}$$

Équation 17

Avec, m_t , la masse totale

$m_{t,F}$ et $m_{t,R}$ les contributions des processus Fickien et de relaxation, respectivement, à un temps t .

Le processus fickien est décrit, comme précédemment, par l'équation 18 :

$$m_{t,F} = m_{eq,F} \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right] \right)$$

Équation 18

$m_{eq,F}$ est la masse de pénétrant sorbée à l'équilibre du processus fickien.

Le processus de relaxation est supposé être du 1^{er} ordre. Ainsi l'équation différentielle liée au processus de relaxation est :

$$\frac{dm_{t,R}}{dt} = k_R (m_{eq,R} - m_{t,R})$$

Équation 19

k_R étant la constante de relaxation des chaînes du polymère et $m_{eq,R}$ la quantité ultime de pénétrant sorbée à l'équilibre du processus de relaxation.

L'intégration de l'équation 19 donne :

$$m_{t,R} = m_{eq,R} (1 - \exp(-k_R t))$$

Équation 20

Ainsi, l'équation permettant de décrire le processus global est donnée par l'expression analytique suivante, qui est une combinaison de l'équation 18 et de l'équation 20 :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \phi_F \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right] \right) + \phi_R (1 - \exp(-k_R t))$$

Équation 21

Avec, $\phi_F = \frac{m_{eq,F}}{m_{eq}}$, $\phi_R = \frac{m_{eq,R}}{m_{eq}}$ et $\phi_F + \phi_R = 1$

Ce modèle de Berens et Hopfenberg a permis de modéliser les cinétiques de sorption du n-hexane dans du polystyrène [129], du méthanol à l'état de vapeur dans le PVC [129], de vapeur d'acétone dans le polyéthylène téréphtalate [132], du n-pentane [131], du n-propanol [120] ou de l'éthanol [120] dans du PET biorienté.

Cette théorie correspond au cas où la relaxation des chaînes du polymère intervient à $t=0$, en même temps que le processus Fickien. Cependant, si le procédé de relaxation ne commence pas à $t=0$, le modèle de Berens et Hopfenberg ne fonctionne plus.

- Cas où la relaxation des chaînes macromoléculaires commence à $t = t_D$

R.Ramani *et al.* [135] ont étudié la sorption de l'iode dans de l'ABS (poly(acrylonitrile butadiène styrène)) et ont mis en évidence un temps de retard t_D (figure 69).

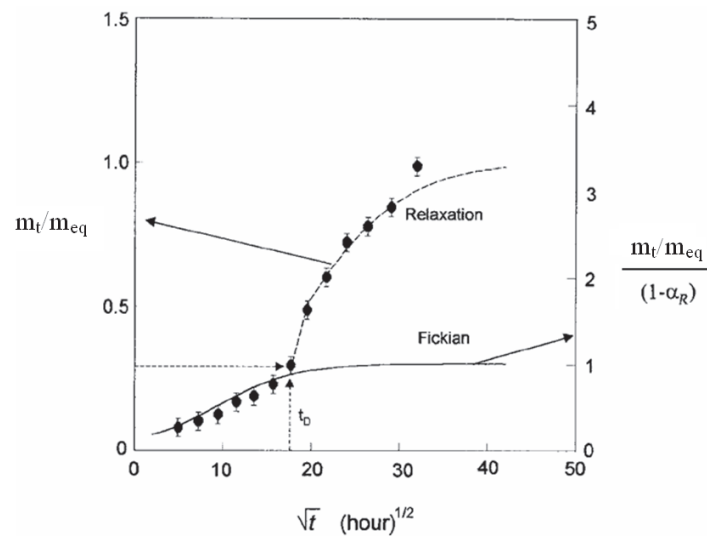


Figure 69 - Cinétique de sorption non Fickienne de l'iode dans un film d'ABS. En trait continu, la cinétique Fickienne et en trait discontinu, la cinétique de relaxation qui commence au temps t_D [135]

McDowell *et al.* [132] ont ainsi adapté le modèle de Berens et Hopfenberg en introduisant dans l'expression initiale (équation 21), ce temps de retard t_D , permettant de rendre compte du temps réel auquel commence la relaxation des chaînes du matériau. Cette équation devient alors :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \phi_F \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \right) + \phi_R (1 - \exp(-k_R(t - t_D)))$$

Équation 22

Ce modèle de Berens Hopfenberg modifié s'est également avéré très efficace pour modéliser les cinétiques de sorption de l'iode dans le PET [135].

I.4.5. Les différents modes de sorption

Le terme sorption est généralement utilisé pour décrire la dissolution d'un pénétrant dans une matrice polymère [126]. Les molécules peuvent être sorbées selon différents modes de sorption.

La quantité de molécules sorbées dans la matrice polymère à l'équilibre et le mode de sorption sont gouvernés par la thermodynamique du système polymère - pénétrant, et en particulier par la nature et la force des interactions. On recense 5 modes de sorption dans les polymères. Le tableau 5 résume, pour chaque modèle, la nature des interactions dominantes.

<i>Mode de sorption</i>	<i>Principales interactions</i>
Henry	Polymère - polymère
Langmuir	Polymère - pénétrant
Dual mode	Combinaison des modes de Henry et de Langmuir
Flory Huggins (BET III)	Pénétrant – pénétrant
BET II	Combinaison des modes de Langmuir et de Flory - Huggins

Tableau 5 – Différents modes de sorption et leurs interactions associées

Isotherme de type Henry [120, 137, 138]

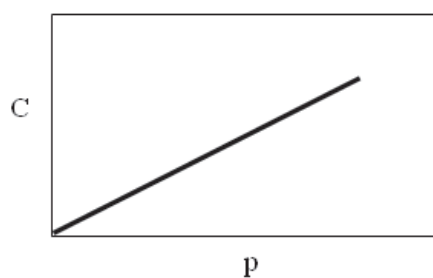


Figure 70 – Isotherme de type Henry

Dans ce cas, les interactions entre pénétrant – pénétrant et pénétrant – polymère sont faibles. La sorption des molécules de pénétrant se fait de façon aléatoire dans la matrice du polymère. Ceci conduit généralement à des coefficients de solubilité assez faibles. La concentration du pénétrant dans le polymère est directement proportionnelle à la pression appliquée (figure 70). La solubilité, S , est donc égale à la pente de l'isotherme.

$$c = S.p$$

Équation 23

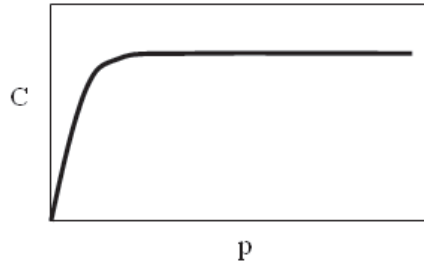
Isotherme de type Langmuir [137, 138]

Figure 71 – Isotherme de type Langmuir

La sorption se fait sur des sites spécifiques ou des microcavités et les interactions pénétrant – polymère sont prédominantes. A l'équilibre de sorption, l'isotherme de type Langmuir présente un plateau.

$$c = \frac{c_L b.p}{1 + b.p}$$

Équation 24

Avec, c_L : la concentration moyenne en sites

b : la constante d'affinité du pénétrant pour les sites de Langmuir

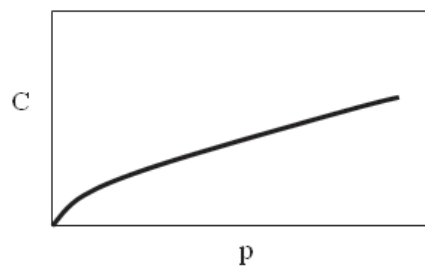
Isotherme de type 'dual – mode'[120, 138, 139]

Figure 72 – Isotherme de type Dual-mode

La concentration totale est égale à la somme des contributions de Henry et de Langmuir. Sa variation en fonction de la pression (figure 72) est donnée par :

$$c = k_H p + \frac{c_L b p}{1 + b p}$$

Équation 25

Ce modèle a été utilisé pour décrire la sorption de gaz tels que le CO₂ dans des polymères vitreux [139]. Il n'est pas adapté à des phénomènes de plastification.

Isotherme de type B.E.T II [138, 140]

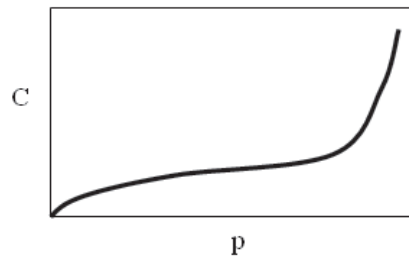


Figure 73 – Isotherme de type B.E.T II

Cette isotherme a une forme sigmoïdale (figure 73). Elle résulte de l'addition des contributions de Langmuir et de Flory – Huggins (cf. Isotherme de type BET III). Les interactions pénétrant – polymère sont fortes et la matrice doit être capable de gonfler et présenter des sites spécifiques de sorption. Cette forme est souvent rencontrée lors de l'étude de sorption d'eau dans des matériaux hydrophiles tels que le polyamide [31, 141, 142].

Isotherme de type Flory-Huggins BET III [120, 138, 142-144]

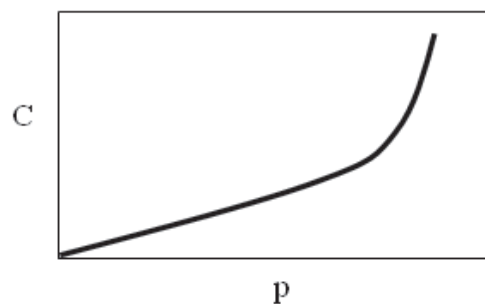


Figure 74 – Isotherme de type Flory-Huggins BET III

Les interactions pénétrant – pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant – polymère. Le coefficient de solubilité croît avec la pression (figure 74). Pour que ce mécanisme de sorption puisse se produire, le polymère doit être capable de gonfler en présence du pénétrant.

Cette forme d'isotherme de type BET III peut être modélisée par des modèles mathématiques dans le but d'apporter des informations sur les différentes interactions mises en jeu pendant le processus de sorption.

Un modèle à un paramètre ajustable couramment rencontré est celui proposé par Flory-Huggins [145]. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\ln a = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi (1 - \phi)^2$$

Équation 26

Avec, a , l'activité du pénétrant

χ , le paramètre d'interaction du système polymère/pénétrant. Plus ce paramètre est grand, plus les interactions entre le polymère et le pénétrant sont faibles.

ϕ , fraction volumique du pénétrant dans le polymère donnée par les relations suivantes :

$$\phi = \frac{V_{\text{pénétrant}}}{V_{\text{pénétrant}} + V_{\text{polymère}}} = \left(1 + \frac{\rho_{\text{pénétrant}}}{G \cdot \rho_{\text{polymère}}} \right)^{-1}$$

Équation 27

Avec, $V_{\text{pénétrant}}$, le volume de pénétrant

$V_{\text{polymère}}$, le volume du polymère

$\rho_{\text{pénétrant}}$, $\rho_{\text{polymère}}$, les masses volumiques du pénétrant et du polymère respectivement.

G , le gain de masse

Le paramètre d'interaction χ est souvent considéré comme constant et peut être calculé directement à partir des paramètres de solubilités δ ou déduit du gain de masse du polymère à l'équilibre de sorption par la relation :

$$\chi = -\frac{\ln \phi + (1-\phi)}{(1-\phi)^2}$$

Équation 28

Des études concernant des membranes PVA (alcool polyvinylique) montrent que le paramètre d'interaction χ est constant sur toute la gamme d'activité lors du processus de sorption de vapeur d'éthanol [146], d'eau [146] et de toluène [147].

Cependant, Perrin *et al.* [148] ont montré que ce modèle permettait de modéliser les isothermes de sorption d'eau dans l'acétate de cellulose seulement pour des activités inférieures à 0,7. Dolmaire *et al.* [141] sont parvenus aux mêmes conclusions concernant l'étude des systèmes polyuréthane/eau.

En effet, ce modèle à χ constant peut devenir inadéquat pour les hautes activités, notamment pour des phénomènes d'agrégation de molécules de pénétrants importants. Plusieurs modèles à χ variables ont ainsi été développés. Ces modèles, basés sur des paramètres physico-chimiques [149] ou purement empiriques [150, 151], conduisent à des représentations satisfaisantes des isothermes [141, 151, 152]. Cette approche à χ variable n'a pas été utilisée dans ce mémoire. En effet, les deux modèles que nous allons décrire ci-après se sont avérés très performants.

Favre *et al.* [152, 153] ont développé un modèle à deux paramètres ajustables qui prend en compte, en plus des interactions polymère-pénétrant (cf. χ), les interactions pénétrant-pénétrant. Le mécanisme de sorption de ce modèle ENSIC (ENgaged Species Induced Clustering) est représenté figure 75. Ainsi, les deux paramètres clés de ce modèle sont l'affinité élémentaire entre la molécule de pénétrant et :

Soit, un segment de polymère (k_p)

Soit, une molécule de pénétrant déjà sorbée (k_s).

L'augmentation du nombre de molécules sorbées (dn_s) consécutivement à une faible augmentation de pression dans la phase gazeuse (dp) peut être exprimée de la façon suivante :

$$dn_s = (k_p n_p + k_s n_s) \cdot (dp)$$

Équation 29

Avec, n_p et n_s les nombres de segment de polymère et de molécules de pénétrant respectivement.

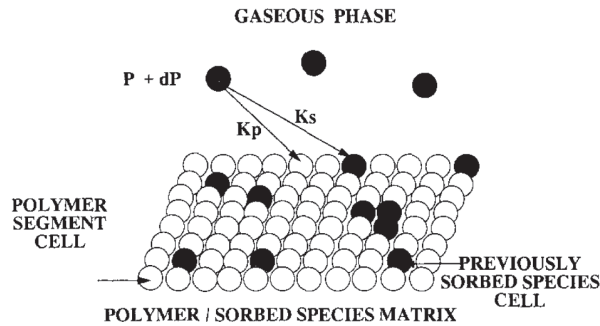


Figure 75 – Représentation du mécanisme de sorption selon le modèle ENSIC. L’insertion d’une molécule de pénétrant (●) dans le système polymère (○) est gouvernée par les deux probabilités d’insertion élémentaire k_s et k_p [153]

L’intégration de l’équation 29 donne l’expression de la fraction volumique de pénétrant dans la matrice ϕ en fonction de l’activité a :

$$\phi = \frac{e^{(k_s - k_p)a} - 1}{(k_s - k_p) / k_p}$$

Équation 30

Le point fort de ce modèle est son aptitude à décrire, suivant les valeurs de k_s et k_p , les isothermes concaves (de type Langmuir), les isothermes convexes (de type Flory – Huggins), ou les isothermes linéaires (de type Henry).

De plus, lorsque $k_s > k_p$, ce modèle traduit les phénomènes d’agrégation [153].

Ce modèle a été largement utilisé par plusieurs auteurs [151, 154-157]. Par exemple, Jonquière *et al.* [151] comparent ce modèle aux différentes approches du modèle de Flory-Huggins (FH à χ constant et χ variable) lors de l’étude de sorption de vapeur (d’éthanol, d’acétate d’éthyle et d’éthyle tert-butyl éther) dans des matériaux polaires (polyuréthane imides). Le modèle ENSIC s’avère très efficace par rapport aux différentes approches du modèle de Flory-Huggins. En effet la déviation du modèle ENSIC par rapport aux données expérimentales est plus faible que celle observée pour le modèle de Flory-Huggins.

Enfin, un troisième modèle, celui de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer), généralement utilisé pour modéliser les isothermes de type BET II, peut également être utilisé pour décrire les isothermes de type BET III [141, 158]. Ce modèle à trois paramètres ajustables, découle du modèle initial de Brunauer - Emmet - Teller. Ce tout premier modèle BET (équation 31) [159] est basé sur une théorie d'adsorption multicouche dont les deux hypothèses sont :

- le nombre de couches de soluté adsorbées est infini
- les propriétés d'évaporation/condensation des molécules de soluté sont similaires quelle que soit la couche de soluté et identiques à celles du soluté liquide.

$$G(a) = \frac{a_m c_p a}{(1-a)(1-a+c_p a)}$$

Équation 31

Avec, a , l'activité, $G(a)$ le gain de masse, a_m la quantité de pénétrant nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption et c_p une constante.

Ce modèle ne rend généralement pas compte des isothermes expérimentales lorsque $a > 0,5$. Pour l'améliorer, les deux hypothèses de départ ont été modifiées :

- Si le nombre de couches de soluté est supposé fini, et est noté n , on obtient une équation BET à trois paramètres :

$$G(a) = \frac{(a_m c_p a)(1 - (n+1)a^n + na^{n+1})}{(1-a)(1 + (c_p - 1)a - c_p a^{n+1})}$$

Équation 32

- Si on suppose de plus que l'enthalpie d'adsorption est inférieure à celle d'évaporation, on aboutit au modèle de GAB [160-162].

$$G(a) = \frac{(a_m c_{GAB})ka}{1-ka} \frac{1}{1+(c_{GAB}-1)ka}$$

Équation 33

Avec, c_{GAB} , la constante de Guggenheim. Cette constante est liée à l'énergie associée aux liaisons entre les molécules de pénétrant et les premiers sites de sorption.

k , un facteur correctif < 1 . Ce coefficient relie les propriétés des molécules dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide.

L'ensemble de ces modèles permet de décrire les capacités de sorption élevées de certains matériaux à haute activité, autorisant ensuite, grâce à la théorie de Zimm et Lundberg [163], d'estimer la taille des agrégats de molécules de pénétrant formés à haute activité dans la matrice polymère.

1.4.5. a) Taille moyenne des agrégats. Théorie de Zimm et Lundberg

La formation d'agrégats apparaît lorsque les interactions pénétrant – pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant – polymère et lorsque ce dernier est capable de gonfler. L'existence des interactions pénétrant – pénétrant a pour conséquence une déviation par rapport à la linéarité du gain de masse en fonction de l'activité. La sorption d'une molécule a tendance à susciter la sorption d'autres molécules. Elle implique aussi le regroupement des molécules de pénétrant qui sont attirées entre elles.

Zimm et Lundberg [163] ont développé une théorie permettant de quantifier l'agrégation des molécules de pénétrant au sein du polymère. Ils ont défini une fonction d'agrégation :

$$N_e = \frac{G_s}{V_s} = -(1-\phi) \left[\frac{\partial(a/\phi)}{\partial a} \right]_{p,T} - 1$$

Équation 34

Avec a et ϕ , l'activité et la fraction volumique du pénétrant respectivement.

G_s , l'intégrale d'agrégation

V_s , le volume molaire du pénétrant.

Le nombre moyen de molécules de pénétrant dans un cluster (N_c) est défini de la manière suivante :

$$N_c = \phi N_e + 1 = \phi \frac{G_s}{V_s} + 1$$

Équation 35

Lorsqu'il n'y a pas de phénomènes d'agrégation, N_c est inférieur ou égal à 1.

Cette approche a été combinée avec les modèles de Flory Huggins, ENSIC et GAB pour calculer le nombre moyen de molécules constituant un cluster. Les expressions de N_c pour ces trois modèles sont données tableau 6.

Modèle	Expression du nombre moyen de molécules constituant un cluster
Flory-Huggins [164]	$N_c = \left(\frac{1}{(1 - 2\chi\phi + (1 - \phi) \left(\frac{\partial \chi}{\partial \ln \phi} \right)_{T,P})} \right)$
ENSIC [148]	$N_c = \frac{(1 - \phi)(k_2 \cdot \phi + 1) \ln(k_2 \phi + 1)}{k_2 \phi} + \phi \text{ avec } k_2 = \frac{k_s - k_p}{k_p}$
GAB [31, 141]	$N_c = -(1 - \phi) \cdot \left[\frac{\phi}{a_{GAB} c_{GAB}} \cdot (-2 \cdot c_{GAB} \cdot k \cdot a + 2 \cdot k \cdot a + c_{GAB} - 2) - 1 \right]$

Tableau 6 – Nombre moyen de molécules constituant un cluster pour les modèles de Flory-Huggins, ENSIC et GAB

Nous verrons dans la partie I.6 comment certains de ces modèles ont été appliqués au polyamide 6.

Cette quatrième partie a permis de décrire les phénomènes de transport dans les membranes polymères denses. Deux paramètres gouvernent les propriétés de transport : le coefficient de diffusion qui est le paramètre cinétique et le coefficient de solubilité qui est le paramètre

thermodynamique (le coefficient de perméabilité résulte de ces deux paramètres). Nous avons montré également qu'il était possible de comprendre les mécanismes de sorption en modélisant les cinétiques (fickiennes ou non fickiennes) et les isothermes de sorption grâce notamment aux modèles de Flory-Huggins, ENSIC et GAB. L'amélioration des propriétés barrière consistera à diminuer le coefficient de perméabilité en diminuant le coefficient de diffusion et/ou le coefficient de solubilité. L'ajout de charges lamellaires est un paramètre pouvant répondre à cet objectif. Ces charges vont pouvoir jouer un rôle direct grâce à leur facteur de forme élevé et/ou un rôle indirect en modifiant la microstructure cristalline de la matrice. En effet la phase cristalline des polymères est considérée comme imperméable aux molécules diffusantes. Ainsi sa modification peut également avoir des conséquences sur les propriétés barrière.

Plusieurs approches géométriques ont été développées pour décrire le transport de petites molécules dans les nanocomposites à charges lamellaires. Ce point fera donc l'objet de la partie suivante. Nous montrerons également les limitations des modèles existants et les modifications qui ont pu être apportées pour les améliorer. Enfin, nous nous intéresserons au rôle que peut avoir la phase cristalline d'un matériau, qui, comme nous l'avons vu, peut être très sensible aux conditions de procédé.

I.5. Transport dans les matériaux nanocomposites : approche théorique

I.5.1. Introduction

Par définition, un nanocomposite est un matériau biphasé constitué d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des entités de tailles nanométriques. Ces entités se comportent souvent comme des charges imperméables vis-à-vis des petites molécules et devraient, par un effet de tortuosité, conférer aux nanocomposites de meilleures propriétés barrières. Dans les années 1990, des études de Yano *et al.* [5, 102] ont prouvé que l'ajout de quelques pourcents de nanocharges lamellaires (qualifiées par les auteurs d'exfoliées) dans une matrice polyimide permettait de diminuer de manière significative la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (figure 76).

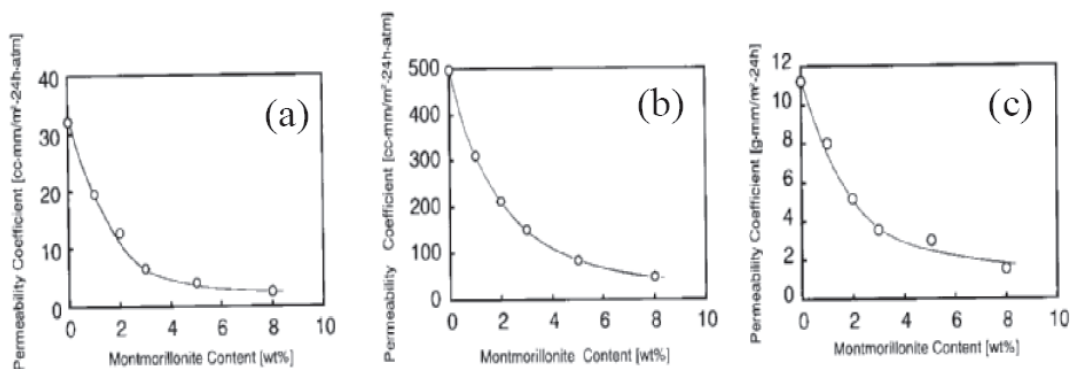


Figure 76 – Évolution de la perméabilité pour un nanocomposite polyimide en fonction du taux de montmorillonite pour (a) l'oxygène, (b) l'hydrogène, (c) la vapeur d'eau [5]

Comme nous l'avons déjà évoqué, les charges ne sont pas les seules à jouer le rôle de barrière. La phase cristalline d'un matériau polymère peut aussi induire un phénomène de tortuosité et ainsi améliorer les propriétés barrière [165] puisqu'elle est également considérée comme imperméable aux petites molécules. Un polymère semi-cristallin peut donc aussi être assimilé à un matériau biphasé (une phase amorphe et une phase cristalline) d'un point de vue des propriétés de transport.

I.5.2. Notion de tortuosité

Il a été vu précédemment que, dans le cas d'un transport Fickien, la perméabilité P était égale au produit du coefficient de diffusion D par le coefficient de solubilité S .

Si on suppose que les caractéristiques locales de la matrice ne sont pas modifiées par les entités imperméables dispersées et que les interactions entités/matrice sont suffisamment fortes pour éviter la formation de microvides qui pourraient créer des chemins diffusionnels importants à cette interface (I.5.3. b)), la solubilité du matériau [137] s'écrit alors :

$$S = (1 - \phi_v) S_0$$

Équation 36

Avec, S_0 , le coefficient de solubilité de la matrice référence.

S , le coefficient de solubilité du système polymère + entités imperméables

ϕ_v , la fraction volumique d'entités imperméables

De plus, les entités imperméables sont des obstacles à la diffusion des petites molécules. Ces dernières doivent donc les contourner. Le trajet va ainsi être allongé par un effet de tortuosité. La diffusion est ralentie et le coefficient de diffusion est exprimé par [137] :

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

Équation 37

Avec, D_0 , le coefficient de diffusion dans la matrice référence

D , le coefficient de diffusion dans le système polymère + entités imperméables

$\tau = d'/d$ le facteur de tortuosité. d représente le chemin de diffusion parcouru dans la matrice et d' le chemin rallongé dû à la présence d'entités imperméables (figure 77).

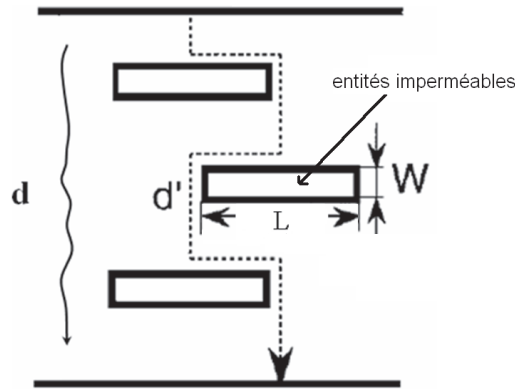


Figure 77 – Schématisation de la tortuosité [102]

En couplant les deux dernières équations avec la formule $P = D.S$, on obtient :

$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} P_0$$

Équation 38

Avec, P_0 , le coefficient de perméabilité dans la matrice référence

P , le coefficient de perméabilité dans le système polymère + entités imperméables

Cette formule montre que la présence d'entités imperméables devrait conduire à une diminution de la perméabilité. Dans cette approche purement géométrique, la diminution de la perméabilité va principalement être conditionnée par la géométrie des entités imperméables (lamellaire, sphérique,...), leur orientation et leur taux.

1.5.2. a) Notion de tortuosité appliquée aux charges lamellaires

Dans le cas où les entités imperméables sont des charges lamellaires placées perpendiculairement au flux, la perméabilité relative, définie comme P/P_0 , peut être décrite par le modèle de Nielsen [166]. D'après ce modèle, la perméabilité relative suit la loi :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{f\phi_v}{2}}$$

Équation 39

Avec, f le facteur de forme de la charge qui est égal au rapport de la longueur des charges sur leur épaisseur.

ϕ_v , la fraction volumique de charges imperméables.

L'évolution de la perméabilité relative en fonction de la fraction volumique de charges, pour différents systèmes tels que ceux décrits dans le tableau 7, est représentée figure 78.



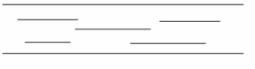
Matériaux	Mélanges, composites		Nanocomposites	
Morphologie				
f	1	2	50	500

Tableau 7 – Effet du type de charges sur le facteur de forme L/W

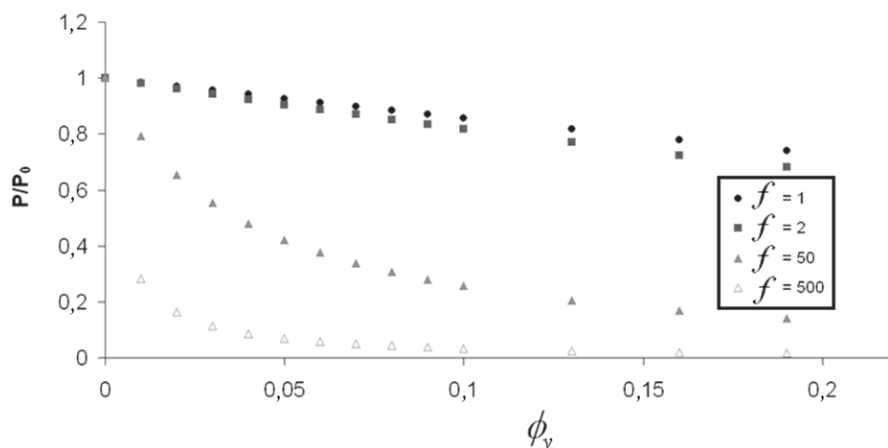


Figure 78 – Evolution de la perméabilité relative pour des matrices contenant des taux volumiques croissants de charges imperméables de différents facteurs de forme.

Nous confirmons que l'amélioration des propriétés barrière est la plus forte dans le cas des feuillets à grand facteur de forme, d'où l'intérêt d'utiliser des nanocharges lamellaires.

Yano *et al.* [102] ont étudié des systèmes nanocomposites à base de polyimide contenant différents types de charges lamellaires. Ils montrent que, plus les charges ont des longueurs croissantes, plus le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau diminue (figure 79).

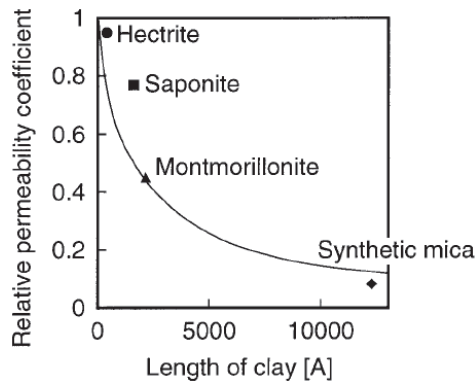


Figure 79 – Évolution du coefficient de perméabilité relative en fonction de la longueur de charges pour un taux massique de charge de 2% [102]

L'amélioration des propriétés barrière par l'ajout de charges lamellaires a également été mise en évidence sur d'autres matrices. Strawhecker *et al.* [167] par exemple, ont étudié la perméabilité à la vapeur d'eau d'un nanocomposite à matrice alcool polyvinylique. Ils ont montré que l'ajout d'environ 5% en masse de montmorillonite permettait de réduire la perméabilité de 40% par rapport à la matrice référence.

Cependant, lorsque la qualité de dispersion des charges n'est pas optimale, le modèle de Nielsen, ne considérant que les facteurs de formes théoriques des charges, n'est plus adapté.

Bharadwaj [2] a effectué une modélisation afin d'estimer les paramètres qui pourraient influencer la tortuosité des gaz dans un nanocomposite. Il a ainsi modifié le modèle de Nielsen en tenant compte de l'état de dispersion (charges agglomérées ou exfoliées), et de l'orientation des charges dans le matériau. La figure 80 et la figure 81 présentent ses résultats :

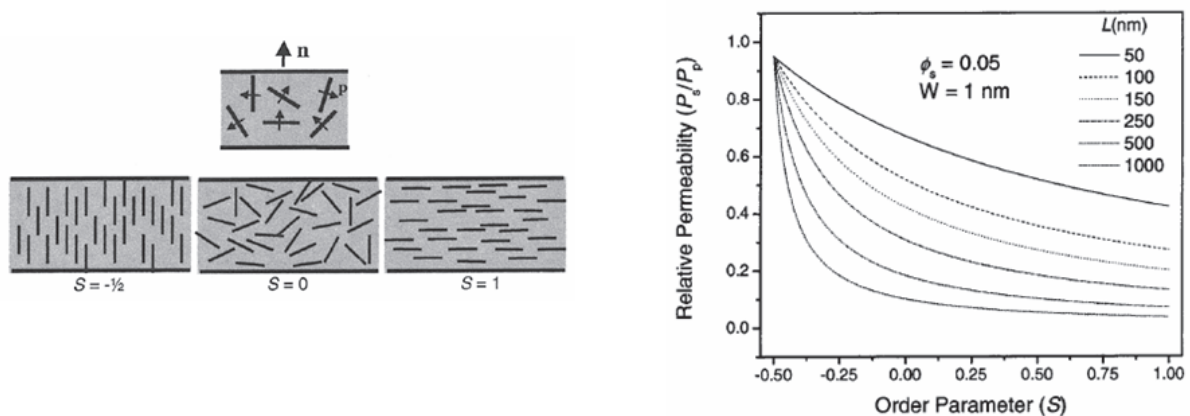


Figure 80 – Effet de l'orientation des feuillets sur la perméabilité d'un nanocomposite [2]

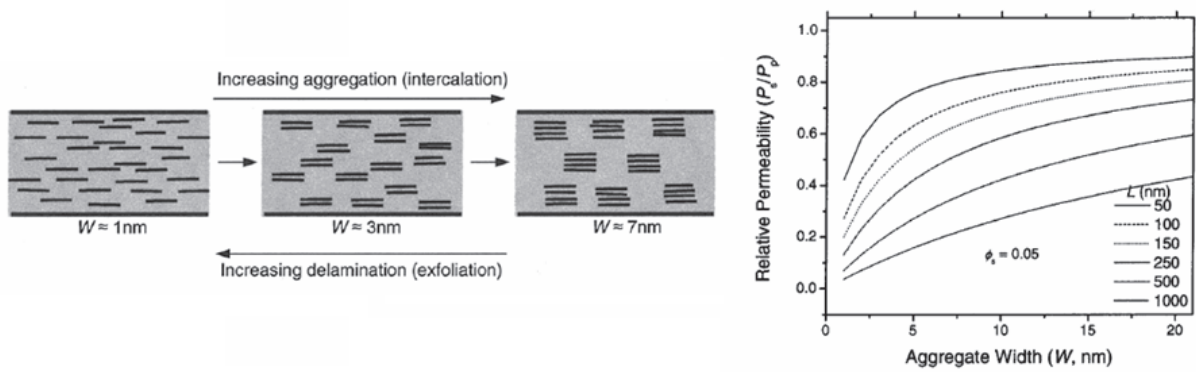


Figure 81 – Effet de l'agrégation des charges sur la perméabilité relative d'un nanocomposite [2]

Bharadwaj [2] montre qu'on a une diminution de perméabilité relative la plus forte lorsque l'orientation des feuillets est perpendiculaire à l'axe de pénétration du gaz (soit parallèle au plan du film) et lorsque les feuillets ont un facteur de forme élevé. Lorsque les charges sont mal exfoliées et/ou lorsque les charges ne sont pas orientées favorablement, on a une diminution des propriétés barrière. Néanmoins, si les charges sont très longues, on limite tout de même les effets néfastes dus à des orientations/dispersions non optimisées.

Le paramètre σ ajouté par Bharadwaj au modèle de Nielsen permet de tenir compte des différentes orientations aléatoires possibles des charges. Ainsi le facteur de tortuosité peut s'écrire :

$$\tau = 1 + \frac{f\phi_v}{3} \left(\sigma + \frac{1}{2} \right)$$

Équation 40

Avec, $\sigma = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \zeta - 1)$

ζ , angle entre l'orientation réelle de la charge et son orientation optimale

Finalement, au travers de cette partie, nous venons de voir que les conditions permettant l'amélioration des propriétés barrière étaient l'exfoliation des charges lamellaires, la conservation du facteur de forme et l'orientation préférentielle des feuillets dans le plan du film.

Il ne faut pas oublier, qu'outre le rôle des charges, la phase cristalline des polymères peut également jouer un rôle important sur le transport de petites molécules. L'organisation de la matrice peut être, soit une organisation naturelle des chaînes, soit une organisation structurelle induite par la présence de nanocharges [3, 17, 35, 46, 50].

I.5.2. b) Notion de tortuosité appliquée aux polymères semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins sont pour la plupart considérés comme étant des matériaux biphasés, constitués d'une phase amorphe perméable et d'une phase cristalline imperméable. Le déplacement de petites molécules se fera donc dans les volumes libres de la phase amorphe. Pour un polymère semi-cristallin donné, le caractère barrière du matériau polymère sera induit par le taux de cristallinité de la matrice et par l'orientation des lamelles cristallines dans cette dernière.

Les lamelles cristallines peuvent donc jouer le rôle de nano renforts lamellaires [168] grâce à :

- **leur forme** : la phase cristalline est constituée de plusieurs lamelles cristallines séparées par la phase amorphe.
- **leur facteur de forme** : dans des sphérolites de polyamide, les lamelles cristallines peuvent croître jusqu'à plusieurs dizaines de microns pour des épaisseurs (l_c) souvent voisines de 6-7 nm [169]. Les lamelles cristallines présentent donc des facteurs de forme élevés (longueur sur épaisseur des cristallites) compris entre 100 et 1000.

Cette alternance de lamelles cristallines et de couches amorphes peut être comparée à la structure d'un nanocomposite à fort taux de renforts organiques (d'environ 30% pour un polyamide 6), dans lequel les lamelles cristallines seraient assimilées à des renforts lamellaires rigides, imperméables et à haut facteur de forme, telle que la montmorillonite ou l' α -ZrP. La phase amorphe serait assimilée à la phase continue.

Une loi permet de décrire la perméabilité de polymères semi-cristallins non étirés : la loi de Maxwell [170, 171]. Cette loi (cf. équation 41) a été initialement développée pour des

systèmes biphasés constitués d'une matrice perméable dans laquelle sont dispersées des sphères imperméables [172, 173].

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_v}{1 + (\phi_v/2)}$$

Équation 41

Avec, ϕ_v la fraction volumique de charges imperméables.

Ainsi, par l'utilisation de cette loi, on ne tient finalement compte que du taux de cristallinité global et non de la taille des entités cristallines. Pour l'ensemble des modèles géométriques, que ce soient les modèles de Nielsen ou de Maxwell, on considère par ailleurs que la diffusion autour des charges s'effectue de la même manière que dans la matrice. Ces modèles ne prennent pas en compte le rôle des interfaces à propriétés spécifiques entre la phase amorphe et la phase cristalline ou le rôle des interfaces spécifiques entre la charge et la matrice polymère. Nous allons nous attacher dans le paragraphe suivant à décrire les limites de ces lois géométriques.

I.5.3. Limites des lois géométriques

I.5.3. a) Interfaces phase amorphe/phase cristalline

Il est généralement admis que les polymères semi-cristallins résultent de la coexistence de zones amorphes et de zones cristallines. Néanmoins, d'après Debowska *et al.* [174], le modèle à deux phases ne serait pas assez précis pour rendre compte de la morphologie de ce matériau. En effet, selon ces auteurs, il existerait une troisième zone, appelée zone interfaciale, entre la zone amorphe et la zone cristalline et qui pourrait représenter jusqu'à 20% du matériau.

Leurs travaux concernent l'étude de la morphologie d'échantillons de PA6 de 2 mm d'épaisseur refroidis à deux vitesses différentes (dans l'eau ou dans l'azote liquide). Celui qui est refroidi dans l'azote a des tailles de lamelles cristallines et de zones amorphes (L_c et L_a) plus petites que celui refroidi dans l'eau et une taille de zone interfaciale la plus grande. Cette

zone pourrait favoriser la présence de volume libre et donc jouer un rôle important sur les propriétés de transport de petites molécules.

1.5.3. b) Interfaces charge/matrice

La présence d'interface entre la matrice polymère et les charges peut avoir un impact important sur les propriétés de transport. En effet, cette zone autour de la charge, peut favoriser ou non la diffusion des molécules. Dans le cas d'une interface diffusive, Sorrentino et *al.* [175] suppose que cette interface est due, soit au surfactant utilisé pour favoriser la dispersion de la charge, soit à la création de vides. Selon ces auteurs, le coefficient de diffusion relatif D/D_0 est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\alpha}{\tau}$$

Équation 42 [175]

Avec, D_0 , le coefficient de diffusion dans la matrice référence

D , le coefficient de diffusion dans le système polymère + charges

τ , le facteur de tortuosité.

Et α , un coefficient qui permet de rendre compte des effets dus à la région interfaciale.

Son expression est la suivante : $\alpha = 1 + \beta \cdot \phi_v$ (ϕ_v étant la fraction volumique de charges imperméables). Le paramètre β est donnée par :

$$\beta = \frac{V_s}{V_f} \cdot \frac{D_s}{D_0} - \frac{V_s + V_f}{V_f}$$

Équation 43 [137]

Avec, D_0 , le coefficient de diffusion dans la matrice référence

D_s et V_s , le coefficient de diffusion aux interfaces et le volume de ces dernières, respectivement

V_f , le volume des charges

Si V_s/V_f est négligeable (c'est-à-dire s'il n'existe pas d'interfaces à propriétés spécifiques), alors α ne prend en compte que la quantité de charges imperméables et vaut $1 - \phi_v$. On retombe ainsi sur la loi classique (équation 37) au facteur $1 - \phi_v$ près.

Un autre modèle a été proposé par Waché [176]. Tout comme le modèle précédent, il permet de distinguer la vitesse de diffusion des molécules (V_i) aux interfaces charges/matrice de celle des molécules dans le polymère (V_p) (figure 82).

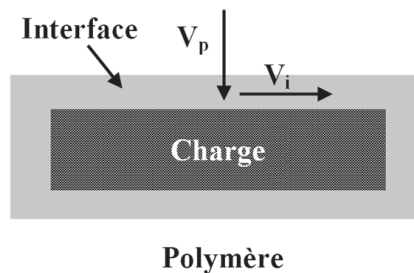


Figure 82 – Schématisation des phénomènes de diffusion à l'interface charge/matrice

D'après ce modèle, le facteur de tortuosité est donné par l'équation suivante :

$$\tau = 1 + \phi_v \left(\left(1 + \frac{f}{3} \right) \frac{V_p}{V_i} - 1 \right)$$

Équation 44

Avec, ϕ_v , la fraction volumique de charges lamellaires

f , le facteur de forme

V_p et V_i , les vitesses de diffusion des molécules dans le polymère et aux interfaces charge / matrice, respectivement.

Ainsi, plus les interactions charges/matrice seront fortes, plus la vitesse de diffusion des molécules sera faible.

Alexandre *et al.* [177] font notamment référence à ces zones interfaciales qui jouent un rôle important sur les propriétés de transport. En effet, ils montrent que la perméabilité au toluène de films nanocomposites à base de polyamide 12 et de montmorillonite modifiée (200-250 μm d'épaisseur) augmente avec le taux volumique de charges. D'après ces auteurs, les propriétés de transport au toluène ne seraient pas gouvernées par l'augmentation de la

tortuosité mais plus par les interactions des molécules de toluène avec les charges (hydrophobes) et la matrice et par les zones de diffusion préférentielles situées dans la zone interfaciale.

Après avoir présenté les aspects théoriques du transport, nous allons nous intéresser dans la dernière partie aux propriétés barrière du polyamide 6 aux liquides et vapeurs.

1.6. État de l'art sur les propriétés barrière du polyamide 6 aux liquides et vapeurs

Très peu de travaux font référence à l'étude des propriétés de transport à l'éthanol du polyamide 6. Toutefois, une étude de Jiang *et al.* [34] traite de cette problématique. Ces auteurs ont étudié les propriétés barrière à l'éthanol de films nanocomposites à base de MMT (épaisseur égale à 0,5 mm) préparés par voie fondu en Haake puis pressés à 225°C (figure 83). La charge utilisée dans leur étude est une montmorillonite modifiée qui a été exfoliée dans la matrice comme le montre les spectres de diffraction de la figure 83. Les taux de charges sont très faibles : 0,08, 0,1, 0,2 et 0,3 % en masse.

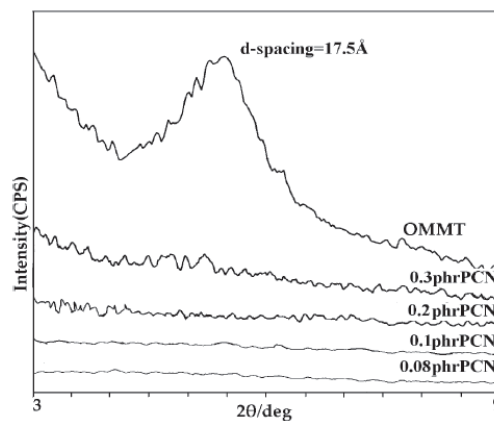


Figure 83 – Spectres DRX de la MMT seule et des nanocomposites (Taux de MMT : 0,08, 0,1, 0,2 et 0,3 % en poids) [34]

Les propriétés de transport ont été étudiées à travers des tests de pervaporation à 50°C durant 14 jours. Ces tests ont consisté à suivre, en fonction du temps, la perte de masse d'une cellule renfermant en amont l'éthanol (volume initiale 30 ml) et séparé par un film de 4,5 cm de diamètre. Les mesures de perte de masse ont été effectuées par pesée.

La figure 84 représente l'évolution du flux d'éthanol traversant le film (g/jour) en fonction du taux de montmorillonite.

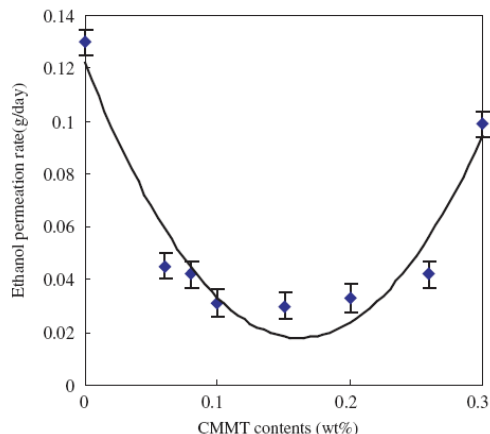


Figure 84 – Flux d'éthanol traversant le polyamide 6 et les nanocomposites [34]

D'après ces auteurs, l'ajout de montmorillonite jusqu'à un taux de 0,15% en masse permet de limiter de manière significative, par une augmentation du taux de cristallinité (d'environ 3-4%), le flux d'éthanol traversant le film. D'une part, cette augmentation du taux de cristallinité avec l'ajout de charges favoriserait la tortuosité et d'autre part, le nombre de sites de sorption présents dans la phase amorphe serait moins important dans les nanocomposites. Les auteurs évoquent de plus, le taux de phase γ qui augmente (valeur non donnée) et la diminution de la taille des sphérolites qui pourraient elle aussi contribuer à l'amélioration des propriétés barrière.

Toutefois, à partir d'un taux de MMT de 0,2% en masse, le flux d'éthanol augmente, pour atteindre, à 0,3% en masse de MMT, une valeur proche de celle du film non chargé. Cette augmentation serait due selon les auteurs, à une faible compatibilité entre la montmorillonite et le polyamide 6 qu'ils démontrent par la diminution du taux de phase γ (valeur non donnée). La création d'interfaces diffusives entre la matrice et la charge pourrait être la cause de cette ré-augmentation de flux.

Cette étude montre que la charge a un effet direct mais aussi indirect sur les propriétés barrière en induisant des modifications microstructurales importantes.

Une étude de Wang *et al.* [103] concerne des membranes polyamide/montmorillonite modifiée par le SDS (sodium dodecyl sulfate). Les membranes, de 40 μm d'épaisseur, ont été mises en œuvre par voie solvant. Les auteurs ont étudié le gonflement des membranes dans des solutions composées à 90% d'éthanol et 10% d'eau à 25°C (figure 85). La méthode

utilisée a consisté à essuyer et peser les échantillons dès lors que l'équilibre de sorption est atteint (m_t constant).

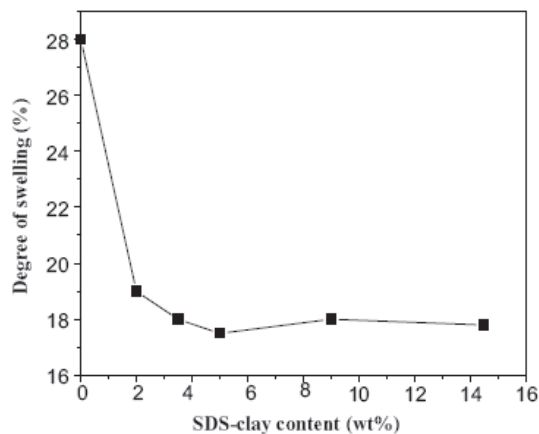


Figure 85 – Taux de gonflement de membranes Polyamide/MMT en présence de 90% d'éthanol et de 10% d'eau [103]

L'ajout de 2% en masse de MMT permet de diminuer significativement le taux de gonflement. Les auteurs expliquent cette diminution par la tortuosité induite directement par les charges. Pour des taux de charge plus élevés, le taux de gonflement ne varie plus.

Nous allons nous intéresser à présent aux propriétés de transport à l'eau du polyamide 6 chargé et non chargé. Ces propriétés de transport (en phase liquide ou en phase vapeur) dans des nanocomposites à base de PA6 et de MMT modifiée et dans les matrices références ont été largement étudiées [6, 12, 31, 36, 124, 178-180].

Parmi ces travaux, un nombre important concerne l'étude des isothermes de sorption de vapeur d'eau [6, 12, 31, 179, 180]. La forme des isothermes sont, d'après ces auteurs, soit de type BET II, soit de type BET III. Nous rappelons que l'isotherme de type BET II présente une faible concavité aux basses activités. Cette concavité est peu marquée pour le polyamide 6 ce qui explique la difficulté de trancher entre BET II et BET III. Néanmoins, le mécanisme de sorption d'eau généralement proposé pour le polyamide [179, 181], et décrit ci-dessous, est en faveur du type BET II :

- Lors de l'étape de sorption à basses activités (0 – 0,2), les molécules d'eau vont venir se fixer sur des sites spécifiques et hydrophiles du PA6. Cette phase est dite de chimie-

sorption. Deux mécanismes différents ont été proposés pour expliquer ces interactions fortes entre l'eau et le PA6 :

- Les molécules d'eau se lient avec les atomes d'oxygène de deux groupements - CO. Cette liaison entre l'eau et le PA6 est forte.
- Les molécules d'eau se lient avec un groupement - CO et un groupement - NH. Cette liaison est plus faible.

- Ensuite, aux activités intermédiaires (0,2 – 0,6), les sites hydrophiles sont saturés et les molécules d'eau sont dispersées aléatoirement dans la matrice PA6.

- Enfin, comme le polyamide a la faculté de gonfler, les molécules d'eau s'agrègent sur des molécules d'eau déjà sorbées aux hautes activités ($a > 0,6$). Ce phénomène se traduit par une déviation des isothermes par rapport à la loi linéaire de Henry.

La figure 86 illustre les isothermes de sorption d'eau à 30°C de films de PA6 non chargés et de nanocomposites à base de 2% en masse de MMT et de 2% en masse de Mica tirées des travaux de Murase *et al.* [12]. Ces films ont une épaisseur de 250 μm et ont été mis en œuvre par compression à 250°C pendant 2 minutes.

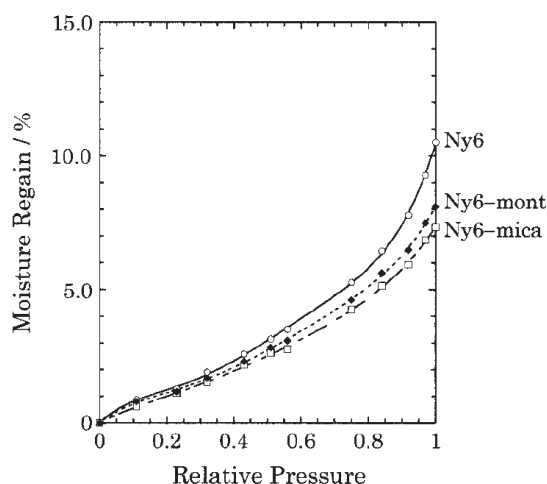


Figure 86 – Isothermes de sorption d'eau de films de PA6 (○), de PA6/MMT (●) et de PA6/Mica (□) obtenues à 30°C [12]

Nous pouvons voir d'une part, que ces trois isothermes présentent une faible concavité aux très basses activités (type BET II) et d'autre part, que l'ajout d'entités imperméables permet

de diminuer la quantité d'eau sorbée sur toute la gamme d'activités et limite la capacité de gonflement à haute activité.

Les travaux de Picard *et al.* [31] concernent l'étude de films mis en œuvre par extrusion soufflage (épaisseurs égales à 80 μm). Tout d'abord, les charges sont bien dispersées (figure 87) et n'induisent pas de modification majeure de la structure cristalline du matériau.

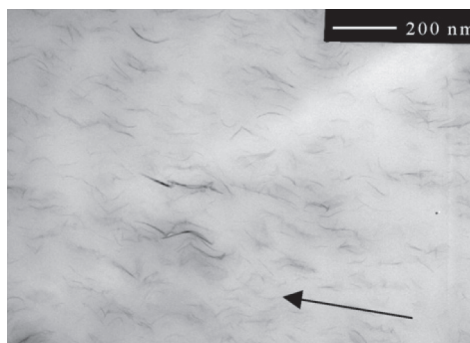


Figure 87 – Clichés TEM d'un nanocomposite à base de 6% de MMT modifiée [31]

Les isothermes de sorption d'eau de ces matériaux à 20°C correspondent à des isothermes de type BET II (figure 88), avec là encore une faible concavité à basse activité.

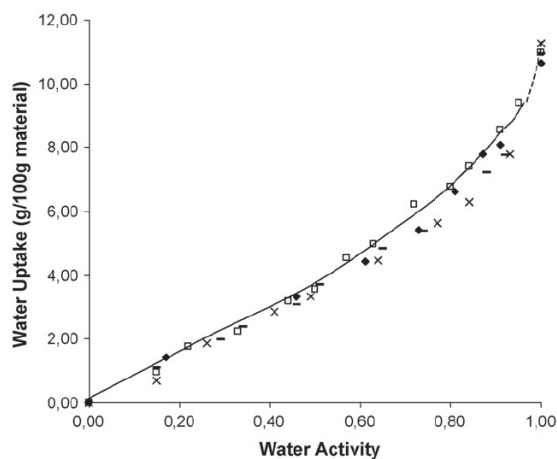


Figure 88 – Isothermes de sorption d'eau normalisées par rapport à la fraction massique de MMT dans le nanocomposite (PA6 + surfactant)

(□) PA6, (◆) PA6%MMT, (-) PA10%MMT, (x) PA13%MMT [31]

Ces isothermes ont été normalisées en tenant compte de la fraction massique de MMT dans le nanocomposite. La charge ne semble pas modifier la capacité de sorption de la matrice puisque toutes les isothermes normalisées sont superposées. Le mécanisme de sorption

semble donc indépendant de la présence de charges. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.4.5, il est possible de modéliser les isothermes dans le but d'identifier les mécanismes mis en jeu lors du processus de sorption d'eau dans le polyamide 6

Les isothermes de Picard *et al.* [31] ont pu être modélisées grâce au modèle de GAB (équation 33). L'évolution du nombre moyen de molécules d'eau par cluster (obtenue grâce à la théorie de Zimm et Lundberg (équation 34)) est représentée figure 89.

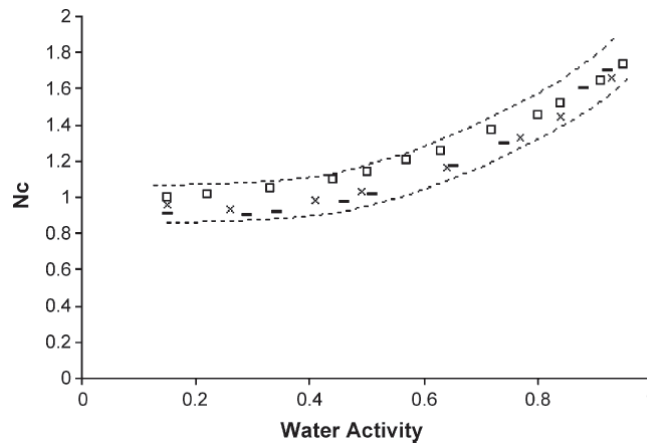


Figure 89 – Évolution de N_c en fonction de l'activité

(□) PA, (◆) PA/6%MMT, (-) PA/10%MMT, (x) PA/13%MMT [31]

Pour les faibles activités, les molécules d'eau sont en interactions fortes avec les sites spécifiques et hydrophiles du PA6. Elles ne s'agrègent donc pas et $N_c \leq 1$. En revanche, aux hautes activités, le nombre moyen de molécules par cluster augmente ce qui rend compte d'une agrégation faible mais significative des molécules d'eau. Une évolution similaire de N_c a également été observée par Murase *et al.* [12] grâce à l'utilisation directe de la théorie de Zimm et Lundberg (figure 90).

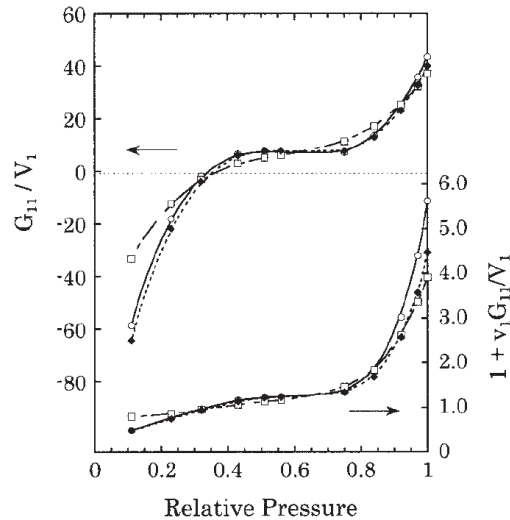


Figure 90 – Evolution de la taille moyenne d'un agrégat ($1+v_1G_{11}/V_1$) en fonction de la pression de vapeur d'eau. PA6 (○), de PA6/MMT (●) et de PA6/Mica (□). Tests réalisés à 30°C [12].

Leurs résultats montrent que N_c augmente à partir d'une activité de 0,75. Pour une activité de 0,9, la taille des agrégats est d'environ 3. Cette valeur est légèrement plus grande que celle de Picard *et al.* [31]. Les conditions expérimentales de préparation des films, la nature des charges ou l'épaisseur des films peuvent être à l'origine de ces différences.

En ce qui concerne l'aspect cinétique du transport, les phénomènes de diffusion des molécules d'eau dans une matrice PA6 sont généralement fickien [31, 36, 124]. Abacha *et al.* [36] ont effectué des tests de sorption d'eau liquide sur des films de PA6 non chargés et des films nanocomposites à base de montmorillonite modifiée (2, 4, 6 et 8% massique). Les tests ont été réalisés par essuyage-pesée à différentes températures (40, 50 et 60°C).

Ils ont ainsi pu étudier l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du taux massique de montmorillonite modifiée et de la température (figure 91). Leurs échantillons se présentent sous forme de plaques de 2 mm d'épaisseur mises en œuvre par injection-moulage.

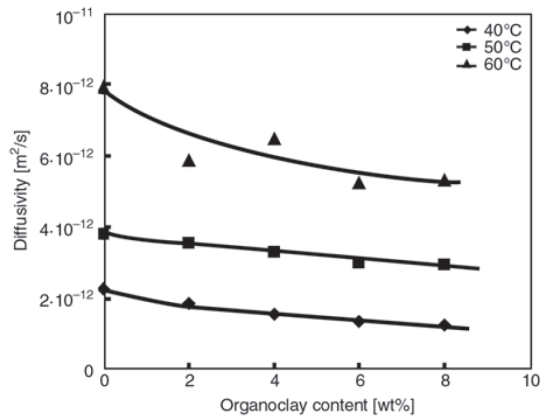


Figure 91 – Evolution du coefficient de diffusion en fonction du taux massique de montmorillonite et pour différentes températures [36]

Tout d’abord, plus la température du test est élevée, plus la diffusion des molécules d’eau est rapide. Ce résultat est logique puisque la mobilité du polymère augmente quand la température augmente, favorisant ainsi la diffusion des molécules. De plus, l’ajout de MMT tend à diminuer la vitesse de diffusion de ces molécules par un effet de tortuosité induit directement par les charges (le taux de cristallinité ne variant pas). Cependant, nous pouvons voir que la diminution du coefficient de diffusion en fonction du taux massique de charges, pour des températures d’expériences de 40 et 50°C, est relativement faible.

Picard *et al.* [31] ont également étudié les cinétiques de sorption d’eau dans les films non chargés et nanocomposites à base de 6, 10 et 13% en masse de MMT. Ces films ont été mis en œuvre par extrusion soufflage.

Pour des activités comprises entre 0 et 0.85, la diffusion de l’eau dans les films est fickienne ($n=0,5$) Les coefficients de diffusion des molécules d’eau D_1 et D_2 dans la matrice ont pu être calculés à partir de l’équation 15 et de l’équation 16 respectivement (figure 92).

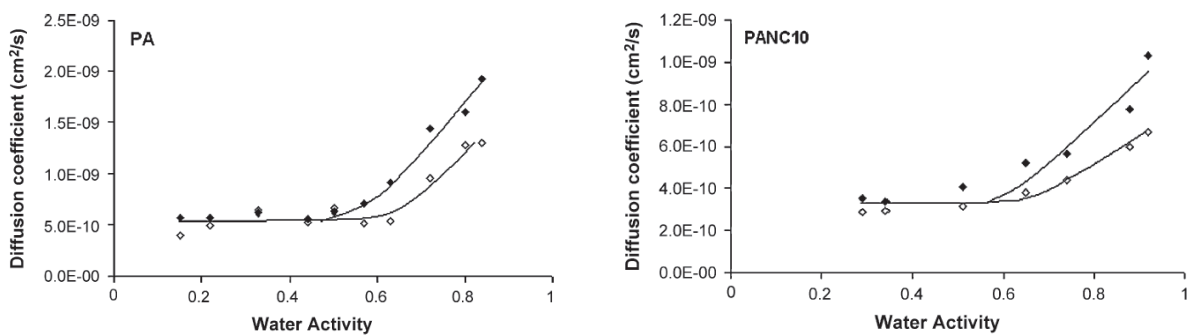


Figure 92 – Evolution des coefficients de diffusion D_1 (◇) et D_2 (◆) des films PA et PA/6%MMT

Pour les faibles activités (0 - 0,5), D_1 et D_2 sont égaux et constants alors qu'ils augmentent et ne sont plus identiques pour les activités plus grandes (0,6 – 0,85) traduisant d'une part, l'effet plastifiant des molécules d'eau et d'autre part, la dépendance de D avec le gain de masse. Le coefficient de diffusion est lié au gain de masse par la relation : $D = D_0 e^{\gamma G}$, avec D_0 le coefficient de diffusion à concentration nulle et γ le coefficient de plastification. La figure 93 représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du gain de masse et pour tous les films. L'influence des charges peut donc être mise en évidence.

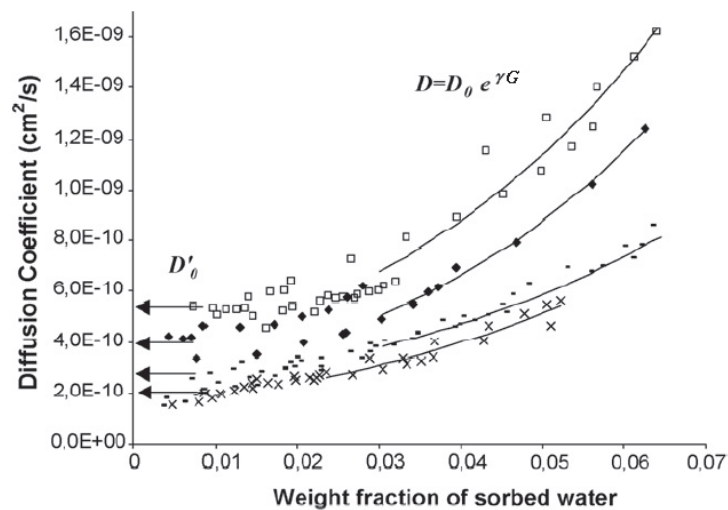


Figure 93 – Influence de la quantité d'eau sur le coefficient de diffusion pour le PA (□), le PA/6%MMT, (◆), le PA/10%MMT (-), et le PA/13%MMT (x) [31]

Pour les faibles valeurs de gain de masse (domaine d'activité 0 – 0,5), D_0' ($= D_1 = D_2$) est constant et diminue avec l'ajout de MMT. En revanche, pour les gains de masse plus importants, D évolue exponentiellement ce qui traduit un effet plastifiant des molécules d'eau. L'ajout de MMT permet toujours de diminuer la vitesse de diffusion des molécules. Cette diminution est attribuée à la tortuosité induite directement par les charges.

Le coefficient de plastification γ calculé pour tous les films ne dépend pas du taux de charges. Ainsi, la présence de MMT ne permet pas de modifier la capacité de gonflement de la matrice.

1.7. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de montrer que la microstructure cristalline du polyamide 6 était très sensible au procédé de mise en œuvre et à la vitesse de refroidissement. Nous avons également pu comprendre que l'ajout de charges lamellaires, quelles soient naturelles ou synthétiques, pouvait générer une modification importante de la microstructure cristalline du polyamide. En effet, ces charges peuvent provoquer une augmentation du taux de phase cristalline γ , une modification de la taille des lamelles cristallines et une orientation de ces lamelles. Il sera ainsi très important, dans l'optique d'étudier en détail les propriétés barrière à l'eau et à l'éthanol du PA6, de bien comprendre la microstructure cristalline de nos échantillons.

En effet, outre la dispersion fine de charges lamellaires qui devrait induire par un effet de tortuosité, une amélioration significative des propriétés barrière, la morphologie cristalline pourrait s'avérer être un outil très intéressant pour limiter la vitesse de diffusion des molécules de pénétrant ou la capacité de gonflement. Plusieurs modèles permettront notamment d'évaluer ces paramètres.

La prochaine partie va s'attacher à décrire en détail les méthodes expérimentales qui nous ont permis d'étudier la microstructure cristalline, la mobilité de chaînes et la dispersion de charges dans nos systèmes ainsi que les outils et méthodologies que nous avons utilisées pour caractériser les propriétés de sorption de nos systèmes.

I.8. Références bibliographiques

1. Xu R., et al., *New Biomedical Poly(urethane urea) / Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2000. **34**(2): p. 337-339.
2. Bharadwaj, *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 9189-9192.
3. Kojima, Y., et al., *Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Materials Research*, 1993. **8**(5): p. 1185-1189.
4. Phillip B. Messersmith, E.P.G., *Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. **33**(7): p. 1047-1057.
5. Yano, et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
6. Vlasveld, D.P.N., et al., *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12567-12576.
7. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(1): p. 29-35.
8. Lincoln, D.M., et al., *Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**(4): p. 1621-1631.
9. Homminga, D., et al., *Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part II. Intercalated poly([epsilon]-caprolactone)/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2006. **47**(5): p. 1620-1629.
10. Li, T.C., et al., *Effect of clay addition on the morphology and thermal behavior of polyamide 6*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **103**(2): p. 1191-1199.
11. Hinojosa, M., et al., *Scaling properties of the fracture surfaces of a crystalline polymer*. *Polymer*, 2004. **45**(14): p. 4829-4836.
12. Murase, et al., *Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002. **40**(6): p. 479-487.
13. M. Debowska, J.D., J. Rudzinska-Girulska and J. Piglowski, *Polyamide 6/Layered Silicate Nanocomposites*. 37th Polish Seminar on Positron Annihilation, 2008. **113**: p. 1321 - 1329.
14. Pramoda, K.P. and T. Liu, *Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(10): p. 1823-1830.
15. Wilkinson, A.N., et al., *Structure and Dynamic Mechanical Properties of Melt Intercalated Polyamide 6—Montmorillonite Nanocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006. **291**(8): p. 917-928.
16. Xie, S., et al., *Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(14): p. 5417-5427.
17. Miri, V., et al., *Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Nylon6-Clay Nanocomposites: Combined Effects of Thermomechanical History, Clay Content, and Cooling Conditions*. *Macromolecules*, 2008. **41**(23): p. 9234-9244.
18. Venkataramani, S., et al., *Structure and Properties of Polyamide-6 & 6/66 Clay Nanocomposites*. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2009. **46**(1): p. 65 - 73.

19. Nikaj, E., et al., *Dielectric properties of polyamide 6-montmorillonite nanocomposites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(11-17): p. 589-596.
20. *Nylon Plastics Handbook*. Hanser Publishers, 1995: p. 631.
21. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**(14): p. 3945-3961.
22. Holmes D. R., Bunn C. W., and Smith D. J., *The Crystal Structure of Polycaproamide - Nylon-6*. Journal of Polymer Science, 1955. **17**(83): p. 159-177.
23. Arimoto H., et al., *Crystal Structure of Gamma-Form of Nylon 6*. Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1965. **3**(1PA): p. 317-&.
24. Murthy, N.S., *Metastable Crystalline Phases in Nylon-6*. Polymer Communications, 1991. **32**(10): p. 301-305.
25. L. Penel-Pierron, C.D.R.S.J.M.L., *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, 2001. **39**(5): p. 484-495.
26. Itoh T., Miyaji H., and Asai K., *Thermal Properties of Alpha-Forms and Gamma-Forms of Nylon-6*. Japanese Journal of Applied Physics, 1975. **14**(2): p. 206-215.
27. Vogel song D.C., *Crystal Structure Studies on Polymorphic Forms of Nylons 6 and 8 and Other Even Nylons*. Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1963. **1**(3): p. 1055-&.
28. Fornes T. D. and Paul D. R., *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**(14): p. 3945-3961.
29. Lin, L. and A.S. Argon, *Deformation resistance in oriented nylon 6*. Macromolecules, 1992. **25**(15): p. 4011-4024.
30. Liu, L., Z. Qi, and X. Zhu, *Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(7): p. 1133-1138.
31. Picard E., Gerard J. F., and Espuche E., *Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity*. Journal of Membrane Science, 2008. **313**(1-2): p. 284-295.
32. Hedicke, K., et al., *Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(3-4): p. 571-575.
33. Lincoln, D.M., et al., *Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 09975-09985.
34. Jiang, T., et al., *Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite*. European Polymer Journal, 2005. **41**(3): p. 459-466.
35. Olivier L., et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.
36. Abacha. N and Kubouchi. M, *Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters, 2009. **3**: p. 245-255.
37. Inoue, M., *Studies on Crystallization of High Polymers by Differential Thermal Analysis*. Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1963. **1**(8): p. 2697-&.
38. Campoy, I., M.A. Gómez, and C. Marco, *Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester*. Polymer, 1998. **39**(25): p. 6279-6288.
39. Xiaohui Liu, Q.W.L.A.B.Z.Q., *Investigation on Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2002. **287**(8): p. 515-522.
40. Medellin-Rodriguez, F.J., et al., *Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization*. Polymer, 2001. **42**(21): p. 9015-9023.

41. Khanna, Y.P., *Overview of transition phenomenon in nylon 6*. *Macromolecules*, 1992. **25**(12): p. 3298-3300.
42. Vermogen A., *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires*. 2006.
43. Olivier, L., et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.
44. Ibanes, C., et al., *High temperature behaviour of the crystalline phases in unfilled and clay-filled nylon 6 fibers*. *Polymer*, 2006. **47**(14): p. 5071-5079.
45. Paci, M., S. Filippi, and P. Magagnini, *Nanostructure development in nylon 6-Cloisite® 30B composites. Effects of the preparation conditions*. *European Polymer Journal*, 2010. **46**(5): p. 838-853.
46. Varlot, K., et al., *Clay-reinforced polyamide: Preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001. **39**(12): p. 1360-1370.
47. Yalcin, B., D. Valladares, and M. Cakmak, *Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites*. *Polymer*, 2003. **44**(22): p. 6913-6925.
48. Ivan Kelnar, J.K.J.M., *Shear flow effect on the crystalline forms in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**(5): p. 3387-3393.
49. Aharoni, S.M., *n-Nylons, their synthesis, structure and properties*. Wiley, 1997.
50. Yebra-Rodríguez, A., et al., *Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites*. *Applied Clay Science*, 2009. **43**(1): p. 91-97.
51. Laredo, E., et al., *Water Absorption Effect on the Dynamic Properties of Nylon-6 by Dielectric Spectroscopy*. *Macromolecules*, 2003. **36**(26): p. 9840-9850.
52. Avakian P., Matheson R. R., and Starkweather H. W., *Implications of dielectric response for the mechanism of changes in oxygen transport due to traces of moisture in amorphous nylons*. *Macromolecules*, 1991. **24**(16): p. 4698-4700.
53. Frank B., Frübing P., and Pissis P., *Water sorption and thermally stimulated depolarization currents in nylon-6*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996. **34**(11): p. 1853-1860.
54. Laredo, E. and M.C. Hernandez, *Moisture effect on the low- and high-temperature dielectric relaxations in nylon-6*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997. **35**(17): p. 2879-2888.
55. Nuriel, H., et al., *The dielectric properties of nylon 6,6/aramid fibre microcomposites in the presence of transcrystallinity*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000. **31**(1): p. 69-78.
56. Pathmanathan, K.a.J., G. P., *High temperature Dielectric Relaxation in Nylon 12 and the effects of annealing and absorbed water*. *J. CHEM. SOC.*, 1995. **91**: p. 337-341.
57. Lee Y., et al., *Accelerated $\hat{I}\pm$ Relaxation Dynamics in the Exfoliated Nylon-11/Clay Nanocomposite Observed in the Melt and Semicrystalline State by Dielectric Spectroscopy*. *Macromolecules*, 2005. **38**(9): p. 3828-3837.
58. Noda, N., et al., *Dielectric properties of nylon 6/clay nanocomposites from on-line process monitoring and off-line measurements*. *Polymer*, 2005. **46**(18): p. 7201-7217.
59. Perrier, G. and A. Bergeret, *Polystyrene glass bead composites: Maxwell-Wagner-Sillars relaxations and percolation*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1997. **35**(9): p. 1349-1359.

60. Akane Okada, A.U., *Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. **291**(12): p. 1449-1476.
61. Yudin, V.E., *Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters. **2**: p. 485-493.
62. Wilkinson, A.N., et al., *Tensile properties of melt intercalated polyamide 6 - Montmorillonite nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(15-16): p. 3360-3368.
63. Fornes, T.D., et al., *Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties*. Polymer, 2002. **43**(22): p. 5915-5933.
64. Fornes, T.D., D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation*. Macromolecules, 2004. **37**(5): p. 1793-1798.
65. Kenji Tamura, et al., *Layered silicate-polyamide-6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **47**(6): p. 583-595.
66. V. S. Ramachandran, K.P.K., *ADSORPTION OF DYES BY CLAY MINERALS*. The american mineralogist, 1962. **47**.
67. Dennis, H.R., et al., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(23): p. 9513-9522.
68. Clearfield, A. and G.D. Smith, *Crystallography and structure of .alpha.-zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate*. Inorganic Chemistry, 1969. **8**(3): p. 431-436.
69. Troup, J.M. and A. Clearfield, *Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of .alpha.-zirconium phosphate*. Inorganic Chemistry, 1977. **16**(12): p. 3311-3314.
70. Alberti, G. and U. Costantino, *Recent progress in the intercalation chemistry of layered [alpha]-zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis*. Journal of Molecular Catalysis, 1984. **27**(1-2): p. 235-250.
71. Sun, L., et al., *Preparation of Exfoliated Epoxy/±-Zirconium Phosphate Nanocomposites Containing High Aspect Ratio Nanoplatelets*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(7): p. 1749-1754.
72. Alongi, J. and A. Frache, *Flame retardancy properties of [alpha]-zirconium phosphate based composites*. Polymer Degradation and Stability. **95**(9): p. 1928-1933.
73. Sue, H.J., et al., *Epoxy Nanocomposites Based on the Synthetic ±-Zirconium Phosphate Layer Structure*. Chemistry of Materials, 2003. **16**(2): p. 242-249.
74. Boo, W.J., et al., *Effect of nanoplatelet dispersion on mechanical behavior of polymer nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(12): p. 1459-1469.
75. Blachier, C., et al., *Adsorption of polyamine on clay minerals*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**(2): p. 599-606.
76. Chavarria F. and Paul D.R., *Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66*. Polymer, 2004. **45**(25): p. 8501-8515.
77. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia, *On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(5): p. 573-575.
78. Picard E., *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites a charges lamellaires - Optimisation des propriétés barrière* Thèse, 2007.

79. Vazquez, A., et al., *Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination*. Applied Clay Science, 2008. **41**(1-2): p. 24-36.
80. Luyi Sun, W.J.B., Hung-Jue Sue and Abraham Clearfield *Preparation of alpha-zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios*. New J. Chem, 2006 **31**: p. 39-43.
81. Fornes, T.D., et al., *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 09929-09940.
82. Kelnar, I., J. Kratochvíl, and J. Mikescaronová, *Shear flow effect on the crystalline forms in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(5): p. 3387-3393.
83. Yang K. and Ozisik R., *Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2006. **47**(8): p. 2849-2855.
84. Fornes, T.D., D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(7): p. 2321-2331.
85. Shah, R.K. and D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process*. Polymer, 2004. **45**(9): p. 2991-3000.
86. Tsai, T.-Y., et al., *Permeability property of Nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals*. Desalination, 2008. **233**(1-3): p. 183-190.
87. Maiti P. and Masami Okamoto M., *Crystallization Controlled by Silicate Surfaces in Nylon 6-Clay Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(5): p. 440-445.
88. Yoshitsugu Kojima, A.U.M.K.A.O.T.K.O.K., *Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 983-986.
89. Komarneni, S., *Nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(12): p. 1219-1230.
90. Okada, A., et al., *Synthesis and Characterization of a Nylon 6-Clay Hybrid*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1987. **194**: p. 10-MACR.
91. Okada, A., *Hybrid Organic-Inorganic Composites*. Am. Chem. Soc, 1995.
92. Pinavaia, *Polymeric Clay Nanocomposites*. Wiley, 2000.
93. Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Tech., 2004.
94. Handge, U.A., K. Hedicke-Höchstätter, and V. Altstädt, *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer. **51**(12): p. 2690-2699.
95. Lan, T. and T.J. Pinnaia, *Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(12): p. 2216-2219.
96. InMat, S., <http://www.inmat.com/>, 2010.
97. Gilman, J.W., *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 31-49.
98. Gilman, J.W., et al., *Flammability Properties of Polymer Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites* Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1866-1873.
99. Takashi, K., et al., *Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(8): p. 2072-2078.
100. Schartel, B., et al., *Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites*. European Polymer Journal, 2005. **41**(5): p. 1061-1070.

101. Jin-Hae, C., P. Dae-Keun, and I. Kyo Jin, *Polyimide nanocomposite with a hexadecylamine clay: Synthesis and characterization*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(12): p. 2294-2301.
102. Yano, Usuki, and Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
103. Wang Y.C., et al., *Polyamide/SDS-clay hybrid nanocomposite membrane application to water-ethanol mixture pervaporation separation*. Journal of Membrane Science, 2004. **239**(2): p. 219-226.
104. Yang, K. and R. Ozisik, *Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2006. **47**(8): p. 2849-2855.
105. Logakis, E., et al., *Structure–property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(8): p. 764-774.
106. Hasegawa, N., et al., *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*. Polymer, 2003. **44**(10): p. 2933-2937.
107. Tung, J., et al., *Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 10405-10418.
108. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia, *Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(11): p. 2144-2150.
109. Ray S.S. and Okamoto M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
110. LeBaron, P.C., Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 11-29.
111. Homminga, D., et al., *Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 9941-9954.
112. Chow, W.S., *Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites*. EXPRESS Polymer Letters, 2007. **1**: p. 77-83.
113. Usuki, A., et al., *Three-Dimensional Observation of Structure and Morphology in Nylon-6/Clay Nanocomposite*. Nano Letters, 2001. **1**(5): p. 271-272.
114. Yoon, et al., *Structure and property study of nylon-6/clay nanocomposite fiber*. Polymer International, 2004. **53**(12): p. 2072-2078.
115. Liu, T.X., et al., *Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites*. Composites Science and Technology. **63**(3-4): p. 331-337.
116. Shen, L., W.C. Tjiu, and T. Liu, *Nanoindentation and morphological studies on injection-molded nylon-6 nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11969-11977.
117. Kojima Y., et al., *Novel Preferred Orientation in Injection-Molded Nylon 6-Clay Hybrid*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1039-1045.
118. Ercken, M., et al., *Study of Solvent Diffusion in Polymeric Materials Using Magnetic Resonance Imaging*. Macromolecules, 1995. **28**(25): p. 8541-8547.
119. Chandra, P. and W.J. Koros, *Sorption and transport of methanol in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 2009. **50**(1): p. 236-244.
120. Chandra, P. and W.J. Koros, *Sorption of lower alcohols in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 2009. **50**(17): p. 4241-4249.
121. Kishimoto, A., *Diffusion Coefficients for Amorphous Polymer and Water Systems*. The Chemical Society of Japan 1960. **33**: p. 988.

122. Qu, H., et al., *Effect of crosslinking on sorption, diffusion and pervaporation of gasoline components in hydroxyethyl cellulose membranes*. Chemical Engineering Journal, 2010. **157**(1): p. 60-66.
123. Vrentas, J.S., J.L. Duda, and W.J. Huang, *Regions of Fickian diffusion in polymer-solvent systems*. Macromolecules, 1986. **19**(6): p. 1718-1724.
124. Sakai, E. and M. Kawagoe, *Behavior of absorbed water in elongated polyamide 6*. Journal of Applied Polymer Science. **115**(3): p. 1272-1277.
125. Kruger, K.-M. and G. Sadowski, *Fickian and Non-Fickian Sorption Kinetics of Toluene in Glassy Polystyrene*. Macromolecules, 2005. **38**(20): p. 8408-8417.
126. Park G.S. and Crank J., *Diffusion in polymers*. Academic press, 1968.
127. Crank J., *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon, 1975. **2nd ed**.
128. Brazel, C.S. and N.A. Peppas, *Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers*. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3383-3398.
129. A.R. Berens, H.B.H., *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*. Polymer, 1978. **19**: p. 489-496.
130. Bagley, E. and F.A. Long, *Two-stage Sorption and Desorption of Organic Vapors in Cellulose Acetate1,2*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(8): p. 2172-2178.
131. Dhoot, S.N., et al., *Sorption and transport of linear alkane hydrocarbons in biaxially oriented polyethylene terephthalate*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(11): p. 1160-1172.
132. McDowell C. C., Freeman B. D., and McNeely G. W., *Acetone sorption and uptake kinetic in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3487-3499.
133. McDowell, C.C., B.D. Freeman, and G.W. McNeely, *Interval kinetic gravimetric sorption of acetone in random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999. **37**(21): p. 2973-2984.
134. News, A.C., *The sorption and desorption kinetics of water in a regenerated cellulose*. Trans. Faraday Soc. , 1956. **52**: p. 1533.
135. Ramani, R. and C. Ranganathaiah, *Free-volume microprobe study of iodine diffusion in polymers*. Polymer International, 2001. **50**(2): p. 237-248.
136. Long, F.A. and D. Richman, *Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena1,2*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(3): p. 513-519.
137. Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review*. European Polymer Journal, 2009. **45**(4): p. 967-984.
138. Kloppfer, *Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review*. Oil & Gas Science and Technology, 2001. **56**: p. 223-244.
139. Paul D. R., *Gas Sorption and Transport in Glassy-Polymers*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1979. **83**(4): p. 294-302.
140. Basu, S., U.S. Shivhare, and A.S. Mujumdar, *Models for sorption isotherms for foods: A review*. Drying Technology, 2006. **24**(8): p. 917-930.
141. Dolmaire, N., et al., *Water transport properties of thermoplastic polyurethane films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(3): p. 473-492.
142. Lim L.T., Britt I.J., and Tung M.A., *Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(2): p. 197-206.
143. Bhanushali, D., et al., *Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling*. Journal of Membrane Science, 2001. **189**(1): p. 1-21.

144. Zhen, Jang, and Teo, *Sorption studies of volatile organic compounds in a divinyl-terminated poly(dimethylsiloxane)-oligo polymer*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(2): p. 920-927.
145. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, 1953.
146. Laurent, P., et al., *Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees*. Polymer International, 1996. **39**(3): p. 251-260.
147. F. Sabzi, F. Ayatollahi, and A. Boushehri, *Sorption Mechanism in Organic Solutions of Uncharged Polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**: p. 1867-1875.
148. Perrin, L., et al., *Experimental Studies and Modelling of Sorption and Diffusion of Water and Alcohols in Cellulose Acetate*. Polymer International, 1997. **42**(1): p. 9-16.
149. Koningsveld, R.K., L. A. , *Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems X. Concentration dependence of the pair-interaction parameter in the system cyclohexane-polystyrene* Macromolecules, 1971. **4**: p. 637.
150. Park and Bontoux, *Thermodynamic modeling of the sorption of organic chemicals in thermoplastics and elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **47**(5): p. 771-780.
151. Jonquières, A., et al., *Modelling of vapour sorption in polar materials: Comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach*. Journal of Membrane Science, 1998. **147**(1): p. 59-71.
152. Favre, E., et al., *Sorption of Organic-Solvents into Dense Silicone Membranes .2. Development of a New Approach Based on a Clustering Hypothesis for Associated Solvents*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1993. **89**(24): p. 4347-4353.
153. Favre, E., et al., *The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers*. Journal of Membrane Science, 1996. **117**(1-2): p. 227-236.
154. Feng H., *Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory*. Polymer, 2007. **48**(10): p. 2988-3002.
155. Feng H., *Prediction of infinite dilution solvent activity coefficient in rubbery polymer solutions using Engaged Species Induced Clustering (ENSIC) model*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(12): p. 1668-1675.
156. Elberaïchi, A., A. Daro, and C. David, *Water vapour transport in polyethylene oxide/polymethyl methacrylate blends*. European Polymer Journal, 1999. **35**(7): p. 1217-1228.
157. Modesti, M., et al., *Mathematical model and experimental validation of water cluster influence upon vapour permeation through hydrophilic dense membrane*. Journal of Membrane Science, 2004. **229**(1-2): p. 211-223.
158. Z. Zhang, I.J. Britt, and M. A. Tung, *Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature*. 1999. **37**: p. 691-699.
159. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.
160. Anderson, R.B., *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation I*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(4): p. 686-691.
161. Boer, D., *The Dynamical Character of Adsorption*. 1968.
162. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*. 1966: p. 186-.
163. Zimm B.H. and Lundberg J.L., *Sorption of Vapors by High Polymers*. The Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(4): p. 425-428.

164. Marais, S., et al., *Permeametric and microgravimetric studies of sorption and diffusion of water vapor in an unsaturated polyester*. *Polymer*, 2000. **41**(7): p. 2667-2676.
165. D'Aniello, C., et al., *Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene*. *Polymer*, 2000. **41**(7): p. 2515-2519.
166. Nielsen L.E., *Models for the permeability of filled polymer systems*. *Journal of macromolecular science*, 1967. **A1**: p. 929-942.
167. Strawhecker K. E. and E. Manias, *Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(10): p. 2943-2949.
168. Hedenqvist, M. and U.W. Gedde, *Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers*. *Progress in Polymer Science*, 1996. **21**(2): p. 299-333.
169. Murthy N.S. and Grubb D.T., *Deformation of lamellar structures: Simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering studies of polyamide-6*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002. **40**(8): p. 691-705.
170. D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, and S. Nazarenko, *Oxygen Barrier Properties of Crystallized and Talc-Filled Poly(ethylene terephthalate)*. *Journal of Polymer Science, Part B*, 1998. **37**: p. 847-857.
171. Y. S. Hu, et al., *Oxygen Transport and Free Volume in Cold-Crystallized and Melt-Crystallized Poly(ethylene naphthalate)*. *Macromolecules*, 2002. **35**: p. 7326-7337.
172. Juhyeon, A., C. Wook-Jin, and P. Ingo, *Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation*. *Journal of membrane science*, 2008. **314**: p. 123.
173. Y. S. Hu, et al., *Structural Model for Oxygen Permeability of a Liquid Crystalline Polymer*. *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 3606 - 3615.
174. Debowska, M., et al., *Influence of morphology on ortho-positronium annihilation characteristics in polyamide 6*. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007. **76**(2): p. 325-329.
175. A. Sorrentino, M. Tortora, and V. VIittoria, *Diffusion Behavior in Polymer–Clay Nanocomposites*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005. **44**: p. 265-274.
176. Waché R, *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles - Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*. Thèse - Université de Bretagne Occidentale - France, 2004.
177. Alexandre B, et al., *Transport mechanisms of small molecules through polyamide 12/montmorillonite nanocomposites*. *J. Phys. Chem. B*, 2010. **114**: p. 8827-8837.
178. Low, H.Y., T.X. Liu, and W.W. Loh, *Moisture sorption and permeation in polyamide 6/clay nanocomposite films*. *Polymer International*, 2004. **53**(12): p. 1973-1978.
179. Fukuda, M., et al., *Fundamental-Studies on the Interactions between Moisture and Textiles-V Ft-Ir Study on the Moisture Sorption Isotherm of Nylon-6*. *Polymer Journal*, 1987. **19**(7): p. 785-804.
180. Eceolaza, S., et al., *Barrier property enhancement of polyamide 6 by blending with a polyhydroxyamino-ether resin*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009. **47**(16): p. 1625-1634.
181. Puffr, R. and J. Sebenda, *ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDES .XXVIII. MECHANISM OF WATER SORPTION IN POLYAMIDES* *Journal of Polymer Science*, 1967. **16**: p. 79-93.

CHAPITRE II

Matériaux et Méthodes

II.1. Présentation des matériaux.....	119
II.1.1. Le polyamide 6.....	119
II.1.2. Les charges.....	119
II.2. Méthodes expérimentales.....	121
II.2.1. Élaboration des films.....	121
II.2.1. a) Préparation des mélanges et granulation.....	121
II.2.1. b) Élaboration des films par extrusion.....	123
II.2.2. Synthèse des films étudiés.....	124
II.2.3. Mesure de la densité des films de polyamide 6.....	127
II.2.4. Caractérisations structurales.....	128
II.2.4. a) Analyse Calorimétrique Différentielle.....	128
II.2.4. b) Diffraction des Rayons X aux grands Angles.....	134
II.2.4. c) Diffraction des Rayons X aux Petits Angles.....	141
II.2.4. d) Spectroscopie Diélectrique Dynamique.....	142
II.2.4. e) Microscopie Électronique en Transmission.....	144
II.2.5. Propriétés de transport.....	145
II.2.5. a) Les liquides étudiés.....	145
II.2.5. b) Sorption en milieu liquide.....	145
II.2.5. c) Sorption de vapeur.....	146
II.3. Conclusion.....	149
II.4. Références bibliographiques.....	150

Ce second chapitre a pour objectif de décrire d'une part, les différents matériaux étudiés durant ce projet de recherche ainsi que les moyens utilisés pour les mettre en œuvre et d'autre part, de décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour caractériser la microstructure cristalline et les propriétés de transport de nos matériaux.

II.1. Présentation des matériaux

Trois familles de matériaux ont été étudiées : le polyamide 6, qui sert de référence à l'ensemble des études, et deux familles de nanocomposites, une à base de montmorillonite modifiée et l'autre à base de phosphate de zirconium non modifié.

II.1.1. Le polyamide 6

Le PA6 utilisé tout au long de notre étude a été fourni par Rhodia et mis en œuvre au Centre de Recherche et de Technologie de Lyon (CRTL). Deux polyamide 6 ont été utilisés :

- Le polyamide de type 1 (PA1).
- Le polyamide de type 2 (PA2). Cette formulation est une alternative au polyamide de type 1.

II.1.2. Les charges

Deux nanocharges lamellaires ont été étudiées durant ce projet : une montmorillonite organophile (MMT) et le phosphate de zirconium non modifié (α -ZrP).

- **La montmorillonite**

La montmorillonite utilisée est une Nanofil SE3010 de Süd-Chemie. Afin de pouvoir augmenter son affinité avec le polyamide 6 et ainsi favoriser sa dispersion en termes d'intercalation, voire d'exfoliation dans la matrice polymère, cette charge a été modifiée par

un ammonium quaternaire dont la structure ne nous a pas été communiquée. Le taux de surfactant de cette MMT modifiée est d'environ 43 %. Le facteur de forme exact de cette charge n'a pas pu être connu. Nous rappelons néanmoins que le facteur de forme théorique de la MMT se situe entre 50 et 300 [1-3].

- **Le phosphate de zirconium (forme α)**

Cette charge a été synthétisée par Rhodia et n'a subi aucun traitement organique. Comme pour la MMT, le facteur de forme de notre ZrP n'a pas pu être connu. Cependant, si le ZrP est complètement exfolié, c'est-à-dire si on obtient des feuillets individuels, son facteur de forme est supérieur à 250.

II.2. Méthodes expérimentales

Cette partie va nous permettre de décrire la façon dont ont été mis en œuvre les échantillons de polyamide 6 et de décrire les moyens de caractérisation utilisés pour l'analyse de la microstructure et des propriétés de transport.

II.2.1. Élaboration des films

Les matériaux étudiés dans cette thèse ont exclusivement été mis en œuvre par Rhodia au CRTL. Les échantillons de polyamide 6 et les nanocomposites à base de MMT et de ZrP se présentent sous forme de films minces d'épaisseur 50 μm . Ce paragraphe va décrire en détails les deux étapes nécessaires pour leur mise en œuvre.

II.2.1. a) Préparation des mélanges et granulation

Cette première étape permet de disperser les charges dans la matrice polymère et d'obtenir les matériaux nanocomposites sous forme de granulés chargés en MMT et en ZrP.

- **Granulés à base de MMT**

Les granulés à base de montmorillonite ont été préparés par voie fondu à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative (figure 94).

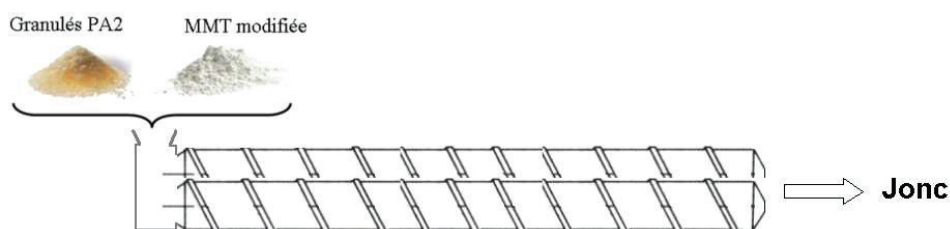


Figure 94 – Granulation des nanocomposites à base de MMT

Le principe de mise en œuvre par intercalation par extrusion est le suivant : dans l'extrudeuse (de type Leistritz de diamètre 34 mm et de longueur 1190 mm ayant un débit maximum de 10

kg/h), la matière est ajoutée dans la trémie sous forme de poudre pour l'argile, et de granulés PA2 pour la matrice (au préalable, ces granulés ont été séchés en étuve pendant environ une nuit à 90°C). La trémie alimente en continu le fourreau chauffé à 270 °C contenant les deux vis d'extrusion. Ces dernières assurent à la fois le malaxage, la mise en pression et le transport du polyamide 6 qui est refoulé sous pression dans la tête d'extrusion. Le polymère sort ensuite sous la forme d'un jonc qui est refroidi à l'eau puis à l'air, et enfin transformé en granulés (le débit a été fixé à 8 kg/h).

Les taux de montmorillonite utilisés sont de 0,5 et 1% en masse.

Deux paramètres principaux permettent de favoriser une bonne dispersion des charges dans la matrice :

- ✓ La température d'extrusion. Elle est générée par des éléments chauffants situés dans le fourreau. Pendant l'extrusion, la température entre la trémie et la tête d'extrusion est maintenue à 270°C.
- ✓ Le profil de vis. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique à travers les travaux de Vermogen [4] et de Dennis *et al.* [5], le design du profil de vis, le nombre de vis et leur sens de rotation jouent un rôle important sur le travail mécanique apporté dans le fondu.

Il faut enfin noter que le PA2 non chargé a également subi cette étape de granulation. Ce matériau servira notamment de référence aux nanocomposites à base de MMT.

- **Granulés à base de ZrP**

Les granulés à base de ZrP ont été mis en œuvre par polymérisation in-situ à partir de l' ϵ -caprolactame et du phosphate de zirconium. Le taux de charges des granulés a été fixé à 2% en masse.

Après avoir présenté le procédé d'obtention des granulés chargés en MMT et en ZrP, nous allons nous intéresser à l'élaboration des films à partir de ces granulés.

II.2.1. b) *Élaboration des films par extrusion*

Les granulés sont introduits dans l'extrudeuse bis-vis co-rotative évoquée précédemment puis fondus et mis sous pression (figure 95). Le polymère est ensuite forcé à travers une filière plate réglable de 300 à 1000 μm . À la sortie de celle-ci, le **polymère fondu** est étiré à l'aide de deux chill roll dont la vitesse et la température sont réglables. Le film obtenu, d'une épaisseur proche de 50 μm , est enfin bobiné (figure 96).

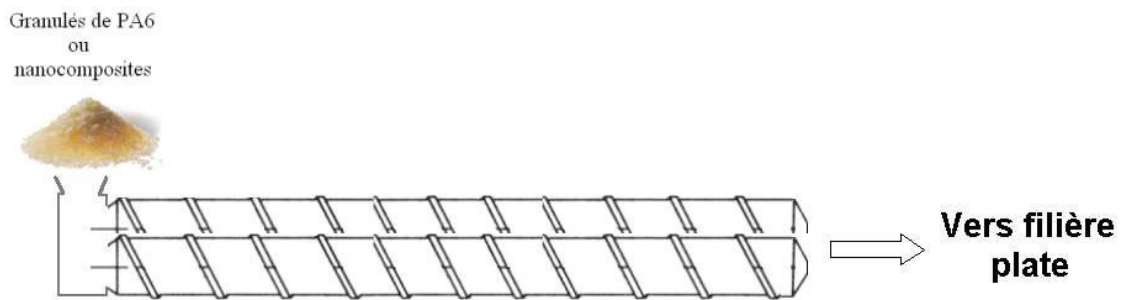


Figure 95 – Mise en œuvre des films

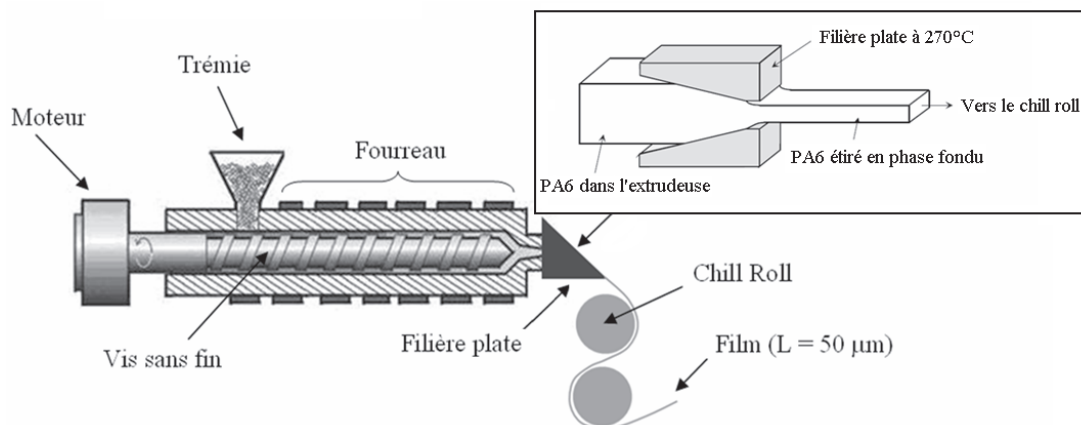


Figure 96 – Dispositif de mise en œuvre des films

II.2.2. Synthèse des films étudiés

Trois catégories de films ont été étudiées :

- La première famille concerne des films de PA1 dépourvus de charges et obtenus à partir de granulés élaborés industriellement. Ces films ont été élaborés afin d'étudier l'impact du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et les propriétés de transport. La température de chill roll et l'étirage du polyamide 6 en phase fondu sont les deux paramètres que nous avons fait varier.

La nomenclature adoptée pour la dénomination de ces films est la suivante :

$$\text{PA1} / 0\% / \text{b_c}$$

Avec, b, l'étirage en sortie de filière. Deux taux différents ont été étudiés :

- 10,8 (vitesse des chill roll = 8,1 m/min et écartement filière = 600 μm)

- 7,4 (vitesse des chill roll = 8,3 m/min et écartement filière = 400 μm)

c, la température de chill roll. Deux températures différentes ont été étudiées : 50 et 125°C.

- La seconde famille de films concerne les nanocomposites à base de montmorillonite modifiée mis en œuvre par intercalation par voie fondu selon la méthodologie explicitée au II.2.1. a). Trois taux de charges ont été étudiés : 0, 0,5 et 1% en masse pour deux températures de chill roll différentes : 50 et 125°C. Des films références PA2 non chargés ont également été mis en œuvre.

La nomenclature adoptée pour leur dénomination est la suivante :

$$\text{PA2} / \text{a} \% \text{ MMT} / \text{b_c}$$

Avec, a, le taux de charges (a = 0, 0,5 ou 1)

b, l'étirage. Le taux a été fixé à 7 pour ces films (vitesse des chill roll = 9 m/min et écartement filière = 350 μm).

c, la température de chill roll (c = 50 et 125°C).

- Le dernier groupe de films concerne les nanocomposites à base de 0,5% en masse de ZrP obtenus par dilution d'un masterbatch chargé à 2% de ZrP dans du PA1. Des films références PA1 ont également été mis en œuvre. La nomenclature utilisée pour cette famille de films est :

PA1 / a % ZrP / b_c

Avec, a, le taux de charges (a = 0 ou 0,5)

b, l'étirage

- 6 pour le film non chargé (vitesse des chill roll = 9 m/min et écartement filière = 300 μm).

- 4,9 pour le film nanocomposite (vitesse des chill roll = 7,4 m/min et écartement filière = 300 μm).

c, la température de chill roll égale à 50°C

Le tableau 8 résume les paramètres de mise en œuvre caractéristiques de l'ensemble des films.

Polyamide 6 de type 1					
Étape 1 : Granulation industrielle Étape 2 : Élaboration des films (figure 96)					
Type de films	Taux de charges	Type de PA6	T° Chill Roll	Étirage	Débit extrudeuse (kg/h)
PA1/ 0% / 10,8_125	0 %	PA1	125 °C	10,8	7,8
PA1/ 0% / 7,4_125	0 %	PA1	125 °C	7,4	7,8
PA1/ 0% / 7,4_50	0 %	PA1	50 °C	7,4	7,8
Nanocomposites PA2/MMT et leurs références					
Étape 1 : Granulation au CRTL des nanocomposites à base de MMT et des références Étape 2 : Élaboration des films (figure 96)					
Type de films	Taux de charges	Type de PA6	T° Chill Roll	Étirage	Débit extrudeuse (kg/h)
PA2 / 0% MMT / 7_50	0 %	PA2	50 °C	7,0	7,8
PA2 / 0% MMT / 7_125	0 %	PA2	125 °C	7,0	7,8
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	0,5 %	PA2	50 °C	7,0	7,8
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	0,5 %	PA2	125 °C	7,0	7,8
PA2 / 1% MMT / 7_50	1 %	PA2	50 °C	7,0	7,8
PA2 / 1% MMT / 7_125	1%	PA2	125 °C	7,0	7,8
Nanocomposite PA1/ZrP et sa référence					
Etape 1 : Granulation du PA1/2%ZrP préparé par polymérisation in situ et de sa référence Etape 2 : Élaboration des films (figure 96)					
Type de films	Taux de charges	Type de PA6	T° Chill Roll	Étirage	Débit extrudeuse (kg/h)
PA1 / 0% ZrP / 6_50	0 %	PA1	50 °C	6,0	7,8
PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50	0,5 %	PA1	50 °C	4,9	7,8

Tableau 8 – Conditions de préparations des films nanocomposites

Notons que les films références ont été mis en œuvre avant les films nanocomposites afin de s'assurer de ne pas polluer la matrice par des résidus de charges.

II.2.3. Mesure de la densité des films de polyamide 6.

La mesure a été réalisée avec un pycnomètre. Cet instrument permet de mesurer la masse volumique d'un liquide ou d'un solide. Le nôtre est constitué d'un petit ballon (d'environ 50 cm³) sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde. Cette technique est très précise mais seulement lorsque l'expérience est réalisée à température bien contrôlée et avec l'aide d'une balance ultra précise. Nos mesures ont été effectuées avec du toluène dans une atmosphère maintenue constante et égale à 22°C. Ce liquide a une masse volumique de 0,87 g.cm⁻³ contre environ 1,13 pour le PA6 et n'a quasiment pas d'affinités avec ce polymère. On s'affranchit alors des problèmes de gonflement.

La figure 97 représente les 4 différentes pesées qu'il a fallu effectuer pour accéder à la masse volumique du polyamide 6.

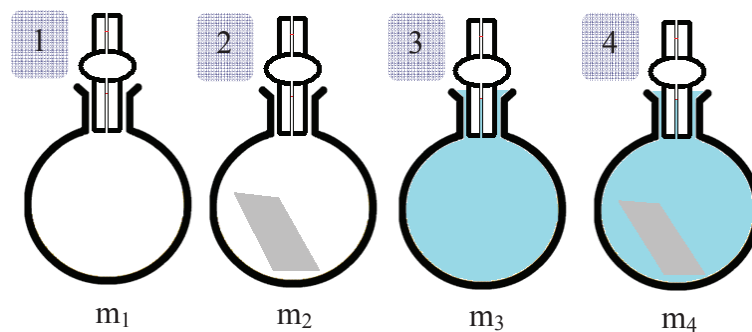


Figure 97 – 1) Pycnomètre sec, 2) Pycnomètre sec avec le film polyamide 6, 3) Pycnomètre avec le toluène, 4) Pycnomètre avec le toluène et le film de polyamide 6.

Avec, m_1 : masse du pycnomètre sec

m_2 : masse du pycnomètre sec avec le film polyamide 6

m_3 : masse du pycnomètre avec le toluène

m_4 : masse du pycnomètre avec le toluène et le film de polyamide 6

La masse volumique du polyamide 6 est donnée par l'équation 45 :

$$\rho_{PA6} = \frac{m_{PA6}}{V_{PA6}}$$

Équation 45

Avec, $m_{PA6} = m_2 - m_1$ et $V_{PA6} = \text{Volume de toluène en 3} - \text{Volume de toluène en 4}$

Or, les volumes de toluène en 3 et en 4 correspondent aux masses $m_3 - m_1$ et $m_4 - m_2$ respectivement divisées par la masse volumique du toluène.

Ainsi la masse volumique du polyamide 6 est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_{PA6} = \rho_{\text{toluène}} \cdot \frac{m_2 - m_1}{(m_3 - m_1) - (m_4 - m_2)}$$

Équation 46

II.2.4. Caractérisations structurales

II.2.4. a) Analyse Calorimétrique Différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle permet de suivre l'évolution des effets exothermiques et endothermiques d'un matériau en fonction de la température. Le principe est basé sur la mesure de la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide (dit de référence) au cours d'une rampe de température. L'étude a été réalisée à l'aide d'une DSC PerkinElmer de type Diamond.

Nous n'avons étudié dans notre étude que les phénomènes de fusion et de cristallisation car il est très difficile d'observer la température de transition vitreuse (T_g) du polyamide 6 par DSC. Cette technique nous a permis d'estimer dans un premier temps le taux de cristallinité initial de nos films par intégration du pic de fusion observé au cours de la première montée en température de 20°C à 270°C (effectuée à différentes vitesses de chauffe ; 10 et 50°C/min). L'utilisation de deux vitesses de chauffe différentes permet de vérifier si une quelconque réorganisation morphologique a lieu en fonction de ce paramètre.

Les thermogrammes a) et b) de la figure 98 montrent les deux allures de pic de fusion principalement observées dans notre étude.

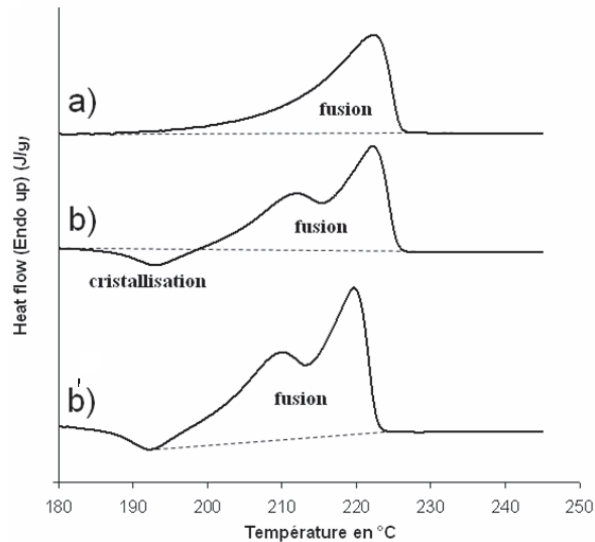


Figure 98 – Placement de la ligne de base en fonction de l’allure des thermogrammes DSC pour le calcul du taux de cristallinité

Il est difficile d’estimer avec précision le taux de cristallinité d’un échantillon de polyamide 6. En effet, comme nous l’avons souligné dans le chapitre bibliographique, l’incertitude sur le placement de la ligne de base peut rendre les calculs difficiles. Cette difficulté est d’autant plus grande lorsqu’on souhaite comparer les taux de cristallinité de deux échantillons ayant des thermogrammes différents (cf thermogramme a) et b) de la figure 98).

Dans le cas du thermogramme a), le placement de la ligne de base (ligne en pointillé) ne pose pas de problème. Par contre dans le cas où le pic de fusion à l’allure du thermogramme b), la ligne de base peut être placée selon b) ou selon b’).

Nous avons fait le choix d’utiliser la ligne de base b) dans la mesure où elle prend en compte le pic exothermique centré à environ 193°C lié à un phénomène de recristallisation de cristaux α juste avant la fusion [6-8]. Il était donc logique pour nous de soustraire cette enthalpie dans nos calculs dans la mesure où elle n’est pas liée au procédé de mise en œuvre des films.

Suivant l’allure des thermogrammes, les taux de cristallinité sont donnés par les formules suivantes :

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

(thermogramme a))

Équation 47

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{\text{cristallisation}}}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

(thermogramme b))

Équation 48

Avec, ΔH_f^0 la valeur d'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin, ΔH_f la valeur de l'enthalpie de fusion calculée et $\Delta H_{\text{cristallisation}}$ la valeur de l'enthalpie de cristallisation. La valeur de ΔH_f^0 que nous avons utilisée pour le polyamide 6 est de 190 J/g [9-13].

Pour les nanocomposites, nous avons ramené l'enthalpie brute du matériau (polyamide + charges) au polymère.

Nous pouvons également distinguer par DSC, les phases cristallines α et γ (elles ont toutes les deux des points de fusion bien distincts). Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, l'interprétation des thermogrammes peut s'avérer différente selon les auteurs. En effet, ces phases peuvent dans certains cas être très difficilement identifiables et il est évident que leur présence ou non peut être discutable.

D'après la littérature, le pic de fusion lié à la phase cristalline α est souvent dissymétrique et a tendance à être plus abrupt du côté des hautes températures. Ainsi, lorsqu'il n'y a qu'un seul pic de fusion apparent, il devient très difficile de déterminer s'il y a ou non un peu de phase cristalline γ .

Dans tous les cas et même si le thermogramme a l'allure a) (figure 99), nous avons admis que la phase cristalline γ était présente. Nous verrons en effet dans le chapitre expérimental que la diffraction des rayons X peut être d'une grande utilité dans ce cas. Nous montrerons, grâce à cette technique, que la phase cristalline γ est présente et non négligeable dans un film ayant ce type de thermogramme.

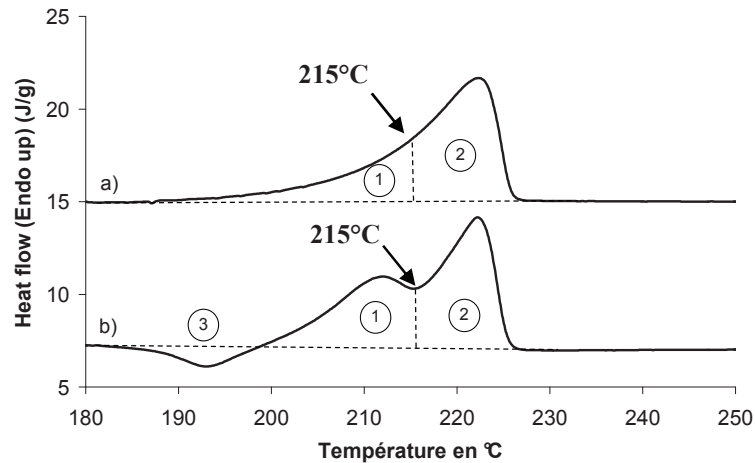


Figure 99 – Différentes allures des thermogrammes de fusion des films de polyamide 6.

L'estimation de la proportion de phase α et de phase γ sur un thermogramme de fusion de polyamide 6 s'avère complexe, et quelle que soit la méthodologie choisie pour estimer ces proportions, celle-ci peut être discutable. Nous avons représenté figure 99 la manière dont nous avons procédé pour estimer ces proportions. La séparation verticale que nous avons choisi d'utiliser pour attribuer les enthalpies de fusion aux phases α et γ sera comparée un peu plus tard à la méthode de déconvolution.

Notre démarche est la suivante :

Pour le thermogramme a) présenté figure 99 :

- l'aire 1 correspond à ΔH_γ (fusion de la phase γ).
- l'aire 2 dont le pic est centré sur 222°C correspond à ΔH_α (fusion de la phase α).

Nous sommes tout à fait conscients que lorsqu'il n'y a qu'un pic, la proportion de phase γ sera surestimée avec cette méthode. Mais cette solution est préférable à celle qui consiste à estimer qu'il n'y a pas du tout de phase γ . En effet cela évite de surestimer la différence de proportions de γ entre deux échantillons qui présentent les deux formes de thermogrammes a) et b) illustrés figure 99 (l'un avec un pic, l'autre avec deux pics).

Les formules qui ont permis de calculer les proportions de chaque phase cristalline sont les suivantes :

$$\% \alpha = \frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

Équation 49

et

$$\% \gamma = \frac{\Delta H_{\gamma}}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

Équation 50

Les enthalpies de fusion des phases cristallines α et γ sont les mêmes que celle utilisée pour le PA6 ($\Delta H_f^0 = 190$ J/g).

Pour le thermogramme b) présenté figure 99 :

- l'aire 1, dont le pic est centré sur 212°C, correspond à ΔH_{γ} .
- l'aire 2, dont le pic est centré sur 222°C, correspond à ΔH_{α} .
- l'aire 3, dont le pic est centré sur 193°C, et qui est attribuée à un phénomène de cristallisation de α durant la montée en température, correspond à $\Delta H_{\text{cristallisation}}$.

Dans ce cas,

$$\% \alpha = \frac{\Delta H_{\alpha} - \Delta H_{\text{cristallisation}}}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

Équation 51

et

$$\% \gamma = \frac{\Delta H_{\gamma}}{\Delta H_f^0} \cdot 100$$

Équation 52

Les estimations des enthalpies de fusion de chaque phase cristalline ont été effectuées grâce au logiciel Pyris (version 4.0). Ce dernier permet d'effectuer l'intégration des aires telles qu'elles sont présentées figure 99.

Pour respecter une certaine cohérence dans le calcul des aires sous les pics, nous avons fixé la même limite sur le thermogramme a) que celle obtenue entre les deux pics du thermogramme b) (figure 99). Cette limite se situe généralement à 215°C.

Ces proportions des phases α et γ n'ont donc pas été calculées par déconvolution. En effet, cette méthode n'est pas facilement applicable au thermogramme a) de la figure 99. Un exemple de déconvolution du thermogramme a) est représenté figure 100. Cette

déconvolution est celle qui nous a permis de décrire au mieux la courbe expérimentale. Nous remarquons que le pic relatif à la phase γ n'est pas centré sur la bonne température et que sa proportion est trop largement surestimée. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser une simple séparation verticale entre les deux pics.

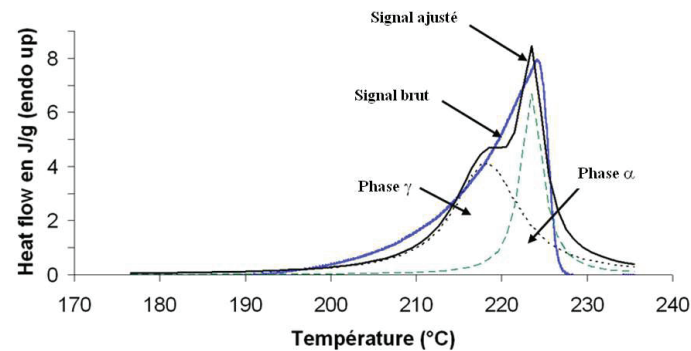


Figure 100 – Exemple de déconvolution du thermogramme a) de la figure 99

Cette exploitation des thermogrammes de fusion lors de la première montée en température a permis d'étudier l'effet du procédé de mise en œuvre et l'effet de l'ajout de MMT ou de ZrP sur le taux de cristallinité et la proportion des phases α et γ .

Outre cette caractérisation initiale des films, nous avons également étudié l'effet de la vitesse de refroidissement sur le taux de phase γ du polyamide 6 d'une part, et les effets nucléants et/ou γ -gène potentiels des charges lamellaires, d'autre part. Pour ce faire, nous avons fait subir à nos films un cycle thermique représenté figure 101 dans le but d'analyser les phénomènes de cristallisation et de fusion.

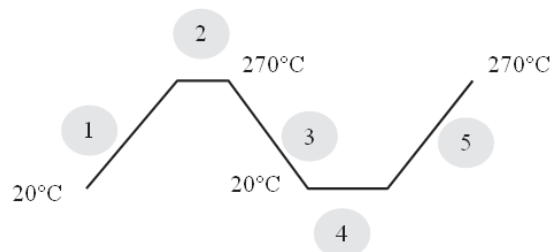


Figure 101 – Cycle thermique appliqué aux films pour l'étude de la vitesse de refroidissement sur le taux de phase γ du polyamide 6 et pour l'étude de l'effet nucléant ou γ -gène des charges lamellaires

1 : Montée en température à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 20° à 270°C .

2 : Maintien à 270°C pendant 5' pour effacer l'histoire thermique des matériaux.

3 : Refroidissement à 10, 20, 30 ou 50°C/ min de 270°C à 20°C.

4 : Maintien à 20°C pendant 5'.

5 : Montée en température à 10°C/ min de 20° à 270°C.

En conclusion, bien que la méthode d'exploitation des courbes de fusion ait toujours été la même et effectuée avec toutes les précautions nécessaires pour permettre la comparaison des résultats entre eux, il faut garder en mémoire que les valeurs numériques calculées sont sujettes à quelques incertitudes. Une des raisons pour laquelle nous avons utilisé la diffraction des rayons X est que cette méthode est une bonne alternative pour calculer la proportion des phases cristallines dans le polyamide 6.

II.2.4. b) *Diffraction des Rayons X aux grands Angles*

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Le principe repose sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Équation 53

Avec, n , l'ordre de diffraction (sans unité)

λ , la longueur d'onde du rayonnement X obtenue à partir du rayonnement RX incident selon la formule :

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

Équation 54

Avec h , la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

c , la vitesse de la lumière ($299\,792\,458$ m.s⁻¹)

E , l'énergie du faisceau incident en J

d , la distance entre deux plans cristallographiques

θ , l'angle de diffraction

Cette technique permet de tracer l'intensité I du faisceau détecté en fonction du vecteur d'onde q ou en fonction de 2θ . Ces deux paramètres sont reliés par la formule suivante :

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$$

Équation 55

Cette technique permet :

- de caractériser l'état de dispersion des charges lamellaires dans le polymère. En effet, le déplacement du pic de diffraction de la charge aux petits angles, caractéristique de la distance interfoliaire entre deux feuillets, va nous permettre d'étudier la dispersion des feuillets de MMT et de ZrP dans nos films. L'effacement du pic traduit le plus souvent, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la désorganisation complète des charges et est interprété comme leur exfoliation. Il est cependant plus rigoureux de vérifier les résultats par microscopie électronique en transmission.
- d'identifier les phases cristallines. Les plans cristallographiques des lamelles cristallines des polymères ont une signature bien précise en diffraction des rayons X. Dans le cas du polyamide 6, les plans des phases α et γ ont des pics de diffraction bien distincts que l'on rappelle tableau 9.

Phase		Plan hkl	q (\AA^{-1})	2θ ($^\circ$)
α	α_1	200	1,49	20,09
	α_2	002/202	1,68	24,03
γ	γ_3	020	0,78	10,47
	γ_1	001	1,56	21,67
	γ_2	200	1,60	22,21

Tableau 9 – Principaux plans de diffractions des phases α et γ du polyamide 6 en q et en 2θ (pour $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) [4, 13]

Il existe deux modes d'analyse : le mode réflexion et le mode transmission.

i - Diffraction des rayons X aux grands angles - Mode Réflexion

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon (Université Lyon 1). Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance représenté figure 102.

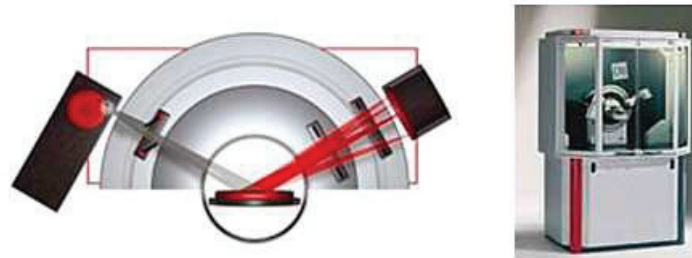


Figure 102 – Bruker D8 Advance

Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon à analyser et on observe le faisceau diffracté en mode réflexion (figure 103).

La raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) a été utilisée pour les analyses et la gamme d'étude varie de $2\theta = 1$ à 30° (avec un pas de 0.02°).

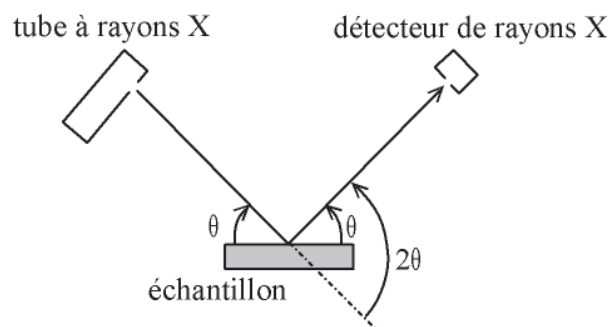


Figure 103 – Principe de la diffraction de rayons X en mode réflexion

ii - Diffraction des rayons X aux grands angles - Mode Transmission

Les mesures de diffraction en mode transmission ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) grâce au rayonnement synchrotron (figure 104).

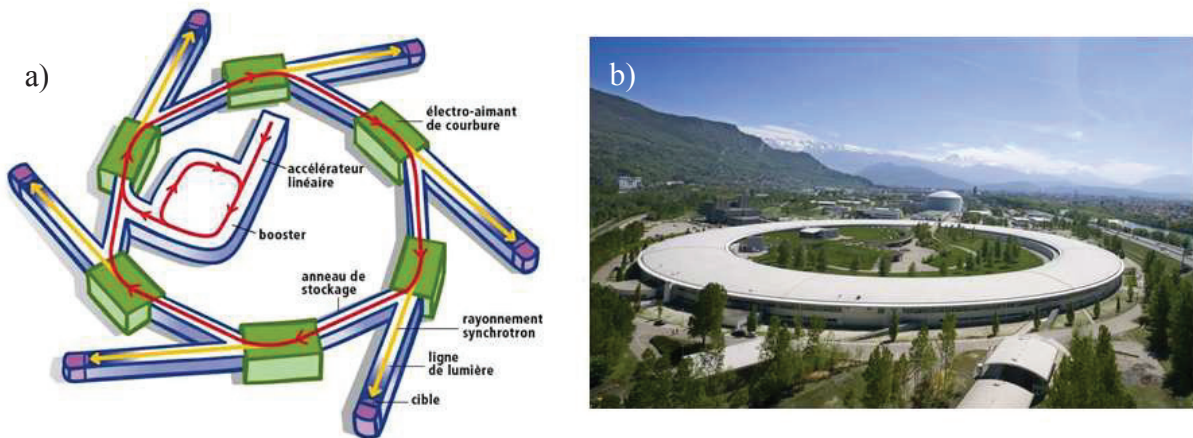


Figure 104 – (a) Principe du synchrotron, (b) Site de l'ESRF à Grenoble (France)

Ce rayonnement est obtenu grâce à l'émission RX tangentielle produite lors de l'accélération centripète du faisceau d'électrons par les aimants de courbure de l'anneau de stockage. Après son émission, le rayonnement X synchrotron subit une monochromatisation, une collimation (fentes) et une focalisation (miroirs courbés).

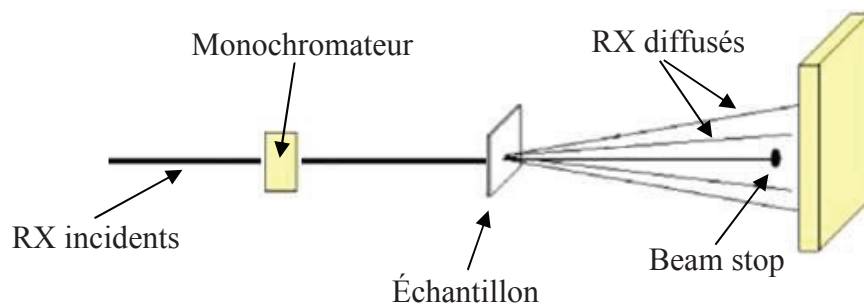


Figure 105 - Principe de la diffraction de rayons X en mode transmission

La gamme d'énergie disponible au synchrotron est de 8 à 26 keV. Nos mesures ont été effectuées avec des énergies comprises entre 11 et 18 keV.

Pour ce mode d'analyse, les résultats bruts se présentent sous forme d'images de diffraction 2D (figure 106).

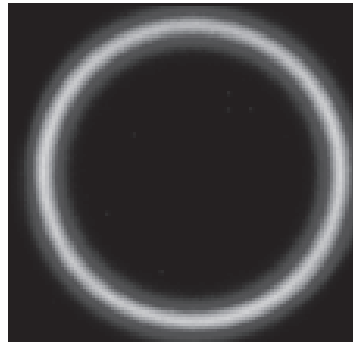


Figure 106 – Exemple d'image de diffraction 2D obtenue par DRX aux grands angles en mode transmission

Pour pouvoir tracer l'intensité en fonction du vecteur d'onde q , il faut que l'intensité détectée en fonction de l'angle azimutal soit constante. Dans ce cas, les cristaux possèdent une symétrie cylindrique autour de l'axe normal au plan du film

L'appareillage est étalonné avec les valeurs de diffusion du bécéate d'argent dont le vecteur d'onde est bien défini ($q = 0.1076 \text{ \AA}^{-1}$). Les diagrammes $I = f(q)$ sont obtenus après soustraction de la cellule vide.

La diffraction des rayons X en mode transmission couplée à la diffraction des rayons X en mode réflexion s'est avérée être un outil performant pour l'étude des effets d'orientation de la phase cristalline de nos films. De plus, ces techniques permettent, dans le cas où la phase cristalline n'est pas orientée, d'estimer les proportions des phases cristallines α et γ .

(α) Étude de l'orientation de la phase cristalline γ

Pour estimer l'orientation de la phase cristalline de nos films, nous avons utilisé la méthode décrite par Olivier *et al.* [13]. L'indice d'orientation de la phase γ proposé n'est cependant qu'indicatif. La détermination des fonctions d'orientations moléculaires d'Hermans [14, 15] serait bien sûr beaucoup plus complète mais trop fastidieuse dans le cadre de notre étude. En effet, il faudrait faire des acquisitions en diffraction de rayons X en faisant pivoter les films

dans de nombreuses positions. Par ailleurs, la présence des deux phases cristallines α et γ rend encore plus compliquée la détermination de ces fonctions d'orientations d'Hermans.

La méthode des indices d'orientations OI_γ consiste tout d'abord à déconvoluer les spectres de diffraction des rayons X obtenus en mode réflexion et en mode transmission. Un exemple de déconvolution est représenté figure 107.

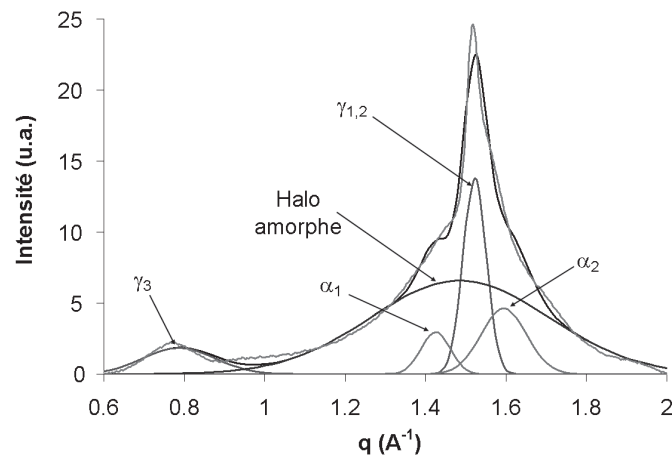


Figure 107 – Exemple de déconvolution d'un spectre de diffraction de rayons X en mode transmission

L'indexation des pics de diffraction relatifs aux plans des phases cristallines γ permet ensuite de calculer l'indice d'orientation OI_γ donné par l'équation 56:

$$OI_\gamma = \frac{\left(\frac{A_{\gamma_3}}{A_{\gamma_1} + A_{\gamma_2}} \right)_{\text{reflection}}}{\left(\frac{A_{\gamma_3}}{A_{\gamma_1} + A_{\gamma_2}} \right)_{\text{transmission}}}$$

Équation 56 – Indice d'orientation OI_γ de la phase γ

Avec, A_{γ_1} l'aire sous le pic γ_1 (001).

A_{γ_2} l'aire sous le pic γ_2 (200).

A_{γ_3} l'aire sous le pic γ_3 (020).

Si $OI_\gamma = 1$: la phase cristalline n'a pas d'orientation préférentielle

Si $OI_\gamma < 1$: l'axe des chaînes macromoléculaires du polyamide 6 est parallèle au plan du film et la lamelle cristalline est perpendiculaire au plan du film (figure 108).

Si $OI_\gamma > 1$: l'axe des chaînes macromoléculaires du polyamide 6 est perpendiculaire au plan du film et la lamelle cristalline est parallèle au plan du film (figure 108).

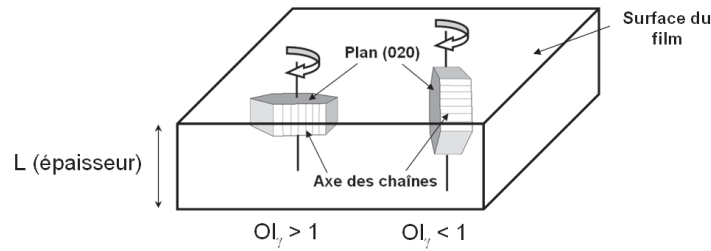


Figure 108 – Orientation des lamelles cristallines γ en fonction de l'indice d'orientation OI_γ

Il est très certainement possible de raisonner sur la phase α . Cependant les pics de diffraction des plans de cette phase sont encore plus difficiles à déconvoluer que ceux de la phase γ . L'incertitude sur l'indice d'orientation serait donc plus grande.

(β) Calcul des proportions des phases cristallines α et γ

Lorsqu'il n'y pas d'orientation préférentielle des lamelles cristallines, c'est-à-dire lorsque l'indice d'orientation OI_γ est voisin de 1, il est possible de mesurer le taux de cristallinité X_c (équation 57) et les proportions des phases cristallines α et γ (équation 58 et équation 59, respectivement).

$$X_c = \frac{\sum_{i=1}^2 \text{Aire } \alpha_i + \sum_{i=1}^3 \text{Aire } \gamma_i}{\text{Aire du halo amorphe} + \sum_{i=1}^3 \text{Aire } \gamma_i + \sum_{i=1}^2 \text{Aire } \alpha_i} \cdot 100$$

Équation 57

$$\% \alpha = \frac{\sum_{i=1}^2 \text{Aire } \alpha_i}{\sum_{i=1}^3 \text{Aire } \gamma_i + \sum_{i=1}^2 \text{Aire } \alpha_i} \cdot 100$$

Équation 58

$$\% \gamma = \frac{\sum_{i=1}^3 \text{Aire } \gamma_i}{\sum_{i=1}^3 \text{Aire } \gamma_i + \sum_{i=1}^2 \text{Aire } \alpha_i} \cdot 100$$

Équation 59

Lorsque les échantillons présentent une orientation cristalline, l'estimation de la cristallinité et/ou des proportions des différentes phases devient très difficile.

II.2.4. c) Diffraction des Rayons X aux Petits Angles

Cette technique est très proche de la diffusion des rayons X aux grands angles. La seule différence vient du fait que la distance entre l'échantillon et le détecteur est plus grande, ce qui donne accès à une gamme de vecteur de diffusion plus petite et donc à l'analyse d'objets de plus grandes tailles (~ 10 nm)

Les mesures SAXS nous ont ainsi permis de mesurer l'épaisseur des lamelles cristallines et amorphes des films.

Pour calculer l'épaisseur des lamelles cristallines, on trace l'intensité $I(q).q^2 = f(q)$ (d'après la correction de Lorentz [16]) et la position q_{\max} du maximum d'intensité (figure 109) permet de déduire la longue période L_p (Å) grâce à la relation de Bragg :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}}$$

Équation 60

Les épaisseurs des lamelles cristallines L_c (Å) et amorphe L_a (Å) sont ensuite calculées grâce aux relations suivantes :

$$L_c = (X_c / 100).L_p$$

Équation 61

$$L_a = 1 - (X_c / 100).L_p$$

Équation 62

Avec X_c , le taux de cristallinité du polymère en %.

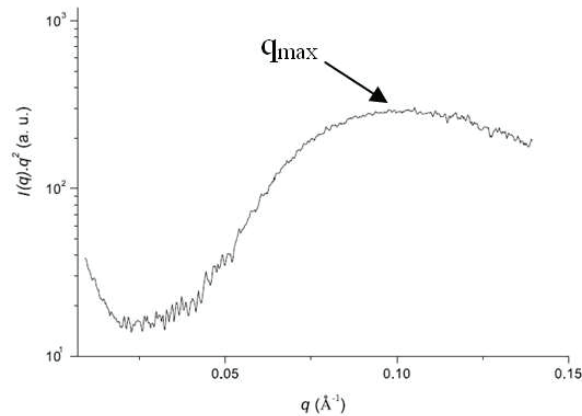


Figure 109 - Exemple d'un spectre de diffraction de RX aux petits angles - $Iq^2=f(q)$.

II.2.4. d) Spectroscopie Diélectrique Dynamique

Les mesures d'analyse diélectrique ont été réalisées avec un spectromètre diélectrique *Novocontrol* à large bande de fréquences. Le principe est le suivant : le film de polyamide est soumis à un champ alternatif dans une gamme de fréquences de 10^{-1} à 10^6 Hz qui induit des mouvements de réorientation des dipôles donnant accès aux relaxations des entités polaires du matériau.

Cette technique permet de suivre l'évolution de la permittivité relative (ϵ'), de l'indice de perte (ϵ''), et du facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$) en fonction de la température et de la fréquence. Les modules diélectriques M' et M'' peuvent également être déduits. Ces modules ont déjà été définis dans le chapitre bibliographique grâce au module électrique complexe (Chap. I, équation 2). Les valeurs de la permittivité et du facteur de pertes, sont déterminées grâce à des schémas électriques équivalents pour modéliser le comportement du polymère. Le modèle « parallèle » décrit figure 110 est utilisé par la spectroscopie diélectrique pour déterminer ces paramètres.

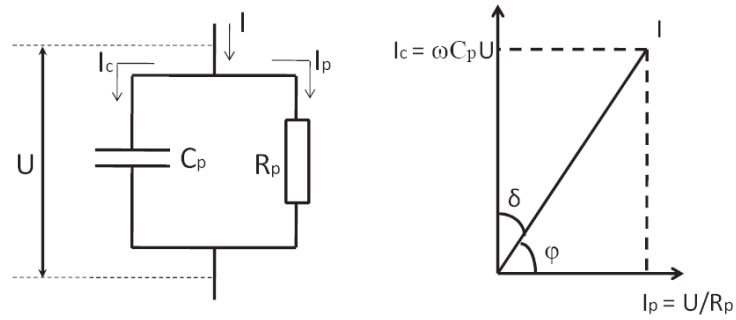


Figure 110 - Modélisation du comportement électrique d'un polymère

D'après ce modèle,

$$\tan \delta = \frac{1}{RC\omega}$$

Équation 63

Et,

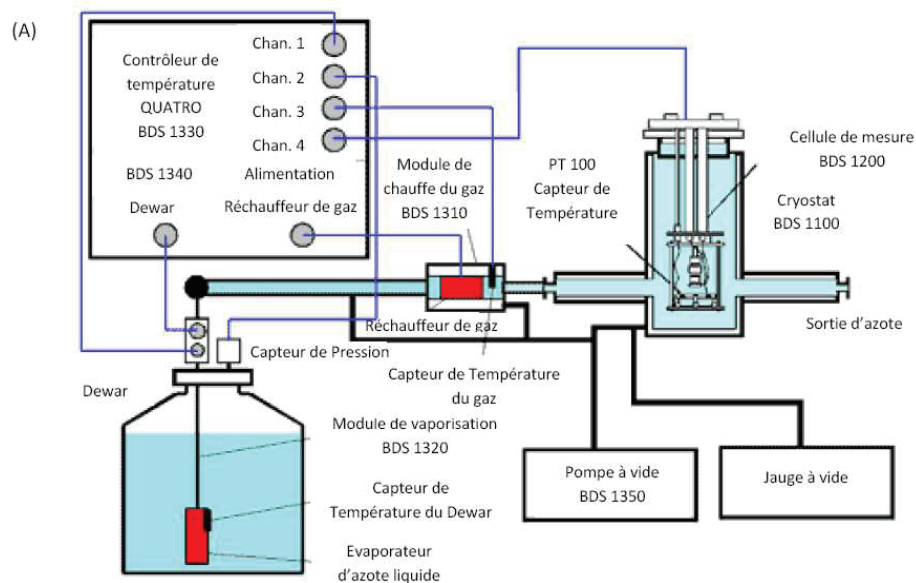
$$\epsilon' = \frac{CL}{A\epsilon_0}$$

Équation 64

$$\epsilon'' = \frac{L}{R\omega A\epsilon_0}$$

Équation 65

Avec A la surface des électrodes et L l'épaisseur de l'échantillon étudié. Le principe de fonctionnement du spectromètre diélectrique est représenté ci-dessous :



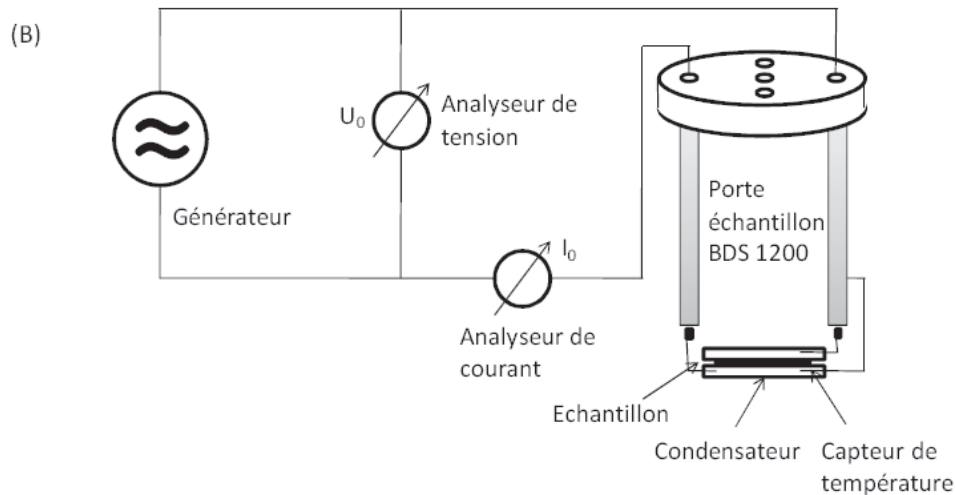


Figure 111 – (A) Principe du spectromètre diélectrique et (B) principe de la mesure

Dans le cadre de notre étude, les matériaux ont été disposés entre deux électrodes circulaires planes et parallèles de 20 mm de diamètre.

Pour étudier les phénomènes de relaxation dans nos films, une étude en multifréquences a été effectuée. Nos films ont été séchés pendant 24 heures à 50°C sous vide puis nous leur avons fait subir immédiatement après ce séchage une rampe en température de -50°C à 150°C à 3°C/min.

II.2.4. e) Microscopie Électronique en Transmission

Les études par Microscopie Électronique en Transmission (MET) permettent de visualiser à des échelles proches de la centaine de nanomètre, la dispersion des feuilletés au sein des nanocomposites.

Ces observations de dispersion par MET ont été réalisées au centre d'études des microstructures (Université Lyon 1, France).

Les échantillons de polyamide ont été coupés à froid (température proche de -100°C) à l'aide d'un ultramicrotome Leica EMFCS équipé d'un couteau diamant. Les coupes obtenues (de l'ordre de 80 nm) sont déposées sur des grilles de cuivre. Les échantillons sont ensuite observés grâce à un microscope Philips CM120 (Tension = 80 kV).

Le facteur de forme des entités dispersées a été mesuré à partir du logiciel ImageJ 1.32.

II.2.5. Propriétés de transport

Les propriétés de transport de nos films ont été étudiées en sorption. Cette technique nous a permis de calculer les paramètres cinétiques et thermodynamiques caractérisant le transport d'eau et d'éthanol dans nos films.

II.2.5. a) Les liquides étudiés

Les liquides utilisés durant ce projet de recherche sont donc l'eau et l'éthanol. L'eau est souvent considérée comme une molécule modèle pour l'étude des propriétés de transport de polymères polaires. Il est en effet intéressant de connaître son comportement puisque cette molécule est présente dans les atmosphères ambiantes qui entourent le polymère. L'éthanol a été étudié parce qu'il est de plus en plus utilisé dans la composition de nouvelles essences [17-19].

Le tableau 10 résume les masses volumiques, les diamètres cinétiques et les paramètres de solubilité des deux liquides étudiés :

	ρ (g.cm ⁻³)	$d_{\text{cinétique}}$ (Å)	δ (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
Éthanol	0,79	4,46 ^[20]	12,7 ^[21, 22]
Eau	1	2,65 ^[20]	23,4 ^[21, 22]

Tableau 10 – Caractéristiques des liquides utilisés

II.2.5. b) Sorption en milieu liquide

Les échantillons de masse initiale parfaitement connues, séchés au préalable à 50°C pendant 24 heures sous vide, sont plongés dans le liquide pur. Ils sont sortis du liquide à des intervalles de temps régulier, essuyés délicatement, et pesés rapidement. Par différence entre la masse de l'échantillon au temps t et sa masse initiale, nous avons accès à la masse de liquide sorbée m_t au cours du temps. Aux temps longs, la masse sorbée ne varie plus. Elle vaut ainsi m_{eq} .

Cette technique d'essuyage – pesée a été réalisée à 22°C et permet d'avoir accès :

- au gain de masse à l'équilibre de sorption :

$$G_{eq} = \frac{m_{eq}}{m_0}$$

Équation 66

Avec m_0 , la masse initiale du polymère sec (g)

m_{eq} , la masse de liquide sorbé à l'équilibre (g)

- à des données cinétiques par l'analyse des courbes :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = f(\sqrt{t}/L)$$

Équation 67

Avec m_t , la masse de liquide sorbé à un temps t (g)

L , l'épaisseur de l'échantillon (cm)

t , le temps

Pour cette technique à priori simple, il est toutefois nécessaire de bien veiller aux conditions d'essuyage. Ce dernier doit être réalisé rapidement pour ne pas fausser la cinétique de sorption mais doit également être total pour ne pas peser des gouttes de liquide restées à la surface du film.

II.2.5. c) Sorption de vapeur

Les études de sorption de vapeur ont été réalisées à l'eau et à l'éthanol. L'appareil utilisé est un DVS (Dynamic Vapor Sorption) *Advantage 1* de chez SMS UK (Surface Measurement Systems).

Cette microbalance permet de mesurer la variation de masse en fonction du temps d'un échantillon, jusqu'à l'obtention de l'équilibre, sous activité de vapeur et température contrôlées. L'instrument est représenté figure 112.



Figure 112 – Le système de sorption de vapeur dynamique (DVS)

L'échantillon est mis dans une capsule d'aluminium qui est placée sur une nacelle accrochée au fléau de la microbalance. Une capsule vide sert de référence (figure 113). Le système est placé dans une enceinte dont la température a été réglée à 40°C.

L'échantillon subit pendant environ 12 heures sous balayage d'azote (200 ml/min) une désorption préliminaire qui a pour but d'éliminer l'eau contenue dans le matériau (quantité environ égale à 2%) et de déterminer la masse m_0 de l'échantillon séché. Ensuite, une activité de vapeur est imposée et l'appareil enregistre alors la prise de masse en fonction du temps. L'expérience est arrêtée lorsque la variation de masse par rapport au temps est inférieure à 0.0002 % par minute.

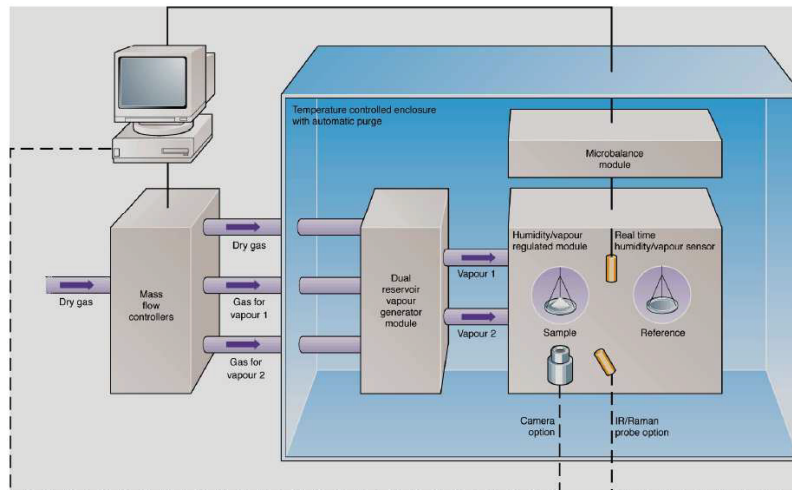
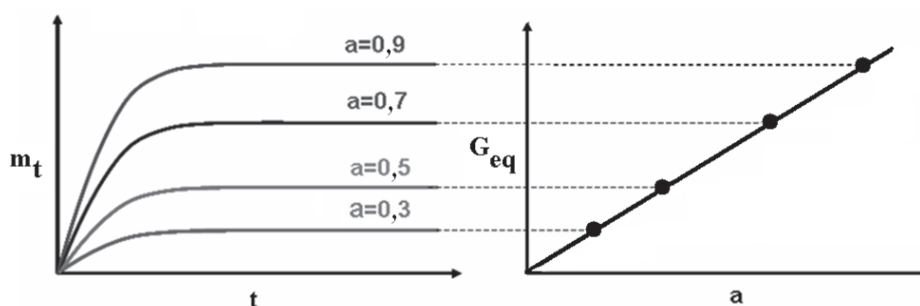


Figure 113 – Schéma du principe du DVS

Nous n'avons pas travaillé par incrément d'activité du fait de la longueur de certaines expériences de sorption. Ainsi, pour chaque activité imposée (0,3 / 0,5 / 0,7 / 0,8 ou 0,9), nous avons enregistré les évolutions de masse en fonction du temps en prenant pour chaque expérience un nouvel échantillon.

Cette technique de sorption de vapeur nous a permis de construire les isothermes de sorption de nos films (représentation de $G_{eq} = \frac{m_{eq}}{m_0}$ en fonction de l'activité, m_{eq} étant la masse de vapeur sorbée à l'équilibre pour chaque activité concernée (figure 114)).

Figure 114 – Construction et représentation d'une isotherme de sorption ($G_{eq} = f(a)$)

Cette technique permet également d'étudier les cinétiques de sorption pour chaque activité en traçant le rapport $\frac{m_t}{m_{eq}}$ en fonction de $t^{1/2}/L$; avec m_t la masse de vapeur sorbée à un temps t , et L , l'épaisseur de l'échantillon.

II.3. Conclusion

Ce chapitre Matériaux et Méthodes nous a permis de décrire d'une part, la matrice et les charges lamellaires qui ont été étudiées durant ce projet de recherche. Nous avons également décrit en détails la manière dont ont été mis en œuvre nos films et d'autre part, toutes les techniques expérimentales et les méthodologies associées qui nous ont permis de donner une description approfondie de la morphologie, de la structure et des propriétés barrière de nos films. Nous avons d'ailleurs vu que l'estimation des différentes phases cristallines par calorimétrie différentielle ou par diffraction des rayons X pouvait s'avérer délicate, notamment à cause des allures de thermogrammes différentes entre deux films ou de la convolution importante du halo amorphe et des pics de diffraction des phases α et γ .

Les deux chapitres suivants vont désormais présenter les résultats expérimentaux, relatifs à l'étude de la microstructure cristalline, d'une part, et à l'étude des propriétés barrière, d'autre part.

II.4. Références bibliographiques

1. Yudin, V.E., *Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters. **2**: p. 485-493.
2. Paci, M., S. Filippi, and P. Magagnini, *Nanostructure development in nylon 6-Cloisite® 30B composites. Effects of the preparation conditions*. European Polymer Journal, 2010. **46**(5): p. 838-853.
3. Wilkinson, A.N., et al., *Tensile properties of melt intercalated polyamide 6 - Montmorillonite nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(15-16): p. 3360-3368.
4. Vermogen A., *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires*. 2006.
5. Dennis, H.R., et al., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(23): p. 9513-9522.
6. Medellin-Rodriguez, F.J., et al., *Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization*. Polymer, 2001. **42**(21): p. 9015-9023.
7. L. Penel-Pierron, et al., *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, 2001. **39**(5): p. 484-495.
8. Miri, V., et al., *Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Nylon6-Clay Nanocomposites: Combined Effects of Thermomechanical History, Clay Content, and Cooling Conditions*. Macromolecules, 2008. **41**(23): p. 9234-9244.
9. Inoue, M., *Studies on Crystallization of High Polymers by Differential Thermal Analysis*. Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1963. **1**(8): p. 2697-&.
10. Campoy, I., M.A. Gómez, and C. Marco, *Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester*. Polymer, 1998. **39**(25): p. 6279-6288.
11. Lincoln, D.M., et al., *Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 09975-09985.
12. Xiaohui Liu, et al., *Investigation on Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2002. **287**(8): p. 515-522.
13. Olivier. L, et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.
14. Hermans, P.H. and A. Weidinger, *On the Determination of the Crystalline Fraction of Polyethylenes from X-Ray Diffraction*. Makromolekulare Chemie, 1961. **44-6**: p. 24-36.
15. Roe R. J., *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, 2000.
16. Li, Y., T. Gao, and B. Chu, *Synchrotron SAXS studies of the phase-separation kinetics in a segmented polyurethane*. Macromolecules, 1992. **25**(6): p. 1737-1742.
17. Hahn-Hägerdal, B., et al., *Bio-ethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today*. Trends in Biotechnology, 2006. **24**(12): p. 549-556.
18. Linde, M., M. Galbe, and G. Zacchi, *Bioethanol production from non-starch carbohydrate residues in process streams from a dry-mill ethanol plant*. Bioresource Technology, 2008. **99**(14): p. 6505-6511.

19. Hasegawa, F., S. Yokoyama, and K. Imou, *Methanol or ethanol produced from woody biomass: Which is more advantageous?* Bioresource Technology. **101**(1, Supplement 1): p. S109-S111.
20. E. Ivanova and M. Karsheva, *Ethanol vapours adsorption by natural clinoptilolite.* Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2007. **42**: p. 391-398.
21. *Solubility in polymers.* (Encyclopedia of Polymer Technology, 2nd. Ed.).
22. Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers: their estimation and correlation with chemical structure.* Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
23. Dreux, F., et al., *Water and toluene barrier properties of a polyamide 12 modified by a surface treatment using cold plasma.* Materials Research Innovations, 2003. **7**(3): p. 183-190.

CHAPITRE III

*Effet du procédé de mise en œuvre et des nanocharges sur la
morphologie du polyamide 6*

III.1.	Effet du procédé de mise en œuvre sur la morphologie de films de PA6.....	155
III.1.1.	Mesure de densité.....	156
III.1.2.	Microscopie optique.....	157
III.1.3.	Effet du procédé sur la microstructure cristalline	157
III.1.4.	Effet de la vitesse de refroidissement sur le taux de phase γ	167
III.1.5.	Effet du procédé sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe	168
III.1.6.	Conclusion.....	170
III.2.	Effet de l'ajout de nanocharges lamellaires sur la morphologie et la structure de films de polyamide 6.....	172
III.2.1.	Nanocomposites à base de montmorillonite organophile	172
III.2.1. a)	État de dispersion et orientation de la montmorillonite.	172
III.2.1. b)	Caractérisation de la microstructure des films nanocomposites	177
III.2.1. c)	Étude de l'effet γ -gène et nucléant de la montmorillonite.	184
III.2.1. d)	Effet de la MMT sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe ...	187
III.2.1. e)	Conclusion.....	188
III.2.2.	Nanocomposites à base de phosphate de zirconium	190
III.2.2. a)	État de dispersion et orientation du ZrP.....	190
III.2.2. b)	Caractérisation de la microstructure des films nanocomposites.	192
III.2.2. c)	Étude de l'effet γ -gène et nucléant du ZrP.	196
III.2.2. d)	Effet du ZrP sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe	198
III.2.2. e)	Conclusion.....	199
III.3.	Conclusion	200
III.4.	Références bibliographiques.....	203

Les nanocomposites à charges lamellaires ont reçu une attention toute particulière au cours de ces dernières années dans la mesure où les propriétés barrière des polymères peuvent être améliorées pour des taux de charges très faibles [1-6]. On considère généralement que cette amélioration est due entre autres à un effet de tortuosité induit par la forme, la dispersion et l'orientation des charges. La présence de telles charges imperméables dans une matrice amorphe peut incontestablement expliquer à elle seule cette amélioration des propriétés. Cependant, il peut être plus difficile de distinguer le rôle des charges lamellaires du rôle de la phase cristalline lorsque la matrice polymère est semi cristalline. En effet comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, les lamelles cristallines sont considérées comme étant imperméables aux petites molécules. Ainsi, une modification de la phase cristalline en raison de la présence de charges ou de la modification des paramètres procédés pourrait avoir un impact important sur les propriétés barrière. Nous avons ainsi voulu comprendre dans ce chapitre le rôle du procédé de mise en œuvre sur la microstructure de films de polyamide 6 d'une part, et comprendre l'effet que peut induire l'ajout de charges lamellaires sur la morphologie de ces films, d'autre part. Ces différents résultats pourront ensuite être reliés aux évolutions des propriétés barrière des matériaux au Chapitre IV.

Trois grandes parties seront étudiées dans ce chapitre :

- La première concernera l'effet des conditions de mise en œuvre sur la microstructure cristalline des films de polyamide 6. Les paramètres d'études seront la température de chill roll et le taux d'étirage.
- Les deux parties suivantes concerneront les effets de l'ajout de montmorillonite et de phosphate de zirconium respectivement sur la microstructure cristalline des films.

Rappelons enfin que tous les matériaux que nous avons utilisés se présentent sous forme de films d'épaisseur constante et égale à 50 microns.

III.1. Effet du procédé de mise en œuvre sur la morphologie de films de PA6

Cette partie concerne uniquement les films de polyamide 6 de type **PA1 et PA2 non chargés**. Pour étudier l'impact du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et la structure de ces films, nous avons fait varier, comme décrit dans le chapitre Matériaux et Méthodes, la température de chill roll (T_{CR}) et le taux d'étirage.

Deux T_{CR} ont été étudiées : 50 et 125 °C. Nous rappelons aussi que nous avons fait varier le taux d'étirage du polymère dans l'**état fondu** en jouant sur l'écartement de la filière plate et sur la vitesse de rotation des deux chill roll. La gamme d'étirage des films non chargés s'étend de 6 à 10,8 (cf. tableau 8 du chapitre Matériaux et Méthodes).

Tous les autres paramètres procédés tels que le débit de matière, le profil de vis, la température de fourreau sont identiques pour tous les films. Nous avons pris toutes ces précautions car un nombre élevé des travaux ont montré que certains de ces paramètres pouvaient avoir un impact important sur la morphologie du polyamide 6, notamment sur les proportions des phases cristallines α et γ [7] et sur la cinétique de cristallisation [8, 9].

Nous allons étudier dans cette partie l'effet des deux paramètres procédés (T_{CR} et étirage) sur la microstructure cristalline des films de polyamide 6 non chargés. Nous nous attacherons notamment à étudier l'orientation des lamelles cristallines γ , à estimer le taux de cristallinité, les taux de phase α et γ , la taille des lamelles cristallines et des zones amorphes des films PA1 et PA2 non chargés. Enfin, nous terminerons cette partie III.1 par l'étude de la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

III.1.1. Mesure de densité

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre suivant la méthode décrite dans le chapitre Matériaux et Méthodes (II.2.3.). Seuls les films PA1/0%/7,4_50 et PA1/0%/7,4_125 ont été analysés. Les résultats sont résumés dans le tableau 11 :

Films	ρ (g.cm ⁻³)
PA1/0%/7,4_50	1,14 +/- 0,01*
PA1/0%/7,4_125	1,15 +/- 0,02*

Tableau 11 – Masse volumique des films PA1/0%/7,4_50 et PA1/0%/7,4_125

* La masse volumique est la moyenne de 4 mesures

Compte tenu des erreurs inhérentes à la mesure (pesées, ajustement du niveau de toluène,...), la masse volumique peut être considérée comme identique entre le PA1/0%/7,4_50 et le PA1/0%/7,4_125. Ce résultat montrerait donc que le taux de cristallinité de ces deux échantillons est similaire. Nous avons voulu étudier la sensibilité de la masse volumique au taux de cristallinité. Pour cela, nous avons calculé à partir de l'équation 68 la masse volumique théorique de 2 échantillons de PA6 dont le taux de cristallinité 'global' serait sensiblement différent (35 et 25 % respectivement (cf. III.1.3)) :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{X_{\gamma}}{\rho_{\gamma}} + \frac{1 - X_{\alpha} - X_{\gamma}}{\rho_{\text{amorphe}}}$$

Équation 68

Avec, X_{α} , X_{γ} , les taux de phases cristallines α et γ , respectivement ($X_{\alpha} + X_{\gamma} = X_c$).

$\rho_{\alpha} = 1,23$ g/cm³, la masse volumique de la phase cristalline α .

$\rho_{\gamma} = 1,16$ g/cm³, la masse volumique de la phase cristalline γ .

$\rho_{\text{amorphe}} = 1,09$ g/cm³, la masse volumique de la phase amorphe.

$$\rho_{35\%} = 1,128 \text{ g/cm}^3 \text{ et } \rho_{25\%} = 1,114 \text{ g/cm}^3$$

La masse volumique est sensible à un écart de taux de cristallinité de 10% (variation de ρ de 0,014). Cependant, la précision de notre mesure expérimentale (de 0.01 à 0.02 g/cm³) n'est

pas suffisante. Ainsi, il est préférable de ne pas conclure sur la cristallinité globale des films PA1/0%/7,4_50 et le PA1/0%/7,4_125 à partir de nos mesures de densité.

III.1.2. Microscopie optique

Les films PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/7,4_50 ont été observés par microscopie optique. Les clichés enregistrés à l'aide du microscope Keyence VHX-1000 sont représentés figure 115.

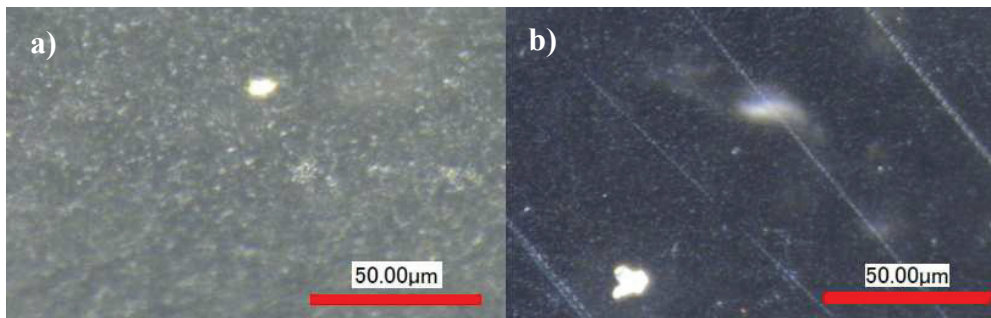


Figure 115 – Clichés de microscopie optique

a) PA1/0%/7,4_125, b) PA1/0%/7,4_50

Les sphérolites des deux films sont très difficilement observables. Cependant, nous pouvons quand même noter que la taille des sphérolites est plus importante dans le film PA1/0%/7,4_125 et qu'une température de chill roll de 50°C semble favoriser la germination. Nous allons nous intéresser à présent et de manière plus fine, à l'effet du procédé de mise en œuvre sur la microstructure cristalline des films.

III.1.3. Effet du procédé sur la microstructure cristalline

Les techniques qui vont nous permettre de caractériser en détails la microstructure des films de PA6 non chargé sont la diffraction de rayons X aux grands et aux petits angles et la calorimétrie différentielle.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'étude de la diffraction des rayons X aux grands angles en mode transmission et en mode réflexion. Comme nous l'avons vu dans le chapitre Matériaux et Méthodes, cette technique permet de mesurer l'orientation des

lamelles cristallines γ grâce à l'indice d'orientation OI_γ . La diffraction des rayons X peut également être utilisée comme moyen d'estimation du taux de cristallinité et des proportions des phases cristallines seulement lorsque les cristaux ne sont pas orientés dans une direction privilégiée.

Avant de tracer l'intensité transmise en fonction du vecteur d'onde q (mode transmission), il a fallu s'assurer que l'intensité sur tout le cercle ne variait pas en fonction de l'angle azimutal (dans ce cas, les cristaux possèdent une symétrie cylindrique autour de l'axe normal au plan du film).

Nous avons représenté en figure 116 les images de diffraction 2D des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125. L'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal (Φ) pour deux vecteurs d'ondes différents a été tracée pour le PA1/0%/7,4_125. Les vecteurs d'ondes que nous avons choisis correspondent aux deux pics caractéristiques de la phase γ , à savoir les pics γ_3 et $\gamma_{1,2}$ (cf. tableau 12).

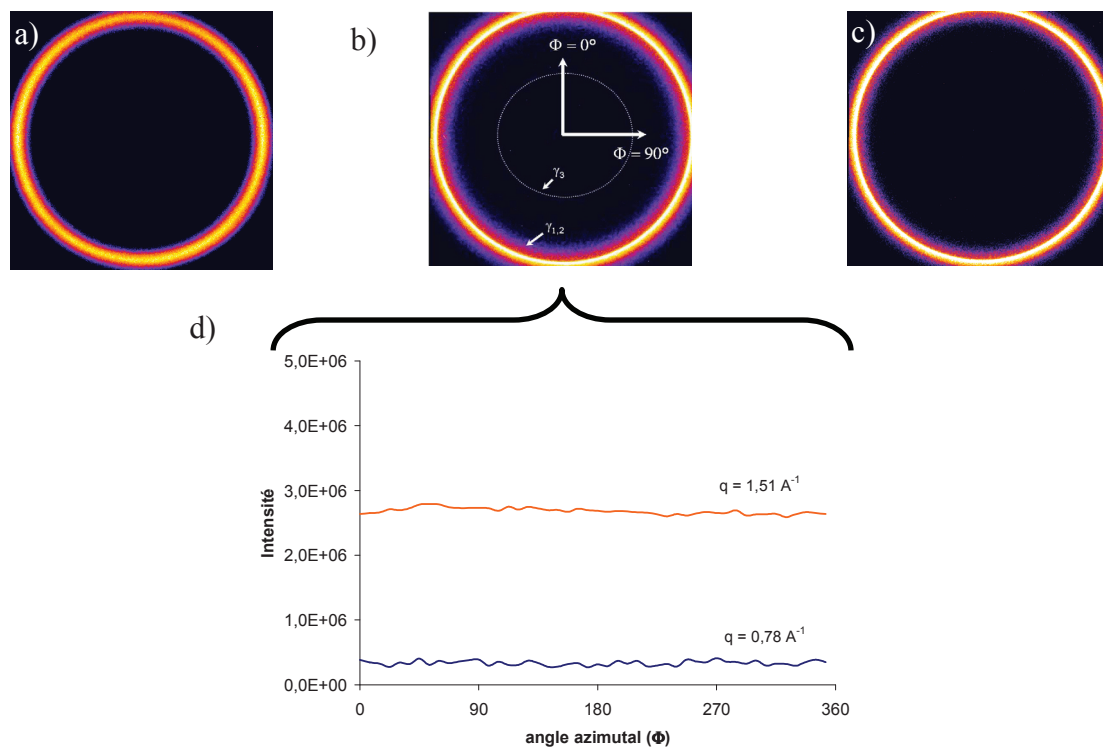


Figure 116 – Images de diffraction 2D des films

a) PA1/0%/7,4_50, b) PA1/0%/7,4_125 et c) PA1/0%/10,8_125. d) Intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal à différents vecteurs d'ondes pour le film PA1/0%/7,4_125

Pour chaque film PA1 et PA2 non chargé, nous nous sommes assurés que l'intensité était parfaitement constante sur tout le cercle. Il est ainsi possible de raisonner sur la moyenne de l'intensité transmise sur tout ce cercle.

Les spectres de diffraction de rayons X des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125, obtenus en mode réflexion et en mode transmission, sont représentés sur la figure 117.

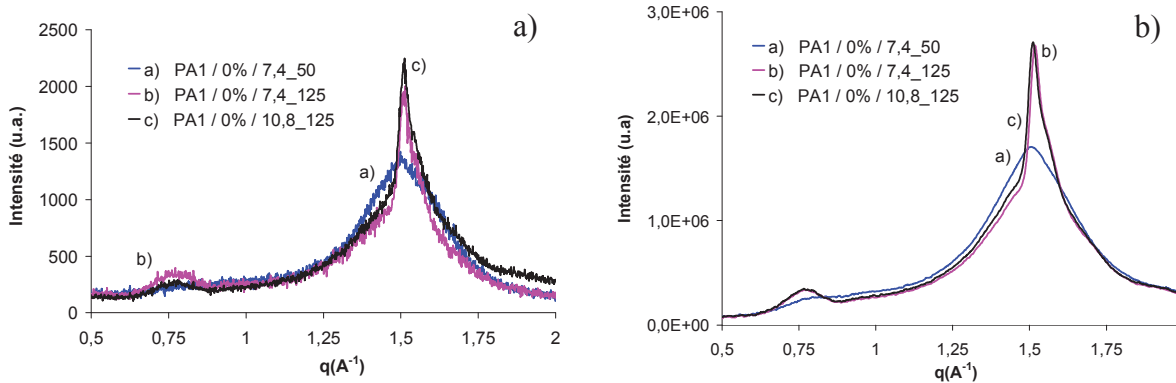


Figure 117 – Spectres de diffraction de rayons X en a) réflexion et en b) transmission des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125

Quel que soit le mode d'analyse (réflexion ou transmission), nous observons pour les films PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125 des spectres de diffraction des rayons X identiques. Ces spectres montrent la présence de deux pics intenses centrés sur $q = 0,78$ et $q = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$. Ils correspondent aux plans de diffraction des phases γ_3 et $\gamma_{1,2}$ respectivement (en raison de la forte convolution des pics γ_1 et γ_2 , ces derniers ont souvent été confondus en un seul et même pic nommé $\gamma_{1,2}$). Pour le film PA1/0%/7,4_50, ces deux pics sont beaucoup moins intenses. La proportion de phase cristalline γ semblerait donc plus importante dans les films mis en œuvre à une température de chill roll de 125°C.

A partir des spectres de diffraction des films PA1 et PA2 non chargés et de leur déconvolution respective, nous avons tout d'abord quantifié l'orientation des lamelles cristallines γ en fonction de la température de chill roll grâce à l'indice d'orientation OI_γ décrit dans le chapitre II (Chap II, équation 56).

La figure 118 illustre les déconvolutions des spectres DRX en transmission des films PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/7,4_50.

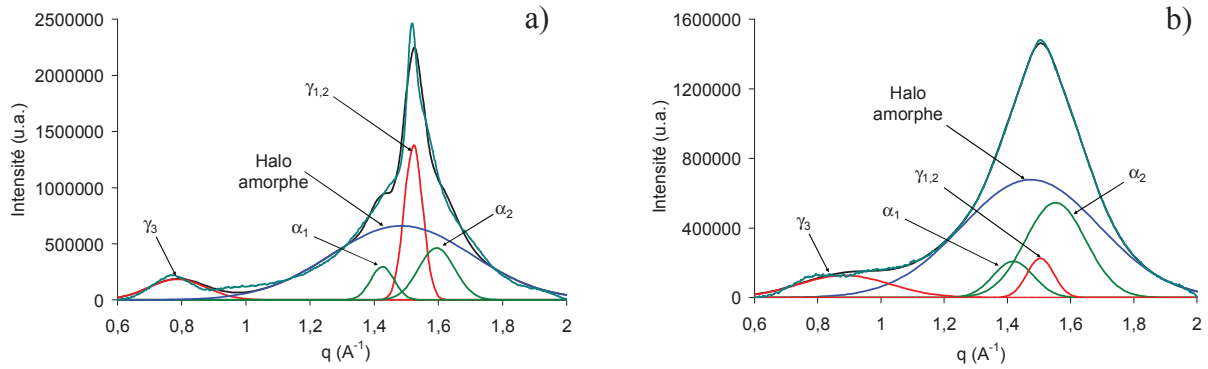


Figure 118 – Déconvolution des spectres de diffraction de rayons X en transmission des films a) PA1/0%/7,4_125 et b) PA1/0%/7,4_50

Le tableau 12 rappelle la position théorique des pics de diffraction des plans des phases α et γ du polyamide 6 que nous avons présentés dans les chapitres I et II et donne la position moyenne des pics obtenue par déconvolution. Nous nous apercevons que la position des pics obtenue par déconvolution n'est pas strictement la même que la position des pics théoriques. Les origines de ces très légères différences (de l'ordre de 5%) proviennent très probablement de deux facteurs : le premier est lié à l'erreur inhérente à la technique expérimentale et le second est lié à la convolution importante du halo amorphe et des différents pics sur les diffractogrammes des films de polyamide 6.

Phase	Plan hkl	$q_{\text{théorique}} (\text{\AA}^{-1})$	$q_{\text{déconvolution}} (\text{\AA}^{-1})$
α	α_1	1,49	1,43 +/- 0,03
	α_2	1,68	1,59 +/- 0,02
γ	γ_3	0,78	0,83 +/- 0,05
	γ_1	1,56	1,51 +/- 0,02
	γ_2	1,60	1,53 +/- 0,02

Souvent, les pics γ_1 et γ_2 n'ont pas pu être correctement indexés et ont été confondus en un seul et même pic que l'on nommera $\gamma_{1,2}$

Tableau 12 – Comparaison de la position théorique et de la position moyenne obtenue par déconvolution des pics de diffraction des principaux plans des phases α et γ du polyamide 6

A partir des aires des pics de diffraction des plans des phases α et γ , nous avons calculé les valeurs des indices d'orientation de la phase γ (tableau 13).

Films	OI _γ
PA1/0%/7,4_50	1,7
PA1/0%/7,4_125	Proche de 1 *
PA1/0%/10,8_125	Proche de 1 *
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,7
PA2 / 0% MMT / 7_125	Proche de 1 *
PA1 / 0% ZrP / 6_50	1

Tableau 13 – Valeurs de l'indice d'orientation de la phase cristalline γ des films de PA6 non chargés

** : ces valeurs n'ont pas pu être estimées précisément. En effet nous n'avons pas réussi à indexer correctement tous les pics des plans de diffraction de la phase α .*

Quel que soit la température de chill roll ou le taux d'étirage, les indices OI_γ sont très proches de l'unité. Or, la variation de cet indice peut se faire sur plusieurs décades. Ainsi, pour les valeurs comprises entre 0,7 et 1,7, nous considérerons l'orientation comme négligeable.

Faire varier la température de chill roll ou le taux d'étirage des films n'engendre donc pas d'orientation significative des lamelles cristallines γ au sein des deux films. Par ailleurs, ce résultat nous autorise à estimer le taux de cristallinité et les taux de phases α et γ par l'intermédiaire de la déconvolution des spectres de diffraction des rayons X et des équations 57, 58 et 59 du chapitre II. Le tableau 14 donne les valeurs de ces taux pour l'ensemble des films.

	X _c (%)		γ (%)		α (%)	
	Réfl.	Trans.	Réfl.	Trans.	Réfl.	Trans.
PA1/0%/7,4_50	42	39	26	30	74	70
PA2 / 0% MMT / 7_50	37	44	42	34	58	66
PA1 / 0% ZrP / 6_50	41	41	44	31	56	69
Moyenne	40	41	37	32	63	69
PA1/0%/7,4_125	39	39	> 60 *	61	< 40	39
PA1/0%/10,8_125	37	41	> 60*	66	< 40	34
PA2 / 0% MMT / 7_125	41	44	> 60 *	63	< 40	37
Moyenne	39	41	> 60 *	63	< 40	37

Tableau 14 – Valeurs des taux de cristallinité et des phases α et γ tirées de la déconvolution des spectres de diffraction de rayons X en réflexion et en transmission

* : ces valeurs n'ont pas pu être estimées précisément. En effet nous n'avons pas réussi à indexer correctement tous les pics des plans de diffraction de la phase α.

Ces résultats indiquent que le taux de cristallinité est de l'ordre de 40% et qu'il ne dépend ni du taux d'étirage, ni de la température de chill roll. Plusieurs observations faites dans la littérature confirment ce résultat puisqu'elles montrent que la vitesse de refroidissement d'échantillons de PA6 n'a pas non plus d'effets sur le taux de cristallinité [9-12].

En revanche, l'utilisation d'une température de chill roll de 125°C engendre un taux de phase γ, dans la phase cristalline, plus grand que lors de l'utilisation d'une T_{CR} de 50°C.

Généralement, la phase cristalline γ est générée par refroidissement rapide à partir de l'état fondu [9]. Or, dans notre cas, l'utilisation de la T_{CR} la plus basse (50°C) génère le taux de phase γ le plus faible. Ce résultat pourrait paraître à priori surprenant. Toutefois, il serait nécessaire de parfaitement connaître le profil de température en sortie d'extrudeuse pour établir un lien entre taux de phase γ et vitesse de refroidissement. Ce profil pourrait en effet être à l'origine des phénomènes observés.

Pour confirmer ces valeurs de taux de cristallinité et de phases α et γ, la deuxième méthode que nous avons utilisée est la calorimétrie différentielle. Le taux de cristallinité et les taux de phases α et γ ont été estimés durant la première montée en température. Tous les films PA1 et

PA2 ont subi une chauffe de 20°C à 270°C à deux vitesses différentes : 10 et 50°C/min. L'utilisation de deux vitesses de chauffe différentes permet de vérifier si une réorganisation morphologique a lieu durant le traitement thermique.

La figure 119 représente les thermogrammes de fusion des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125 obtenus à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

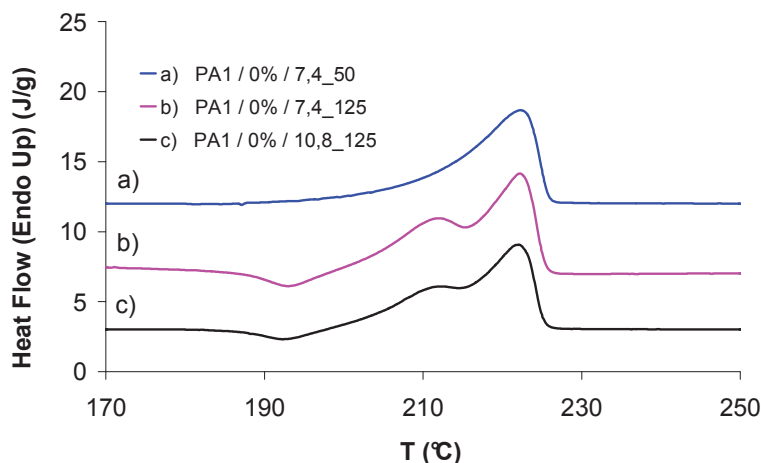


Figure 119 – Thermogrammes DSC de la première montée en température des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125. Vitesse de chauffe égale à 10°C/min.

Les thermogrammes des films PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125 sont similaires et présentent deux pics endothermiques (centrés sur environ 212 et 222°C) et un pic exothermique (centré sur 193°C). Le thermogramme du film PA1/0%/7,4_50 ne présente qu'un seul pic endothermique centré sur 222°C.

Le tableau 15 résume l'ensemble des valeurs des taux de cristallinité et de phases α et γ mesurés par DSC pour les deux vitesses de chauffe. La méthodologie utilisée pour les calculs a été décrite dans le chapitre Matériaux et Méthodes. Nous rappelons également dans ce tableau les valeurs des taux de cristallinité obtenues par diffraction des rayons X.

	X _c (%) DRX	X _c (%) DSC	γ (%)	α (%)	T _γ (°C)	T _α (°C)
PA1/0%/7,4_50	^R 42	35 ^a	31 ^a	69 ^a	Supposé proche de 212°C	222
	^T 39	35 ^b	34 ^b	66 ^b		
PA2 / 0% MMT / 7_50	^R 37	36 ^a	31 ^a	69 ^a	Supposé proche de 212°C	225
	^T 44	36 ^b	32 ^b	68 ^b		
PA1 / 0% ZrP / 6_50	^R 41	35 ^a	33 ^a	67 ^a	Supposé proche de 212°C	223
	^T 41	34 ^a	35 ^b	65 ^b		
Moyenne	^R 40	35 ^a	32 ^a	68 ^a	Supposé proche de 212°C	223
	^T 41	35 ^b	34 ^b	66 ^b		
PA1/0%/7,4_125	^R 39	26 ^a	49 ^a	51 ^a	212	222
	^T 39	25 ^b	51 ^b	49 ^b		
PA1/0%/10,8_125	^R 37	26 ^a	47 ^a	53 ^a	211	222
	^T 41	25 ^b	50 ^b	50 ^b		
PA2 / 0% MMT / 7_125	^R 41	29 ^a	52 ^a	48 ^a	212	222
	^T 44	26 ^b	58 ^b	42 ^b		
Moyenne	^R 39	27 ^a	49 ^a	51 ^a	212	222
	^T 41	25 ^b	53 ^b	47 ^b		

Tableau 15 – Taux de cristallinité, et proportions des phases α et γ des films PA1 et PA2 non chargés déterminés à partir des thermogrammes DSC (^a 10°C/min, ^b 50°C/min) et taux de cristallinité déterminés par DRX (^R réflexion, ^T transmission)

Les taux de cristallinité obtenus sont similaires quelle que soit la vitesse de chauffe. Par ailleurs, faire varier le taux d'étirage du polymère en phase fondu ne modifie ni le taux de cristallinité, ni les taux de phases α et γ.

En revanche, les mesures DSC pourraient laisser penser que les films mis en œuvre à une température de chill roll de 125°C sont moins cristallins que ceux mis en œuvre à une température de chill roll de 50°C. Néanmoins, en considérant les calculs effectués par déconvolution des spectres de rayons X et, pour les analyses DSC, en tenant compte des incertitudes liées au placement de la ligne de base, et à l'incertitude de mesure de l'ordre de 5% en DSC, nous considérerons que la différence de cristallinité entre les films PA1/0%/7,4_50 et PA1/0%/7,4_125 est négligeable. Nous avons ainsi décidé de prendre une valeur de 30% (moyenne des taux de cristallinité obtenus par calorimétrie différentielle des films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C et à une T_{CR} de 125°C) comme taux de cristallinité de référence pour les films PA1 et PA2 non chargés.

La proportion de phase γ dans la phase cristalline est plus importante dans les films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C (env. 50%) que dans les films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C (env. 30%) et ce, quelle que soit la vitesse de chauffe

Ces estimations sont en accord avec les résultats de la déconvolution des diffractogrammes.

En résumé, les résultats tirés des études de diffraction de rayons X aux grands angles et de calorimétrie différentielle, montrent que :

- Les taux de cristallinité des films de PA6 sont similaires. D'ailleurs, avec les incertitudes liées à sa détermination, une valeur de référence de 30% a été admise pour ces films. Cette valeur sera utilisée pour l'étude des propriétés de transport.
- Le taux de phase γ dans la phase cristalline est plus grand dans un film mis en œuvre à une température de chill roll de 125°C. Cependant, les résultats tirés de la littérature montrent que la phase cristalline γ est générée par refroidissement rapide à partir de l'état fondu [9]. Les résultats semblent en contradiction. Cependant le profil de température en sortie d'extrudeuse n'a pas pu être connu et il pourrait être à l'origine des phénomènes rencontrés.

Après avoir effectué ces analyses RX aux grands angles et ces analyses DSC, nous avons voulu avoir des renseignements sur la microstructure cristalline à l'échelle de la lamelle. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la taille des lamelles cristallines (L_c) et des zones intercristallines (L_a) à l'aide de la diffusion de rayons X aux petits angles.

La figure 120 représente les spectres $I(q).q^2 = f(q)$ des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125.

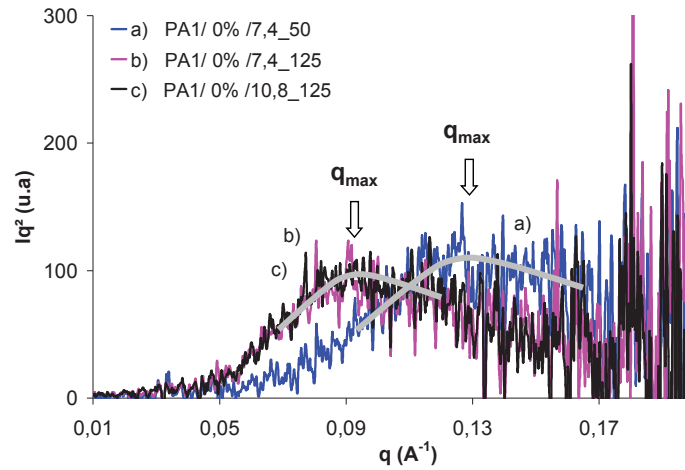


Figure 120 – Diffractogrammes SAXS des films PA1/0%/7,4_50, PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125

La position q_{\max} du maximum de l'intensité, nous permet de déduire la longue période L_p des films grâce à la relation de Bragg suivante :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}}$$

Équation 69

Les valeurs des longues périodes, des tailles des lamelles cristallines et des zones intercrystallines calculées sont données tableau 16. Les calculs de L_c et de L_a (équation 61 et 62, chapitre II) ont été effectués à partir d'un taux de cristallinité de 30% identique pour tous les films et pour les valeurs des taux de cristallinité bruts obtenus par DSC.

	Xc = 30%			Xc calculés par DSC		
	L_p (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)	L_p (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)
PA1/0%/7,4_50	50	15	35	50	17	33
PA2 / 0% MMT / 7_50	46	14	32	46	16	30
PA1 / 0% ZrP / 6_50	53	16	37	53	18	35
Moyenne	50	15	35	50	17	33
PA1/0%/7,4_125	66	20	46	66	17	49
PA1/0%/10,8_125	64	19	45	64	16	48
PA2 / 0% MMT / 7_125	64	19	45	64	19	45
Moyenne	65	19	46	65	17	47

Tableau 16 – Valeurs de L_c , L_a et L_p des films calculées à partir d'un taux de cristallinité de 30% et des taux de cristallinité obtenus par DSC

A partir des calculs réalisés pour un taux de cristallinité de 30%, nous constatons que la longue période et l'épaisseur des zones intercrystallines sont significativement plus importantes dans un film mis en œuvre à une température de chill roll de 125°C. La taille des lamelles cristallines semble également légèrement plus grande à cette même T_{CR} . Une tendance similaire est observée pour les calculs effectués à partir des X_c calculés par DSC.

Le nombre d'interface phase amorphe/phase cristalline semble ainsi moins grand pour un film préparé à une T_{CR} de 125°C que dans un film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C. Nous noterons que l'utilisation d'un taux de cristallinité similaire entre tous les films sous-estime légèrement l'écart de L_a entre un film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C et un film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C et surestime les différences de L_c .

Cette partie III.1.3 nous a permis de montrer que la température de chill roll et le taux d'étirage n'avaient pas d'influence sur le taux de cristallinité et l'orientation de la phase cristalline γ . En revanche, nous avons montré que l'utilisation d'une température de chill roll de 125°C engendrait des tailles de L_a plus importantes.

Enfin, nous avons montré que le taux de phase γ était plus grand dans un film mis en œuvre à cette T_{CR} (condition de refroidissement la plus douce).

Afin de mieux comprendre l'influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de phase γ , nous avons étudié cet effet directement par DSC.

III.1.4. Effet de la vitesse de refroidissement sur le taux de phase γ .

Les films ont subi le traitement thermique présenté figure 101 dans le chapitre Matériaux et Méthodes. L'évolution du taux de phase γ en fonction de la vitesse de refroidissement des films PA2/0%/7_50 et PA2/0%/7_125 est représentée figure 121. La similitude des résultats obtenus avec ces deux films est évidemment prévisible puisqu'après une première fusion, l'effet du procédé de mise en œuvre devrait être effacé.

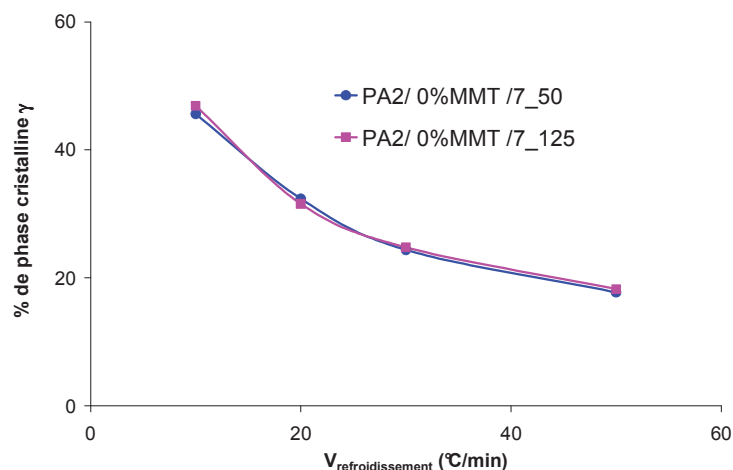


Figure 121 – Evolution du taux de phase cristalline γ en fonction de la vitesse de refroidissement

Dans la gamme de vitesse de refroidissement étudiée (10, 20, 30 et 50°C/min), le taux de phase cristalline γ diminue lorsque la vitesse de refroidissement, contrôlée par DSC, augmente. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents mais est en contradiction avec les résultats reportés dans la littérature.

Pour conclure cette première partie, nous allons étudier l'impact du procédé de mise en œuvre sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe.

III.1.5. Effet du procédé sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe

L'effet de la température de chill roll et du taux d'étirage sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères des films de polyamide 6 non chargés a été étudié par spectroscopie diélectrique. Les films, préalablement séchés en étuve sous vide à 50°C pendant 24h, ont subi une unique montée en température de -50°C à 150°C. Une analyse multifréquence a été réalisée (fréquence variant de 10^{-1} à 10^6 Hz) et la vitesse de chauffe a été fixée à 3°C/min.

Pour comprendre le comportement de la phase amorphe en fonction de la température de chill roll, nous avons représenté figure 122 la variation de la partie imaginaire du module électrique complexe M'' en fonction de la température pour une fréquence de 1900 Hz.

On rappelle que M'' vaut : $M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}$ avec ϵ' , la permittivité relative et ϵ'' , l'indice de perte.

La variation de M'' en fonction de la température montre une relaxation importante localisée à $T = 73^\circ\text{C}$ pour le PA1/0%/7,4_125 et le PA1/0%/10,8_125 et à $T = 82^\circ\text{C}$ pour le PA1/0%/7,4_50. Cette relaxation correspond à la relaxation α_{dry} du polyamide 6 et est généralement associée à la température de transition vitreuse du polyamide 6 sec. Ce premier résultat montre que la phase amorphe des films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C présente une mobilité moléculaire plus élevée qu'à une T_{CR} de 50°C et que le taux d'étrirage n'a pas d'effet sur la mobilité.

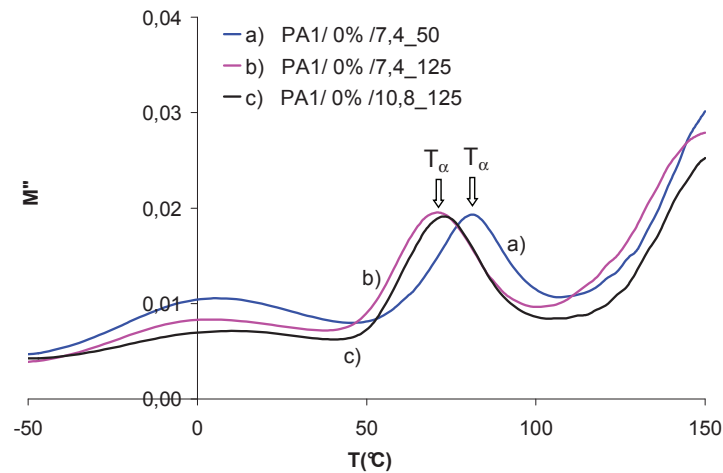


Figure 122 – Variation de M'' en fonction de la température pour les films PA1 non chargés

La partie de courbe située entre -50 et 10°C correspond à des mouvements locaux (relaxation β). Ils ne sont d'ailleurs pas sensibles à la température de chill roll. Nous pouvons voir également que la relaxation α_{wet} n'est pas présente (généralement localisée entre 0 et 50°C). Cela démontre que les films ont été correctement séchés.

Pour s'assurer que la mobilité moléculaire dans la phase amorphe du film PA1/0%/7,4_50 est significativement moins élevée dans les films PA1/0%/7,4_125 et PA1/0%/10,8_125, nous avons tracé la carte des relaxations α_{dry} (figure 123). Cette méthode consiste à tracer le logarithme décimal de $1/2\pi.f$ en fonction de $1000/T_{\alpha}$.

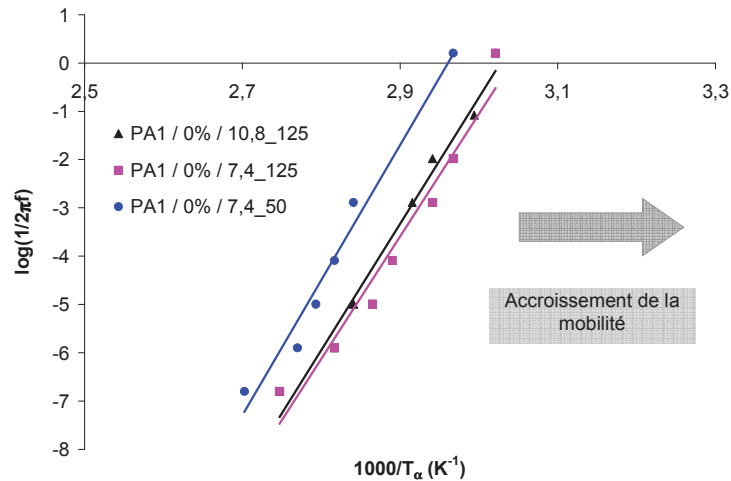


Figure 123 – Carte des relaxations α_{dry} pour les films PA1 non chargés

Cette carte des relaxations montre que quelle que soit la fréquence, la mobilité moléculaire est significativement plus importante dans les films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C et que la variation du taux d'étirage n'a pas d'incidence sur la mobilité dans la phase amorphe.

Ce résultat peut être expliqué par les résultats des analyses morphologiques fines que nous avons présentés précédemment. En effet, les films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C ont des tailles de zones intercrystallines les plus petites. Il est donc assez logique de voir que la capacité de mouvement dans la phase amorphe soit limitée par rapport au film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C.

III.1.6. Conclusion.

Alors que le taux de cristallinité semble insensible à la température de chill roll, nous avons montré par l'intermédiaire de la calorimétrie différentielle et des rayons X que les films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C ont les taux de phase γ dans la phase cristalline les plus grands. Ces résultats ont été confirmés par DSC. En effet, nous avons obtenu le taux de phase γ le plus élevé pour une vitesse de refroidissement la plus lente. Enfin, la taille des zones amorphes et la mobilité dans la phase amorphe sont également plus grandes pour les films mis en œuvre à cette T_{CR} de 125°C.

La finalité de ce projet est d'insérer des nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide 6 afin d'améliorer les propriétés barrière aux liquides polaires, comme l'éthanol par exemple. Cet ajout pourrait avoir deux effets majeurs bénéfiques :

- Un effet direct sur les propriétés de transport ; par un effet de tortuosité induit par une dispersion aboutie d'un faible taux de charges (inférieur ou égal à 1%). En effet, les propriétés barrière sont sensibles à la géométrie, au taux volumique et à l'orientation des charges dans le polymère. Nous avons vu que le modèle de Nielsen [13] permettait de décrire la réduction de la perméabilité en présence de charges lamellaires de tailles différentes.
- Un effet indirect sur les propriétés par modification de la microstructure cristalline des films. En effet, plusieurs études ont montré que la montmorillonite pouvait avoir une influence significative sur le taux de cristallinité [14-18]. Le ZrP [10] ou la MMT [9, 15, 18, 19] ont également un fort pouvoir γ -gène. Ces charges peuvent enfin modifier la taille [20, 21] et l'orientation des lamelles cristallines [8, 10, 22]. Tous ces aspects morphologiques vont être discutés dans les deux parties suivantes.

Deux charges différentes vont ainsi être étudiées dans les chapitres III.2.1 et III.2.2 : une montmorillonite modifiée et le phosphate de zirconium non modifié sous sa forme α .

III.2. Effet de l'ajout de nanocharges lamellaires sur la morphologie et la structure de films de polyamide 6.

III.2.1. Nanocomposites à base de montmorillonite organophile

Cette partie concerne l'étude de l'introduction de faibles taux de montmorillonite modifiée sur la morphologie du PA2.

Nous allons étudier dans cette partie les matériaux nanocomposites selon deux axes complémentaires. Le premier sera consacré à l'étude de l'état de dispersion et de l'orientation de la montmorillonite (deux faibles taux de charges ont été étudiées (0,5 et 1% en masse)) dans la matrice et le second à l'influence de la charge sur la microstructure cristalline de la matrice polymère. Le taux d'étirage a été fixé à 7 et deux températures de chill roll ont été utilisées : 50 et 125°C.

III.2.1. a) État de dispersion et orientation de la montmorillonite.

La dispersion des feuillets de montmorillonite des quatre nanocomposites à base de MMT a été évaluée par diffraction de rayons X et par microscopie électronique en transmission. Les spectres de diffraction de rayons X en réflexion aux faibles valeurs de vecteurs d'ondes q obtenus pour la MMT et les nanocomposites sont présentés figure 124.

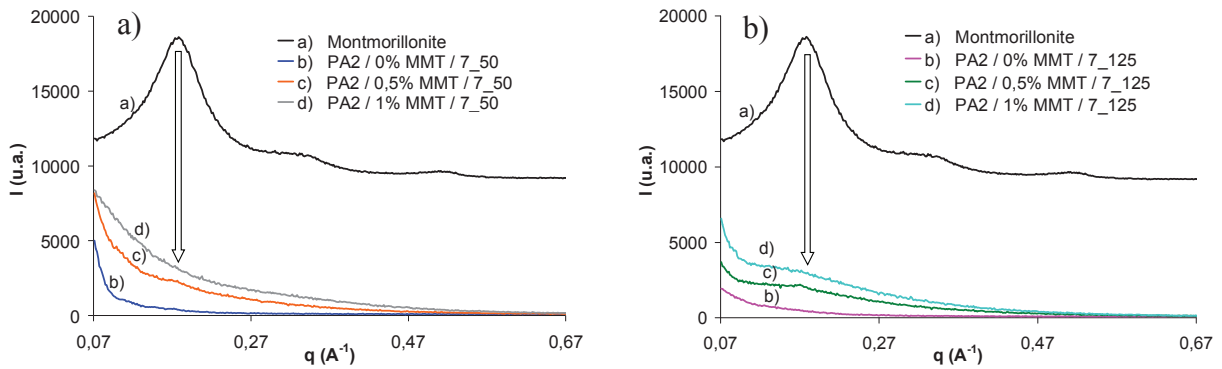


Figure 124 – Spectres de diffraction de rayons X en réflexion :

(a) MMT modifiée, film référence et nanocomposites mis en œuvre à $T_{CR} = 50^\circ\text{C}$,

(b) MMT modifiée, film référence et nanocomposites mis en œuvre à $T_{CR} = 125^\circ\text{C}$.

La montmorillonite montre un pic de diffraction intense et large centré sur $q = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic correspond à la distance interfoliaire initiale d_{001} entre deux feuillets de montmorillonite modifiée. Cette distance vaut environ 35 \AA .

Les spectres de diffraction de rayons X du film et des nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C ne montrent aucun pic ni épaulement significatif. Cette observation démontre que la montmorillonite modifiée, pour des teneurs égales à 0,5 et 1% en masse, semble bien dispersée, voire exfoliée.

Les spectres de diffraction de rayons X des nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C , montrent un très léger épaulement à $q = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic semble suggérer que la dispersion est moins aboutie dans cet échantillon.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux spectres DRX (en mode réflexion et transmission) aux grands q . En effet, en s'intéressant à une gamme de vecteur d'ondes plus large, il est possible d'avoir, en plus des informations sur l'orientation des lamelles cristallines γ , des informations sur l'orientation de la charge dans la matrice.

Nous avons représenté figure 125 les images de diffraction 2D et les intensités diffractées en fonction de l'angle azimutal (Φ) des quatre films nanocomposites à base de MMT pour deux vecteurs d'ondes différents (vecteurs d'ondes qui correspondent à des pics de diffraction caractéristiques de la phase γ).

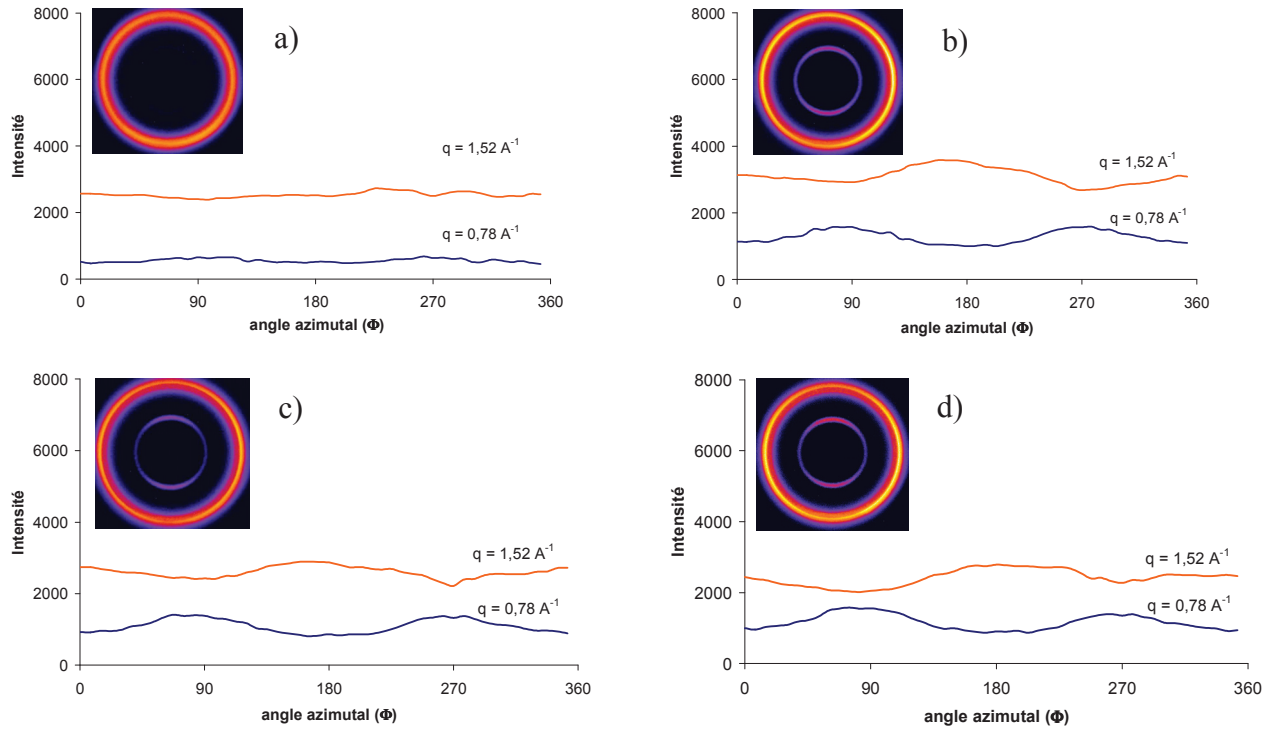


Figure 125 – Image de diffraction 2D et intensité en fonction de l'angle azimutal à différents q

a) PA2 / 0,5% MMT / 7_50, b) PA2 / 0,5% MMT / 7_125

c) PA2 / 1% MMT / 7_50, d) PA2 / 1% MMT / 7_125

Pour le film PA2 / 0,5% MMT / 7_50, l'intensité est parfaitement constante sur tout le cercle. Pour les trois autres films nanocomposites, nous observons une très légère variation de l'intensité (+/- 10%). Cette variation est néanmoins négligeable en regard de l'évolution de l'intensité des signaux de rayons X en mode réflexion avec l'ajout de charges (a) et c) figure 126), nous autorisant à moyenner l'intensité transmise sur tout le cercle.

Les spectres de diffraction de rayons X en transmission et en réflexion de tous les films et de la montmorillonite seule sont représentés figure 126 et figure 127 respectivement.

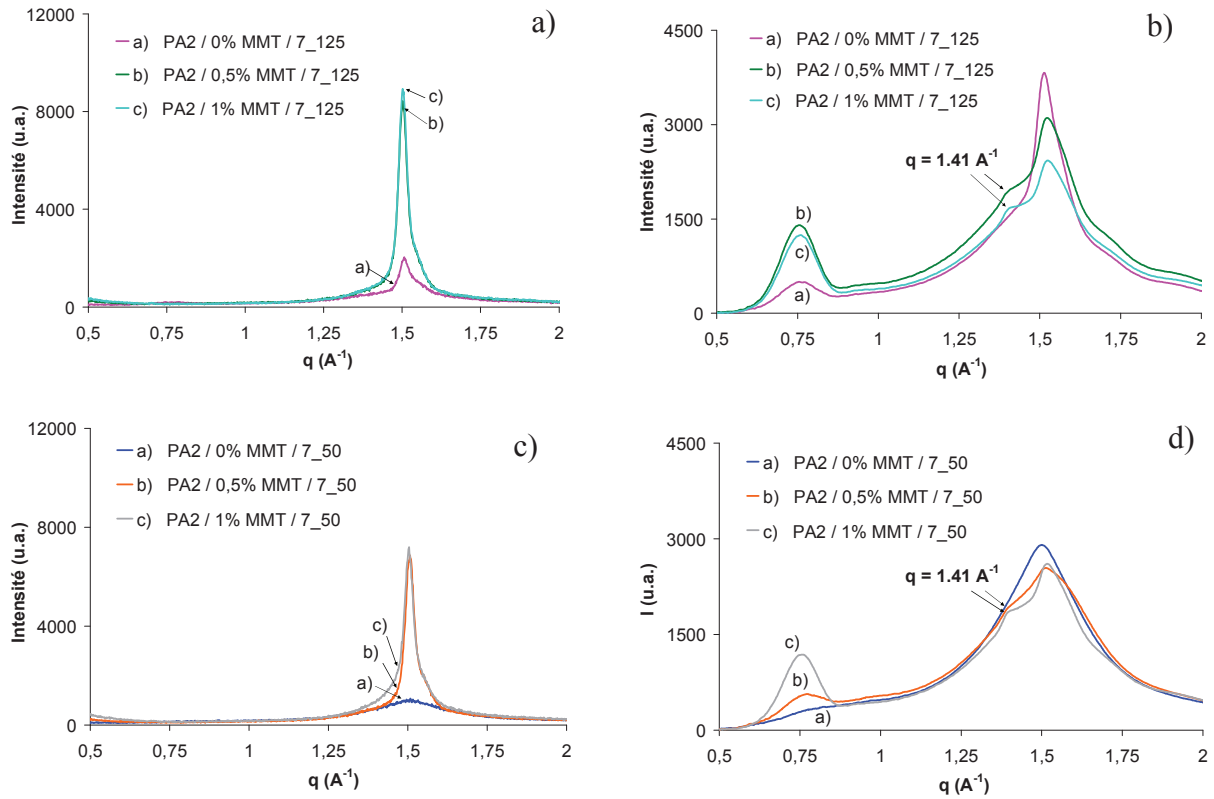


Figure 126 – Diffractogrammes des films références et des nanocomposites à base de PA2

a) Mode réflexion $T_{CR}=125^\circ\text{C}$, b) Mode transmission $T_{CR}=125^\circ\text{C}$
 c) Mode réflexion $T_{CR}=50^\circ\text{C}$, d) Mode transmission $T_{CR}=50^\circ\text{C}$

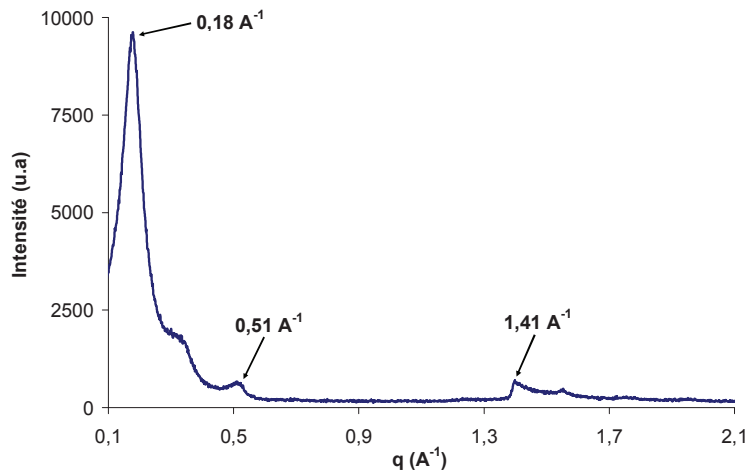


Figure 127 – Diffractogramme de la montmorillonite seule (obtenu en mode réflexion)

L'évolution des amplitudes des pics de diffraction relatifs au polymère sera discutée dans la partie suivante. Nous observons que le pic de la MMT situé à $1,41 \text{ \AA}^{-1}$ (figure 127) est observable sur les spectres de diffraction de rayons X des nanocomposites en transmission, mais pas sur les spectres obtenus en mode réflexion. Ce pic correspond à la distance d_{003} entre

deux plans cristallographiques [23]. Ce résultat indique que les feuillets sont orientés dans le plan des films.

Nous avons complété cette étude par une étude en microscopie électronique en transmission. La figure 128 et la figure 129 présentent la morphologie selon la section des films nanocomposites.

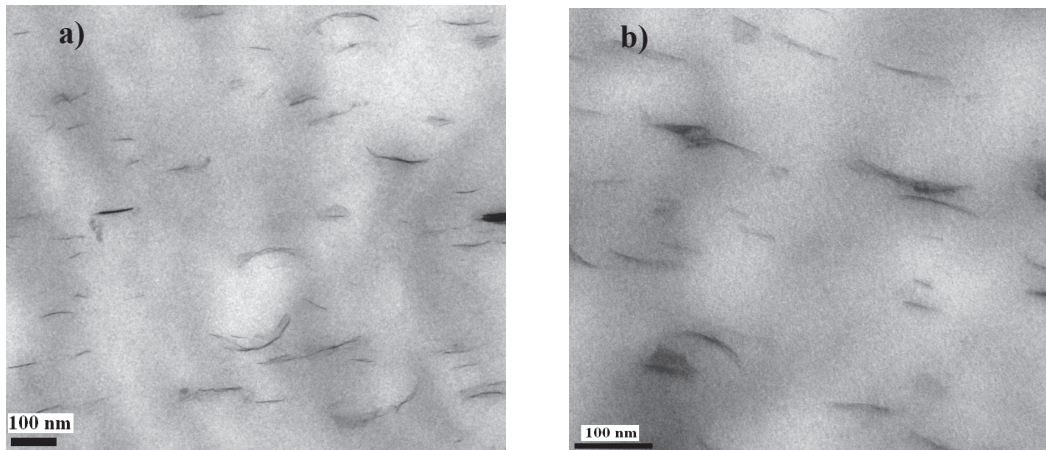


Figure 128 – Images MET des nanocomposites contenant 0,5% de montmorillonites organophiles élaborés par extrusion cast

a) PA2 / 0,5% MMT / 7_50 - b) PA2 / 0,5% MMT / 7_125

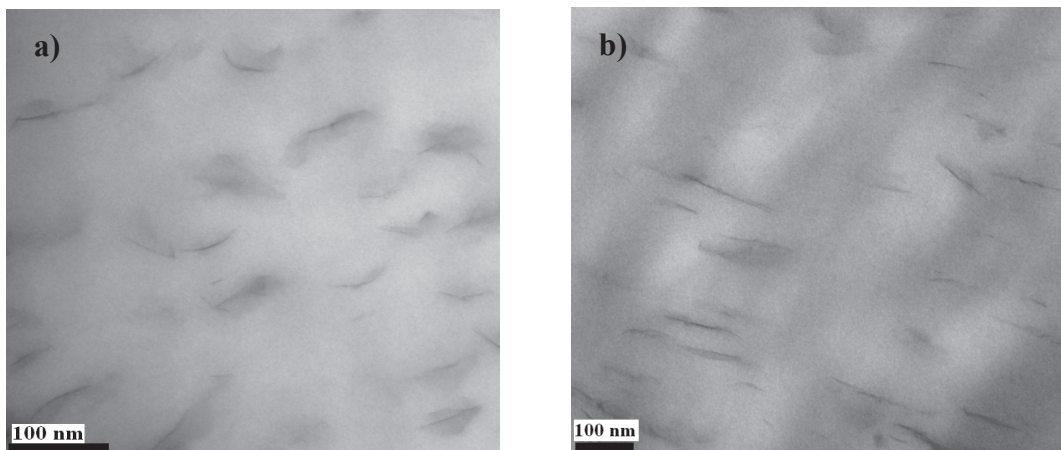


Figure 129 – Images MET des nanocomposites contenant 1% de montmorillonites organophiles élaborés par extrusion cast

a) PA2 / 1% MMT / 7_50 - b) PA2 / 1% MMT / 7_125

Quel que soit le taux de charges et la température de chill roll, les charges sont bien dispersées et parallèles au plan du film. Cette orientation est ainsi idéale en termes de propriétés barrière. Théoriquement, elle devrait conduire à l'augmentation la plus importante de la tortuosité.

Toutefois, il semblerait que les charges se présentent majoritairement sous forme de petits agrégats de quelques feuillets. L'analyse fine des images de microscopie électronique, par le logiciel ImageJ, a permis d'estimer la taille (longueur et épaisseur) et le facteur de forme de la MMT pour chaque système nanocomposite. Pour chaque film, nous avons analysé trois images et avons mesuré le facteur de forme grâce à l'analyse d'au moins 20 objets dispersés. Les résultats sont présentés dans le tableau 17.

Films	Longueur MMT (nm)	Épaisseur MMT (nm)	Facteur de forme
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	51,3 +/- 14,1	2,6 +/- 0,7	21,3 +/- 8
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	35,1 +/- 13,3	1,9 +/- 0,7	18,5 +/- 7,2
PA2 / 1% MMT / 7_50	20,8 +/- 7,7	1,1 +/- 0,3	20,0 +/- 6,7
PA2 / 1% MMT / 7_125	69,3 +/- 20,4	2,9 +/- 0,6	24,8 +/- 9,4
Moyenne	44,1 +/- 13,9	2,1 +/- 0,2	21,3 +/- 2,5

Tableau 17 – Longueur, épaisseur et facteur de forme expérimentaux de la MMT dans les nanocomposites

Considérant une épaisseur de MMT de 1 nm [24-26], les agrégats semblent composés de 2 à 3 feuillets.

Le facteur de forme de la montmorillonite mesuré est en accord avec celui généralement observé dans la littérature [27, 28], mais est plus faible que le facteur de forme théorique d'un feuillet (50 - 300) [24-26]. Le procédé d'extrusion a pu casser les feuillets. Il est néanmoins difficile de conclure sur ce dernier point car nous ne connaissons pas exactement la longueur initiale de nos feuillets de MMT. Toutefois, cette dispersion par intercalation par voie fondu permet presque d'atteindre l'exfoliation.

Nous allons à présent nous intéresser à l'impact des charges sur la microstructure cristalline des films.

III.2.1. b) Caractérisation de la microstructure des films nanocomposites

Les spectres de diffraction de rayons X de la figure 126 montrent que l'ajout de montmorillonite dans la matrice PA2 a une incidence importante sur l'amplitude des pics de diffraction.

Indépendamment de la température de chill roll, l'ajout de montmorillonite provoque (par rapport aux diffractogrammes des films références) :

- *En mode réflexion*, une augmentation très intense du pic $\gamma_{1,2}$ localisé à $q = 1.51 \text{ \AA}^{-1}$ et une absence totale de pic γ_3 à $q = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$. Cette évolution est celle généralement observée dans la littérature [27, 29, 30].
- *En mode transmission*, une diminution significative du pic $\gamma_{1,2}$ et une augmentation du pic γ_3 à $q = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$.

Toujours selon la méthodologie décrite dans le chapitre II, nous avons tenté de quantifier l'orientation des lamelles cristallines γ des films. Pour cela, nous avons déconvolué tous les spectres de la figure 126. Nous avons représenté figure 130 un exemple de déconvolution. Cet exemple concerne le diffractogramme obtenu en transmission du film PA2 / 1% MMT / 7_125.

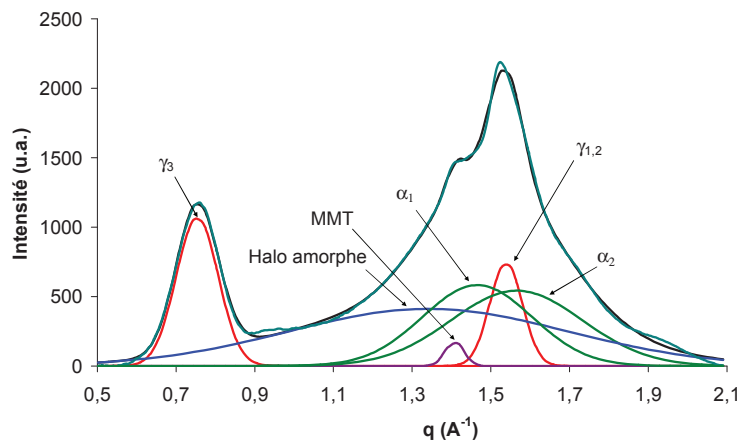


Figure 130 – Déconvolution du diffractogramme en mode transmission du film PA2 / 1% MMT / 7_125

Les indices d'orientations OI_γ tirés des différentes déconvolutions sont résumés dans le tableau 18.

Films	OI_γ
PA2 / 0% MMT / 7_50	0.7
PA2 / 0% MMT / 7_125	Proche de 1*
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	$\ll 1$ **
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	$\ll 1$ **
PA2 / 1% MMT / 7_50	$\ll 1$ **
PA2 / 1% MMT / 7_125	$\ll 1$ **

Tableau 18 – Valeurs des indices d’orientation de la phase cristalline γ pour les films références et nanocomposites à base de MMT

* : cette valeur n’a pas pu être estimée précisément car nous n’avons pas réussi à indexer correctement tous les pics des plans de diffraction de la phase α .

** : ces valeurs ne peuvent pas être calculées précisément à cause de l’absence de pic de diffraction γ_3 en réflexion. Ces indices d’orientation tendent vers 0.

Les résultats présentés dans le tableau 18 démontrent que l’ajout de MMT dans la matrice PA2 génère une orientation importante des lamelles cristallines perpendiculairement à la surface du film ($OI_\gamma < 1$). Cependant, il n’y a pas d’orientation de ces lamelles autour de l’axe normal au plan du film. Une illustration de l’orientation des lamelles cristallines γ est représentée figure 131.

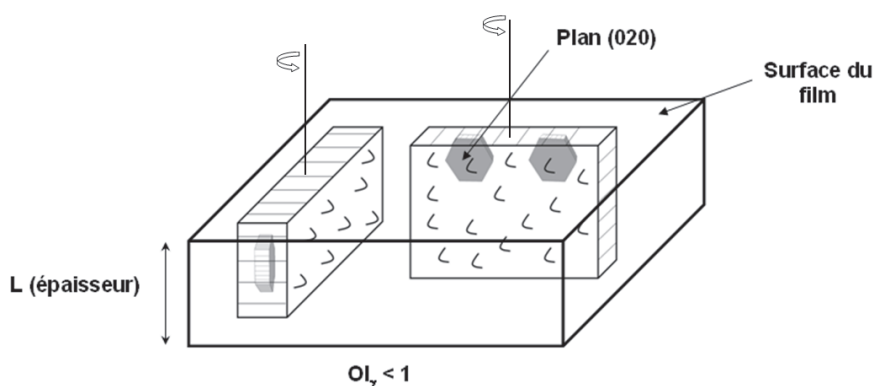


Figure 131 – Schéma de l’orientation préférentielle des lamelles cristallines γ des films nanocomposites à base de MMT

A cause de cette orientation, il n'est pas possible de calculer le taux de cristallinité et la proportion des phases α et γ . La seule technique qui permet de les mesurer est la calorimétrie différentielle.

Les thermogrammes DSC des films nanocomposites issus de la première montée en température sont représentés figure 132 (vitesse de chauffe égale à 10°C/min).

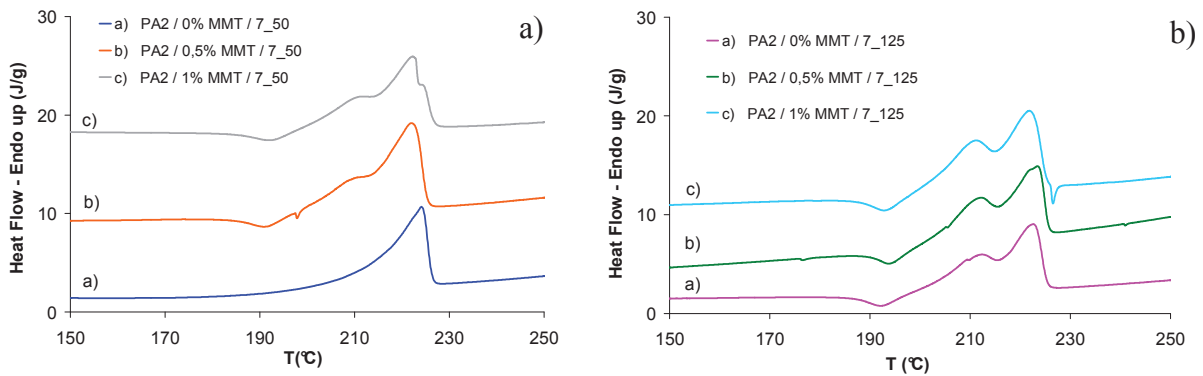


Figure 132 – Thermogrammes DSC des films références et des nanocomposites mis en œuvre à une température de chill roll égale à a) 50°C et b) à 125°C. Vitesse de chauffe égale à 10°C/min.

Pour une température de chill roll de 50°C (figure 132, a)), l'ajout de MMT fait apparaître un double pic de fusion à 211 et 222°C relatifs aux phases γ et α respectivement. La MMT a donc un effet γ -gène dans les films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C. Nous pouvons nous apercevoir également de l'apparition d'un pic exothermique à 192°C.

Concernant la température de chill roll de 125°C (figure 132, b)), tous les films (PA2 et PA2 + MMT) présentent les deux pics de fusion caractéristiques des phases γ et α (à 212 et 222°C respectivement) et le pic exothermique (à 193°C).

Le tableau 19 présente les résultats issus des analyses DSC à deux vitesses de chauffe différentes (10 et 50°C/min).

Films	X _c (%)	γ (%)	α (%)	T _γ (°C)	T _α (°C)
PA2 / 0% MMT / 7_50	36 ^a	31 ^a	69 ^a	Supposé proche de 212°C	225
	36 ^b	32 ^b	68 ^b		
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	30 ^a	37 ^a	63 ^a	211	222
	29 ^b	41 ^b	59 ^b		
PA2 / 1% MMT / 7_50	30 ^a	37 ^a	63 ^a	211	222
	29 ^b	44 ^b	56 ^b		
PA2 / 0% MMT / 7_125	29 ^a	52 ^a	48 ^a	212	222
	26 ^b	58 ^b	42 ^b		
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	29 ^a	50 ^a	50 ^a	212	224
	25 ^b	61 ^b	39 ^b		
PA2 / 1% MMT / 7_125	28 ^a	51 ^a	49 ^a	211	222
	27 ^b	62 ^b	38 ^b		

Tableau 19 – Taux de cristallinité, et proportion des phases α et γ des films nanocomposites à base de MMT déterminés à partir des thermogrammes DSC
^a 10°C/min, ^b 50°C/min

Tout d’abord, le taux de cristallinité mesuré est peu sensible à la vitesse de chauffe. En outre, la proportion de la phase γ dans les nanocomposites apparaît un peu plus importante avec une vitesse de chauffe de 50°C/min. Ainsi, une évolution morphologique intervient durant la montée en température. L’évolution des taux de phase γ sera donc discutée à partir des deux vitesses de chauffe.

Compte tenu des incertitudes liées à la détermination du taux de cristallinité par DSC, notamment lorsque les thermogrammes ont des allures différentes, les taux de cristallinité entre tous les films (T_{CR} = 50 ou 125°C, chargé ou non chargé) seront considérés comme étant similaires.

Concernant la proportion de phase γ dans la phase cristalline dans les films mis en œuvre à une T_{CR}=50°C, les mesures à une vitesse de chauffe de 50°C/min montrent que le taux de phase γ augmente de 9% après ajout de 0,5% de MMT (6% à 10°C/min). Nous

sommes certains que ces variations sont significatives puisque l'apparition du double pic de fusion pour les nanocomposites traduit clairement l'apparition des cristaux de type γ .

L'ajout d'un taux de montmorillonite légèrement supérieur (1%), ne provoque pas d'augmentation significative du taux de phase γ par rapport au film PA2 / 0,5% MMT / 7_50.

L'évolution du taux de cristallinité et du taux de phase γ est en accord avec plusieurs travaux tirés de la littérature et abordés dans le chapitre bibliographique [19, 31-33].

Concernant la proportion de la phase γ dans les nanocomposites à une $T_{CR}=125^{\circ}C$, elle apparaît nettement plus importante avec une vitesse de chauffe de $50^{\circ}C/min$. Comme pour les films mis en œuvre à une T_{CR} de $50^{\circ}C$, une évolution morphologique intervient durant la montée en température.

Contrairement aux films mis en œuvre avec une T_{CR} de $50^{\circ}C$, le taux de phase γ dans la phase cristalline ne varie pas avec l'ajout de montmorillonite, et ce quel que soit le taux.

Il semblerait ainsi qu'on favorise l'apparition de la phase γ dans la matrice seulement pour une faible température de chill roll. En effet, l'augmentation du taux de phase γ en présence de MMT n'a lieu que pour une température de chill roll égale à $50^{\circ}C$ (tous les autres paramètres procédés étant parfaitement identiques entre les deux températures de chill roll). Nous noterons finalement que le taux de phase γ dans les nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de $125^{\circ}C$ est toujours supérieur au taux de phase γ des nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de $50^{\circ}C$.

L'impact de l'ajout de MMT sur la taille des lamelles cristallines a été étudié par diffraction des rayons X aux petits angles. La figure 133 illustre les diffractogrammes issus de ces mesures.

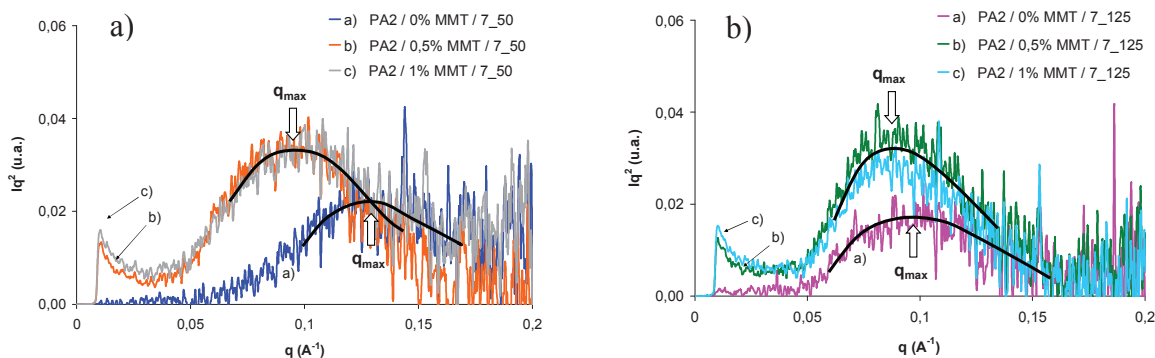


Figure 133 – Diffractogrammes SAXS des échantillons des films références et des nanocomposites

 a) $T_{CR}=50^{\circ}\text{C}$, b) $T_{CR}=125^{\circ}\text{C}$

L'impact de la MMT pour une $T_{CR}=50^{\circ}\text{C}$ semble important comme le suggère le déplacement significatif de la position du maximum du signal. Ce déplacement est moins significatif pour une température de chill roll de 125°C .

Les valeurs des longues périodes, des tailles des zones amorphes et des lamelles cristallines sont résumées tableau 20 (calculées à partir de $X_c = 30\%$).

	L_p (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)
$T_{CR} = 125^{\circ}\text{C}$			
PA2 / 0% MMT / 7_125	64	19	45
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	70	21	49
PA2 / 1% MMT / 7_125	71	21	50
$T_{CR} = 50^{\circ}\text{C}$			
PA2 / 0% MMT / 7_50	46	14	32
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	67	20	47
PA2 / 1% MMT / 7_50	63	19	44

 Tableau 20 – Valeurs de L_p , L_c et L_a des films références et des nanocomposites mis en œuvre à une température de chill roll égale à 50 et 125°C (calculées pour un $X_c = 30\%$)

L'ajout de charges dans la matrice PA6, pour une température de chill roll égale à 125°C , ne provoque pas d'augmentation significative de la taille des lamelles cristallines et de la zone intercrystalline. L'augmentation entre le PA2 / 0% MMT / 7_125 et le PA2 / 0,5% MMT / 7_125 n'est que de 10% seulement. Homminga et al n'observent pas non plus d'effet significatif de l'ajout de 1% de MMT sur les valeurs de L_c et L_a [20].

En revanche, en ce qui concerne les tailles des zones cristalline et intercrystallines des nanocomposites PA2 / 0,5% MMT / 7_50 et PA2 / 1% MMT / 7_50, elles s'avèrent nettement plus grandes que pour le film référence. L'augmentation de L_c et de L_a est d'environ 45 %. Ce chiffre traduit le rôle déterminant de la charge sur les films mis en œuvre à cette température, contrairement à ceux mis en œuvre à plus haute température de chill roll.

Enfin, il est très important et intéressant de noter que les valeurs de L_c et de L_a des films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C tendent vers celles des films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C après ajout de montmorillonite.

Pour dissocier l'effet des charges et du procédé, nous avons cherché à étudier l'effet γ -gène et nucléant de la charge seule sur la matrice, en effaçant dans un premier temps l'histoire thermique des films et en effectuant ensuite une seconde montée en température pour analyser la morphologie générée lors du refroidissement.

III.2.1. c) Étude de l'effet γ -gène et nucléant de la montmorillonite.

Pour cela on a fait subir à tous les échantillons, une première montée en température de 20°C à 270°C à 10°C/min suivie d'un maintien à cette température pendant 5 minutes. Ce premier cycle permet d'effacer l'histoire thermique des films. On s'affranchit de l'effet du procédé de mise en œuvre.

Ensuite, nous avons refroidi le film de 270°C à 20°C à différentes vitesses (10, 20, 30 et 50°C/min). On a ensuite fini le cycle par une seconde montée en température de 20°C à 270°C à 10°C/min. Ce second cycle de refroidissement-chauffé va nous permettre d'étudier l'effet γ -gène et/ou nucléant de la montmorillonite seule.

Nous allons commencer par nous intéresser à l'effet de la charge sur le taux de cristallinité. Ce taux a été calculé à partir des thermogrammes obtenus lors de la seconde montée en température (par intégration du pic de fusion) après refroidissement à diverses vitesses depuis l'état fondu (tous les thermogrammes ont deux pics de fusion distincts et n'ont pas de pic exothermique). Le tableau 21 illustre ces résultats.

Vitesse de refroidissement	X_c (%)			
	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
PA2 / 0% MMT / 7_50	28	29	29	30
PA2 / 0% MMT / 7_125	29	29	29	30
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	29	29	29	29
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	29	29	29	30
PA2 / 1% MMT / 7_50	28	29	30	28
PA2 / 1% MMT / 7_125	29	29	28	26

Tableau 21 – Évolution de X_c en fonction de la vitesse de refroidissement. X_c calculé à partir de la seconde montée en température

Ce résultat montre que la charge seule n'a pas d'influence sur le taux de cristallinité global des échantillons, au moins dans les conditions de refroidissement étudiées. De plus, nous retrouvons une valeur de X_c proche de 30%.

L'évolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement (figure 134) a également été étudiée.

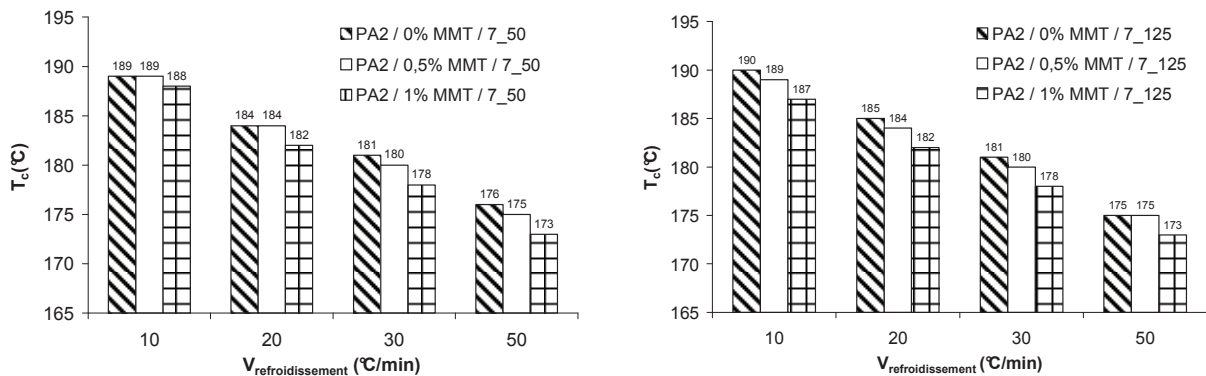


Figure 134 – Température de cristallisation des films références et des nanocomposites en fonction de la vitesse de refroidissement

Les valeurs de T_c mesurées au cours du refroidissement diminuent systématiquement avec l'ajout de charges. Cet effet retardateur est plutôt surprenant mais a déjà été observé par Miri et al. [8]. Pour ces auteurs, la présence de montmorillonite limiterait la croissance cristalline. Cet effet reste cependant modéré (différence de 3°C maximum) entre le PA6 et le PA6 chargé à 1% de MMT.

Nous avons montré précédemment que l'ajout d'un faible taux de MMT à une T_{CR} de 50°C induisait une augmentation significative du taux de phase cristalline γ . Or, les analyses que nous venons d'aborder ne permettent pas de découpler les effets des charges, des effets du procédé. Ainsi, pour tenter de comprendre qui du procédé ou de la charge est responsable de cette augmentation, nous avons étudié l'effet de la MMT seule sur le taux de phase γ .

La figure 135 représente l'évolution du taux de phase γ (calculé à partir de la seconde montée en température) dans la phase cristalline en fonction de la vitesse de refroidissement.

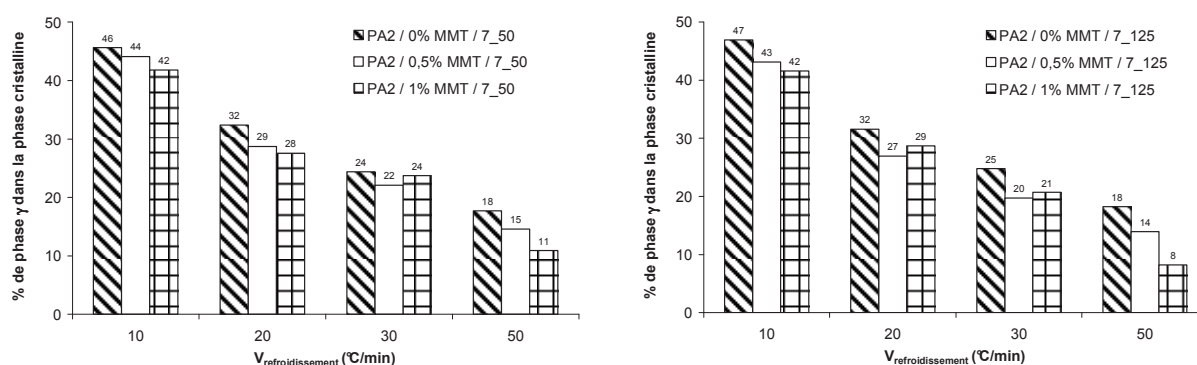


Figure 135 – Estimations des taux de phase γ des films à base de MMT lors de la seconde montée en température pour diverses vitesses de refroidissement

Quelle que soit la vitesse de refroidissement, le taux de phase γ est légèrement plus faible dans les nanocomposites que dans les polymères références non chargés. Ces évolutions sont significatives car tous les thermogrammes de fusion ont des allures similaires, ce qui permet d'effectuer une intégration identique pour tous les échantillons.

Nous pouvons voir enfin que plus les films sont refroidis rapidement, plus la proportion de phase γ diminue. Ce résultat est là encore en contradiction avec la littérature mais il est cohérent avec la variation de quantité de phase cristalline γ dans les films vierges lorsque la température de chill roll varie (cf. III.1.3).

Ces résultats nous donnent ainsi, par comparaison avec les résultats traitant du couplage 'charge/procédé', une information essentielle sur le pouvoir γ -gène et nucléant de la montmorillonite. En effet, seule, la charge n'est ni nucléante, ni γ -gène. Par contre dans le cas

où il y a couplage 'charge - procédé de mise en œuvre ($T_{CR}=50^{\circ}C$)' la montmorillonite favorise l'augmentation du taux de phase γ dans la phase cristalline.

Pour conclure cette partie III.2, nous allons nous intéresser à l'effet de la MMT sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe.

III.2.1. d) Effet de la MMT sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe

L'étude diélectrique des nanocomposites à base de MMT et de leur référence a été réalisée selon le même protocole que celui utilisé pour l'étude de l'effet du procédé de mise en œuvre sur la morphologie.

La figure 136 illustre la variation de M'' en fonction de la température pour les nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de $125^{\circ}C$ et à une T_{CR} de $50^{\circ}C$.

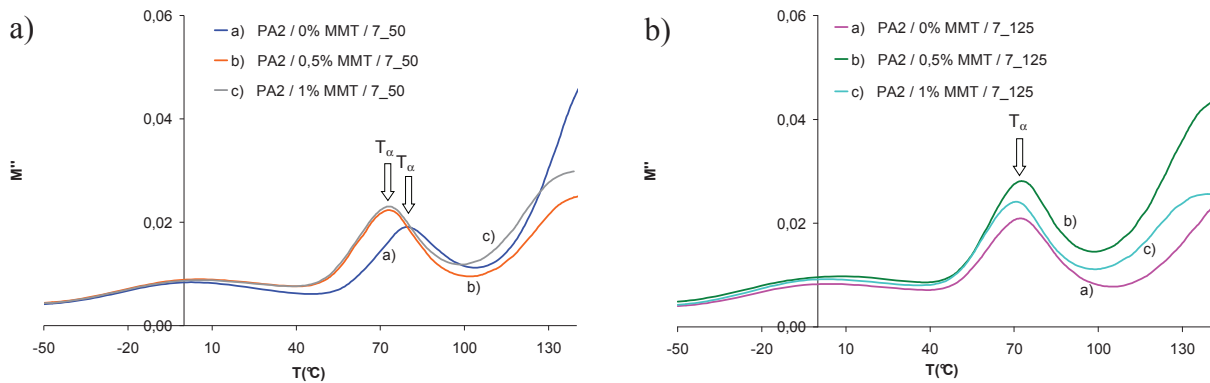


Figure 136 – Variation de M'' en fonction de la température pour les films références et les nanocomposites à base de MMT ($f = 1900$ Hz).
a) $T_{CR}=50^{\circ}C$, b) $T_{CR}=125^{\circ}C$

Pour une T_{CR} de $125^{\circ}C$, la variation de M'' en fonction de la température montre une relaxation importante localisée à environ $T_{\alpha} = 73^{\circ}C$ pour tous les films. L'ajout de charges n'a pas d'influence sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe à cette T_{CR} .

En revanche, pour une T_{CR} de $50^{\circ}C$, l'ajout de charges tend à augmenter la mobilité moléculaire dans la phase amorphe. Alors que la température T_{α} vaut $82^{\circ}C$ pour le film PA2 /

0% MMT / 7_50, cette température devient égale à 73°C pour les films PA2 / 0,5% MMT / 7_50 et PA2 / 1% MMT / 7_50.

Nous avons tracé les cartes de relaxations α_{dry} des nanocomposites (figure 137). Le tracé de ces courbes confirme la tendance observée figure 136 quelle que soit la fréquence utilisée pour l'étude.

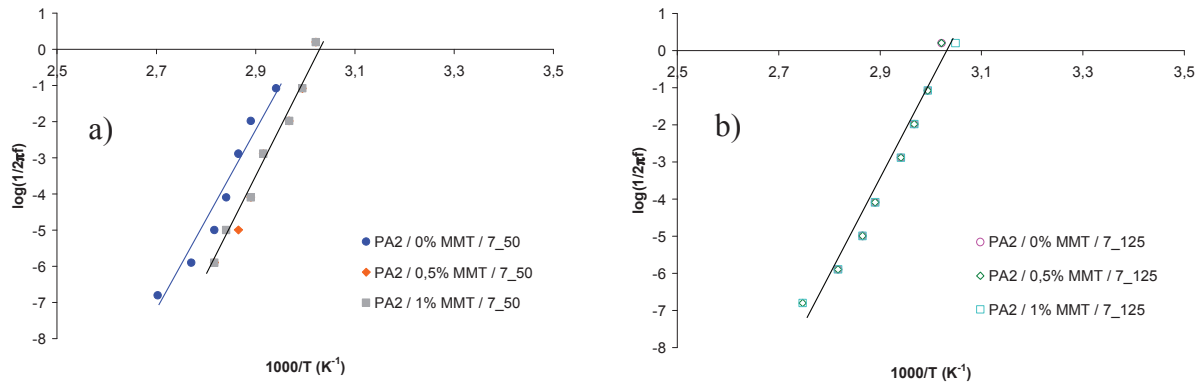


Figure 137 – Carte des relaxations α_{dry} des films références et des nanocomposites

a) $T_{CR}=50^{\circ}C$, b) $T_{CR}=125^{\circ}C$

Ce résultat peut s'expliquer à partir des résultats de diffraction des rayons X aux petits angles. D'une part, parce qu'à une T_{CR} de 50°C, l'ajout de charges tend à augmenter la taille de la zone amorphe, favorisant ainsi la mobilité dans cette phase amorphe. D'autre part, parce que les caractéristiques morphologiques des films chargés mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C tendent vers celles des films mis à une T_{CR} de 125°C. Il en va donc de même pour la mobilité.

III.2.1. e) Conclusion

Tout d'abord, la dispersion de la montmorillonite modifiée est aboutie et est proche de l'état d'exfoliation. Nous avons également montré que les feuillets étaient parallèles au plan du film.

L'ajout de montmorillonite organophile a un impact majeur sur les films préparés à une température de chill roll faible. En effet, si le taux de cristallinité reste similaire entre les films vierges et les nanocomposites, l'ajout de charges lamellaires pour une $T_{CR}=50^{\circ}C$ provoque l'augmentation de la proportion de phase γ dans la phase cristalline (de l'ordre de 9%), l'augmentation de la taille de la zone intercristalline de l'ordre de 45%, l'orientation des

lamelles cristallines dans la direction perpendiculaire à la surface des films et une augmentation de la mobilité moléculaire dans la phase amorphe.

Enfin, l'ajout de charges à $T_{CR}=50^{\circ}C$ permet de converger vers des morphologies proches des nanocomposites mis en œuvre à $T_{CR}=125^{\circ}C$. D'ailleurs, pour cette dernière température, l'effet des charges est presque nul. Seule l'orientation des lamelles cristallines en subit les effets.

La dernière partie va concerner un autre type de charge : le phosphate de zirconium dans sa forme α .

III.2.2. Nanocomposites à base de phosphate de zirconium

Ce paragraphe est consacré à l'étude des nanocomposites à base de phosphate de zirconium. Nous n'étudierons ici qu'une seule température de chill roll et qu'un seul taux de charges : $T_{CR}=50^{\circ}C$ et taux de charge égal à 0,5 % en masse respectivement.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de l'état de dispersion de la charge dans la matrice, la seconde à l'influence de la charge (couplée au procédé) sur la microstructure cristalline et enfin la troisième à l'étude de la mobilité moléculaire dans la phase amorphe.

III.2.2. a) État de dispersion et orientation du ZrP

La dispersion des feuillets de ZrP au sein du film PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50 a été évaluée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. La figure 138 représente les images de diffraction 2D et les intensités en fonction de l'angle azimutal (Φ) pour deux vecteurs d'ondes différents ($q=0,78$ et $q=1,52 \text{ \AA}^{-1}$) des films PA1/ 0%ZrP /6_50 et PA1/ 0,5%ZrP /4,9_50.

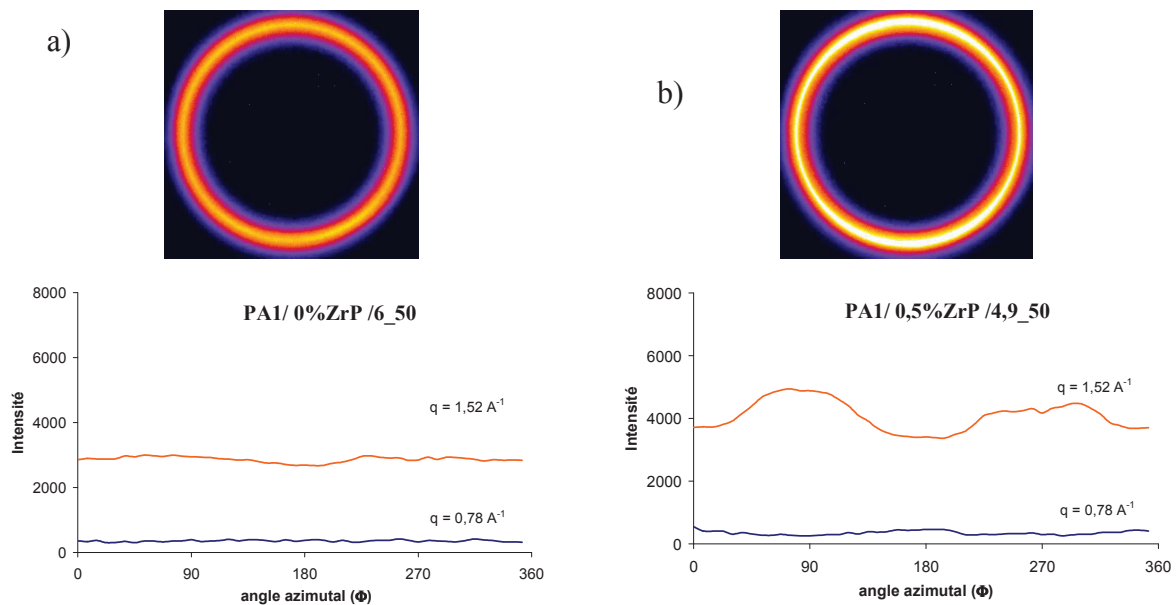


Figure 138 – a) Image de diffraction 2D et intensité en fonction de l'angle azimutal à différents q du PA1/ 0%ZrP /6_50

b) Image de diffraction 2D et intensité en fonction de l'angle azimutal à différents q du PA1/ 0,5%ZrP /4,9_50

L'intensité sur tout le cercle est constante pour le film PA1/ 0%ZrP /6_50. Cependant, pour le film nanocomposite à base de ZrP, l'intensité varie plus significativement que dans le cas de la montmorillonite. Pour être rigoureux, nous raisonnerons pour ce film à partir de l'intensité moyennée et de l'intensité à $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$.

Les diffractogrammes obtenus en réflexion pour la charge et en réflexion et en transmission pour les deux films sont représentés figure 139.

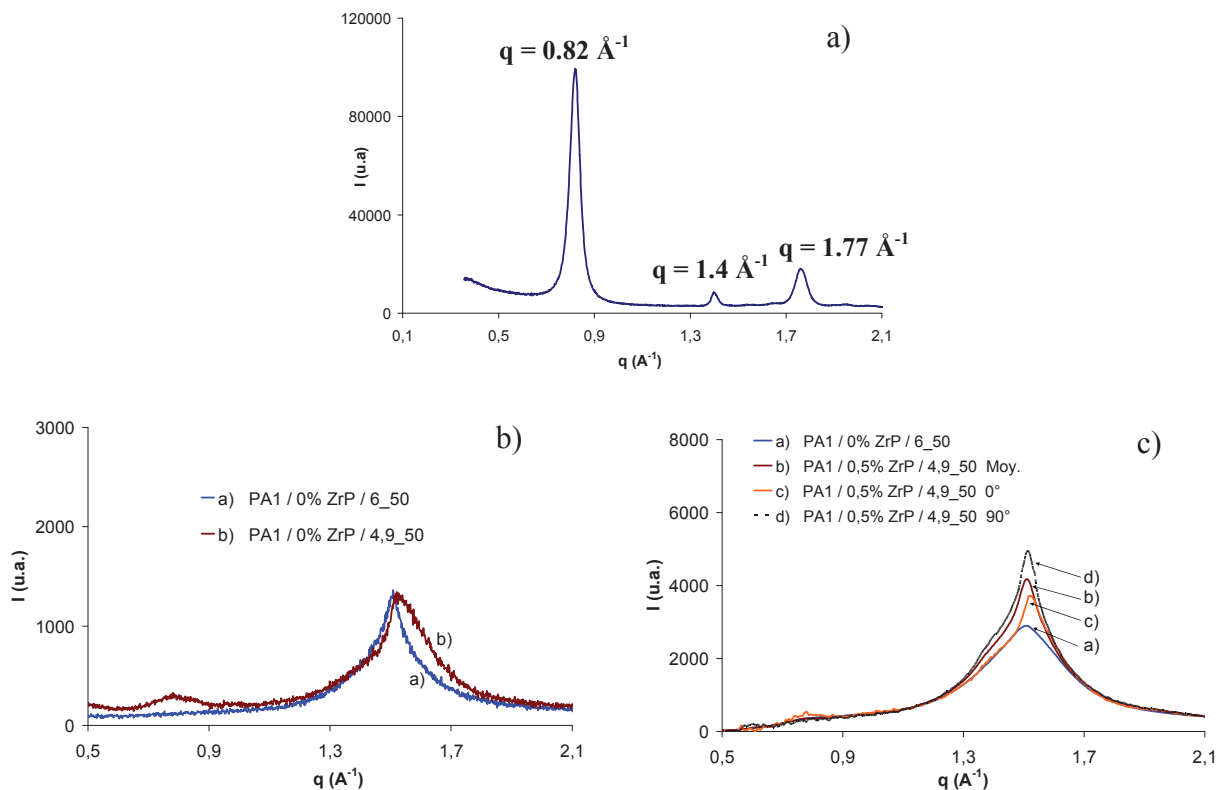


Figure 139 – Spectres de diffraction des rayons X en réflexion du a) phosphate de zirconium et des films PA1/ 0 % ZrP /6_50 et PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50 en b) réflexion, en c) transmission

Le diffractogramme du ZrP seul montre trois pics de diffraction intenses centrés sur $q = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$, $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, et $q = 1.77 \text{ \AA}^{-1}$. Le premier pic est associé à la distance interfoliaire [34]. Les deux autres sont associés à la structure cristalline même de la charge.

Aucun de ces pics n'est mis en évidence sur les spectres de diffraction du PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50. Nous noterons que le pic centré sur $q = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ est attribué à la phase γ_3 et non à la charge. En effet, comme le montre l'étude de Olivier [10] et de Alongi [34], le pic du ZrP à $q = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ est plus fin et se dissocie significativement du pic de la phase γ_3 .

Pour pouvoir conclure sur l'état de dispersion du ZrP, nous avons analysé le film PA1/ 0,5 ZrP /4,9_50 par microscopie électronique en transmission. Le cliché pris selon une section du film est représenté figure 140.

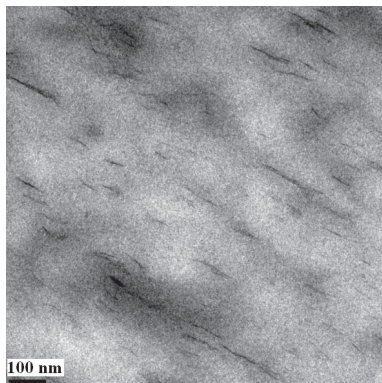


Figure 140 – Cliché de microscopie électronique en transmission du film PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50

Tout d'abord, les charges sont parallèles à la surface du film. A partir de ce cliché, nous avons mesuré la longueur, l'épaisseur et le facteur de forme moyen du ZrP au sein de la matrice. Les agrégats de charges ont une longueur moyenne de 51,7 +/- 10,8 nm, une épaisseur de 2,8 +/- 0,6 nm (le facteur de forme du ZrP est donc proche de 19,0 +/- 4,9). Considérant une épaisseur de ZrP de 0,6 nm [35], les agrégats de ZrP sont constitués de 4 à 5 feuillets. Cet intervalle est plus large que dans le cas de la montmorillonite. Toutefois, le ZrP semble bien dispersé.

III.2.2. b) Caractérisation de la microstructure des films nanocomposites.

Les spectres de diffraction de rayons X de la figure 139 montrent que, l'ajout de ZrP induit la formation d'un épaulement à $q = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ (plan γ_3) en mode réflexion. Sur les spectres en transmission, l'ajout de ZrP induit la formation d'un léger pic à $q = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$ ($\gamma_{1,2}$). Le tableau 22 résume les indices d'orientations calculés pour le PA1/ 0% ZrP /6_50 et le PA1/ 0,5% ZrP /4,9_50. L'indice de ce dernier a été calculé de trois manières : à partir de l'intensité moyennée sur le tout le cercle, de l'intensité à $\Phi = 0^\circ$ et de l'intensité à $\Phi = 90^\circ$.

Type de films	OI γ
PA1 / 0% ZrP / 6_50	1
I _{moyennée} : 0,68	
PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50	I _{0°} : 0,63
I _{90°} : 0,76	

Tableau 22 – Valeurs des indices d’orientation de la phase cristalline γ pour le film référence et le nanocomposite à base de ZrP

Les valeurs calculées pour les deux films sont proches de 1 (la variation d’intensité de l’image b) figure 138 est de plus bien négligeable). Il n’y a donc pas d’orientation préférentielle significative de la phase γ dans les films.

Voyons désormais l’impact de cette charge sur le taux de cristallinité et le taux des phases α et γ .

La figure 141 présente les thermogrammes DSC obtenus pour le film référence et le film nanocomposite lors de la première montée en température effectuée de 20°C à 270°C (vitesse de chauffe fixée à 10°C/min).

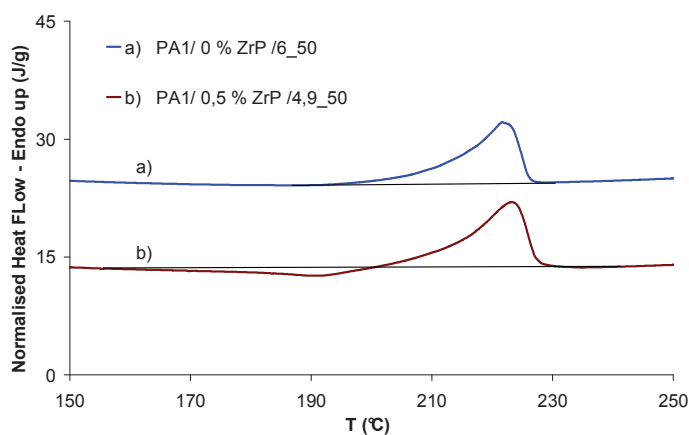


Figure 141 – Thermogrammes DSC du PA1/ 0% ZrP /6_50 et du PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50
Vitesse de chauffe égale à 10°C/min

En regard des observations faites dans le cas de l’étude des nanocomposites à base de montmorillonite, l’ajout d’un faible taux de α -ZrP dans la matrice ne provoque pas l’apparition du pic à 212°C, caractéristique de la fusion de la phase cristalline γ . Les deux films n’ont ainsi qu’un seul pic de fusion centré sur environ 222°C. On observe néanmoins

sur le thermogramme du film PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50, l'apparition d'un pic exothermique très large.

Les taux de cristallinité et de phase γ et α des films PA1/ 0%ZrP /6_50 et PA1/ 0,5%ZrP /6_50 sont résumés dans le tableau 23.

Films	T_{γ} (°C)	T_{α} (°C)	% γ	% α	X_c (%)
PA1/ 0 % ZrP /6_50	Supposé	222	33 ^a	67 ^a	35 ^a
	proche de 212°C		35 ^b	65 ^b	34 ^a
PA1/ 0,5 % ZrP/4,9_50	Supposé	223	35 ^a	65 ^a	30 ^a
	proche de 212°C		39 ^b	61 ^b	30 ^b

Tableau 23 – Résultats DSC des films PA1/ 0 % ZrP /6_50 et PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50

^a Montée en température à 10°C/min, ^b Montée en température à 50°C/min

L'ajout de phosphate de zirconium n'a pas d'impact significatif sur le taux de cristallinité (quelle soit la vitesse de chauffe).

En ce qui concerne la proportion de phase γ dans la phase cristalline, sa variation après ajout de ZrP n'est pas significative (en comparaison avec la MMT). En effet, à une vitesse de chauffe de 10°C/min, l'augmentation du taux de γ mesuré est de 2% et de 4% à 50°C/min. Ainsi, ces premiers résultats montrent que l'ajout d'un faible de taux de phosphate de zirconium dans le PA6 n'a pas d'effets majeurs.

L'impact du ZrP a également été étudié par diffraction des rayons X aux petits angles. La figure 142 illustre les spectres de diffraction obtenus pour les deux films.

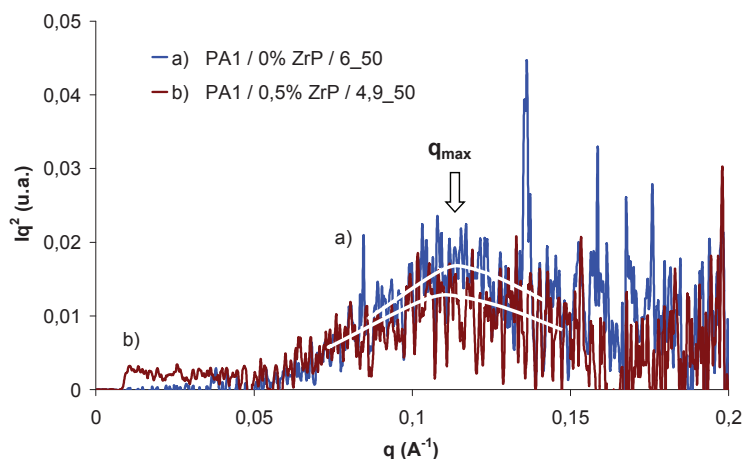


Figure 142 – Diffractogrammes SAXS des films PA1/ 0 % ZrP /6_50 et PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50

Malgré le bruit important des signaux, on constate que l'effet de l'ajout de cette charge sur la taille des lamelles est inexistant. En effet la position du maximum de l'intensité q_{max} est similaire entre le film référence et le film nanocomposite.

Le tableau 24 résume les valeurs de L_p , L_c et L_a calculées à partir des valeurs de q_{max} .

	L_p (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)
PA1 / 0% ZrP / 6_50	53	16	37
PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50	57	17	40

Tableau 24 – Valeurs de L_p , L_c et L_a des films PA1 / 0% ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50. Calcul effectué avec $X_c = 30\%$

L'influence de l'ajout de ZrP n'est pas significative contrairement à la montmorillonite où les valeurs de L_a augmentent fortement par rapport au film référence à cette température de chill roll.

L'ensemble des données de calorimétrie et de diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles a montré que l'impact du phosphate de zirconium sur le taux de cristallinité, sur le taux de phase α et γ , sur la taille et l'orientation des lamelles cristallines était globalement nul. Ces résultats sont donc en opposition avec les résultats relatifs à l'étude de la montmorillonite (pour une T_{CR} de 50°). La différence de mise en œuvre (voie fondu pour la

MMT et polymérisation in situ pour le ZrP) ou les caractéristiques intrinsèques des charges sont sans doute les causes de ces différences.

Selon la même méthodologie que pour la MMT, nous avons étudié l'effet du ZrP sur la morphologie cristalline après effacement de l'histoire thermique du matériaux.

III.2.2. c) Étude de l'effet γ -gène et nucléant du ZrP.

Nous allons nous intéresser tout d'abord à l'effet du ZrP sur le taux de cristallinité. Ce taux a été calculé à partir des thermogrammes obtenus lors de la seconde montée en température à 10°C/min après refroidissement à diverses vitesses (10, 20, 30 et 50°C/min) depuis l'état fondu.

Nous pouvons voir à travers le tableau 25 que pour des vitesses de refroidissement de 10, 20 et 30°C/min, le taux de cristallinité n'est pas modifié en présence de ZrP et est environ égal à 27%. En revanche, à 50°C/min, ce taux de cristallinité semble très légèrement plus faible en présence de ZrP.

Vitesse de refroidissement	X_c (%)			
	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
PA1 / 0% ZrP / 6_50	27	29	28	29
PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50	26	25	26	24

Tableau 25 – Évolution de X_c en fonction de la vitesse de refroidissement. X_c est calculé à partir de la seconde montée en température

Le phosphate de zirconium seul n'engendre donc pas une variation notable du taux de cristallinité.

Nous avons également étudié l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement (figure 143).

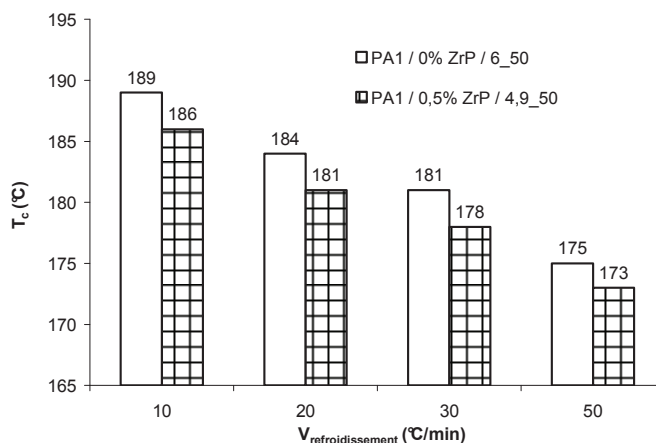


Figure 143 – Température de cristallisation des films en fonction de la vitesse de refroidissement

Quelle que soit la vitesse de refroidissement du matériau, le phosphate de zirconium induit un ralentissement de la cristallisation. Cet effet retardateur a déjà été remarqué avec la montmorillonite (cf. III.2.1. c)) et serait dû à la charge qui limiterait la croissance cristalline.

Enfin, nous avons étudié l'évolution de la proportion de phase γ dans la phase cristalline à partir de la seconde montée en température (10°C/min) depuis le refroidissement à diverses vitesses.

Pour les deux plus hautes vitesses de refroidissement (30 et 50°C/min), la proportion de phase γ dans le film PA1/ 0,5 % ZrP /4,9_50 est supérieure à celle du film PA1/ 0% ZrP /6_50. Ce résultat prouve que le phosphate de zirconium, contrairement à la montmorillonite, semble être γ -gène mais uniquement dans certaines conditions, à savoir pour les vitesses de refroidissement élevées.

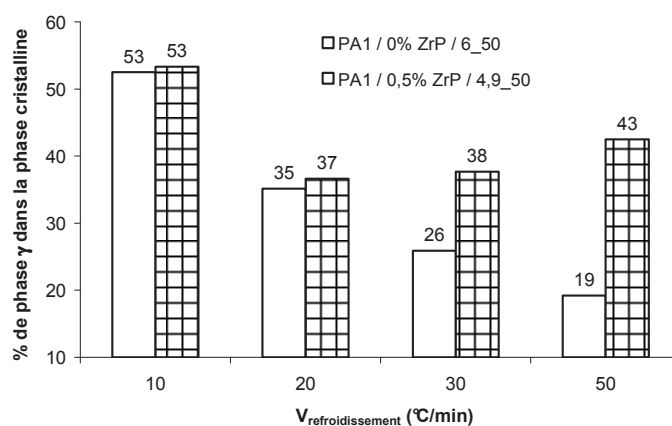


Figure 144 – Estimations des taux de phase γ des deux films lors de la seconde montée en température après diverses vitesses de refroidissement

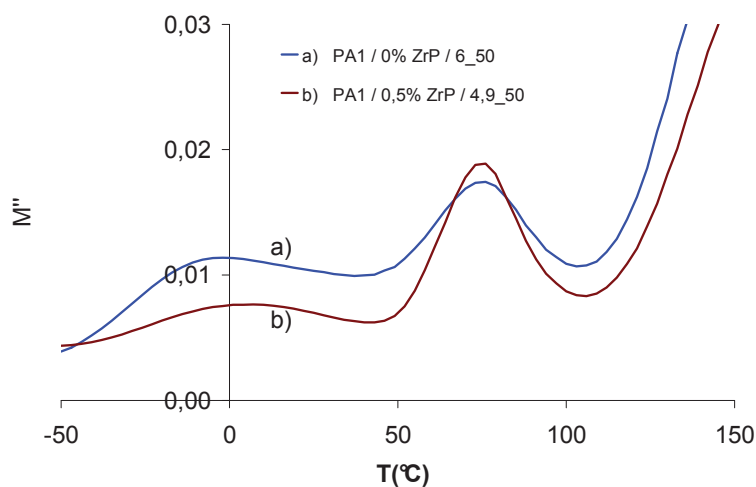
Cette charge synthétique seule semble donc, dans certains cas, favoriser la formation de la phase γ . En revanche, elle n'est pas γ -gène lorsqu'elle est couplée au procédé de mise en œuvre pour une T_{CR} de 50°C.

Nous allons terminer ce chapitre par l'étude de l'effet du ZrP sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe.

III.2.2. d) Effet du ZrP sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe

La mobilité moléculaire des films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50 a été analysée par mesure diélectrique selon le même protocole que les études précédentes.

La figure 145 représente la variation de M'' en fonction de la température des deux films.



**Figure 145 – Variation de M'' en fonction de la température des films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50
 $f=1900$ Hz**

La position du pic relatif à la relaxation α_{dry} est centrée sur $T = 76$ °C pour les deux films. La carte des relaxations α_{dry} de chaque film est représentée figure 146.

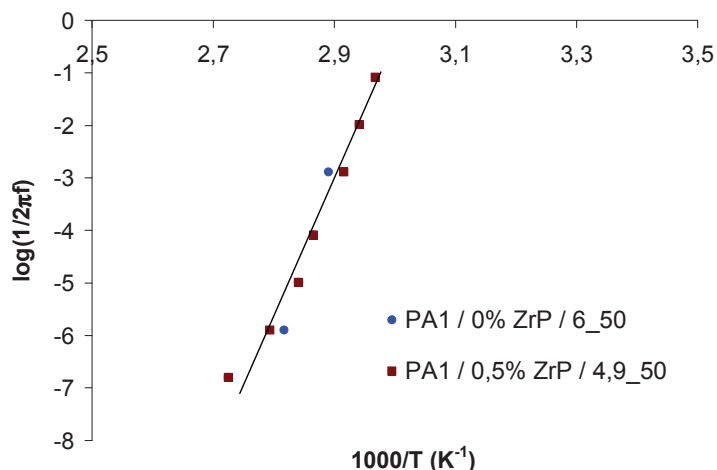


Figure 146 – Carte des relaxations α_{diry} des films PA1 / 0% ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5% ZrP / 4,9_50

L'ajout de phosphate de zirconium n'a pas d'impact sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe du film nanocomposite. Ce résultat, en accord avec les résultats tirés des analyses DRX aux petits angles, concorde avec les résultats de Wilkinson *et al.* [15]. Ces auteurs ont montré par DMA que l'ajout de 5% en masse de MMT **non modifiée** n'avait pas d'effet sur la T_g . Ils attribuent ce résultat au faible degré d'interaction entre les feuillets non modifiés et le PA6.

III.2.2. e) Conclusion

Contrairement à la montmorillonite, pour laquelle nous avons pu montrer qu'elle avait un impact important sur la microstructure du PA2 (à une $T_{CR}=50^\circ C$), l'ajout de phosphate de zirconium dans la matrice PA1 à cette même température de chill roll n'a aucun impact sur la morphologie et la structure de ce polymère. Contrairement à la montmorillonite, nous avons montré que le ZrP (après effacement de l'histoire thermique du matériau) pouvait être γ -gène, mais uniquement dans des conditions de refroidissement relativement rapide.

III.3. Conclusion

Cette partie expérimentale nous a permis d'étudier en détail l'effet du procédé de mise en œuvre et de l'ajout de nanocharges lamellaires (MMT et ZrP) sur la microstructure cristalline de films minces.

Tout d'abord, nous avons montré que la température de chill roll utilisée pour refroidir les films avait un impact important. Notamment, nous avons montré que l'utilisation d'une température de chill roll de 50°C conduisait à une quantité de phase γ plus faible que pour une T_{CR} de 125°C. De plus, pour cette T_{CR} de 50°C, la taille des lamelles cristallines et la mobilité moléculaire dans la phase morphe sont plus faibles. En revanche aucune orientation préférentielle des lamelles cristallines γ , ni de modification du taux de cristallinité n'est observée quelle que soit la température de chill roll utilisée. Concernant l'effet du taux d'étirage des films en phase fondu, nous n'avons observé aucune différence dans la gamme d'étude [6 – 10,8]. Le schéma de la figure 147, réalisé à partir de la représentation de quelques lamelles cristallines et amorphes (tout en respectant la proportion des phases α et γ , les tailles L_a et L_c et l'orientation aléatoire des lamelles), illustre les différences de microstructure cristalline entre un film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C et un film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C.

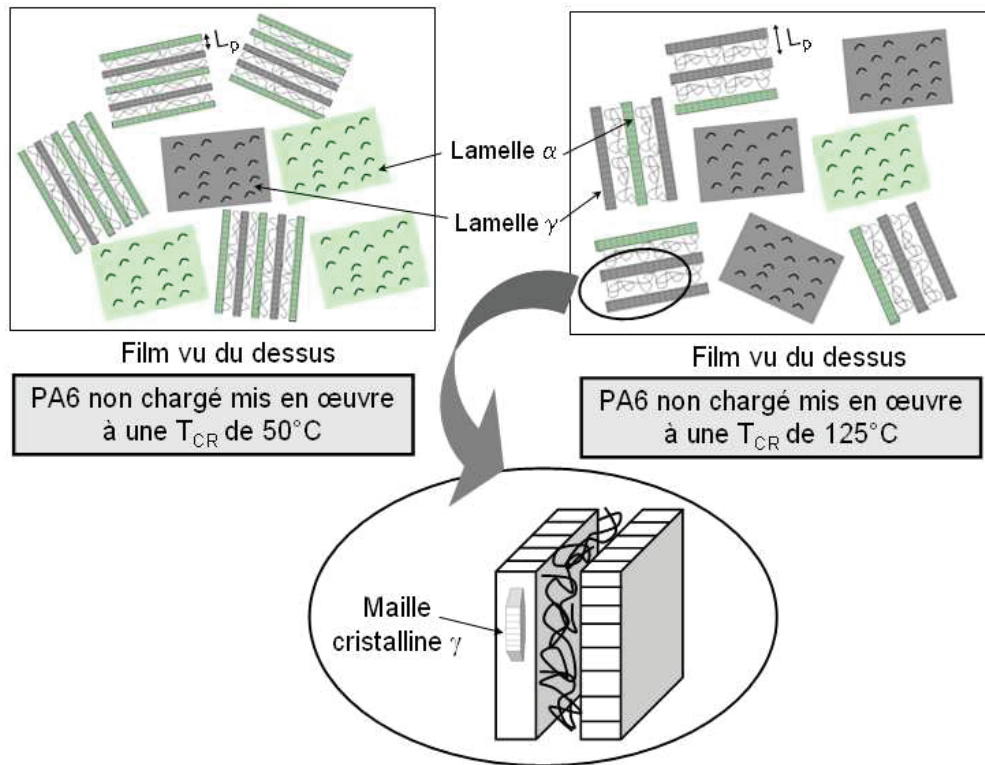


Figure 147 – Différence de morphologie en fonction de la température de chill roll dans le PA6 non chargé

Nous pouvons nous rendre compte aisément que le film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C a plus d'interface phase amorphe/phase cristalline que celui mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C .

Nous avons ensuite montré que l'ajout d'un faible taux de montmorillonite (0,5 et 1% en masse) avait un impact important sur la morphologie et la structure des films seulement pour une température de chill roll de 50°C .

La dispersion de la montmorillonite est aboutie pour les deux taux de charges et les deux températures de chill roll. Cette charge est également parallèle à la surface du film.

Concernant la morphologie, l'ajout de montmorillonite engendre une orientation des lamelles cristallines perpendiculairement à la surface du film quelle que soit la température de chill roll. La proportion de phase cristalline γ , la taille des lamelles cristallines et la mobilité moléculaire augmentent avec l'ajout de MMT, mais seulement à une température de chill de 50°C . D'ailleurs, les morphologies des nanocomposites mis en œuvre aux deux températures de chill roll différentes sont très proches.

Enfin, l'augmentation du taux de charges de 0,5 à 1% n'engendre pas de modification significative des caractéristiques morphologiques du polymère.

Nous avons terminé ce chapitre III par l'étude de l'effet de l'ajout de ZrP non modifié dans le polyamide 6 à une température de chill roll de 50°C. La charge est bien dispersée dans la matrice et les feuillets sont orientés favorablement (c'est-à-dire parallèlement au plan du film) pour l'étude des propriétés barrière.

L'impact de cette charge synthétique sur la morphologie des films est nul alors qu'il est important pour la MMT à cette même température. Les caractéristiques intrinsèques de la charge et/ou du procédé de mise en œuvre pourraient être responsables de ces différences. En effet, le phosphate de zirconium non modifié est initialement inséré dans le polyamide 6 par polymérisation in situ alors que la MMT modifiée est insérée par intercalation par extrusion.

Après avoir étudié en détails les aspects microstructuraux des différents films, nous allons désormais tenter de voir si les différentes morphologies générées soit par le procédé de mise en œuvre soit par l'ajout de charges jouent un rôle déterminant en termes de propriété de transport. Ce point va donc faire l'objet du quatrième chapitre.

III.4. Références bibliographiques

1. Xu R., et al., *New Biomedical Poly(urethane urea) / Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2000. **34**(2): p. 337-339.
2. Bharadwaj, *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 9189-9192.
3. Kojima, Y., et al., *Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Materials Research*, 1993. **8**(5): p. 1185-1189.
4. Phillip B. Messersmith, E.P.G., *Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. **33**(7): p. 1047-1057.
5. Yano, et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
6. Vlasveld, D.P.N., et al., *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12567-12576.
7. Kelnar, I., J. Kratochvíl, and J. Mikescaronová, *Shear flow effect on the crystalline forms in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**(5): p. 3387-3393.
8. Miri, V., et al., *Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Nylon6-Clay Nanocomposites: Combined Effects of Thermomechanical History, Clay Content, and Cooling Conditions*. *Macromolecules*, 2008. **41**(23): p. 9234-9244.
9. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. *Polymer*, 2003. **44**(14): p. 3945-3961.
10. Olivier L., et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.
11. Xiaohui Liu, Q.W.L.A.B.Z.Q., *Investigation on Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002. **287**(8): p. 515-522.
12. Xie, S., et al., *Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(14): p. 5417-5427.
13. Nielsen L.E., *Models for the permeability of filled polymer systems*. *Journal of macromolecular science*, 1967. **A1**: p. 929-942.
14. Jiang, T., et al., *Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(3): p. 459-466.
15. Wilkinson, A.N., et al., *Structure and Dynamic Mechanical Properties of Melt Intercalated Polyamide 6—Montmorillonite Nanocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006. **291**(8): p. 917-928.
16. Ibanes, C., et al., *High temperature behaviour of the crystalline phases in unfilled and clay-filled nylon 6 fibers*. *Polymer*, 2006. **47**(14): p. 5071-5079.
17. Yoon, et al., *Structure and property study of nylon-6/clay nanocomposite fiber*. *Polymer International*, 2004. **53**(12): p. 2072-2078.
18. Tung, J., et al., *Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(23): p. 10405-10418.
19. Picard E., Gerard J. F., and Espuche E., *Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay*

- dispersion state on the water transport properties at high water activity.* Journal of Membrane Science, 2008. **313**(1-2): p. 284-295.
20. Homminga, D., et al., *Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part II. Intercalated poly([epsilon]-caprolactone)/montmorillonite nanocomposites.* Polymer, 2006. **47**(5): p. 1620-1629.
 21. Lincoln, D.M., et al., *Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites.* Polymer, 2001. **42**(4): p. 1621-1631.
 22. Vermogen A., *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires.* 2006.
 23. Pospíšil, M., et al., *Intercalation of Octadecylamine into Montmorillonite: Molecular Simulations and XRD Analysis.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **245**(1): p. 126-132.
 24. Yudin, V.E., *Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites.* eXPRESS Polymer Letters. **2**: p. 485-493.
 25. Paci, M., S. Filippi, and P. Magagnini, *Nanostructure development in nylon 6-Cloisite® 30B composites. Effects of the preparation conditions.* European Polymer Journal, 2010. **46**(5): p. 838-853.
 26. Wilkinson, A.N., et al., *Tensile properties of melt intercalated polyamide 6 - Montmorillonite nanocomposites.* Composites Science and Technology, 2007. **67**(15-16): p. 3360-3368.
 27. Kenji Tamura, et al., *Layered silicate-polyamide-6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **47**(6): p. 583-595.
 28. Picard E., *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites a charges lamellaires - Optimisation des propriétés barrière* Thèse, 2007.
 29. Yebra-Rodríguez, A., et al., *Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites.* Applied Clay Science, 2009. **43**(1): p. 91-97.
 30. Hedicke, K., et al., *Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites.* Composites Science and Technology, 2006. **66**(3-4): p. 571-575.
 31. Murase, et al., *Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(6): p. 479-487.
 32. Liu, L., Z. Qi, and X. Zhu, *Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process.* Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(7): p. 1133-1138.
 33. Abacha. N and Kubouchi. M, *Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites.* eXPRESS Polymer Letters, 2009. **3**: p. 245-255.
 34. Alongi, J. and A. Frache, *Flame retardancy properties of [alpha]-zirconium phosphate based composites.* Polymer Degradation and Stability. **95**(9): p. 1928-1933.
 35. Alberti, G. and U. Costantino, *Recent progress in the intercalation chemistry of layered [alpha]-zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis.* Journal of Molecular Catalysis, 1984. **27**(1-2): p. 235-250.

CHAPITRE IV

Effet du procédé de mise en œuvre et des nanocharges sur les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol

IV.1.	Sorption de vapeur d'eau et d'eau liquide.....	210
IV.1.1.	Analyses des isothermes de sorption de vapeur d'eau pour les matériaux références et les nanocomposites à base de MMT	210
IV.1.2.	Cinétiques de sorption de vapeur d'eau	226
IV.1.3.	Comportement en présence d'eau liquide	230
IV.1.3. a)	Systèmes PA6/MMT	230
IV.1.3. b)	Systèmes PA6/ZrP.....	232
IV.1.4.	Conclusion.....	233
IV.2.	Sorption de vapeur d'éthanol et d'éthanol liquide	235
IV.2.1.	Analyses des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol pour les matériaux références et les nanocomposites à base de MMT	235
IV.2.1. a)	Systèmes PA6/MMT	235
IV.2.1. b)	Systèmes PA6/ZrP.....	246
IV.2.2.	Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol	253
IV.2.2. a)	Systèmes PA6/MMT	253
IV.2.2. b)	Systèmes PA6/ZrP.....	262
IV.2.3.	Comportement en présence d'éthanol liquide	264
IV.2.3. a)	Systèmes PA6/MMT	264
IV.2.3. b)	Systèmes PA6/ZrP.....	266
IV.2.4.	Conclusion.....	267
IV.3.	Discussion et proposition de mécanisme de sorption en regard de l'architecture/morphologie des films	270
IV.3.1.	Films non chargés.....	270
IV.3.2.	Nanocomposites à base de MMT	279
IV.3.3.	Comparaison des systèmes PA6/ZrP – PA6/MMT	283
IV.4.	Conclusion	287

IV.5. Références bibliographiques 289

Le chapitre précédent a permis d'étudier les effets du procédé de mise en œuvre et de l'ajout de charges lamellaires sur la morphologie de films minces de polyamide 6. L'utilisation de deux températures de chill roll différentes et l'ajout de montmorillonite modifiée à une T_{CR} de 50°C provoquent des modifications microstructurales importantes. En revanche, l'ajout de phosphate de zirconium n'a pas d'impact sur la morphologie du polyamide 6.

Nous allons étudier dans ce dernier chapitre les impacts de la composition des matériaux et des modifications morphologiques de la matrice polymère sur les propriétés de sorption d'eau et d'éthanol. Alors que l'amélioration des propriétés barrière est souvent reliée, pour les nanocomposites, à la dispersion des charges, à leur facteur de forme et à leur orientation [1-7], certaines études ont également montré que la structure cristalline même du matériau pouvait jouer un rôle important sur ces propriétés [8-10]. Ainsi, l'effet des charges sur les propriétés finales des films développés dans le cadre de notre étude pourrait être double : direct, par un effet de tortuosité et indirect, par une modification de la morphologie du polyamide 6.

Ce chapitre IV s'attachera à décrire les mécanismes de sorption d'eau et d'éthanol dans les films, et ce en atmosphère vapeur et liquide. Ces propriétés seront étudiées pour les films préparés pour les températures de chill roll de 50 et 125°C à partir des systèmes PA6/MMT et PA6/ZrP et de leurs références respectives. L'étude de l'effet de l'étirage sur les propriétés de sorption est reportée en annexe (cf. Annexe 1). En effet, nous avons vu que pour la gamme d'étirage étudiée, aucune variation sensible de la morphologie et de la mobilité de chaînes n'était mise en évidence. Comme attendu, les résultats de l'annexe 1 montrent qu'aucune modification des propriétés de transport n'est observée pour la gamme d'étirage considérée.

Nous tenterons de comprendre au travers de nos résultats et analyses comment la taille et la nature de la molécule diffusante peuvent influencer sur les mécanismes de transport. Cette étude nous permettra également de sonder l'architecture des films selon des approches non appréhendées par les techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans le chapitre III. En effet, les molécules diffusantes, de par leur taille, pourront être des moyens très performants pour apporter des informations additionnelles sur la phase amorphe et les interfaces entre la phase amorphe et la phase cristalline.

Le but ultime de ce dernier chapitre sera ainsi d'établir un lien entre la morphologie, la structure et les propriétés de transport à l'eau et à l'éthanol des films.

Pour chaque couple matériau/molécule diffusante, nous établirons les isothermes et les cinétiques de sorption que nous analyserons ensuite selon des modèles qui permettront d'identifier les mécanismes mis en jeu et de calculer des paramètres caractéristiques du transport. Nous verrons également que la confrontation des résultats obtenus à l'éthanol et l'eau nous permettra d'obtenir des informations supplémentaires sur la morphologie de la matrice.

Cette partie sera complétée par une étude de sorption en atmosphère eau et éthanol liquide.

IV.1. Sorption de vapeur d'eau et d'eau liquide

Les mécanismes de sorption de vapeur d'eau ont été étudiés à 40°C sur les films nanocomposites à base de MMT et leurs références. Les effets de la température de chill roll et de l'ajout de MMT ont pu ainsi être appréhendés.

La sorption d'eau liquide a quant à elle été étudiée à 22°C, par essuyage-pesée après différents temps d'immersion dans le liquide, pour les films à base de MMT et de ZrP.

IV.1.1. Analyses des isothermes de sorption de vapeur d'eau pour les matériaux références et les nanocomposites à base de MMT

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau des deux films non chargés PA2 /0%MMT/7_50, PA2/0%MMT/7_125 et de la montmorillonite utilisée pour la mise en œuvre des nanocomposites sont représentées figure 148.

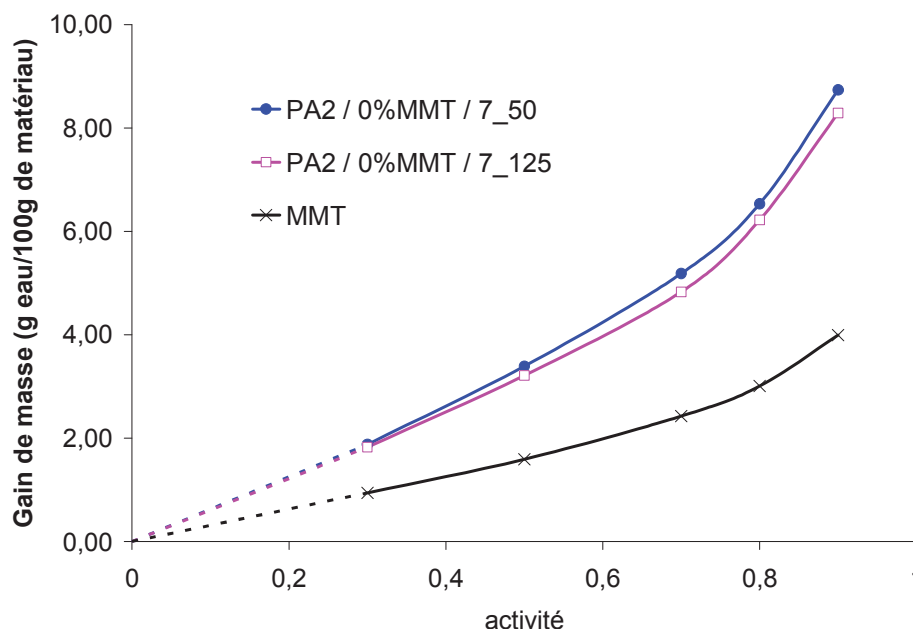


Figure 148 – Isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C des films références et de la MMT modifiée

La forme des isothermes obtenue pour les deux films références correspond à celle décrite dans la littérature [6, 11, 12]. La masse sorbée augmente linéairement avec l'activité pour les activités comprises entre 0,3 et 0,6 puis une déviation positive par rapport à la linéarité est

observée à plus haute activité. Du fait de l'absence de points de mesures à très basse activité ($a = 0,1$), il est difficile de statuer quant à la linéarité ou non de la partie de courbe à basse activité qui a, de ce fait, été tracée en pointillés. Toutefois, la majorité des résultats de la littérature s'accordent à dire que la concavité, si elle est détectée, est très faible [13, 14].

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre bibliographique, cette forme d'isotherme peut être interprétée par le mécanisme suivant [11, 15] :

Les molécules d'eau vont venir se fixer sur des sites spécifiques et hydrophiles du PA6 à basses activités. Deux mécanismes différents ont été proposés pour expliquer les interactions entre l'eau et le PA6 (ces mécanismes font intervenir, soit les atomes d'oxygène de deux groupes amides, soit le carbonyle d'un groupe amide et le NH d'un autre). Ensuite, aux activités intermédiaires, les sites hydrophiles sont saturés et les molécules d'eau sont dispersées aléatoirement dans la matrice PA6. Enfin, comme le polyamide a la faculté de gonfler à haute activité, les molécules d'eau s'agrègent sur des molécules d'eau déjà sorbées. Ce phénomène se traduit par une déviation positive de l'isotherme par rapport à la linéarité.

La figure 148 montre que la différence de quantité d'eau sorbée par les deux films références s'avère faible. Toutefois, le film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C semble avoir une capacité de sorption d'eau légèrement supérieure à celui mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C.

L'isotherme d'adsorption d'eau de la montmorillonite modifiée (figure 148) montre que cette charge présente une hydrophilie non négligeable. La capacité d'adsorption d'eau est du même ordre de grandeur que celle déterminée par E. Picard [16] sur différentes montmorillonites organophiles.

Les matériaux nanocomposites de notre étude vont contenir au maximum 1% en masse de montmorillonite. Il semble donc intéressant de calculer en préambule la quantité d'eau théorique sorbée dans de tels nanocomposites en supposant l'additivité des contributions de chacun des constituants. Ceci suppose qu'il n'y a ni défauts à l'interface charges/matrice, ni interactions fortes qui limiteraient la quantité d'eau (ad)sorbée par chacune des phases.

Nous avons calculé, à partir de l'isotherme d'un film référence (nous avons considéré celle du PA2/0%MMT/7_50), l'isotherme **théorique** d'un nanocomposite composé, d'une part, de

99% en masse de PA6 et de 1% en masse de MMT hydrophile. Nous avons également calculé une seconde isotherme théorique, mais cette fois-ci en supposant que les charges agissaient comme des entités imperméables, ce qui est généralement supposé dans la littérature.

L'allure des isothermes obtenue est représentée figure 149.

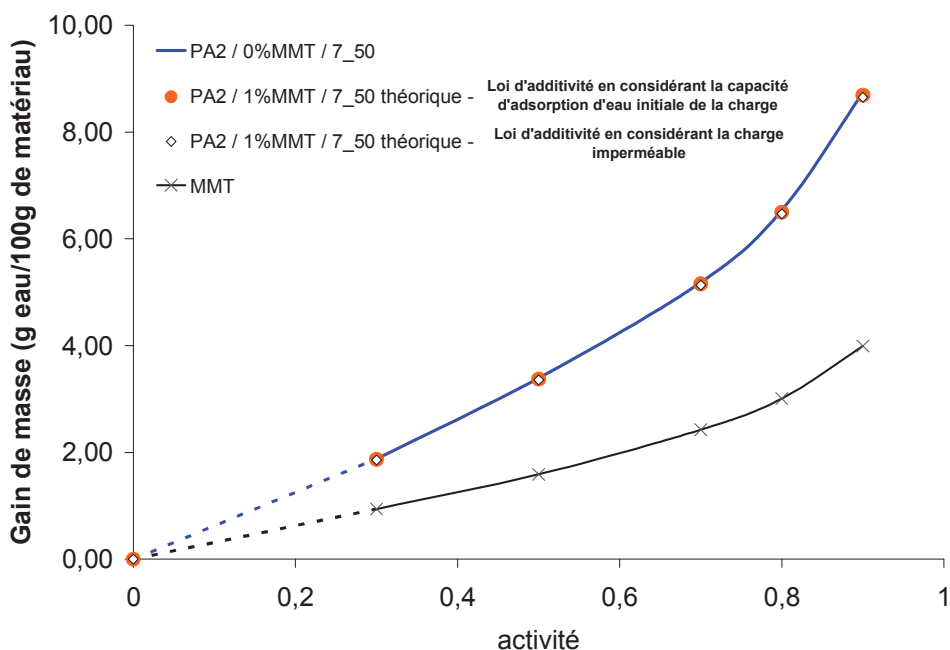


Figure 149 – Comparaison des isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C du PA2 / 0%MMT / 7_50, de la MMT modifiée, et des isothermes des nanocomposites PA2 / 1%MMT / 7_50 calculées à partir d'un taux de PA référence de 99% et d'un taux de MMT de 1% selon deux hypothèses : i) La charge conserve dans le nanocomposite sa capacité d'adsorption initiale, ii) la charge est imperméable

Les isothermes du PA2/0%MMT/7_50 et des PA2/1%MMT/7_50 **théoriques** sont superposées du fait du très faible taux de charges contenu dans les nanocomposites.

Nous avons représenté figure 150, les isothermes de sorption de vapeur d'eau des films nanocomposites déterminées expérimentalement à 40°C.

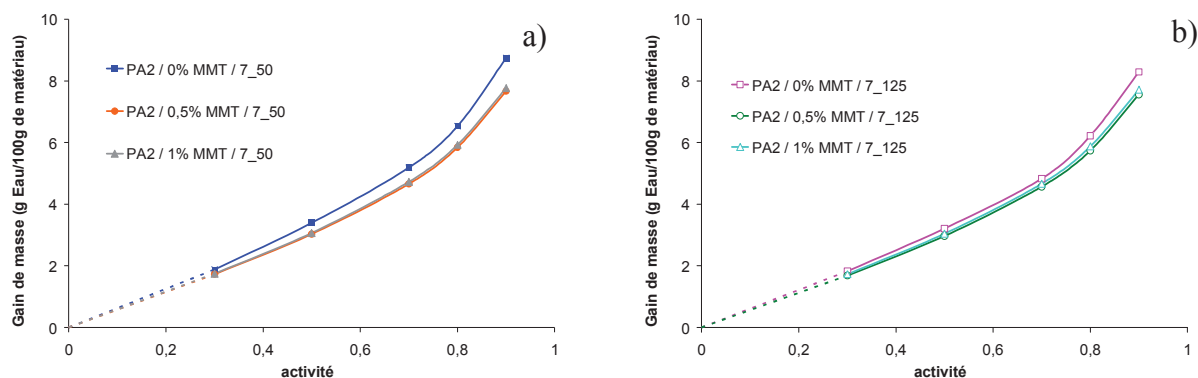


Figure 150 – Isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C des films références et des nanocomposites à base de MMT (exprimées en g d'eau /100g de matériau)
 a) $T_{CR} = 50^{\circ}C$, b) $T_{CR} = 125^{\circ}C$

L'introduction de 0,5% en masse de MMT conduit à une diminution faible mais significative des quantités d'eau sorbée sur toute la gamme d'activité. Cette diminution est un peu moins marquée pour le film préparé à une T_{CR} de 125°C. L'augmentation du taux de charges à 1% n'induit pas d'effet supplémentaire. On remarque enfin que l'ajout de MMT tend à conférer aux films nanocomposites des capacités de sorption identiques quelle que soit la température de chill roll.

Les capacités de sorption des films nanocomposites sont inférieures à celles des films références et à celles prévues par les lois d'additivité (figure 149). Cela sous entend donc que la charge joue un rôle indirect sur la capacité de sorption de la phase amorphe du polymère, cette phase étant la seule impliquée dans le mécanisme de sorption. En effet, la phase cristalline des polymères est considérée comme imperméable.

Afin d'analyser plus en détails les phénomènes mis en jeu, nous avons ramené les quantités d'eau sorbée à la phase amorphe du polymère (le taux de cristallinité considéré est celui déterminé au chapitre III pour ces films et il est de 30%) et nous avons modélisé les isothermes. Les trois modèles utilisés et sur lesquels nous reviendrons ci-après permettront entre autre de calculer des paramètres caractéristiques du transport tels que le nombre moyen de molécules par agrégat (N_c) et le nombre de sites de sorption par motif amorphe.

La modélisation a été effectuée à partir des fractions volumiques d'eau Φ_{eau} sorbée dans la phase amorphe du matériau (équation 70).

$$\phi_{\text{eau}} = \left(1 + \frac{\rho_{\text{eau}}}{G \cdot \rho_{\text{PA6}}} \right)^{-1}$$

Équation 70

Avec, ρ_{eau} et ρ_{PA6} , les masses volumiques d'eau et de PA6, respectivement.

G , le gain de masse exprimé par rapport à la phase amorphe.

L'évolution des fractions volumiques d'eau sorbée dans la phase amorphe des films références et nanocomposites est illustrée figure 151.

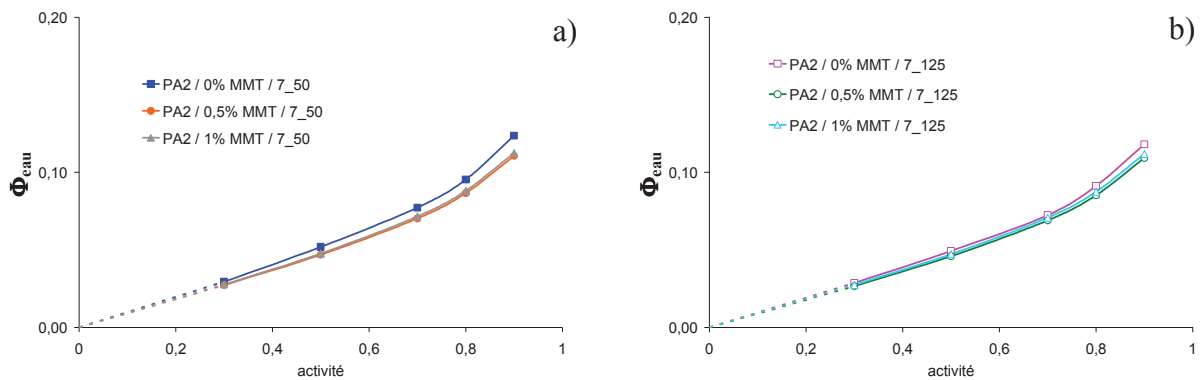


Figure 151 – Evolution de la fraction volumique d'eau sorbée dans la phase amorphe du PA6 en fonction de l'activité pour les films références et les nanocomposites à base de MMT. a) $T_{\text{CR}} = 50^\circ\text{C}$, b) $T_{\text{CR}} = 125^\circ\text{C}$

Le premier modèle que nous avons choisi d'utiliser est le modèle de Flory-Huggins à χ constant [17]. Son expression est rappelée équation 71 :

$$\ln a = \ln \phi_{\text{eau}} + (1 - \phi_{\text{eau}}) + \chi_{\text{PA6/eau}} (1 - \phi_{\text{eau}})^2$$

Équation 71

Avec, a , l'activité de l'eau.

$\chi_{\text{PA6/eau}}$, le paramètre d'interaction du système PA6/eau.

ϕ_{eau} , la fraction volumique d'eau dans la phase amorphe.

N'ayant qu'un seul paramètre ajustable, ce modèle permet néanmoins d'avoir des informations sur les interactions entre le polymère et le pénétrant.

Les deux autres approches concernent le modèle ENSIC (ENgaged Species Induced Clustering) [18, 19] et le modèle GAB (Guggenheim - Anderson – de Boer) [20-22]. Ces deux modèles sont caractérisés par deux et trois paramètres ajustables, respectivement.

Le modèle GAB permet de décrire à la fois les isothermes de type BET II et les isothermes de type BET III. Par ailleurs, à notre connaissance, le modèle ENSIC n'a jamais été utilisé pour modéliser les isothermes de sorption d'eau dans le polyamide 6.

Le modèle ENSIC permettra notamment de décrire et de quantifier avec précision l'affinité des molécules d'eau avec le polymère. Cette affinité est caractérisée par la constante k_p . Il permettra également de quantifier l'affinité des molécules pénétrantes avec des molécules déjà sorbées. Cette affinité est alors caractérisée par la constante k_s . Ces deux constantes sont reliées à la fraction volumique d'eau dans la phase amorphe selon l'équation 72 suivante :

$$\phi_{\text{eau}} = \frac{e^{(k_s - k_p)a} - 1}{(k_s - k_p) / k_p}$$

Équation 72

Le modèle GAB permet quant à lui de quantifier la quantité d'eau nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption par une molécule d'eau. Ce modèle a été utilisé par Picard *et al.* [14] pour modéliser la sorption d'eau de films de PA6 à base de MMT élaborés par procédé blown [14, 16].

L'expression de la fraction volumique d'eau dans la phase amorphe pour le modèle GAB est donnée équation 73.

$$\phi_{\text{eau}} = \left(1 + \frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{PA6}}} \cdot \frac{(1 - k.a)(1 + (c_{\text{GAB}} - 1).k.a)}{a_m.c_{\text{GAB}}.k.a} \right)^{-1}$$

Équation 73

Avec, a_m , la quantité d'eau nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption par une molécule d'eau.

c_{GAB} , la constante de Guggenheim, qui est l'énergie associée aux liaisons entre les molécules d'eau et les premiers sites de sorption

k , un facteur correctif, qui relie les propriétés des molécules dans les multicouches aux molécules à l'état liquide

L'efficacité de chacun des modèles a pu être estimée grâce au coefficient de régression R^2 et au module de déviation moyen défini comme suit :

$$\text{MRD} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_i - y_{pi}|}{y_i}$$

Équation 74

Avec, y_i , la valeur expérimentale.

y_{pi} , la valeur calculée.

N , le nombre de points expérimentaux.

Un module faible est l'indice d'un très bon lissage.

Nous avons représenté figure 152 pour exemple, la modélisation de l'isotherme de sorption d'eau du film PA2/0%MMT/7_50 à l'aide des trois modèles que nous venons de décrire.

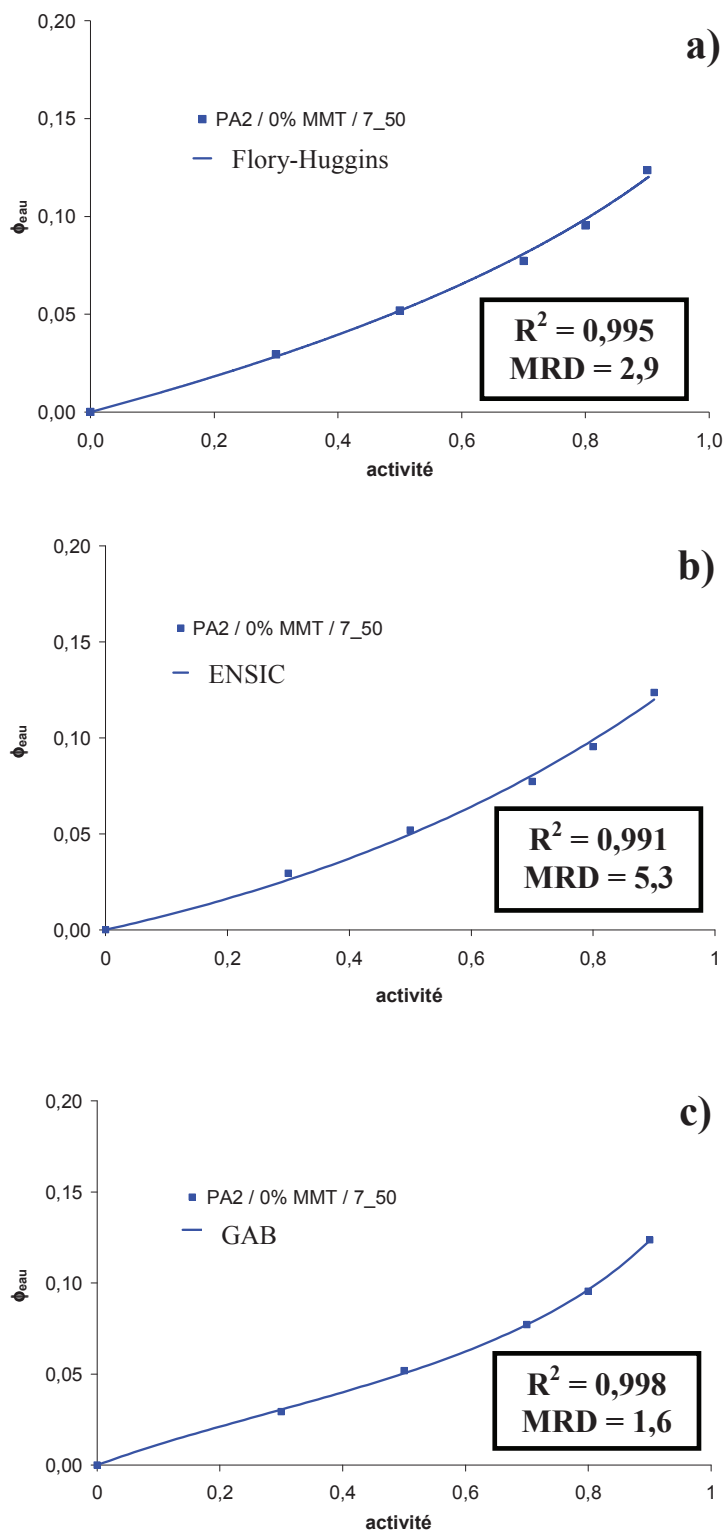


Figure 152 – Modélisation de l’isotherme de sorption de vapeur d’eau du film PA2 / 0% MMT / 7_50 à partir des modèles a) de Flory-Huggins, b) ENSIC et c) GAB

Les trois modèles permettent d’ajuster correctement l’évolution expérimentale de la fraction volumique d’eau dans la phase amorphe sur la gamme d’activité (0 – 0,9).

Nous avons résumé dans le tableau 26 les paramètres propres à chaque modèle, ainsi que les valeurs de R^2 et MRD.

Flory Huggins					
Films	$\chi_{PA6/eau}$	MRD	R^2		
PA2 / 0% MMT / 7_50	1,47	2,9	0,995		
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	1,55	3,1	0,995		
PA2 / 1% MMT / 7_50	1,53	3,0	0,995		
PA2 / 0% MMT / 7_125	1,51	3,7	0,992		
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	1,56	3,0	0,995		
PA2 / 1% MMT / 7_125	1,54	3,1	0,995		
ENSIC					
Films	k_p	k_s	MRD	R^2	
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,071	1,34	5,3	0,991	
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	0,069	1,30	4,8	0,993	
PA2 / 1% MMT / 7_50	0,067	1,26	4,7	0,993	
PA2 / 0% MMT / 7_125	0,065	1,29	5,7	0,989	
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	0,068	1,26	4,8	0,993	
PA2 / 1% MMT / 7_125	0,067	1,27	4,9	0,993	
GAB					
Films	a_m	c_{GAB}	k	MRD	R^2
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,042	3,4	0,78	1,6	0,998
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	0,040	3,2	0,76	0,9	0,999
PA2 / 1% MMT / 7_50	0,041	3,2	0,76	0,9	0,999
PA2 / 0% MMT / 7_125	0,038	3,8	0,79	1,4	0,999
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	0,039	3,2	0,76	1,0	0,999
PA2 / 1% MMT / 7_125	0,040	3,3	0,76	0,9	0,999

Tableau 26 – Valeurs de χ (Flory-Huggins), k_p , k_s (ENSIC), a_m , c_{GAB} , k (GAB), MRD et R^2 pour les films références et nanocomposites à base de MMT tirées de la modélisation des isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C

Les valeurs R^2 sont très proches de 1 et celles du module de déviation moyen suffisamment faibles pour affirmer que les modèles de Flory-Huggins, ENSIC et GAB peuvent être appliqués à nos isothermes de sorption de vapeur d'eau.

Compte tenu des incertitudes liées à la modélisation, les valeurs du paramètre d'interaction $\chi_{PA6/eau}$ peuvent être considérées comme identiques pour l'ensemble des films, excepté pour le PA2 / 0% MMT / 7_50 qui montre une valeur de $\chi_{PA6/eau}$ légèrement plus faible.

Concernant les paramètres du modèle ENSIC, les valeurs de k_s (traduisant l'affinité eau pénétrante/eau déjà sorbée) sont supérieures aux valeurs de k_p (traduisant l'affinité eau pénétrante/polymère), et ce, quel que soit le système étudié. D'après Favre *et al.* [19], cela traduirait un phénomène d'agrégation au sein du polymère. Ainsi, et comme attendu, les molécules d'eau s'agrègent dans nos films références et nanocomposites.

Les valeurs de k_p peuvent être considérées comme sensiblement similaires entre tous nos films, même si là encore une valeur légèrement plus élevée est observée pour le PA2 / 0% MMT / 7_50. D'après Perrin *et al.* [23], plus la valeur de k_p est grande, plus l'affinité entre le polymère et la molécule pénétrante est importante. La quasi constance des valeurs de k_p pour l'ensemble de nos films semble assez logique dans la mesure où la composition chimique de la phase amorphe est la même quel que soit le matériau et dans le sens où, selon les analyses morphologiques menées dans le chapitre III, les principales différences résident en des effets d'orientation de la phase cristalline qui ne devraient pas avoir d'influence sur les paramètres thermodynamiques du transport et en des effets de mobilité de chaînes et de taille de lamelles cristallines et inter-cristallines. Il semble donc que ces effets jouent peu sur la capacité de sorption d'eau. Il sera intéressant de voir s'ils se feront plus ressentir au niveau de la diffusion.

Concernant les valeurs de k_s , il semblerait qu'il existe également une légère différence entre le PA2/0% MMT/7_50 et tous les autres films. Toujours selon Perrin *et al.* [23], plus la valeur de k_s est grande, plus l'affinité entre les molécules de solvant déjà sorbées et les molécules pénétrantes est importante.

Le modèle GAB permet de calculer les paramètres a_m , c_{GAB} et k . Là encore, ces paramètres sont sensiblement similaires pour la famille de films étudiés.

Enfin, on peut remarquer que le modèle GAB rend compte d'une très faible concavité aux basses activités (c), figure 152). Ce modèle GAB est sans doute le modèle le plus adéquat par rapport à la forme attendue de l'isotherme.

A partir des paramètres respectifs de chaque modèle, nous avons pu représenter l'évolution du nombre moyen de molécules d'eau par agrégat (N_c) formé dans la phase amorphe de PA6 sur toute la gamme d'activité (figure 153). Le trait horizontal placé sur chacune des figures représente les molécules d'eau sorbées individuellement dans la phase amorphe. Les équations permettant d'effectuer ce calcul sont rappelées sur chaque graphe.

A faible activité, il n'y a pas de phénomène d'agrégation puisque N_c est égal à 1 pour tous les films. Dans cet intervalle d'activité, l'eau est distribuée de manière unitaire dans la phase amorphe. Au-delà de l'activité 0,5 – 0,6, les interactions entre les molécules d'eau pénétrantes et celles déjà sorbées apparaissent, donnant lieu à un phénomène d'agrégation, certes modéré, mais significatif. Il est important de noter également que les allures de courbes observées dans le cas des modèles de Flory-Huggins et GAB sont similaires et tendent vers les mêmes valeurs de N_c à haute activité ($N_c \approx 2,2 - 2,4$ à une activité de 0,9). En revanche, pour le modèle ENSIC, l'évolution de N_c est différente (N_c tend à augmenter en continu) et le nombre moyen de molécules par agrégat est plus faible que pour les deux autres modèles ($N_c \approx 1,5$ à une activité de 0,9).

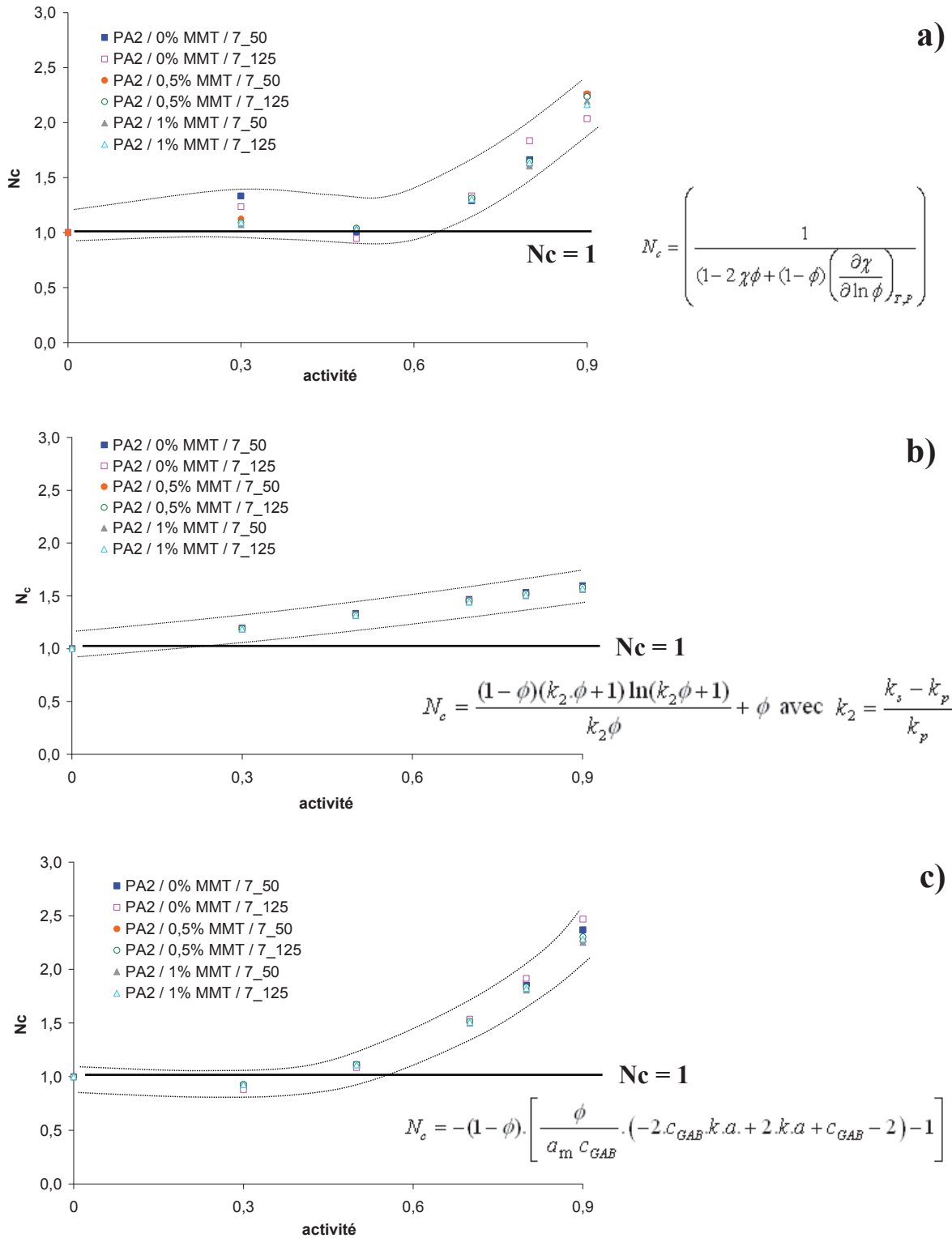


Figure 153 – Evolution du nombre moyen de molécules d'eau par agrégat en fonction de l'activité pour les films références et les nanocomposites à base de MMT. Les valeurs de N_c sont calculées à partir des modèles de a) Flory-Huggins, b) ENSIC et c) GAB

Le modèle ENSIC ne permet pas, contrairement aux modèles de Flory-Huggins et GAB, de décrire avec précision l'évolution des phénomènes d'agrégation de molécules d'eau dans les films.

Quoi qu'il en soit, les phénomènes d'agrégation d'eau sont modérés et le nombre moyen de molécules d'eau par agrégat dans la phase amorphe est indépendant de la T_{CR} et de la présence de charges.

Picard *et al.* [14], qui ont étudié les phénomènes de sorption d'eau dans des films de PA6 et P6/MMT à travers le modèle GAB, montrent également qu'à faible activité (0 – 0,4), les molécules d'eau ne s'agrègent pas ($N_c = 1$), tandis qu'elles commencent à s'agréger dans le domaine de plus haute activité sans dépasser la valeur de 2 molécules d'eau par agrégat. Ces auteurs soulignent également que l'ajout de charges, même à taux relativement élevé (13% en masse), n'a pas d'effet sur le nombre moyen de molécules par agrégat.

L'application directe de la théorie de Zimm et Lundberg a été utilisée par Murase *et al.* [13] comme moyen de calcul de l'évolution du nombre moyen de molécules d'eau par agrégat dans des films de PA6 et PA6/2%MMT. Leurs résultats montrent que N_c vaut 1 sur l'intervalle d'activité [0 – 0,7] puis augmente à partir d'une activité de 0,75 pour atteindre le nombre de 2,6 et 3 molécules d'eau par agrégat à une activité de 0,9 pour les films PA6 et PA6/2%MMT, respectivement. L'ajout de charges aurait donc dans ce cas un léger impact.

Ces études tirées de la littérature sont en bon accord avec les évolutions et valeurs de N_c que nous avons proposées.

Afin d'aller plus loin dans l'étude des mécanismes, nous avons calculé à partir des données de sorption, le nombre de molécules d'eau ($n(\text{eau})$) par motif constitutif PA6 de la phase amorphe. L'évolution de cette grandeur en fonction de l'activité est représentée en figure 154.

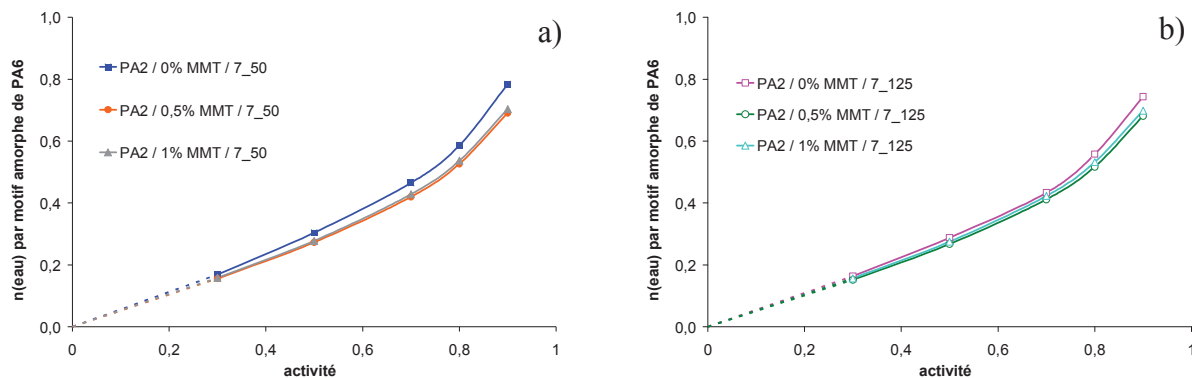


Figure 154 – Isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C des films références et des nanocomposites à base de MMT (exprimées en nombre de molécules d'eau sorbée par motif constitutif amorphe de PA6)
 a) $T_{CR} = 50^{\circ}C$, b) $T_{CR} = 125^{\circ}C$

A travers cette figure, nous pouvons voir que moins d'une molécule d'eau vient se fixer sur un motif amorphe de PA6, et ce, quel que soit le système. Ceci montre que même si le PA6 est considéré comme un matériau hydrophile, sa capacité de sorption reste toutefois limitée en comparaison de polymères tels que par exemple le chitosane qui sorbe déjà à une activité de 0,6 : 2 molécules d'eau par motif constitutif amorphe [24, 25].

Nous avons ensuite calculé pour chaque activité, chaque matériau et chaque modèle, le rapport $n(eau)/N_c$, qui représente le nombre moyen de sites de sorption par motif amorphe de PA6. Les résultats sont donnés figure 155. Cette démarche, déjà utilisée par S. Despond [24, 25], avait permis de conclure de façon précise sur le mécanisme de sorption d'eau dans le chitosane (2 molécules d'eau initialement sorbées par motif constitutif amorphe suivi d'une formation de clusters autour de ces 2 molécules d'eau).

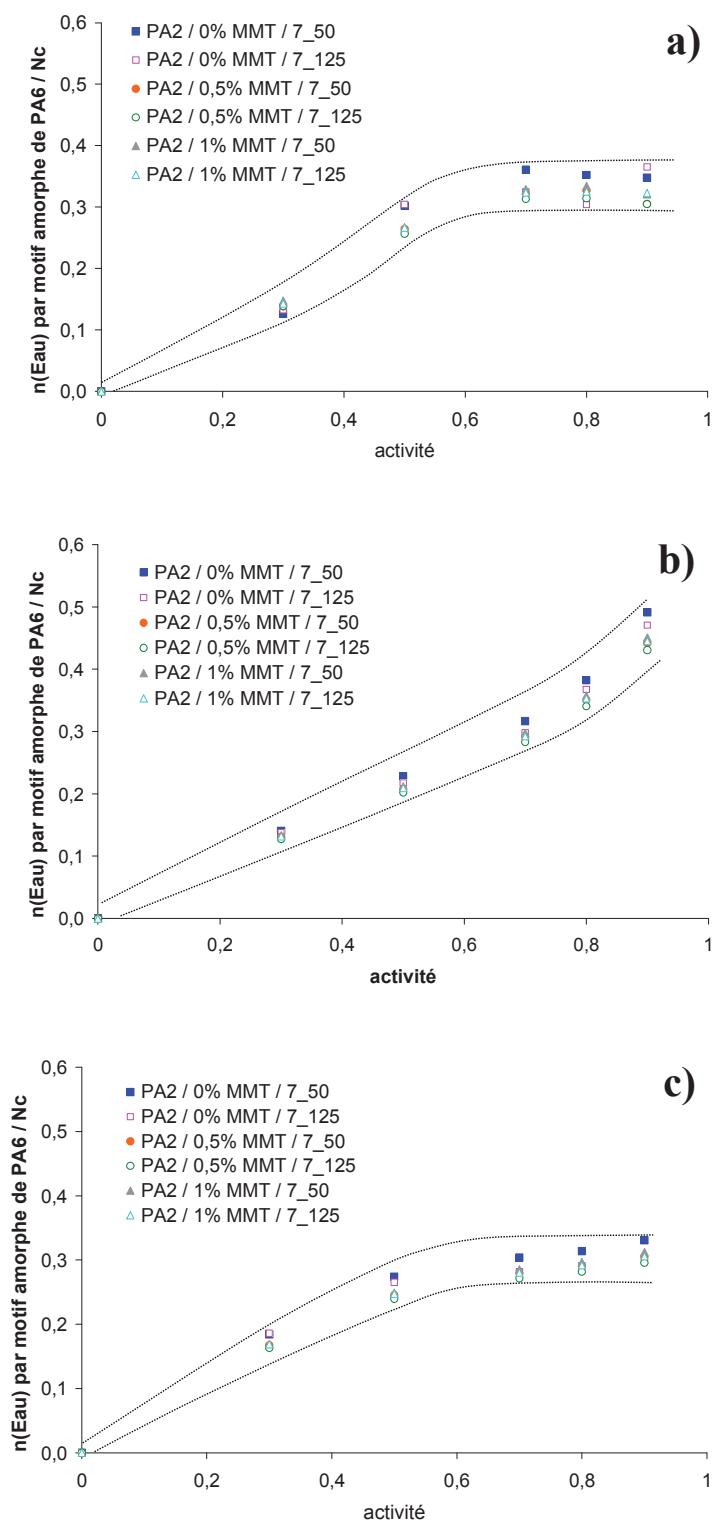


Figure 155 – Evolution du rapport $n(\text{Eau})$ par motif amorphe de PA6 sur N_c pour les films références et les nanocomposites à base de MMT. Les valeurs de N_c considérées sont celles obtenues à partir des modèles a) de Flory-Huggins, b) ENSIC et c) GAB

Les modèles de Flory-Huggins et GAB induisent des évolutions de $n(\text{eau})/N_c$ identiques. Les différences entre les films (PA ou PA/MMT) restent du domaine des incertitudes. L'allure des

courbes peut s'interpréter de la façon suivante : pour les faibles activités (0 – 0,6), le nombre de sites de sorption augmente. Cette augmentation traduit la sorption de molécules d'eau individualisées sur des sites du motif amorphe de PA6 (sites polaires - CO, - NH et les volumes libres préexistants). Aux hautes activités, le rapport $n(\text{eau})/N_c$ ne varie plus et vaut environ 0,32 pour le modèle de Flory-Huggins et environ 0,3 pour le modèle GAB : le phénomène d'agrégation des molécules d'eau sur des molécules déjà sorbées a lieu.

Nous venons donc de montrer, d'une part, que les modèles de Flory-Huggins et GAB permettaient de décrire avec une très grande similitude les mécanismes de sorption d'eau dans nos systèmes, et d'autre part, que le nombre de sites de sorption sur un motif de PA6 était très faible. Plus concrètement, pour 10 motifs de PA6, seulement 3 sites de sorption seraient occupés par 2,4 molécules d'eau en moyenne à une activité de 0,9.

Le modèle ENSIC, quant à lui, semble moins adapté à nos matériaux. En effet, l'allure de l'évolution du rapport $n(\text{eau})/N_c$ est totalement différente de celles des modèles de Flory-Huggins et GAB. Ce modèle ENSIC ne permet pas d'établir une description précise des deux étapes de sorption obtenues par les deux modèles précédents.

A travers cette première partie, nous avons montré, d'une part, que les différences de capacité de sorption de vapeur d'eau des films nanocomposites et de leurs références étaient très modérées, même si le film PA2/0%MMT/7_50 semble sorber légèrement plus d'eau que les autres films et d'autre part, que les modèles de Flory-Huggins et GAB permettaient de décrire avec une très grande similitude les mécanismes de sorption d'eau. Ces modèles nous ont notamment permis de montrer qu'il existait deux étapes de sorption bien distinctes au sein de la phase amorphe de PA6 : une première étape qui serait liée à une distribution des molécules d'eau de façon unitaire au sein de la phase amorphe et une seconde étape liée à un phénomène d'agrégation des molécules d'eau sur les molécules déjà sorbées. Le modèle ENSIC, bien que satisfaisant pour ajuster les isothermes de sorption d'eau, n'est pas efficace pour décrire les mécanismes de sorption.

Nous allons nous intéresser dans la partie qui suit, à l'étude des cinétiques de sorption de vapeur d'eau à 40°C.

IV.1.2. Cinétiques de sorption de vapeur d'eau

Les cinétiques de sorption de vapeur d'eau ont été étudiées pour chaque activité à partir des courbes montrant l'évolution de la quantité m_t/m_{eq} en fonction de la racine carrée du temps, normalisée à l'épaisseur des films. Les courbes, pour les films références et les nanocomposites et pour les activités de 0,5 et 0,8, sont illustrées figure 156.

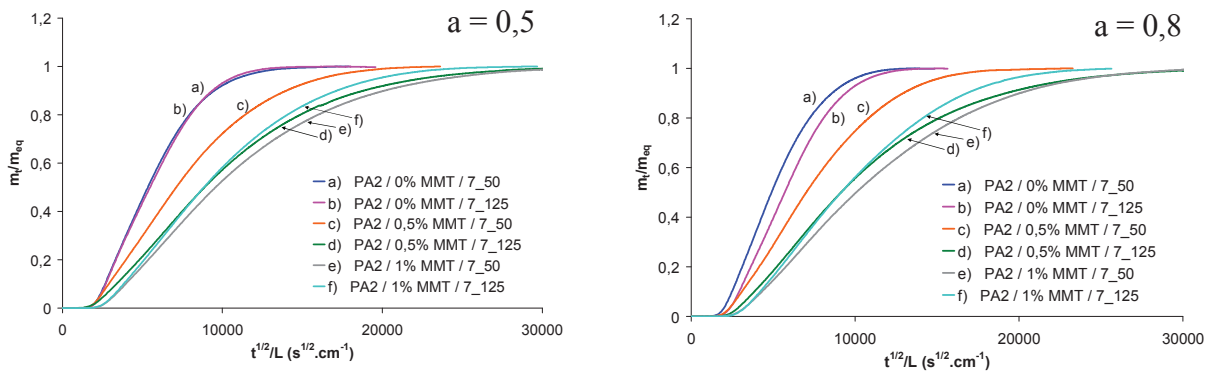


Figure 156 – Cinétiques de sorption de vapeur d'eau à 40°C des films références et des nanocomposites à base de MMT pour $a = 0,5$ et $0,8$

Tout d'abord, nous noterons que les prises en eau ne commencent pas de façon instantanée. Un décalage est observé et il correspond au délai nécessaire (environ 100 secondes) pour que l'activité de vapeur fixée soit établie parfaitement dans l'appareillage.

Ensuite, les courbes m_t/m_{eq} en fonction de $t^{1/2}/L$ présentées figure 156 sont linéaires et ne présentent pas de points d'inflexion avant d'atteindre un équilibre. Ces courbes semblent donc refléter une diffusion fickienne.

D'un point de vue purement qualitatif, nos courbes montrent que la diffusion des molécules d'eau dans le film PA2/0%MMT/7_50 est légèrement plus rapide que dans le film PA2/0%MMT/7_125. Néanmoins, l'écart est très faible.

L'ajout de 0,5% en masse de MMT induit une diminution significative de la vitesse de diffusion des molécules d'eau, et ce, quelle que soit la température de chill roll. Toutefois, cette diminution est plus marquée dans le film mis en œuvre à une température de chill roll de 125°C.

Pour un taux de charge de 1%, la diffusion n'est ralentie que pour le film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C. La différence de cinétique entre les films nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de 50 et 125°C est donc plus marquée à 0,5% de MMT qu'à 1% de MMT.

Dans le cas d'une diffusion fickienne, la quantité m_t/m_{eq} est reliée au temps par l'équation suivante :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right]$$

Équation 75

Avec, D le coefficient de diffusion des molécules de pénétrant et L, l'épaisseur du film.

Les cinétiques ont pu être modélisées à l'aide de l'équation 75. Un exemple de confrontation entre courbe expérimentale et courbe théorique est donné figure 157.

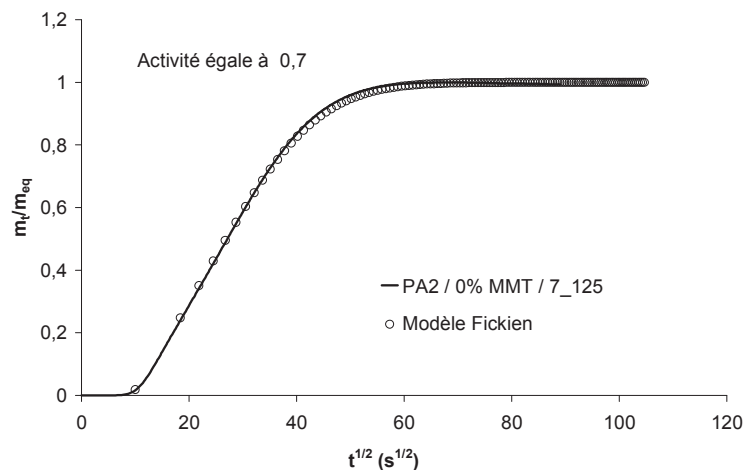


Figure 157 – Modélisation d'une cinétique de sorption d'eau du film PA2/0%MMT/7_125 à l'aide de l'équation 75 pour une activité de 0,7

Un mécanisme fickien régit la sorption d'eau dans tous nos films et pour toutes les activités. Ce mécanisme est celui généralement admis pour la diffusion de l'eau dans le PA6 [14, 26, 27]. Nous avons ainsi pu calculer D pour l'ensemble des systèmes et activités.

Avant de présenter les résultats du calcul de D, nous avons représenté figure 158, l'évolution de $m_t/m_{eq} = f(t^{0,5}/L)$ pour différentes activités et deux films : le PA2/ 0%MMT /7_50 et le PA2/ 0,5%MMT /7_125.

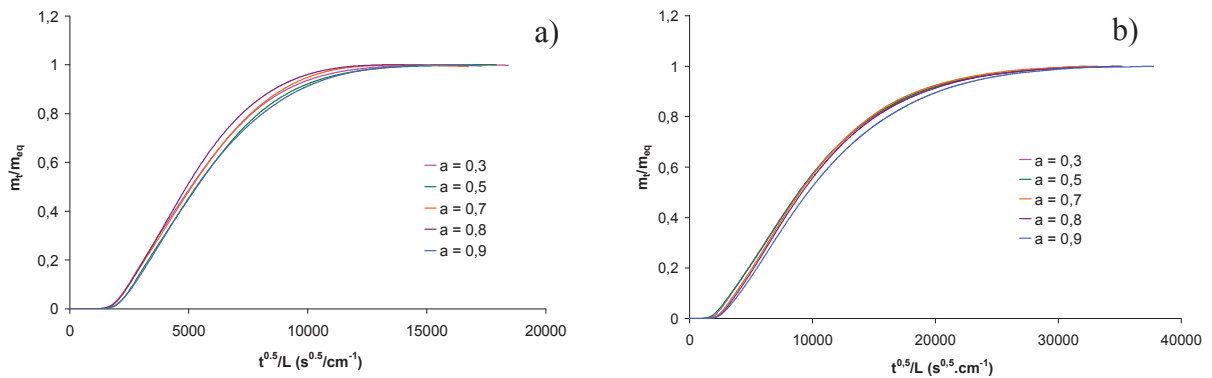


Figure 158 - Cinétiques de sorption d'eau des films a) PA2/ 0%MMT /7_50 et b) PA2/ 0,5%MMT /7_125 pour toutes les activités

A travers cette figure 158, nous pouvons voir que la vitesse de diffusion des molécules d'eau semble très faiblement dépendre de l'activité.

L'évolution du coefficient de diffusion D en fonction de l'activité est représentée figure 159.

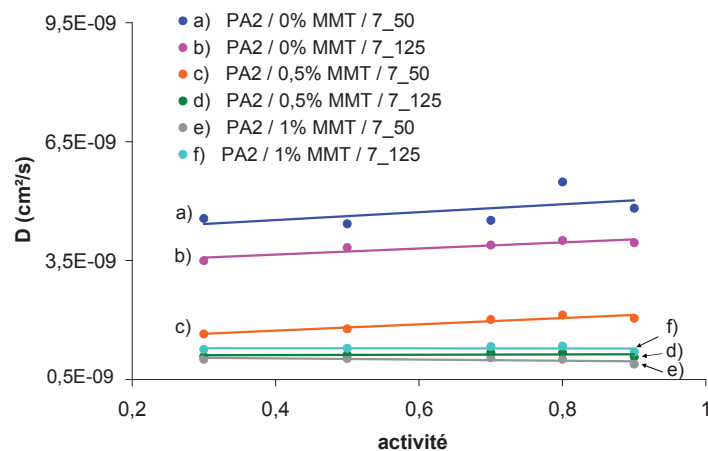


Figure 159 –Évolution du coefficient de diffusion fickien des molécules d'eau dans les films références et nanocomposites à base de MMT en fonction de l'activité

Nous confirmons de manière quantitative les observations qualitatives, à savoir que les valeurs de D varient très peu sur toute la gamme d'activité. Nous pouvons toutefois noter, qu'elles ont tendance à légèrement augmenter avec l'activité pour les films non chargés et le film PA2/ 0,5%MMT /7_125 et rester plus constantes pour les autres films nanocomposites. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de coefficients de diffusion observées dans la littérature dans le cas des systèmes PA6/eau. En effet, ces valeurs oscillent entre 10^{-8} [6, 26] et 10^{-10} cm^2/s [16].

Les molécules d'eau diffusent légèrement plus vite dans le film PA2/ 0%MMT /7_50 que dans le film PA2/0%MMT /7_125. Ensuite, l'ajout de 0,5% de MMT permet de diminuer le coefficient de diffusion pour les deux T_{CR} . Cependant, la vitesse de diffusion des molécules d'eau est toujours plus lente dans le PA2/ 0,5%MMT /7_125.

Enfin, l'augmentation d'un taux de charges massique à 1% n'a qu'un effet important à une T_{CR} de 50°C. D'ailleurs, à ce taux de charges, les coefficients D des films PA2/ 1%MMT /7_50 et PA2/ 1%MMT /7_125 sont très proches.

Le facteur de forme de la MMT, obtenue expérimentalement dans le chapitre III, ne permet pas d'expliquer à lui seul cette diminution de D . En effet, à partir de la loi de Nielsen (équation 37, chapitre I), il faudrait un facteur de forme supérieur à 1500 pour pouvoir s'autoriser à attribuer cette diminution du coefficient de diffusion à la tortuosité induite seulement par les charges. Nous verrons que seule l'analyse de l'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus à l'eau et l'éthanol nous permettra de proposer dans la partie IV.3. de ce chapitre une explication à ce phénomène.

En conclusion, nous avons montré dans un premier temps que les mécanismes de diffusion d'eau dans le PA6 étaient fickiens. Ensuite, nous avons pu voir que les coefficients de diffusion des systèmes étudiés ne dépendaient que très peu de l'activité et que l'ajout d'un faible taux massique de MMT permettait de ralentir de manière significative la diffusion des molécules d'eau au sein de la matrice.

Enfin, l'ajout de charges tend à conférer aux films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C des paramètres de transport proches de ceux des films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C.

Nous allons nous intéresser dans la partie suivante au comportement des films en présence d'eau liquide à 22°C. Cette température a été préférée à la température de 40°C dans la mesure où l'imprécision expérimentale liée à ce type d'expérience, de surcroît sur film mince, est plus faible à basse température.

IV.1.3. Comportement en présence d'eau liquide

Cette partie va concerner les systèmes PA6/MMT et PA6/ZrP. Comme nous avons pu le voir, ces derniers n'ont pas fait l'objet d'études en sorption de vapeur d'eau. En revanche, les tests effectués en sorption d'eau liquide pourront par la suite être comparés aux tests effectués à l'éthanol liquide.

IV.1.3. a) Systèmes PA6/MMT

Les échantillons ont été séchés en étuve sous vide à 50°C pendant 24 heures avant toute expérience. Nous avons limité la température de séchage afin d'éviter d'induire des modifications de la morphologie du polymère. Après séchage, les films ont été refroidis dans un dessiccateur puis ont été immergés dans l'eau liquide et pesés à des intervalles de temps réguliers.

L'évolution du gain de masse à l'eau des films références et nanocomposites est représentée figure 160.

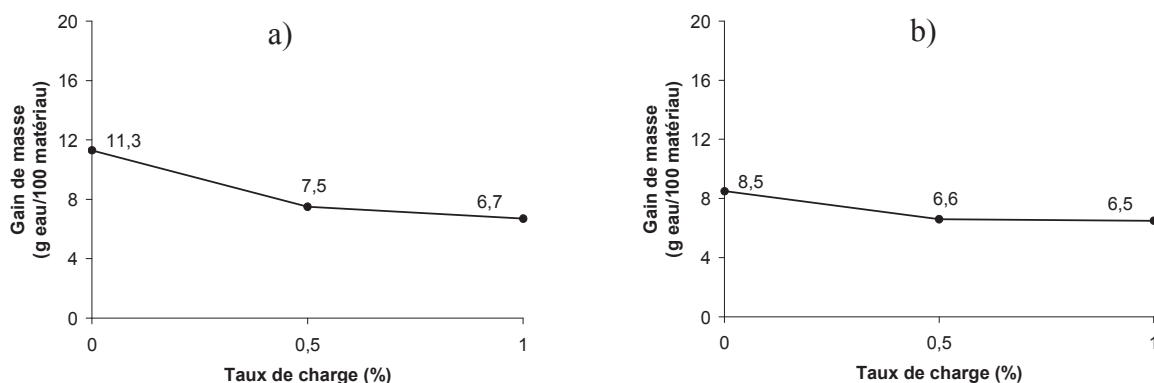


Figure 160 – Variation du gain de masse à l'eau des films références et nanocomposites à a) T_{CR}=50°C, b) T_{CR}=125°C

Les observations faites en sorption de vapeur d'eau concordent avec l'évolution du gain de masse des films à l'eau liquide. En effet, le film PA2/0%MMT/7_50 sorbe légèrement plus d'eau que le film PA2/0%MMT/7_125 et l'ajout de 0,5% en masse de charges permet de diminuer faiblement la quantité d'eau sorbée. Enfin, en tenant compte des erreurs inhérentes à la technique expérimentale, nous pouvons considérer que l'utilisation d'un taux de charges plus élevé n'a pas d'impact significatif par rapport à un taux de charges de 0,5%.

Les cinétiques de sorption d'eau liquide à 22°C des films références et des nanocomposites, ayant tous subi la même étape de pré-séchage, sont représentées figure 161.

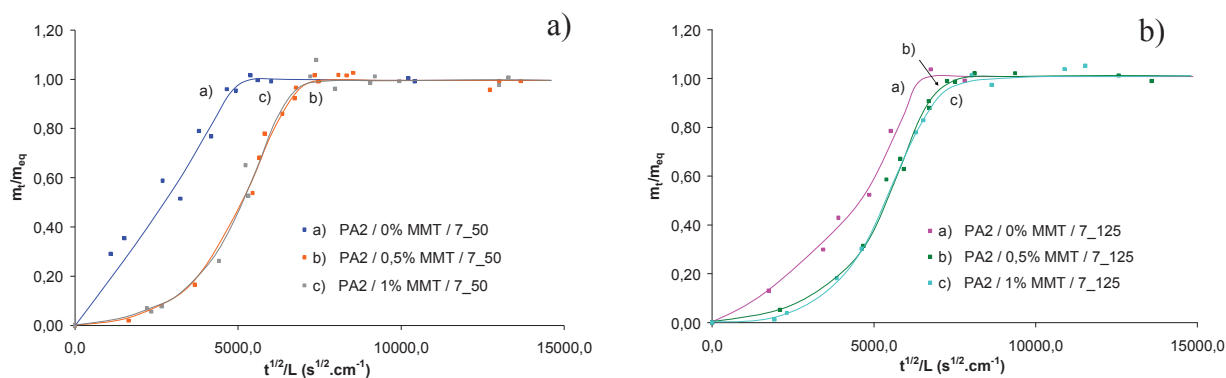


Figure 161 – Sorption d'eau liquide à 22°C des films références et nanocomposites à base de MMT pour a) une $T_{CR} = 50^\circ\text{C}$ et b) une $T_{CR} = 125^\circ\text{C}$

Compte tenu de la méthodologie et des incertitudes de mesure plus importantes ici qu'en sorption de vapeur, la courbe m_t/m_{eq} en fonction de $t^{1/2}/L$ du film référence PA2/ 0%MMT /7_50 peut être considéré comme quasiment linéaire jusqu'à l'atteinte du palier de sorption. Par contre, celles du film PA2/ 0%MMT /7_125 et des films nanocomposites ne le sont pas. Pour ces cinq films, la première partie de courbe rend compte d'une faible vitesse de diffusion des molécules d'eau tandis qu'une fois le point d'inflexion passé, le phénomène de diffusion devient beaucoup plus rapide. Ces allures de courbe, déjà observées dans la littérature, traduisent un mécanisme de diffusion non fickien [28-30].

Nous avons calculé pour chaque courbe le temps de demi-sorption ($t_{1/2}$), qui correspond au temps nécessaire pour atteindre la valeur $m_t/m_{eq} = 0,5$. Les valeurs sont résumées dans le tableau 27.

Films	$t_{1/2}$ (min)
PA2/0%MMT/7_50	3,3
PA2/0,5%MMT/7_50	11,4
PA2/1%MMT/7_50	11,0
PA2/0%MMT/7_125	8,9
PA2/0,5%MMT/7_125	12,3
PA2/1%MMT/7_125	11,8

Tableau 27 – Valeurs des temps de demi-sorption à l'eau des systèmes PA6/MMT et des références

Le temps de demi-sorption est plus faible pour le film PA2/0%MMT/7_50 que pour le film PA2/0%MMT/7_125.

L'utilisation d'un faible taux de charges permet de diminuer la vitesse de diffusion des molécules d'eau alors que l'utilisation d'un taux de MMT plus important n'a pas d'effet supplémentaire sur $t_{1/2}$.

Ces résultats sont globalement en accord avec l'étude des cinétiques de sorption de vapeur. Nous allons nous intéresser désormais aux systèmes PA6/ZrP, les conditions expérimentales étant strictement identiques à celles utilisées pour l'étude des systèmes PA6/MMT.

IV.1.3. b) Systèmes PA6/ZrP

Les gains de masse à l'eau liquide sont résumés dans le tableau 28.

Films	Gain de masse (g d'eau/100g de matériau)
PA1/0%ZrP/6_50	11,2
PA1/0,5%ZrP/4,9_50	10,8

Tableau 28 – Valeurs de gains de masse à l'eau liquide des films PA1/0,5%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

Le gain de masse peut être considéré comme identique entre les deux films. Le faible taux de ZrP n'a donc pas d'impact sur ce paramètre. Les cinétiques de sorption d'eau liquide à 22°C des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50 sont représentées figure 162.

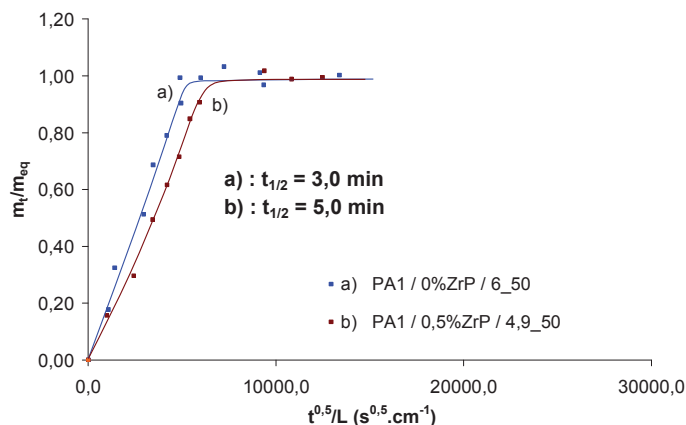


Figure 162 – Cinétique de sorption d'eau liquide à 22°C des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

Les courbes $m_t/m_{eq} = f(t^{1/2}/L)$ sont linéaires jusqu'à atteindre l'équilibre de sorption et la diffusion des molécules d'eau se fait quasiment à la même vitesse pour les deux films (les valeurs de $t_{1/2}$ sont respectivement de 3 et 5 min pour les films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50). Contrairement à ce que nous venons d'observer avec les nanocomposites à base de MMT, les mécanismes de diffusion sont fickiens pour les nanocomposites à base de ZrP et les différences entre les films PA6 – PA6/ZrP sont faibles.

IV.1.4. Conclusion

Nous avons montré que les différences entre les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125, étaient faibles, mais néanmoins significatives en termes de quantité d'eau sorbée et de cinétiques de sorption. L'ajout de MMT permet également de diminuer légèrement la capacité de sorption de vapeur d'eau des films.

La modélisation des isothermes de sorption d'eau, représentées par rapport à la phase amorphe, a été effectuée à partir de trois modèles : le modèle de Flory-Huggins, le modèle ENSIC et le modèle GAB. Ce dernier est le seul qui puisse décrire une faible concavité de l'isotherme aux basses activités. Les modèles de Flory-Huggins et GAB ont permis de décrire en détails le mécanisme de sorption de vapeur d'eau. D'après ces modèles, le mécanisme se ferait selon deux étapes : une première étape liée à une distribution des molécules de façon

unitaire au sein de la phase amorphe et une seconde étape liée à un phénomène d'agrégation des molécules d'eau sur les molécules déjà présentes sur le motif PA6.

Le modèle ENSIC ne permet pas de décrire correctement les mécanismes de sorption d'eau, même si les paramètres k_p et k_s permettent de fournir des informations pertinentes quant aux affinités de l'eau pour le polymère ou pour l'eau déjà sorbée.

Enfin, les paramètres tirés de la modélisation s'accordent à montrer que le mécanisme de sorption d'eau dans la phase amorphe du PA6 dépend assez peu des conditions de procédé des films (T_{CR}) et de la présence de charges.

Concernant les cinétiques de sorption, la vitesse de diffusion des molécules d'eau est légèrement plus élevée dans le film PA2/0%MMT/7_50 que dans le film PA2/0%MMT/7_125 et l'ajout de MMT (quel que soit le taux) permet de diminuer le coefficient de diffusion pour les deux T_{CR} . Nous avons montré également que le mécanisme diffusionnel était fickien sur toute la gamme d'activité (0 – 0,9) et que D variait très peu sur ce domaine.

Enfin, l'ajout de 0,5% en masse de ZrP dans une matrice PA6 selon nos conditions de mise en œuvre ne semble pas induire de différence majeure de comportement cinétique des films.

Après nous être intéressés à la sorption de vapeur d'eau et d'eau liquide, nous allons nous focaliser désormais sur la sorption de vapeur d'éthanol et d'éthanol liquide. Nous pourrons ainsi voir si les caractéristiques de la molécule pénétrante (diamètre et affinité) ont des effets sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques du transport.

IV.2. Sorption de vapeur d'éthanol et d'éthanol liquide

L'étude des propriétés de transport d'éthanol dans le polyamide 6 a un intérêt certain pour le domaine de l'automobile. Néanmoins très peu de travaux ont été publiés [9].

L'eau et l'éthanol sont deux molécules polaires qui ont des diamètres cinétiques différents [31].

Afin de comparer le comportement de ces deux molécules, nous allons étudier d'après le même schéma que pour l'eau, l'effet de l'éthanol en phase vapeur et en phase liquide sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques du transport pour les films nanocomposites à base de MMT et leurs références. Les systèmes à base de ZrP seront également étudiés.

IV.2.1. Analyses des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol pour les matériaux références et les nanocomposites à base de MMT

IV.2.1. a) Systèmes PA6/MMT

Les isothermes de sorption de vapeur d'éthanol des deux films références et de la montmorillonite (en g d'éthanol pour 100g de matériau) sont représentées figure 163.

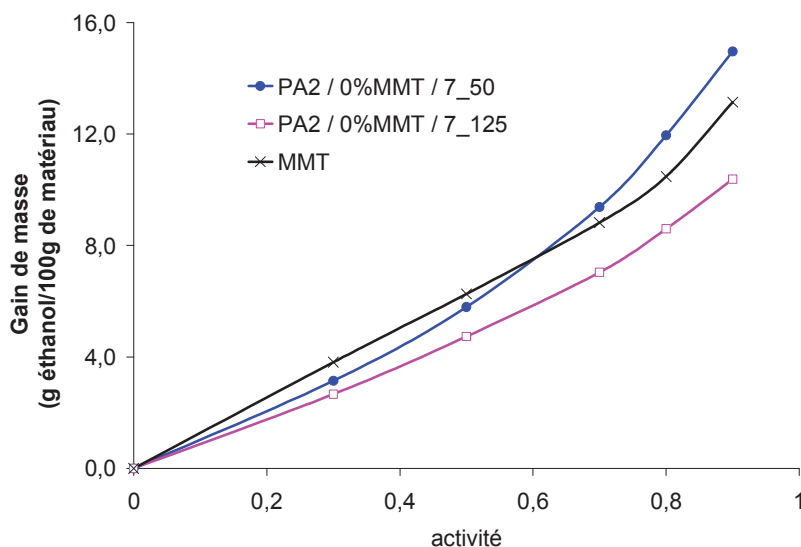


Figure 163 – Isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des deux films références et de la MMT modifiée

Les isothermes de sorption des films références sont linéaires sur le domaine d'activité variant de 0 à 0,5. Pour des activités plus hautes, elles deviennent convexes. Cette forme d'isotherme traduit ainsi un gonflement et un phénomène d'agrégation des molécules d'éthanol à haute activité.

La quantité d'éthanol sorbée par le film PA2/0%MMT/7_50 est très nettement supérieure à celle sorbée par le film PA2/0%MMT/7_125.

La montmorillonite modifiée montre une capacité d'adsorption d'éthanol plus grande que la capacité de sorption du film référence mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C. Selon la même méthodologie que celle utilisée pour l'eau, nous avons calculé à partir du film PA2/0%MMT/7_125 et à partir de la loi d'additivité, les capacités de sorption théoriques de nanocomposites composés à 99% en masse de PA6 et à 1% en masse de MMT. Pour ces calculs, nous avons considéré que, soit la MMT conservait sa capacité d'adsorption d'éthanol initiale dans le film, soit qu'elle agissait comme une charge totalement imperméable. Ces calculs nous donneront les comportements extrêmes en supposant bien sûr qu'il n'y a ni défauts à l'interface charge/matrice, ni modification de la matrice.

Les isothermes théoriques des nanocomposites sont illustrées figure 164 et comparées à celles des films références.

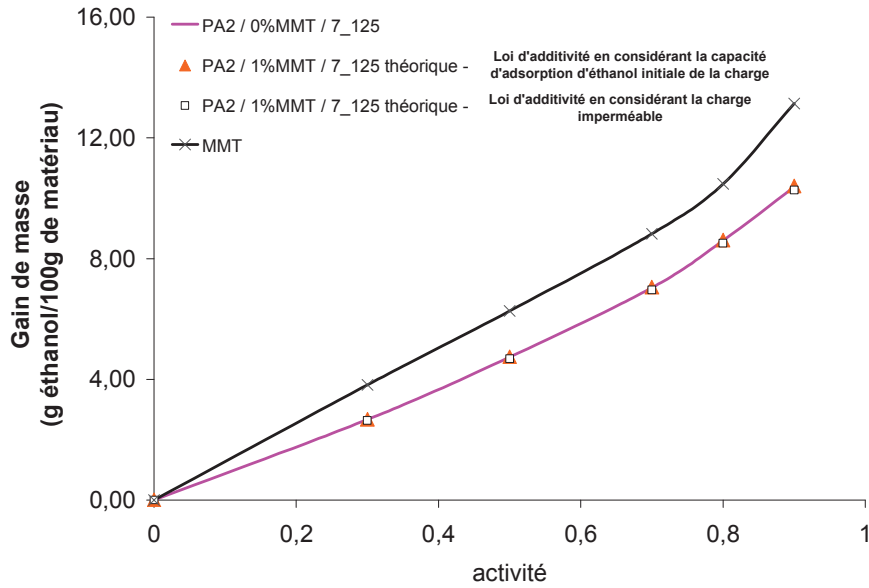


Figure 164 – Comparaison des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C du PA2 / 0%MMT / 7_125, de la MMT modifiée, et des isothermes des nanocomposites PA2 / 1%MMT / 7_125 calculées à partir d'un taux de PA référence de 99% et d'un taux de MMT de 1% selon deux hypothèses : i) la charge conserve dans le nanocomposite sa capacité d'adsorption initiale, ii) la charge est imperméable

Nous constatons qu'en théorie, un faible taux de charges ne devrait pas modifier de façon significative la capacité de sorption des films, même si l'on prend en compte une possible adsorption d'éthanol sur les feuillets.

Nous noterons cependant que si le taux de MMT avait été de 10-15%, un effet aurait probablement été observé. Nous avons représenté figure 165 les isothermes de sorption de vapeur d'éthanol déterminées de façon expérimentale à 40°C sur les films nanocomposites.

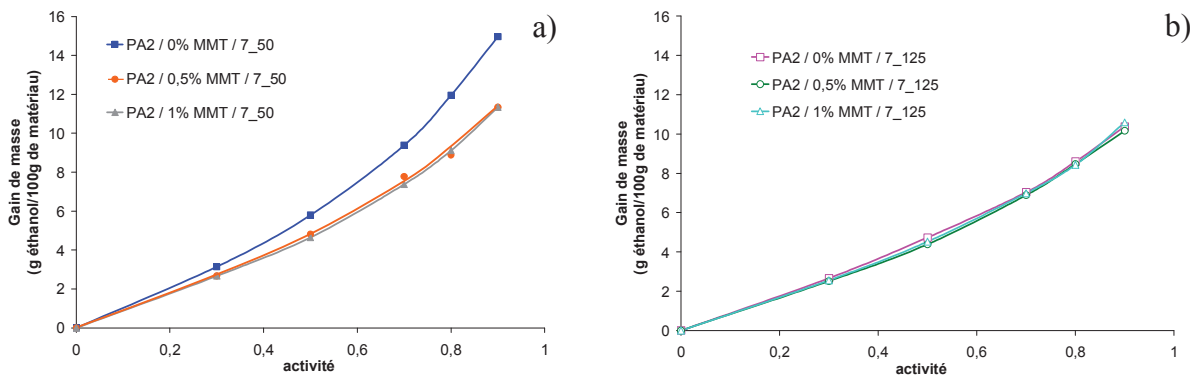


Figure 165 – Isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des films références et des nanocomposites à base de MMT. a) $T_{CR} = 50^{\circ}C$, b) $T_{CR} = 125^{\circ}C$

L'ajout de 0,5% en masse de MMT conduit à une diminution significative du gain de masse du film mis en œuvre à une température de chill roll de 50°C. Par contre, l'augmentation du taux de charges à 1% n'a pas d'effet supplémentaire.

Enfin, quel que soit le taux de charges, la montmorillonite n'a aucun effet sur le gain de masse des films préparés à une température de chill roll de 125°C.

Ainsi, et contrairement aux calculs théoriques, l'ajout de MMT a un impact majeur sur la sorption d'éthanol dans les films mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C, alors qu'il en a très peu sur la capacité de sorption de vapeur d'eau des films préparés à une T_{CR} de 125°C. A ce stade, il est difficile de conclure précisément quant à la contribution ou non de la charge au phénomène de sorption, surtout pour les films nanocomposites préparés à une température de chill roll de 125°C. Nous pouvons néanmoins exclure du phénomène de sorption la phase cristalline du PA6. Par ailleurs, la quantité de charges insérées dans nos films étant très faible, nous pouvons considérer que les effets observés sont plutôt dus à une modification de capacité de sorption de la phase amorphe du PA6. En effet, nous rappelons que les lois d'additivité, en considérant, soit une charge totalement imperméable, soit une charge dispersée à capacité d'adsorption d'éthanol équivalente à la charge seule, conduisent à des valeurs de prises d'éthanol identiques à celles des films non chargés références et non à une diminution de ces dernières. Nous avons alors ramené les quantités d'éthanol sorbées à la phase amorphe du PA6 (taux de cristallinité égal à 30% pour tous les films).

Afin d'analyser les mécanismes de sorption de vapeur d'éthanol et d'appliquer notre démarche de modélisation, les isothermes ont toutes été exprimées en fractions volumiques d'éthanol sorbées dans la phase amorphe.

L'évolution de ces fractions sur tout le domaine d'activité est représentée figure 166.

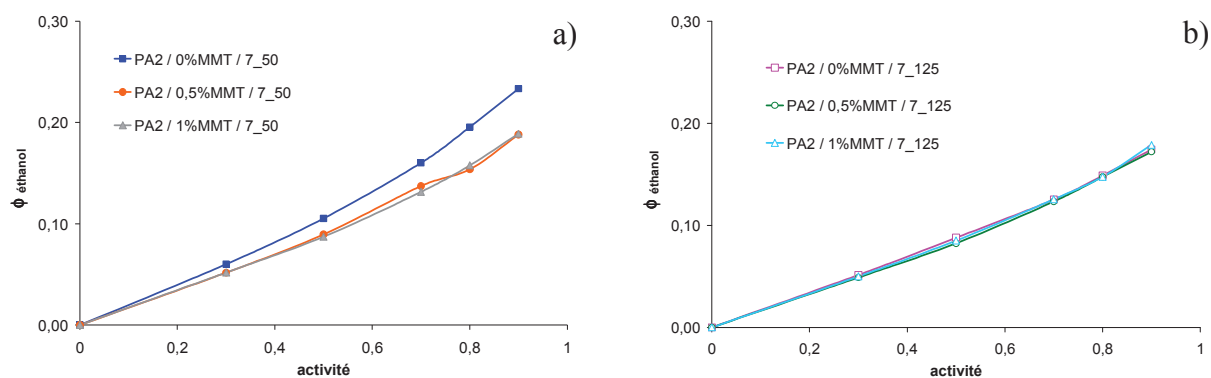


Figure 166 – Evolution des fractions volumiques d'éthanol dans la phase amorphe des films références et nanocomposites à base de MMT. a) $T_{CR} = 50^\circ\text{C}$, b) $T_{CR} = 125^\circ\text{C}$

La modélisation des isothermes a été effectuée, comme pour l'eau, à l'aide des modèles de Flory-Huggins, ENSIC et GAB.

La confrontation des valeurs expérimentales du film PA2 /0%MMT/7_50 avec les valeurs théoriques calculées à partir des trois modèles est représentée figure 167.

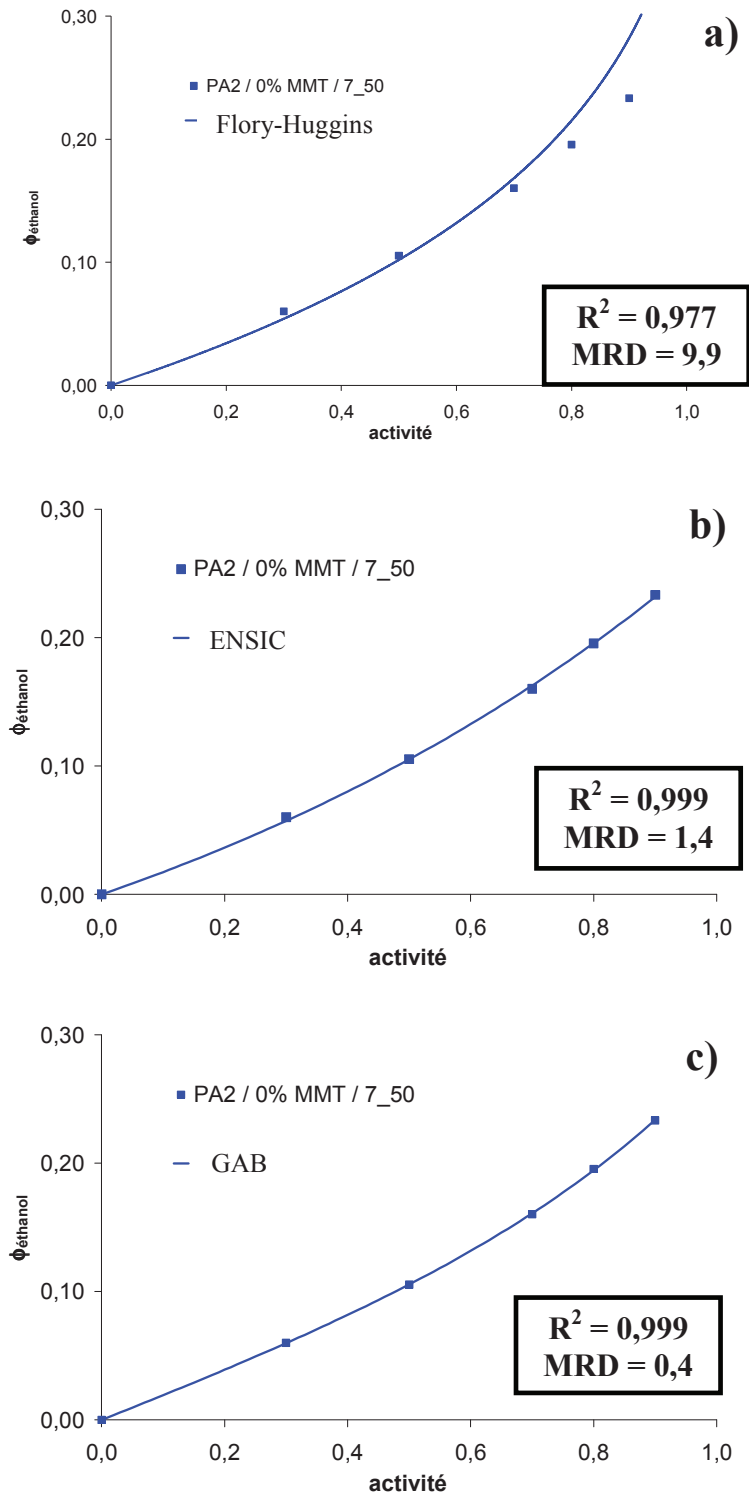


Figure 167 – Modélisation de l'isotherme de sorption de vapeur d'éthanol du film PA2 / 0% MMT / 7_50 à partir des modèles de a) Flory-Huggins, b) ENSIC et c) GAB

Nous avons résumé dans le tableau 29 les paramètres propres à chaque modèle, ainsi que les valeurs de R^2 et MRD.

Flory Huggins					
Films	$\chi_{PA6/\text{éthanol}}$	MRD	R ²		
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,86	9,9	0,977		
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	1,02	10,4	0,969		
PA2 / 1% MMT / 7_50	1,03	9,7	0,971		
PA2 / 0% MMT / 7_125	1,05	12,2	0,955		
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	1,08	9,9	0,969		
PA2 / 1% MMT / 7_125	1,07	10,4	0,968		
ENSIC					
Films	k _p	k _s	MRD	R ²	
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,166	1,08	1,4	0,999	
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	0,152	0,78	2,0	0,999	
PA2 / 1% MMT / 7_50	0,150	0,80	2,0	0,999	
PA2 / 0% MMT / 7_125	0,152	0,65	1,8	0,999	
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	0,152	0,62	1,5	0,999	
PA2 / 1% MMT / 7_125	0,152	0,68	1,9	0,999	
GAB					
Films	a _m	c _{GAB}	k	MRD	R ²
PA2 / 0% MMT / 7_50	0,13	1,62	0,65	0,4	0,999
PA2 / 0,5% MMT / 7_50	0,11	1,87	0,59	1,6	0,997
PA2 / 1% MMT / 7_50	0,11	1,88	0,59	1,0	0,999
PA2 / 0% MMT / 7_125	0,10	1,90	0,59	2,3	0,996
PA2 / 0,5% MMT / 7_125	0,11	1,88	0,58	0,8	0,999
PA2 / 1% MMT / 7_125	0,11	1,88	0,58	0,9	0,999

Tableau 29 – Valeurs de k_p, k_s (ENSIC), a_m, c_{GAB}, k (GAB), MRD et R² des films références et nanocomposites à base de MMT tirées de la modélisation des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C

Contrairement à l'étude de la sorption de vapeur d'eau, le modèle de Flory-Huggins diverge aux hautes activités et n'est donc pas en adéquation avec l'évolution expérimentale de la fraction volumique d'éthanol dans la phase amorphe. L'agrégation des molécules est plus faible que ne le prédit le modèle. Les valeurs R² ne sont pas proches de 1 et celles du MRD sont trop élevées. Nous ne pouvons donc pas discuter des valeurs du paramètre d'interaction $\chi_{PA6/\text{éthanol}}$ et calculer le nombre moyen de molécules d'éthanol par agrégat. Néanmoins, les modèles ENSIC et GAB permettent de décrire parfaitement l'évolution de la fraction volumique d'éthanol en fonction de l'activité.

Concernant le modèle ENSIC, les valeurs de k_s sont supérieures aux valeurs de k_p . Les molécules d'éthanol ont ainsi tendance à s'agréger dans les films. La valeur de k_p déterminée pour le film PA2/0%MMT/7_50 est supérieure à celle des autres films, signe d'une affinité plus grande de l'éthanol pour ce film. Ce résultat pourrait paraître étrange dans la mesure où l'affinité repose en grande partie sur les compositions chimiques de matériaux qui restent similaires pour la famille de films considérée. Cette observation semble montrer qu'un autre facteur probablement lié au volume libre accessible par la molécule intervient également. En effet, la sorption d'une molécule donnée s'effectue par interaction sur des sites spécifiques et également dans des volumes libres. Nous étayerons cette hypothèse dans la partie IV.3 consacrée à la discussion de nos résultats en regard de la morphologie de nos matériaux.

Ainsi, l'ajout de MMT à une T_{CR} de 50°C permet de diminuer k_p et donc l'affinité entre le matériau et les molécules d'éthanol. L'ajout de charges à une T_{CR} de 125°C n'a par contre aucun impact sur cette affinité.

La comparaison des valeurs de k_s montre que les molécules d'éthanol qui pénètrent dans la phase amorphe ont une affinité plus grande pour les molécules d'éthanol déjà sorbées dans le PA2/0%MMT/7_50 que pour celles du PA2/0%MMT/7_125. L'ajout de charges à une T_{CR} de 50°C induit une diminution importante de cette affinité. Par contre, l'effet à une $T_{CR}=125°C$ est nul.

Enfin, d'après le modèle GAB, les valeurs de a_m et k déterminées pour le film PA2/0%MMT/7_50 sont supérieures à celles des autres films et la valeur de c_{GAB} inférieure. Ainsi, la quantité d'éthanol nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'adsorption est plus grande dans le film PA2/0%MMT/7_50 que dans tous les autres systèmes étudiés et l'énergie associée aux liaisons entre les molécules d'eau et les premiers sites de sorption est plus faible pour ce film.

Nous avons représenté figure 168 pour les modèles ENSIC et GAB, l'évolution du nombre moyen de molécules d'éthanol par agrégat dans la phase amorphe en fonction de l'activité.

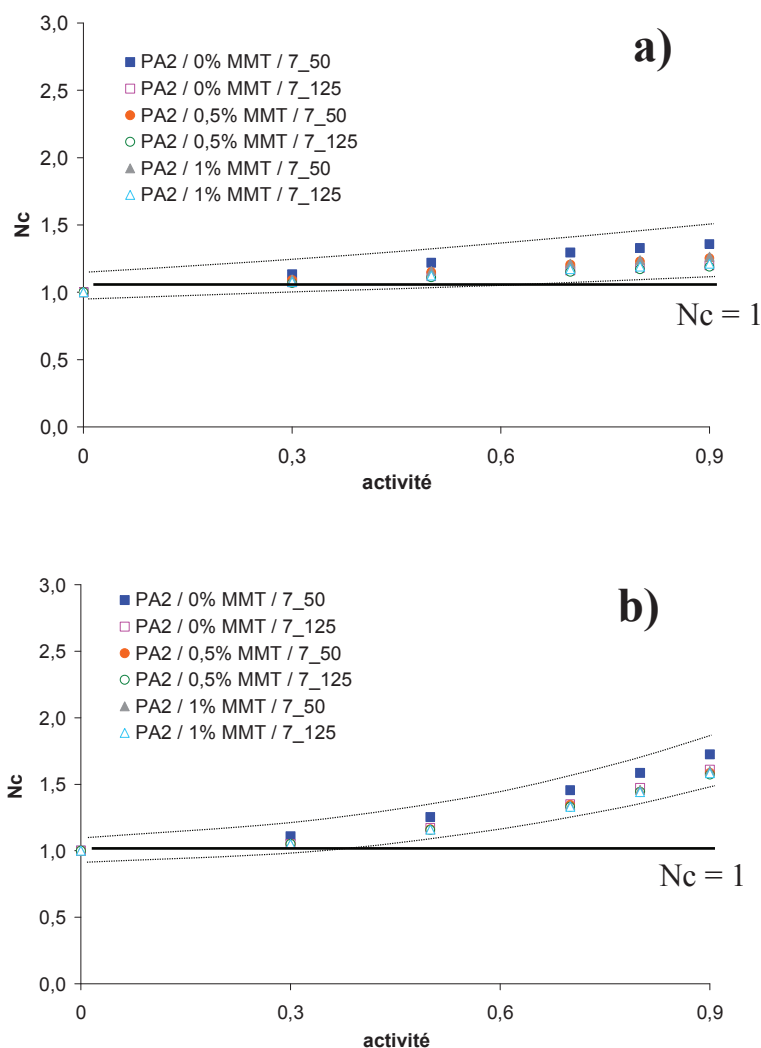


Figure 168 – Evolution de N_c en fonction de l'activité pour les films références et les nanocomposites à base de MMT obtenue à partir des modèles a) ENSIC et b) GAB

La valeur de N_c pour le modèle ENSIC reste proche de 1 sur toute la gamme d'activité. Par contre, concernant le modèle GAB, N_c vaut environ 1 aux faibles activités ($a < 0,5$) puis augmente pour atteindre une valeur proche de 1,7 à une activité de 0,9. Les phénomènes d'agrégation restent restreints et là encore, comme pour l'eau, le modèle de GAB semble être plus pertinent pour décrire le phénomène d'agrégation.

Nous pouvons noter également que les valeurs de N_c sont légèrement plus importantes dans le PA2/0%MMT/7_50 que dans les autres films. Comme nous l'avons vu précédemment, la valeur de k_s est également plus élevée pour ce film.

Pour approfondir la description des phénomènes de sorption de vapeur d'éthanol, nous avons calculé le nombre de molécules d'éthanol par motif constitutif dans la phase amorphe (figure 169).

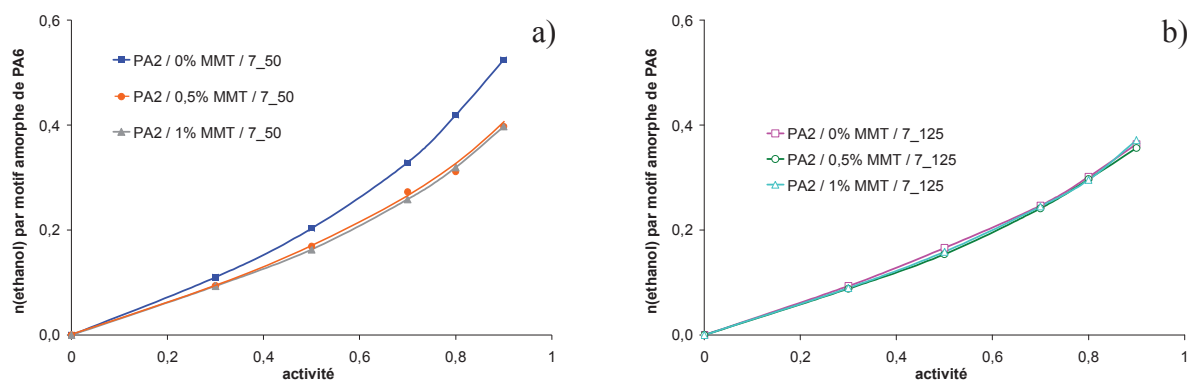


Figure 169 – Evolution de $n(\text{éthanol})$ dans la phase amorphe pour les films références et les nanocomposites à base de MMT a) $T_{CR} = 50^\circ\text{C}$, b) $T_{CR} = 125^\circ\text{C}$

Comme pour l'eau, en moyenne, un motif constitutif amorphe de PA6 sorbe moins d'une molécule d'éthanol, et ce, quel que soit le film.

L'évolution du nombre de sites de sorption, calculé à partir du rapport $n(\text{éthanol})$ par motif amorphe de PA6 sur N_c pour les modèles ENSIC et GAB, est représentée figure 170.

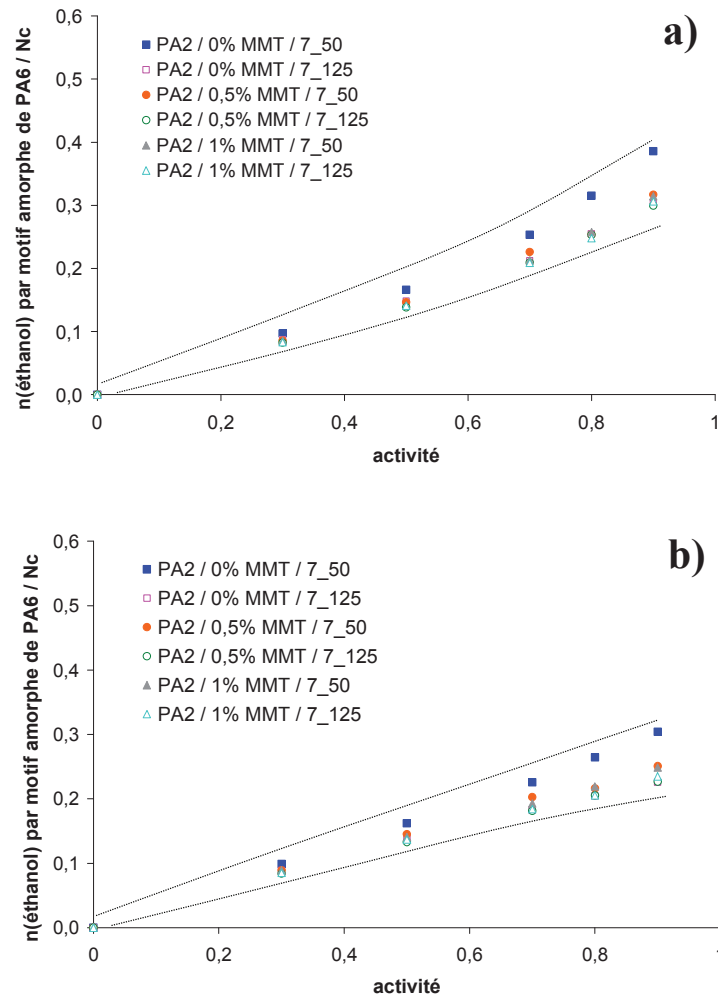


Figure 170 – Evolution du rapport $n(\text{éthanol})$ par motif amorphe de PA6 sur N_c pour les films références et les nanocomposites à base de MMT obtenue à partir des modèles a) ENSIC et b) GAB

Le rapport $n(\text{éthanol})/N_c$ reste inférieur à 1 et nous n'observons pas de plateau à haute activité. Cette évolution est en accord avec un phénomène d'agrégation très limitée et une sorption qui là encore ne s'effectue pas sur chaque motif constitutif du PA6. Enfin, l'ajout de charges à une T_{CR} de 50°C induit une diminution franche du nombre de sites de sorption d'éthanol.

Cette partie sur l'effet de la température de chill roll et de l'ajout de MMT sur les propriétés de sorption à l'éthanol a montré dans un premier temps que l'utilisation d'une température de chill roll de 50°C pour la mise en œuvre d'un film de PA6 induisait une capacité de sorption d'éthanol plus grande que dans le film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C. Nous avons pu

montrer dans un second temps que l'ajout de MMT à une T_{CR} de 50°C permettait de diminuer significativement la capacité de sorption d'éthanol du film. En revanche, l'effet des charges pour une T_{CR} de 125°C est négligeable bien que la qualité de dispersion des charges dans ces films soit identique à celle observée pour les films préparés à une T_{CR} de 50°C. On ne peut donc a priori pas imputer ces différences à des effets d'interface charge/matrice différente entre les films nanocomposites préparés à une T_{CR} de 50 et 125°C.

Enfin, nous avons pu voir que le phénomène d'agréation d'éthanol était très limité.

Après nous être intéressés aux mécanismes de sorption d'éthanol dans les systèmes à base de montmorillonite, et après avoir montré que l'impact des charges était relativement important pour une T_{CR} de 50°C, nous allons à présent étudier les mécanismes de sorption de vapeur d'éthanol dans les systèmes PA6/ZrP.

IV.2.1. b) Systèmes PA6/ZrP

Cette partie concerne les films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50 qui ont été mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C.

Les isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C de ces deux films sont représentées figure 171.

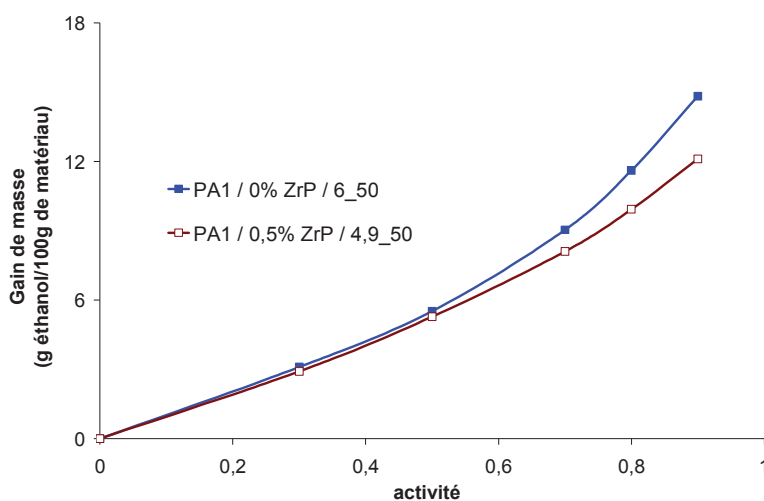


Figure 171 – Isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

Les isothermes sont linéaires sur le domaine d'activité variant de 0 à 0,5. Aux hautes activités, ces isothermes deviennent convexes. De manière qualitative, l'ajout de ZrP permet de diminuer la capacité de sorption du polyamide 6 essentiellement à haute activité ($a=0,7$; 0,8 et 0,9).

La phase cristalline du polymère étant considérée comme imperméable aux petites molécules, nous avons ramené les quantités d'éthanol sorbées à la phase amorphe de PA6 (le taux de cristallinité de 30% déterminé par DSC pour ces deux films a été utilisé). Afin de décrire en détails les mécanismes de sorption et d'agrégation, nous avons modélisé ces isothermes à partir des modèles de Flory-Huggins, ENSIC et GAB. Toujours selon la même méthodologie, ces isothermes ont été modélisées à partir des fractions volumiques d'éthanol sorbé dans la phase amorphe du matériau (figure 172).

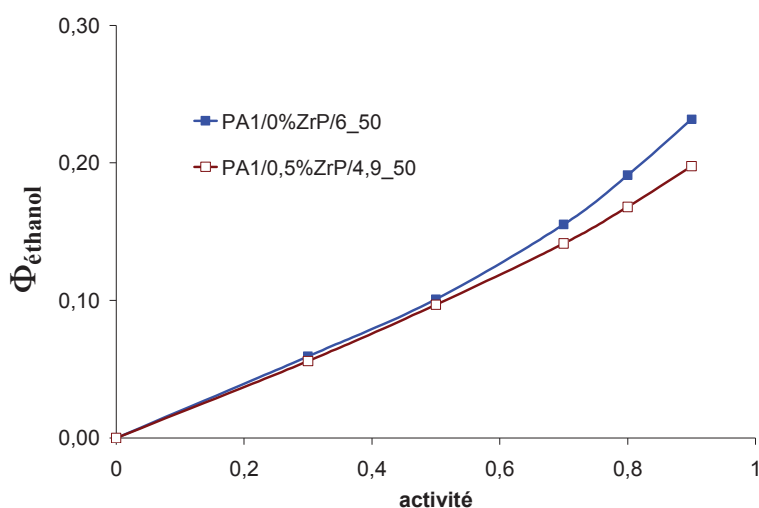


Figure 172 – Evolution de la fraction volumique d'éthanol en fonction de l'activité à 40°C des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

La modélisation de l'isotherme de sorption d'éthanol du film PA1/0%ZrP/6_50 à l'aide de ces trois modèles est représentée à titre d'exemple figure 173.

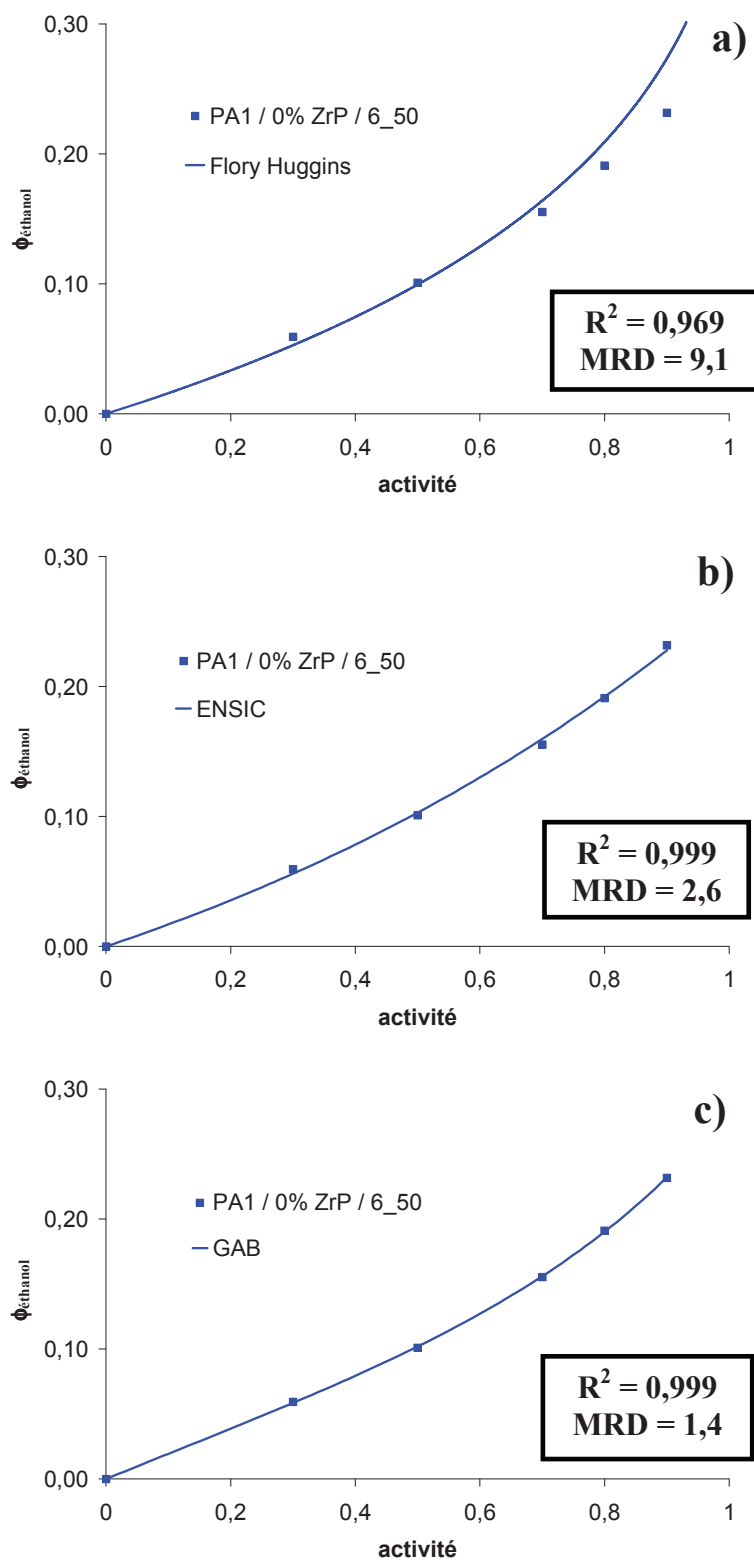


Figure 173 – Modélisation de l'isotherme de sorption de vapeur d'éthanol du film PA1/0%ZrP/6_50 à partir des modèles a) de Flory-Huggins, b) ENSIC et c) GAB

Une fois de plus, le modèle de Flory-Huggins à χ constant ne permet pas de décrire les isothermes expérimentales. Les modèles ENSIC et GAB sont en bonne adéquation avec

l'évolution de la fraction volumique d'éthanol sorbée dans la phase amorphe. Nous avons résumé dans le tableau 30 les paramètres propres à chaque modèle, ainsi que les valeurs R^2 et MRD.

Flory-Huggins					
Films	MRD	R^2			
PA1/0%ZrP/6_50	9,1	0,969			
PA1/0,5%ZrP/4,9_50	12,5	0,947			
ENSIC					
Films	k_p	k_s	MRD	R^2	
PA1/0%ZrP/6_50	0,162	1,09	2,6	0,999	
PA1/0,5%ZrP/4,9_50	0,166	0,74	1,2	0,999	
GAB					
Films	a_m	c_{GAB}	k	MRD	R^2
PA1/0%ZrP/6_50	0,13	1,62	0,65	1,4	0,999
PA1/0,5%ZrP/4,9_50	0,12	1,88	0,58	0,5	0,999

Tableau 30 – Valeurs de k_p , k_s (ENSIC), a_m , c_{GAB} , k (GAB), MRD et R^2 des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50 tirées de la modélisation des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C

Nous observons essentiellement une diminution notable de k_s , de k et une augmentation du paramètre c_{GAB} . Ainsi, les interactions éthanol pénétrant/éthanol déjà sorbé semblent être sensibles à l'ajout de phosphate de zirconium.

Contrairement à l'ajout de montmorillonite et selon les valeurs de k_p , les interactions phase polymère amorphe/éthanol ne varient pas en présence de ZrP.

A partir des formules de Nc des modèles ENSIC et GAB, nous avons pu calculer, pour les deux films, le nombre moyen de molécules d'éthanol par agrégat en fonction de l'activité (figure 174).

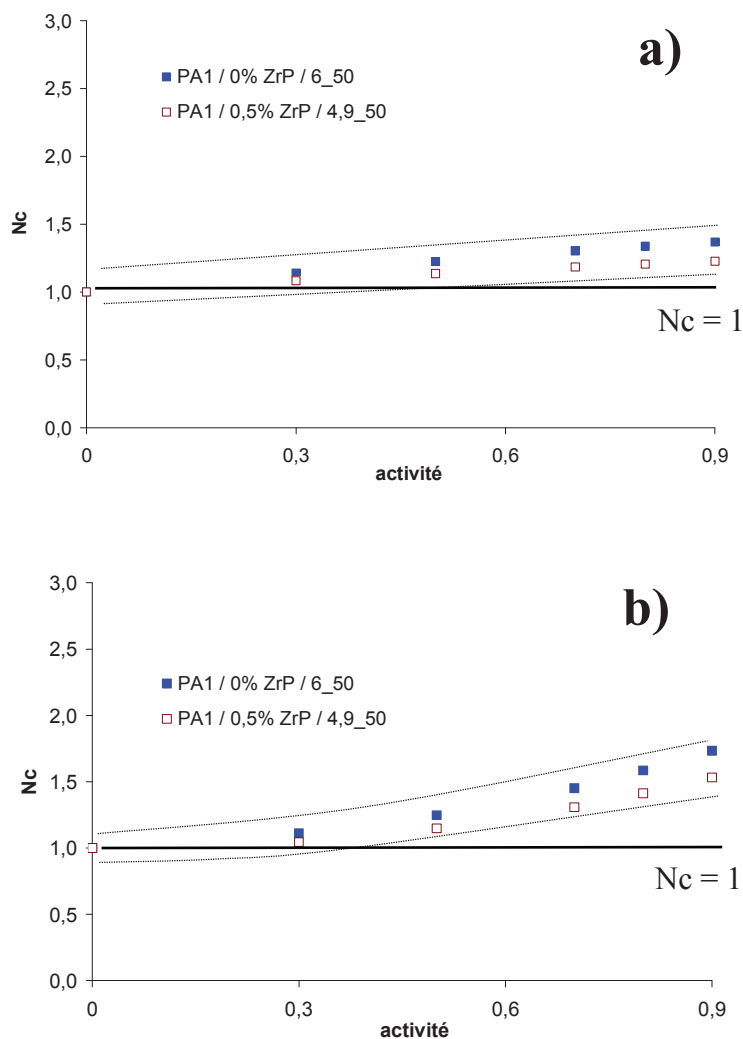


Figure 174 – Evolution de Nc en fonction de l'activité des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50, obtenue à partir des modèles a) ENSIC et b) GAB

Les phénomènes d'agrégation sont très restreints et les évolutions de Nc observées selon les modèles présentent une similitude importante avec celle relevée pour les systèmes à base de montmorillonite. D'après le modèle GAB, le nombre moyen de molécules par agrégat augmente plus significativement à hautes activités et il est légèrement plus important dans le film référence que dans le film à base de ZrP.

Pour approfondir la description des phénomènes de sorption de vapeur d'éthanol et afin de pouvoir calculer le nombre moyen de sites de sorption par motif amorphe de PA6, nous avons dans un premier temps calculé le nombre de molécules d'éthanol sorbé par motif constitutif dans la phase amorphe. Le résultat est illustré figure 175.

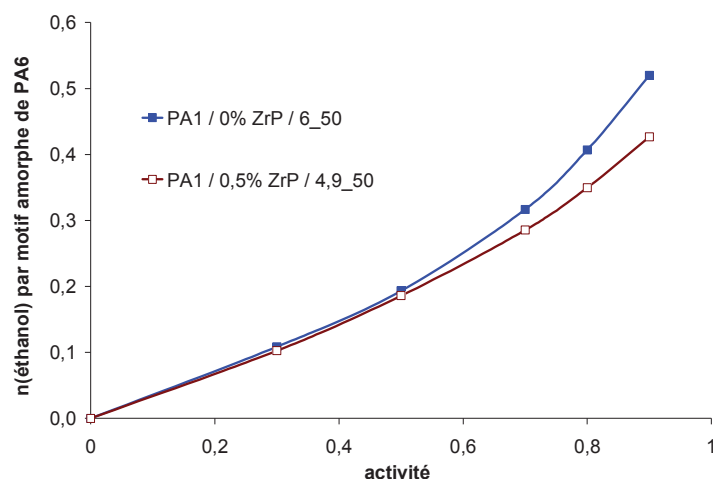


Figure 175 – Isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4.9_50 exprimées en nombre de molécules d'éthanol sorbée par motif amorphe de PA6

Aux faibles activités, la quantité d'éthanol sorbée est identique entre les films et atteint la valeur de 0,2 molécule par motif amorphe à $a = 0,5$. Pour les plus hautes activités, la différence devient plus importante ($\Delta n(\text{éthanol}) = 0,1$) sans toutefois dépasser la valeur de 1 molécule par motif de PA6 amorphe.

Pour conclure cette étude des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol, nous avons représenté à l'aide des modèles ENSIC et GAB, l'évolution de $n(\text{éthanol})$ par motif amorphe de PA6 / N_c (figure 176).

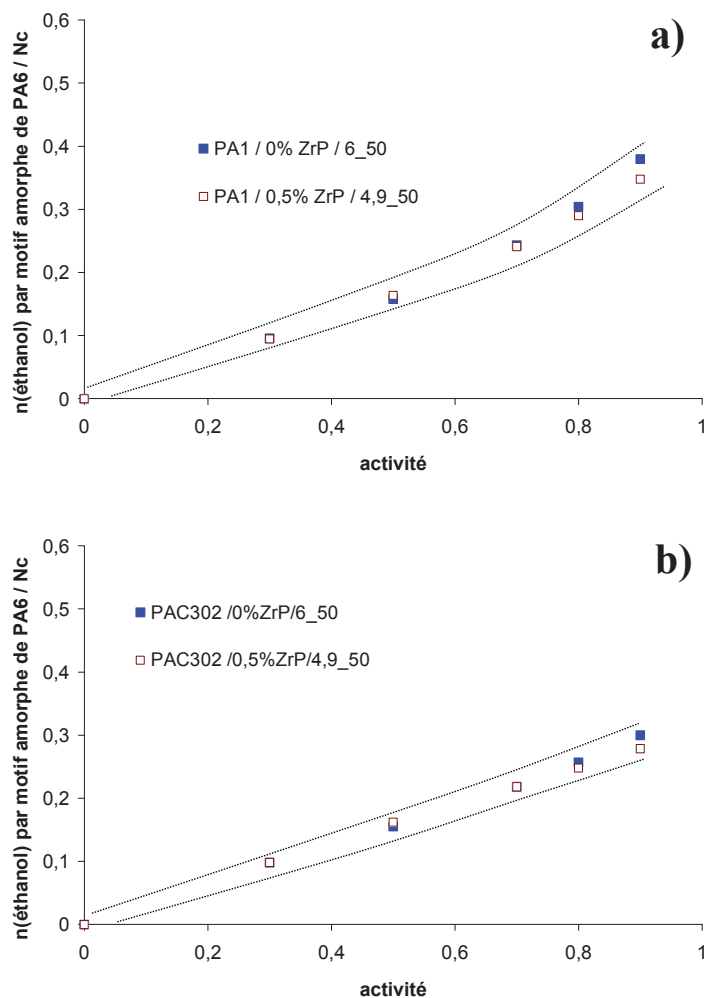


Figure 176 – Evolution du rapport $n(\text{éthanol})$ par motif amorphe de PA6 sur N_c des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50 à partir des modèles a) ENSIC et b) GAB

Les faibles valeurs du rapport $n(\text{éthanol})/N_c$ ($< 0,3$) et l'absence de plateau à haute activité traduisent là encore des phénomènes d'agrégation très limités.

L'ajout de 0,5% en masse de phosphate de zirconium n'a aucun effet sur le nombre moyen de sites de sorption de molécules d'éthanol dans la mesure où la différence entre ces deux films est nulle.

Cette partie consacrée aux propriétés de sorption de l'éthanol des nanocomposites à base de α -ZrP nous a permis de montrer que l'ajout de ZrP permettait de diminuer la capacité de sorption d'éthanol seulement à hautes activités. La charge ZrP a certes un impact sur les propriétés de transport, mais moins significatif que la montmorillonite. De plus, nous avons pu voir, à travers le paramètre k_p , que les interactions phase PA6 amorphe/éthanol n'était pas sensible à l'ajout de ZrP.

De manière générale, le modèle qui permet de décrire au mieux les phénomènes de sorption d'éthanol dans le PA6 est le modèle GAB. En effet, le modèle ENSIC donne certes accès aux paramètres k_p et k_s qui permettent de décrire précisément les affinités molécules pénétrantes/polymère et les affinités molécules pénétrantes/molécules déjà sorbées, respectivement, cependant, par ce modèle, la description des phénomènes d'agrégation dans les films n'est pas en adéquation avec l'évolution attendue. Le modèle de Flory-Huggins, ne permet pas, quant à lui, de décrire les isothermes expérimentales de sorption d'éthanol.

Nous allons nous intéresser à présent à l'étude des cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des systèmes PA6/MMT et PA6/ZrP.

IV.2.2. Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol

Pour étudier les cinétiques de sorption d'éthanol, nous avons analysé pour chaque activité et pour chaque film, l'évolution de m_t/m_{eq} en fonction de $t^{1/2}/L$. Nous allons étudier dans un premier temps les systèmes à base de MMT puis dans un second temps les systèmes à base de ZrP.

IV.2.2. a) Systèmes PA6/MMT

Les cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol à deux activités différentes (0,5 et 0,8) ont été représentées figure 177.

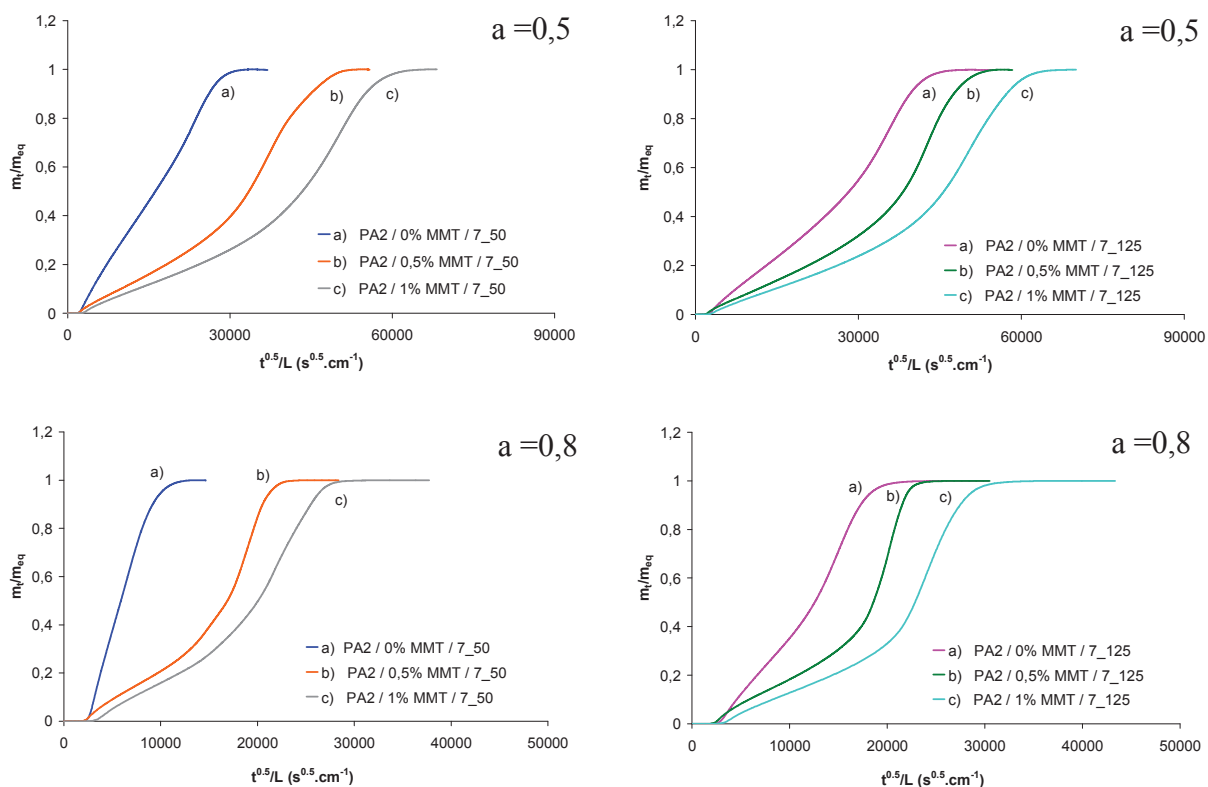


Figure 177 – Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol des films références et des nanocomposites à base de MMT pour une activité de 0,5 et 0,8.

D'un point de vue purement qualitatif, l'équilibre de sorption d'éthanol (caractérisé par une valeur de m_t/m_{eq} égale à 1) est atteint plus rapidement pour le film PA2/ 0%MMT /7_50 que pour le film PA2/ 0%MMT /7_125. De plus, l'ajout d'un faible taux de MMT, quelle que soit la T_{CR} , augmente le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre. L'ajout d'une quantité de charge légèrement supérieur favorise un peu plus le ralentissement des cinétiques.

Pour l'ensemble de nos systèmes, nous pouvons distinguer deux types de courbe :

- ✓ Les courbes d'allure analogue à la courbe du film PA2/ 0%MMT /7_50 pour $a = 0,8$. Dans ce cas, la variation de m_t/m_{eq} en fonction de $t^{1/2}/L$ est linéaire avant d'atteindre l'équilibre de sorption. L'équation de Fick (équation 73) est alors parfaitement applicable. La modélisation de la cinétique de sorption du film PA2/0%MMT/7_50 pour une activité de 0,9, représentée figure 178, en est un exemple.

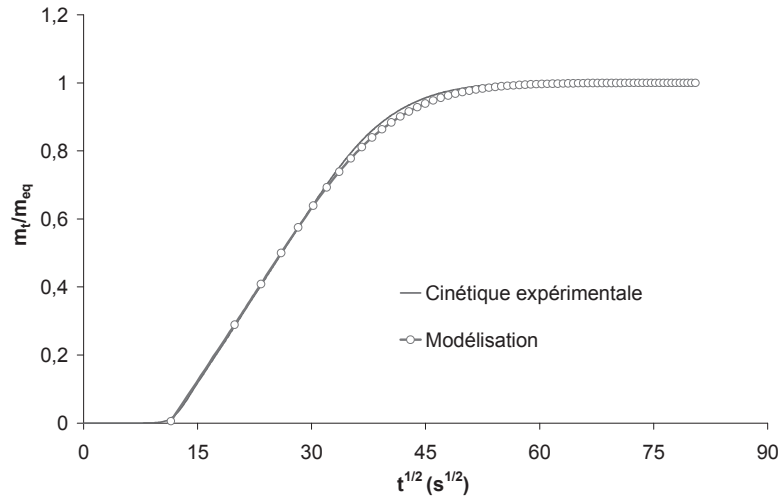


Figure 178 – Modélisation de la cinétique de sorption de vapeur d'éthanol du film PA2/ 0%MMT /7_50 à partir de l'équation 73 pour une activité de 0,9

- ✓ Les courbes qui présentent un point d'inflexion et qui ne sont pas modélisables par l'équation de Fick. La modélisation de la cinétique de sorption du film PA2/ 0%MMT /7_125 pour une activité de 0,9, représentée figure 179, illustre cette non adéquation entre le modèle et l'évolution expérimentale de m_t/m_{eq} en fonction de $t^{1/2}/L$.

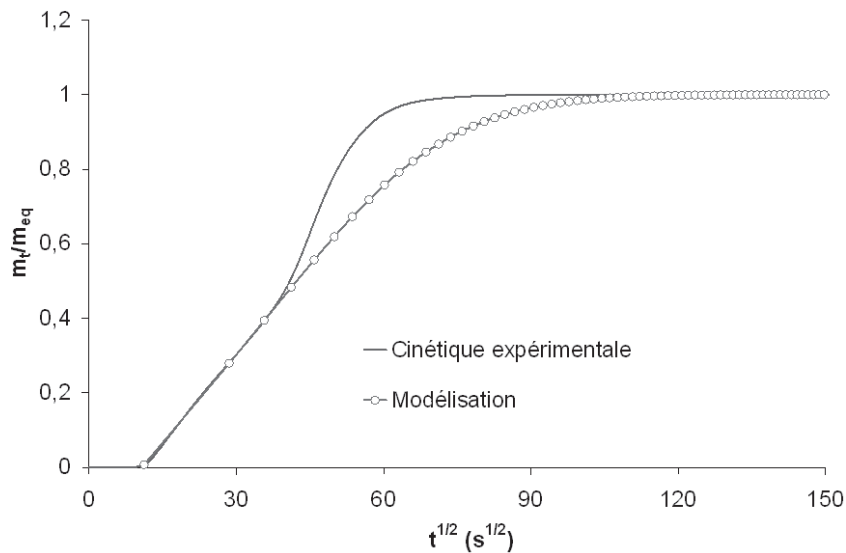


Figure 179 – Modélisation de la cinétique de sorption de vapeur d'éthanol du film PA2/ 0%MMT /7_125 à partir de l'équation 75 pour une activité de 0,9

Le tableau 31 résume les types de cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol pour les films références et les nanocomposites à base de MMT.

Films	Caractéristiques des cinétiques				
	a = 0,3	a = 0,5	a = 0,7	a = 0,8	a = 0,9
PA2/ 0%MMT /7_50	Sorption non fickienne				
PA2/ 0,5%MMT /7_50					
PA2/ 1%MMT /7_50					
PA2/ 0%MMT /7_125					
PA2/ 0,5%MMT /7_125					
PA2/ 1%MMT /7_125					

Tableau 31 – Types de cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C des films références et des films nanocomposites à base de MMT

Pour modéliser ces courbes, nous avons appliqué la méthodologie utilisée par Ramani *et al.* [32]. Ces auteurs se sont appuyés sur la théorie de Berens et Hopfenberg. Nous rappelons ci-dessous, le modèle de Diffusion-Relaxation (développé par ces deux auteurs) qui décrit de manière empirique les mécanismes de diffusion non fickiens, composés d'une contribution fickienne et d'une contribution de relaxation structurale du matériau [33].

D'après ce modèle, la masse totale de pénétrant sorbée est égale à :

$$m_t = m_{t,F} + m_{t,R}$$

Avec, $m_{t,F}$ et $m_{t,R}$ les contributions des processus Fickien et de relaxation, respectivement, à un temps t.

Le modèle de Berens et Hopfenberg tel qu'il a été décrit initialement ne correspond qu'au cas où la relaxation du polymère intervient au temps $t = 0$, en même temps que le processus Fickien.

L'allure des courbes cinétiques caractéristiques de la majorité de nos systèmes (figure 177), comme celles obtenues par Ramani *et al.* [32] suggère que le phénomène de relaxation intervient plus tard. Pour modéliser de telles courbes cinétiques, nous nous sommes appuyés sur les travaux de McDowell *et al.* [34] qui ont adapté le modèle de Berens et Hopfenberg. L'expression de ce modèle est rappelée par l'équation 76 :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \phi_F \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \right) + \phi_R (1 - \exp(-k_R(t - t_D)))$$

Équation 76

Avec, $\phi_F = \frac{m_{eq,F}}{m_{eq}}$, $\phi_R = \frac{m_{eq,R}}{m_{eq}}$ et $\phi_F + \phi_R = 1$

D, le coefficient de diffusion (cm²/s)

k_R, la constante de relaxation (s⁻¹)

t_D, le temps auquel démarre la relaxation des chaînes de polymère (s).

La figure 180 illustre un exemple de modélisation de la cinétique de sorption de vapeur d'éthanol du film PA2/ 0%MMT /7_125 pour une activité de 0,9 à partir de l'équation 76.

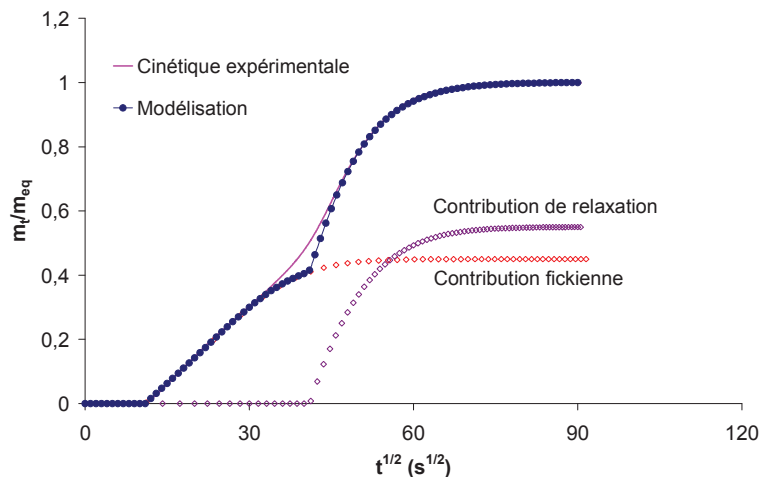


Figure 180 – Modélisation de la cinétique de sorption de vapeur d'éthanol du film PA2/ 0%MMT /7_125 à partir de l'équation 76 pour une activité de 0.9

Le modèle de Berens et Hopfenberg modifié a permis de modéliser toutes les courbes cinétiques présentant un point d'inflexion. Cependant, il est important de souligner que ce modèle, bien que très efficace, ne permet pas d'ajuster le domaine de transition entre le régime fickien et le régime de relaxation. En effet, le modèle de Berens et Hopfenberg ne prend pas en compte une possible distribution des temps de début de relaxation autour d'un temps moyen. Ainsi, le phénomène de relaxation théorique se manifeste de manière soudaine à un temps t_D.

Les courbes cinétiques observées pour la quasi-totalité de nos systèmes traduisent un mécanisme combinant deux régimes :

- un premier régime fickien où la diffusion des molécules d'éthanol utilise les volumes libres préexistants dans la phase amorphe. **Aucune relaxation** n'a lieu.
- un second régime de relaxation des chaînes macromoléculaires de polyamide 6 qui commence à un temps t_D (temps de début de relaxation), et qui correspond à un **réarrangement des volumes libres** de la phase amorphe. La création de nouvelles cavités ou de cavités plus grosses va permettre d'accueillir plus de molécules de pénétrant et d'accélérer la diffusion.

Nous avons pu calculer pour toutes ces cinétiques non fickiennes le coefficient de diffusion D (correspondant à la diffusion des molécules sur des cavités préexistantes), le temps auquel commence la relaxation des chaînes macromoléculaires (t_D) et la constante de relaxation k_R .

La figure 181 présente l'évolution des coefficients de diffusion des molécules d'éthanol en fonction de l'activité pour l'ensemble des films à base de polyamide 6 (films références et nanocomposites).

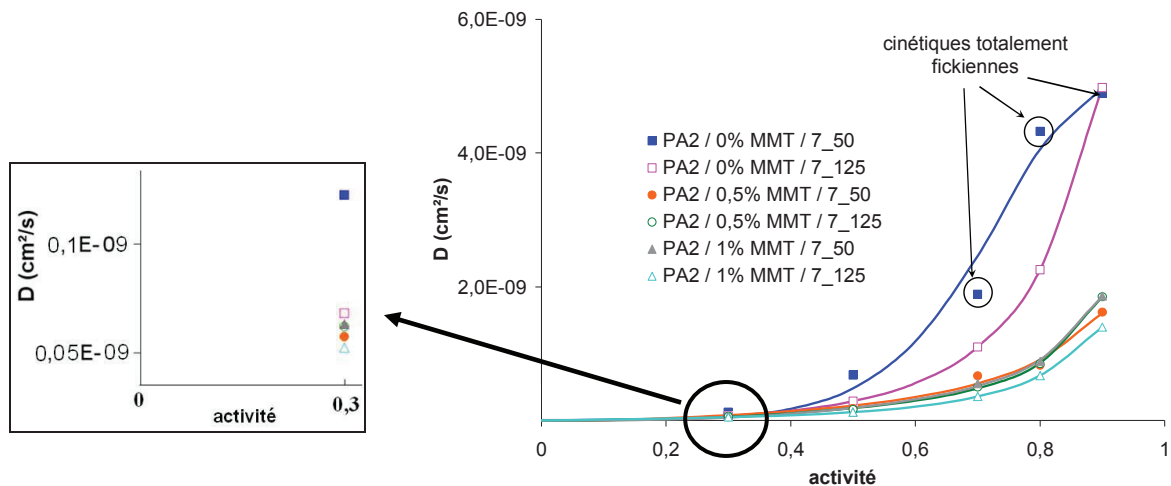


Figure 181 – Évolution du coefficient de diffusion des molécules d'éthanol en fonction de l'activité pour les films références et nanocomposites à base de MMT

Les coefficients de diffusion augmentent faiblement pour des activités inférieures à 0,4 - 0,5 puis augmentent plus fortement pour les activités supérieures. Cette évolution traduit un phénomène de plastification de la matrice par les molécules d'éthanol.

De plus, les molécules d'éthanol diffusent plus rapidement dans le film PA2/ 0%MMT /7_50 que dans le film PA2/0%MMT/7_125 et selon des cinétiques essentiellement fickiennes.

L'ajout de 0,5% en masse de MMT, quelle que soit la température de chill roll, ralentit la progression des molécules d'éthanol dans la matrice. Les coefficients de diffusion de l'éthanol déterminés pour le nanocomposite PA2/0,5%MMT /7_50 sont similaires à ceux mesurés pour le nanocomposite PA2/0,5%MMT /7_125. Enfin l'ajout d'une quantité de MMT plus importante n'a pas d'impact additionnel significatif sur ce coefficient de diffusion. Nous nous sommes intéressés pour chaque film à la contribution fickienne dans le mécanisme global, caractérisée par la grandeur ϕ_F (figure 182).

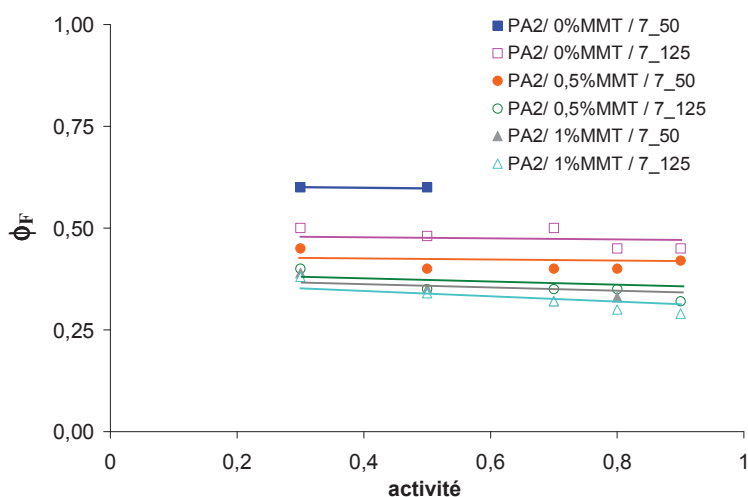


Figure 182 – Évolution du coefficient ϕ_F caractéristique de la contribution fickienne lors du processus de diffusion des molécules d'éthanol dans les films références et nanocomposites à base de MMT

Il semblerait qu'une température de chill roll de 125°C et/ou l'ajout de charges permettent de diminuer la proportion de contribution fickienne au profit de la contribution de relaxation. De plus, il semblerait globalement que ϕ_F ne varie pas sensiblement quand l'activité augmente.

Intéressons nous désormais au temps de début de la relaxation des chaînes de polymère (t_D). La figure 183 présente la variation de cette grandeur (normalisée à l'épaisseur des échantillons) en fonction de l'activité.

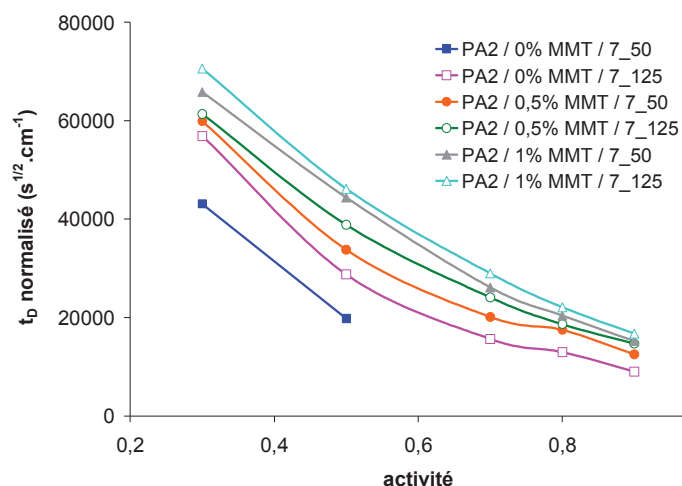


Figure 183 – Évolution du coefficient t_D en fonction de l'activité pour les films références et les nanocomposites à base de MMT

Une tendance globale est observée : plus l'activité augmente, plus les phénomènes de relaxation débutent tôt. Par ailleurs, la comparaison des deux films non chargés, montre que le phénomène de relaxation intervient plus tard dans le film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C. Enfin, plus on ajoute de charges lamellaires plus le temps auquel débute le régime de relaxation augmente.

Nous remarquons également que, quelle que soit la formulation du film (chargé ou non chargé), la relaxation débute toujours plus tôt pour les films préparés à une température de chill roll de 50°C.

Le dernier paramètre tiré de la modélisation est la constante de relaxation k_r dont l'évolution est représentée pour les différents films en figure 184.

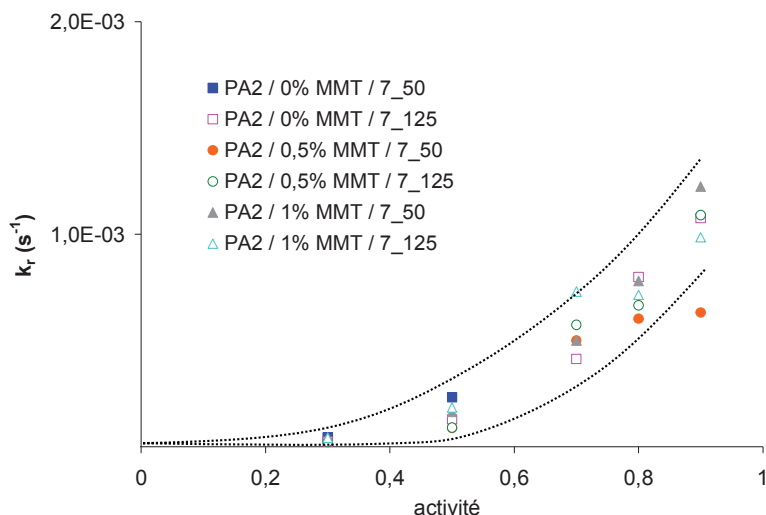


Figure 184 – Évolution du coefficient k_r en fonction de l'activité pour les films références et les nanocomposites à base de MMT

Cette constante peut s'apparenter à une constante de vitesse. Contrairement à la grandeur t_D , ou aux coefficients de diffusion, la constante de relaxation, qui augmente en fonction de l'activité, semble indépendante de la T_{CR} utilisée pour préparer les films et de la présence de montmorillonite dans ces derniers. Ainsi, une fois passé le premier régime de diffusion des molécules dans les volumes libres préexistants, le processus de relaxation des chaînes se déroule de la même manière dans l'ensemble des films. Ainsi, le réarrangement ou la redistribution des volumes libres dans la phase amorphe (caractéristique du régime de relaxation) se fait à la même vitesse dans tous les films.

Nous avons vu figure 177 que le temps nécessaire aux molécules d'éthanol pour atteindre l'équilibre de sorption augmentait avec la T_{CR} et l'ajout de charges. Cette tendance est ainsi reliée à la diminution de D et à l'augmentation de t_D quand la T_{CR} et/ou le pourcentage de MMT augmentent.

Intéressons nous désormais à l'étude des cinétiques de diffusion des systèmes PA6/ZrP. Nous discuterons en effet des évolutions des comportements de sorption en fonction de la morphologie et de la microstructure cristalline de ces matériaux dans le paragraphe IV.3.2. consacré à l'établissement des relations structure – morphologie – propriétés.

IV.2.2. b) Systèmes PA6/ZrP

Les évolutions du taux de sorption m_t/m_{eq} en fonction de $t^{0,5}/L$ ont été représentées figure 185 pour deux activités différentes (0,5 et 0,8).

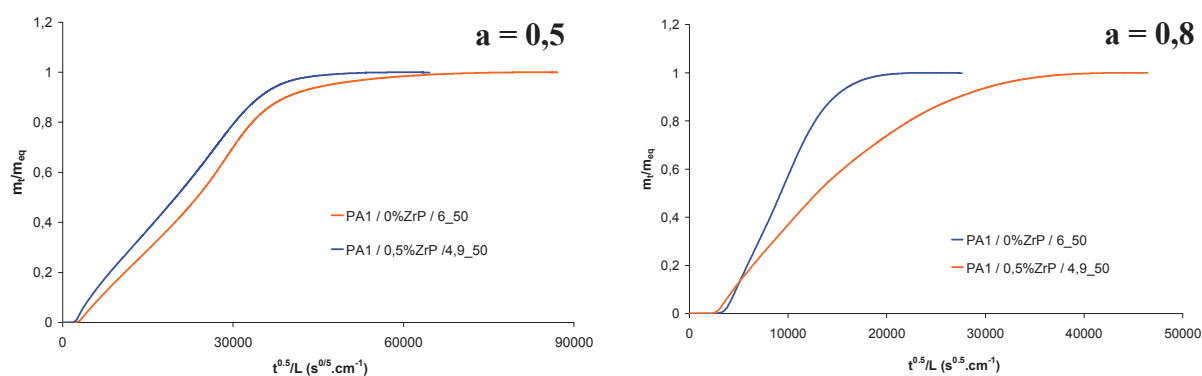


Figure 185 – Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C pour les films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50 à une activité de 0,5 et 0,8

Là encore, nous observons deux allures de courbes : des courbes représentatives d'une diffusion fickienne observées pour les hautes activités et des courbes caractéristiques de diffusion non fickienne aux basses activités. Néanmoins, le caractère non fickien est faiblement marqué (point d'inflexion très faible) comme peut l'illustrer la figure 185 ($a=0,5$). Le tableau 32 définit de façon plus précise les domaines d'activité dans lesquels intervient chacun de ces mécanismes. Nous remarquons de plus et de manière qualitative que la diffusion est légèrement plus lente dans le film nanocomposite que dans le film non chargé. Mais là encore, les différences restent assez faibles, surtout à faible activité.

Films	Caractéristiques des cinétiques				
	a = 0,3	a = 0,5	a = 0,7	a = 0,8	a = 0,9
PA1 / 0%ZrP / 6_50	Non Fickiennes			Fickiennes	
PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50					

Tableau 32 – Allures des cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C pour les films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50

Les courbes cinétiques représentatives de la diffusion des molécules d'éthanol dans les films PA1/ 0%ZrP /6_50 et PA1/ 0,5%ZrP /4,9_50 ont pu être modélisées à partir du modèle de

Berens et Hopfenberg modifié à basse activité (équation 76) et à partir des équations de Fick à haute activité (équation 75). L'évolution du coefficient de diffusion de l'éthanol pour ces deux films en fonction de l'activité est illustrée figure 186.

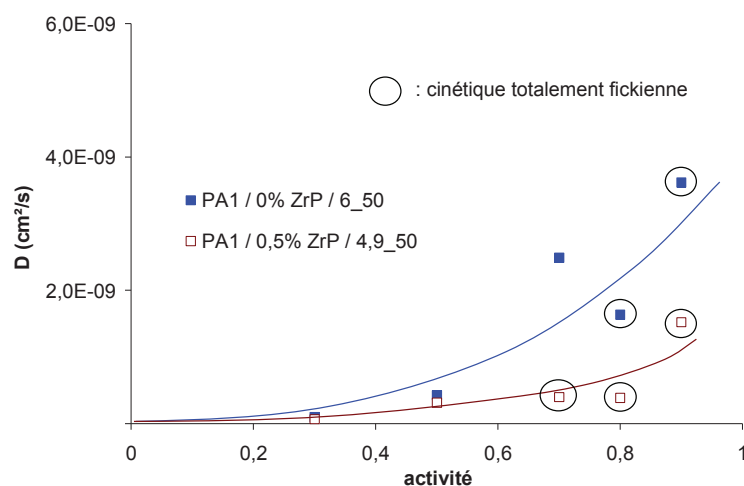


Figure 186 – Évolution du coefficient de diffusion de l'éthanol en fonction de l'activité pour les films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50

Les coefficients de diffusion représentatifs du comportement fickien varient peu à basse activité puis augmentent, ce qui traduit, là encore, un phénomène de plastification de la matrice par les molécules d'éthanol.

L'ajout de phosphate de zirconium conduit au ralentissement de la vitesse de diffusion des molécules d'éthanol dans la matrice. Nous n'avons pas représenté l'évolution de Φ_F en fonction de l'activité car le caractère non fickien peu marqué des courbes cinétiques rend la détermination de ce coefficient peu précise.

Nous avons représenté figure 187 les évolutions de t_D et de k_R en fonction de l'activité pour les films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50.

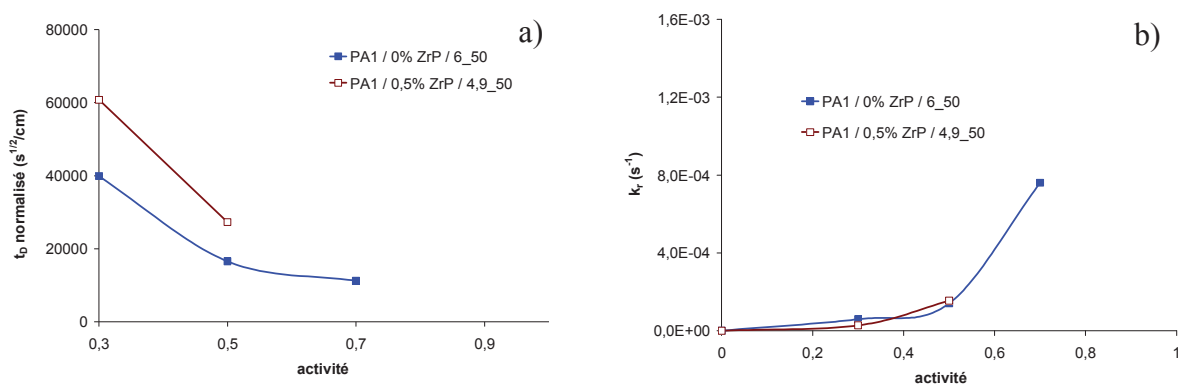


Figure 187 – Évolution de a) t_D en fonction de l'activité et de b) k_r en fonction de l'activité pour les films PA1 / 0%ZrP / 6_50 et PA1 / 0,5%ZrP / 4,9_50

Malgré le peu de points expérimentaux pouvant être déduits des analyses, nous pouvons voir que l'ajout de phosphate de zirconium dans la matrice polyamide semble néanmoins avoir un impact important sur le déclenchement du mécanisme de relaxation des chaînes de polymère. En effet, la relaxation intervient plus tard dans le film PA1/0,5%ZrP/4.9_50. Une fois le régime de relaxation atteint, la valeur de la constante de relaxation semble indépendante de la composition des films.

IV.2.3. Comportement en présence d'éthanol liquide

Les analyses de sorption de vapeur d'éthanol ont été complétées par des expériences de sorption d'éthanol liquide à 22°C. Les gains de masse à l'équilibre et les évolutions des taux de sorption m_t/m_{eq} en fonction de $t^{0,5}/L$ ont été analysés pour les systèmes à base de MMT et de ZrP.

IV.2.3. a) Systèmes PA6/MMT

Nous avons représenté figure 188, l'évolution du gain de masse d'éthanol des films nanocomposites et des films références.

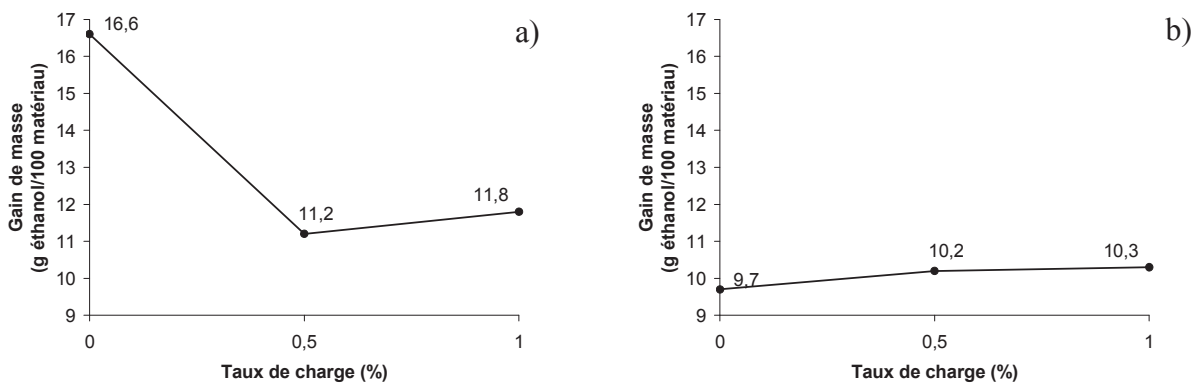


Figure 188 – Variation du gain de masse à l'éthanol (g/100g de matériau) des films références et des nanocomposites à base de MMT préparés à a) T_{CR}=50°C et b) T_{CR}=125°C

Cette évolution des gains de masse est en accord avec les isothermes de sorption de vapeur. Le film PA2/0%MMT/7_50 sorbe une plus grande quantité d'éthanol que le film PA2/0%MMT/7_125 et l'ajout de charges permet de diminuer la capacité de sorption seulement à une T_{CR} de 50°C. Nous montrons une nouvelle fois que l'ajout de charges tend à conférer aux films nanocomposites des capacités de sorption identiques. Enfin, l'utilisation d'un taux de 1% en masse de MMT n'a pas d'impact additionnel sur le paramètre thermodynamique.

Les cinétiques de sorption d'éthanol liquide des films références et des nanocomposites à base de montmorillonite sont représentées figure 189.

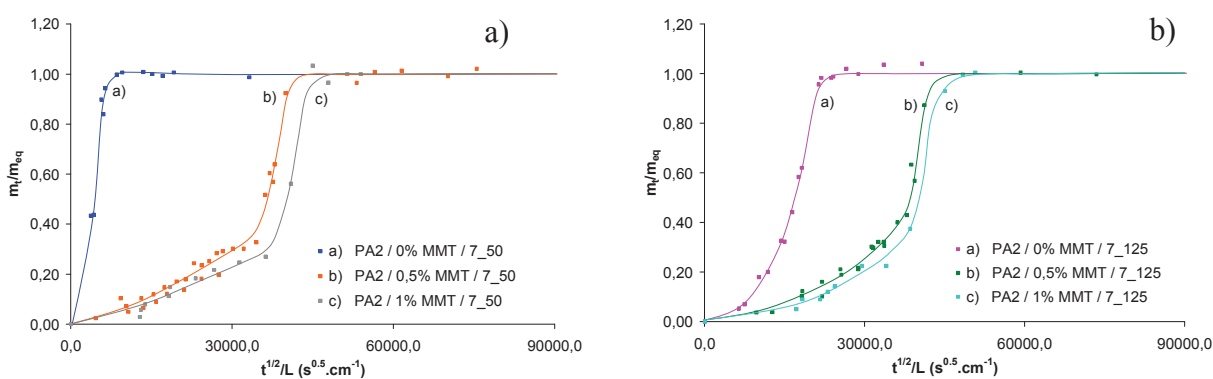


Figure 189 – Cinétiques de sorption d'éthanol pur à 22°C des films références et des nanocomposites à base de MMT pour a) une T_{CR} =50°C et b) une T_{CR} =125°C

Comme pour les cinétiques de sorption de vapeur, toutes les courbes $m_t/m_{eq} = f(t^{1/2}/L)$ traduisent un mécanisme de diffusion non fickien. Les temps de demi – sorption sont résumés dans le tableau 33.

Films	$t_{1/2}$ (min)
PA2/0%MMT/7_50	6,6
PA2/0,5%MMT/7_50	539,6
PA2/1%MMT/7_50	665,4
PA2/0%MMT/7_125	122,6
PA2/0,5%MMT/7_125	608,5
PA2/1%MMT/7_125	668,9

Tableau 33 – Valeurs des temps de demi-sorption à l'éthanol pour les films références et les nanocomposites à base de MMT

La diffusion des molécules d'éthanol est plus rapide dans le film dépourvu de charges et mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C.

L'ajout de 0,5% en masse de MMT diminue considérablement la vitesse de diffusion. Enfin, ce ralentissement s'accroît encore à taux de charges plus élevé. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé d'un point de vue cinétique en sorption de vapeur.

IV.2.3. b) Systèmes PA6/ZrP

Le tableau 34 et la figure 190 représentent les valeurs de gain de masse et les cinétiques de sorption d'éthanol à 22°C des deux films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50.

Films	Gain de masse (g d'éthanol/100g de matériau)
PA1/0%ZrP/6_50	17,2
PA1/0,5%ZrP/4,9_50	14,6

Tableau 34 – Valeurs des gains de masse d'éthanol des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

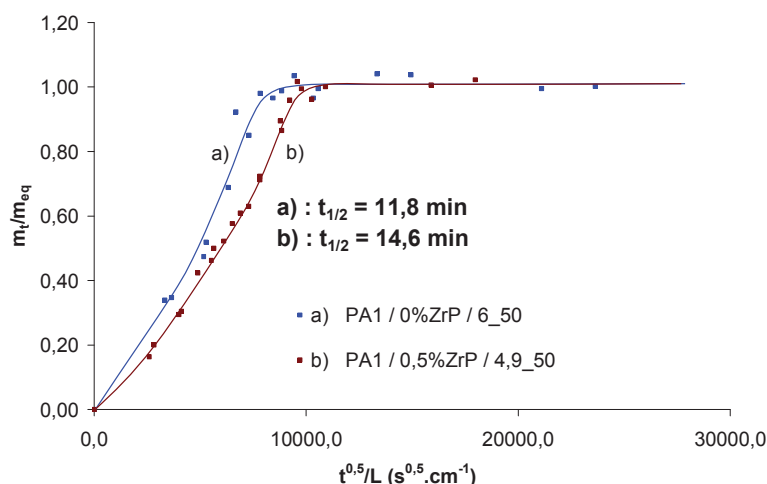


Figure 190 – Cinétique de sorption d'éthanol liquide à 22°C pour les films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

Le phosphate de zirconium a un effet un peu plus faible que la montmorillonite sur le paramètre thermodynamique du transport (diminution du gain de masse en éthanol de 17,2 à 14,6 g pour 100g de matériau). Les courbes $m_t/m_{eq} = f(t^{1/2}/L)$ des deux films présentent une très légère inflexion avant l'équilibre de sorption, attribuable à un mécanisme de diffusion non fickien. Cette inflexion est beaucoup moins marquée que dans le cas de l'ajout de MMT et les différences cinétiques observées entre le film PA6 et le film PA6/ZrP sont là encore très faibles (figure 190).

IV.2.4. Conclusion

Cette partie a permis d'étudier en détails les phénomènes de sorption d'éthanol dans les films de polyamide 6. Dans un premier temps, nous avons analysé et modélisé les isothermes de sorption de vapeur d'éthanol puis, dans un second temps, nous avons analysé et modélisé les cinétiques.

Ainsi, nous avons montré que la quantité de molécules d'éthanol sorbées dans le PA2/0%MMT/7_50 était supérieure à celle sorbée par le film PA2/0%MMT/7_125. L'utilisation d'une T_{CR} plus élevée semble donc permettre de diminuer la capacité de sorption d'éthanol.

L'ajout de 0,5% en masse de MMT engendre une diminution importante du gain de masse seulement à une T_{CR} de 50°C. D'un point de vue thermodynamique, cet ajout conduit finalement à des comportements en sorption très proches des films nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de 50 ou 125°C. Enfin l'augmentation du taux de MMT n'a aucun effet additionnel sur ce paramètre.

Les isothermes de sorption ont pu être modélisées grâce aux approches ENSIC et GAB (la théorie de Flory-Huggins n'a pas pu être utilisée dans le cas de l'éthanol). Ces deux modèles nous ont permis d'analyser les phénomènes d'agrégation dans nos films. Nous avons pu montrer que les phénomènes d'agrégation des molécules d'éthanol dans tous les films étaient très limités, même si, il semblerait que ces molécules s'agrègent un peu plus dans le film PA2/0%MMT/7_50. Nous avons aussi pu montrer que ce film offrait plus de sites de sorption aux molécules d'éthanol.

En ce qui concerne les cinétiques, les mécanismes sont généralement non fickiens, excepté pour le film PA2/0%MMT/7_50 et seulement à haute activité. Le modèle développé par Berens – Hopfenberg (équation 76) nous a permis de décrire avec précision les cinétiques non fickiennes, à travers les paramètres caractéristiques du transport (D , t_D , Φ_f et k_R).

Ainsi, les mécanismes de diffusion résultent le plus souvent de la combinaison d'un régime fickien où les molécules diffusent en utilisant les volumes libres préexistants dans la phase amorphe et d'un régime de relaxation des chaînes macromoléculaires qui commence à un temps t_D , et qui correspond à un réarrangement des volumes libres de la phase amorphe. La création de nouvelles cavités ou de cavités plus grosses permet d'accueillir ainsi plus de molécules de pénétrant et d'accélérer la diffusion.

Nous avons observé que le temps nécessaire aux molécules d'éthanol pour atteindre l'équilibre de sorption augmentait avec la T_{CR} et l'ajout de charges. Cette tendance a été reliée à la diminution de D , à l'augmentation de t_D quand la T_{CR} et/ou le pourcentage de MMT augmentent. En revanche, une fois atteint le régime de relaxation des chaînes, le processus de diffusion est indépendant de la morphologie du film puisque k_R est identique pour la famille de films étudiés.

Enfin, nous avons étudié les systèmes à base de ZrP pour un taux de charges de 0,5% et une T_{CR} de 50°C. L'ajout de charges permet de limiter les phénomènes d'agrégation des molécules d'éthanol et de ralentir la vitesse de diffusion des molécules d'éthanol.

Néanmoins, même si l'impact de la MMT et du ZrP sur les mécanismes de sorption est semblable, nous avons tout de même pu montrer que certaines différences existaient entre ces deux systèmes. En particulier au niveau des mécanismes de diffusion. Ces différences seront discutées dans la partie suivante dont l'objectif est de relier la morphologie et les propriétés de transport.

La dernière partie va donc être consacrée à la comparaison des propriétés de transport des molécules d'eau et des molécules d'éthanol pour les différents systèmes. Elle sera séparée en quatre parties distinctes. Tout d'abord, nous nous intéresserons aux films non chargés. Ensuite nous étudierons les films nanocomposite à base de MMT puis ceux à base de ZrP. Cette analyse progressive nous permettra enfin de conclure de façon plus globale sur l'ensemble de nos systèmes et de mettre en exergue le rôle important d'un nouveau paramètre morphologique sur le transport.

IV.3. Discussion et proposition de mécanisme de sorption en regard de l'architecture/morphologie des films

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats de transport des molécules d'eau et d'éthanol qui sont deux molécules polaires, qui ont des diamètres cinétiques et des paramètres de solubilité différents (tableau 35).

	$d_{\text{cinétique}} (\text{Å})$	$\delta (\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$
Éthanol	4,46 ^[31]	12,7 ^[35, 36]
Eau	2,65 ^[31]	23,4 ^[35, 36]
PA6	-	10,8 ^[37]

Tableau 35 – Diamètres cinétiques des molécules d'eau et d'éthanol et paramètres de solubilité δ de ces molécules et du polyamide 6

IV.3.1. Films non chargés

Cette partie concerne exclusivement les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT /7_125.

Nous allons discuter dans un premier temps des aspects thermodynamiques du transport. Nous aborderons par la suite les aspects cinétiques.

Nous avons représenté figure 191 les gains de masse à l'eau et à l'éthanol (exprimés en g/100g de matériau) de ces deux films.

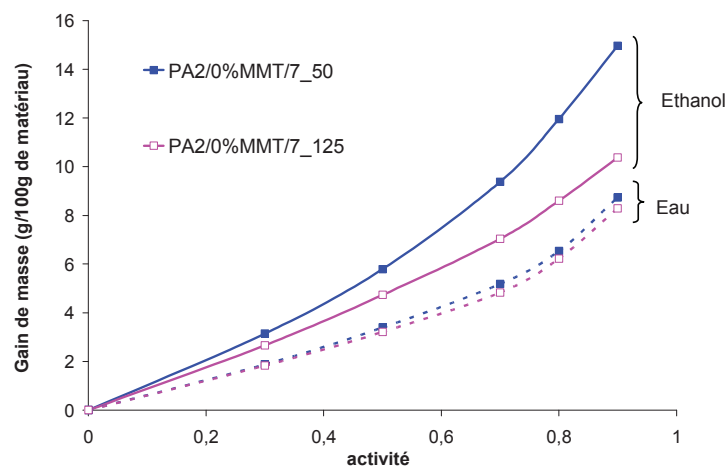


Figure 191 – Effet du type de molécule pénétrante sur le gain de masse des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125

Les isothermes montrent que la masse d'éthanol sorbée est plus importante que la masse d'eau sorbée. De plus, l'écart de gain de masse à l'éthanol entre les deux films références est beaucoup plus grand qu'à l'eau. Nous avons représenté figure 192 le nombre de molécules d'eau et d'éthanol sorbées par motif constitutif amorphe de PA6 pour les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT /7_125.

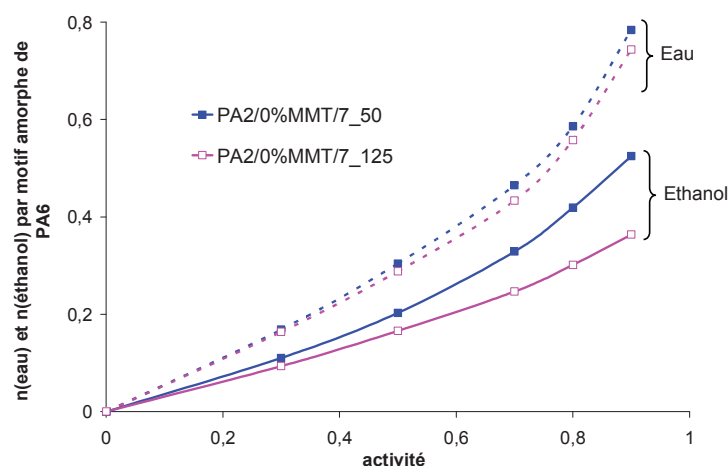


Figure 192 – Effet du type de molécule pénétrante sur le nombre de molécules de pénétrant sorbé par motif constitutif de la phase amorphe du PA6 pour les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125

Le nombre de molécules d'éthanol sorbées est inférieur au nombre de molécules d'eau sorbées. De plus, le nombre de molécules d'eau sorbées est très légèrement supérieur dans le film PA2/0%MMT/7_50 par rapport au film PA2/0%MMT/7_125. Par ailleurs le faible écart

observé entre ces deux films semble constant sur tout le domaine d'activité (écart proche de 0,04). En revanche, avec l'éthanol, la différence de capacité de sorption entre les deux films est plus marquée et l'écart s'intensifie quand l'activité augmente (écart de 0.16 à $a=0.9$).

Nous avons résumé dans le tableau 36 les paramètres k_p et k_s déterminés à partir du modèle ENSIC pour les couples (polymère/eau) et (polymère/éthanol).

	k_p	k_s
Eau		
PA2/0%MMT/7_50	0,071	1,34
PA2/0%MMT/7_125	0,065	1,29
Éthanol		
PA2/0%MMT/7_50	0,166	1,08
PA2/0%MMT/7_125	0,152	0,65

Tableau 36 – Paramètres k_p et k_s tirés du modèle ENSIC pour les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125 à l'eau et à l'éthanol

Les valeurs de k_p montrent que l'affinité de l'éthanol pour le PA6 est plus grande que l'affinité de l'eau pour ce même polymère. Cette tendance est en adéquation avec les valeurs des paramètres de solubilité : $\delta_{\text{éthanol}}$ plus proche de δ_{PA6} que pour l'eau.

Par ailleurs, l'affinité de l'eau pénétrante pour l'eau déjà sorbée est plus grande que l'affinité de l'éthanol pénétrant pour l'éthanol déjà sorbé puisque pour le même film polymère $k_{s_{\text{eau}}} > k_{s_{\text{éthanol}}}$.

Nous avons représenté l'évolution de N_c (figure 193, a)) et l'évolution du nombre de sites de sorption (n/N_c) (figure 193, b)) en fonction de l'activité pour les différents films.

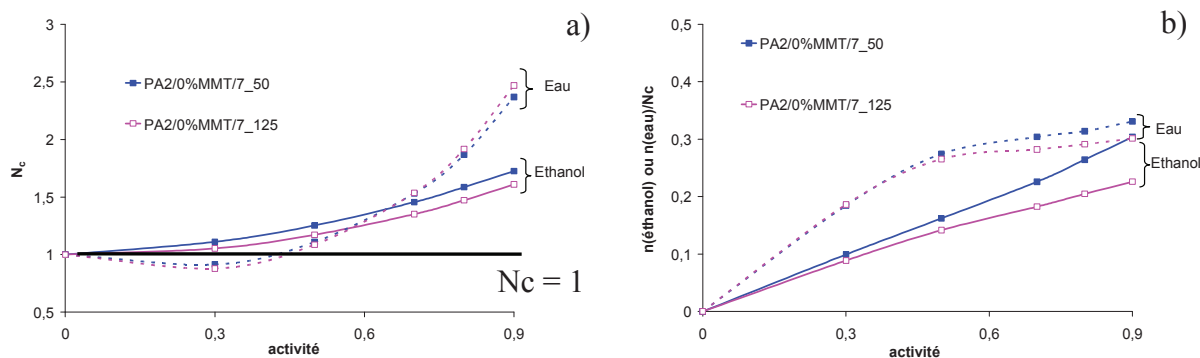


Figure 193 – a) Évolution du nombre moyen de molécules d'eau et d'éthanol par agrégat en fonction de l'activité pour les deux films références. b) Évolution de n/N_c en fonction de l'activité pour les deux films références

Cas du modèle de GAB

La tendance observée dans le cas du modèle ENSIC ($k_{S_{\text{eau}}} > k_{S_{\text{éthanol}}}$) se reflète également sur le nombre moyen de molécules par agrégat formé à haute activité, N_c ayant été calculé par le modèle GAB (figure 193, a)).

En effet, le nombre moyen de molécules d'eau par cluster est plus important que le nombre moyen de molécules d'éthanol par cluster aux hautes activités. Ainsi, le phénomène d'agrégation est favorisé dans le cas de l'eau.

L'analyse des courbes $N_c = f(a)$ de la figure 193 a), montre de plus que la différence de N_c entre les deux films préparés pour des températures de chill roll différentes est quasiment nulle pour l'eau alors qu'un léger écart existe pour l'éthanol.

Les sites de sorption sont en moyenne plus nombreux pour l'eau que pour l'éthanol comme le montre la figure 193 b). Nous observons enfin peu de différences entre les deux films pour l'eau contrairement à l'éthanol pour lequel le nombre de sites de sorption est plus limité à une T_{CR} de 125°C.

Le plus grand nombre de sites de sorption pour l'eau dans le PA6 en dépit de sa plus faible affinité par rapport à l'éthanol peut s'expliquer par sa taille plus faible. Ainsi, un nombre de volumes libres plus élevé serait accessible à cette molécule en regard de l'éthanol. Par contre, si on ne discerne pas de différence significative en fonction des films pour l'eau, on en distingue une pour l'éthanol avec une capacité de sorption plus élevée pour le film préparé à une température de chill roll de 50°C (figure 192).

Les études morphologiques ont montré que l'utilisation d'une température de chill roll de 50°C pour la mise en œuvre des films PA6 non chargés (en comparaison avec celle de 125°C) induisait un taux de phase cristalline γ , une taille des lamelles cristallines (L_a et L_c), et une mobilité moléculaire de la phase amorphe plus faibles. En revanche, faire varier la température de chill roll n'induit aucune orientation des lamelles cristallines γ et modification du taux de cristallinité global.

Selon les approches géométriques proposées dans la littérature (par exemple, approche de Maxwell qui ne considère que le taux de phase imperméable global), et dans la mesure où le taux de cristallinité ne varie pas entre le film PA2/0%MMT/7_50 et le film PA2/0%MMT/7_125, on ne devrait pas avoir de différence de capacité de sorption entre ces deux films.

En raisonnant à un niveau d'échelle plus fin, et en considérant la taille des lamelles cristallines pour chaque film, on devrait avoir un nombre d'interface phase amorphe/phase cristalline plus important dans le film PA2/0%MMT/7_50. La mobilité réduite dans la phase amorphe pour le film préparé à une T_{CR} de 50°C pourrait sans doute être expliquée par un effet induit des lamelles cristallines et de ces interfaces à mobilité plus restreintes sur la mobilité des segments de chaînes dans la phase amorphe. Néanmoins, aucune de nos analyses morphologiques ne nous permet de statuer sur la compacité/densité des zones développées au voisinage de ces interfaces. Il semblerait d'après nos analyses de transport qu'elles pourraient renfermer une distribution de volumes libres différente dans le film PA2/0%MMT/7_50 que dans le film PA2/0%MMT/7_125. Ainsi, la taille des volumes libres tendrait à être plus élevée pour le film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C, ce qui expliquerait la capacité de sorption initiale plus marquée de ce film pour l'éthanol en regard du film préparé à une T_{CR} de 125°C. Ceci est appuyé par le fait que Φ_F (contribution du mécanisme fickien) est plus faible à une T_{CR} de 125°C qu'à une T_{CR} de 50°C, avec une masse totale sorbée également plus faible. Il est à noter toutefois que le taux global de volumes libres ne devrait être très différent selon les films puisque les capacités de sorption à l'eau sont similaires.

Ce raisonnement est en accord avec les travaux de Debowska *et al.* [38]. D'après ces auteurs, un échantillon de PA6 refroidi dans des conditions douces aurait des lamelles plus épaisses, une morphologie lamellaire plus uniforme, et surtout une zone interfaciale phase

amorphe/phase cristalline plus fine. D'après leurs travaux, les zones interfaciales dans un échantillon refroidi rapidement seraient plus grandes et présenteraient un certain nombre de défauts.

On voit ainsi l'intérêt des petites molécules et de l'analyse des propriétés de transport à faible activité comme sonde fine de l'architecture des matériaux. Nous allons voir que les aspects cinétiques du transport vont également conforter notre raisonnement et nous permettre aussi de mieux expliciter le phénomène d'agrégation qui se produit à plus haute activité.

De manière générale, les phénomènes diffusionnels résultent d'un processus naturel qui tend à égaliser la concentration d'une espèce pénétrante dans un environnement donné. Dans le cas des polymères, la diffusion des molécules a lieu dans les volumes libres de la phase amorphe (ou cavités). Ainsi, la vitesse de diffusion va dépendre, certes de l'affinité polymère/pénétrant, mais aussi de la taille de la molécule pénétrante et de la quantité et distribution de taille des vides élémentaires de la phase amorphe.

La figure 194 représente les cinétiques de sorption de vapeur d'eau et d'éthanol des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125 pour une activité de 0,7 (les tendances sont les mêmes pour les autres activités (0,3, 0,5, 0,8 et 0,9)).

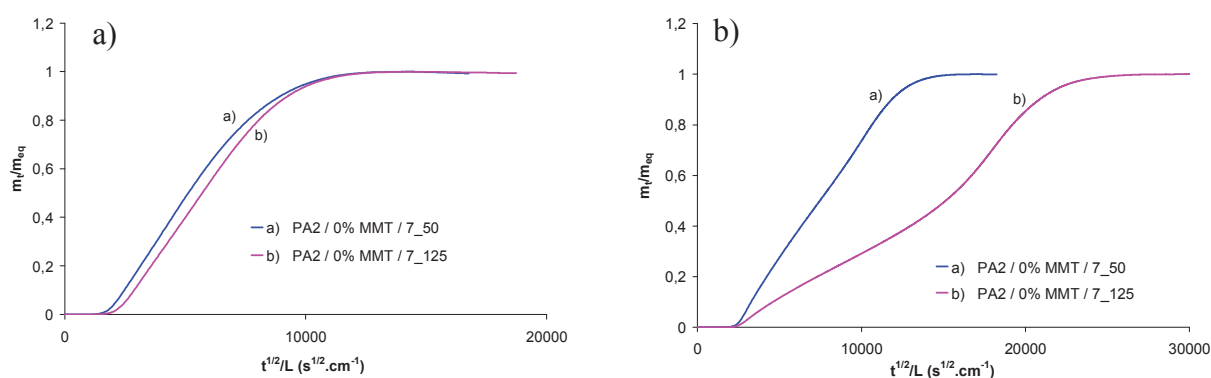


Figure 194 – a) Cinétiques de sorption de vapeur d'eau des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125

b) Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125
a = 0,7

En présence d'eau, les mécanismes sont fickiens. Les molécules d'eau, de par leur faible taille peuvent très facilement accéder aux volumes libres. Des phénomènes de réorganisation des

chaînes macromoléculaires ne sont pas nécessaires pour permettre la diffusion de ces petites molécules et la différence entre les films préparés à une T_{CR} de 50°C et 125°C est très faible.

On bascule vers un mécanisme plus complexe et non fickien pour l'éthanol.

Au démarrage du processus de diffusion, les molécules d'éthanol vont d'abord diffuser vers les sites spécifiques et dans les vides préexistants qui leur seront accessibles. Cette étape n'engendre pas de réarrangements structuraux majeurs et correspond à un mécanisme fickien. Une étape induisant un phénomène de relaxation intervient ensuite.

Nous avons représenté figure 195 l'évolution du coefficient de diffusion D des petites molécules eau et éthanol pour les films références. Ce coefficient de diffusion rend compte de la vitesse de diffusion avant tout phénomène de relaxation.

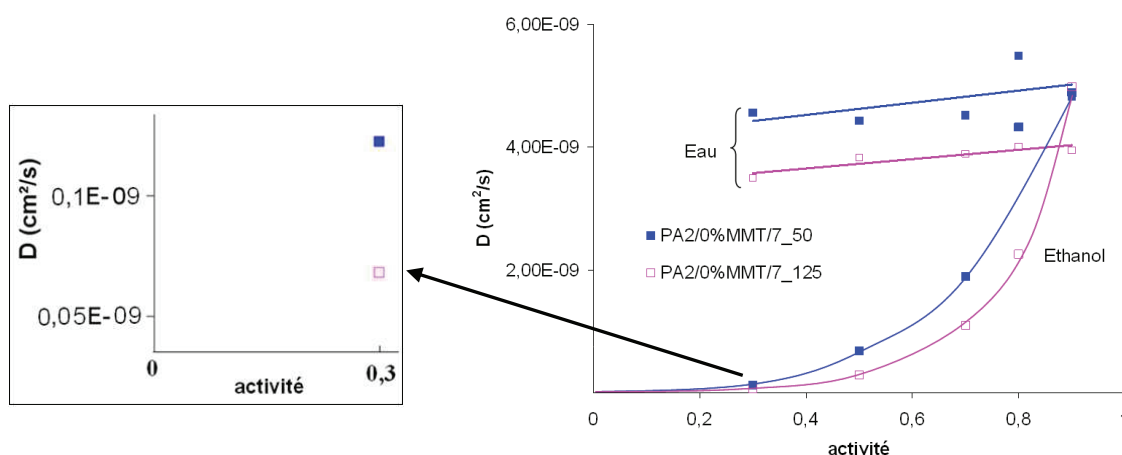


Figure 195 – Evolution du coefficient de diffusion D des films références à l'eau et à l'éthanol.

Le coefficient D rend donc compte en grande partie de l'accessibilité initiale des vides. Les coefficients de diffusion de l'eau sont globalement plus élevés que les coefficients de diffusion de l'éthanol, de par essentiellement la taille de la molécule d'eau, qui est plus petite. De plus, la diffusion de l'eau (et de l'éthanol) est plus rapide dans le film mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C. En raisonnant à partir de la mobilité des chaînes appréhendée par analyse diélectrique, on devrait obtenir la tendance inverse puisque les chaînes polymères sont moins mobiles dans ce film. Par ailleurs, aucune différence d'orientation des phases cristallines imperméables n'est observée dans les films. Ainsi, ces phases n'induisent pas d'effet de tortuosité différent dans les deux films. Les différences observées entre les films, pour l'eau d'une part, et pour l'éthanol d'autre part, (figure 194 et figure 195) proviennent probablement là encore de la taille des volumes libres plus élevée dans les films préparés pour une

température de chill roll de 50°C par rapport au film préparé pour une température de chill roll de 125°C. Enfin, en ce qui concerne le mécanisme de relaxation observée pour l'éthanol, il intervient avec un temps de retard plus long dans le film PA2/0%MMT/7_125, du fait de la capacité de sorption initiale et de la vitesse de diffusion plus lente dans ce film. Une fois déclenché, ce mécanisme se produit de la même manière dans les deux films et permet à haute activité de conduire à la formation de cluster d'éthanol. Il aurait été intéressant pour approfondir l'analyse de ce phénomène de pouvoir estimer le volume des clusters d'eau et d'éthanol, d'une part, et de voir comment la température de transition vitreuse du matériau ainsi que les relaxations secondaires évoluent en présence d'eau ou d'éthanol. En effet, la sorption initiale puis la formation d'agrégat semble se produire de façon plus douce pour l'eau que pour l'éthanol puisque les phénomènes de relaxation ne sont pas observées pour l'eau. Pour l'eau, le phénomène d'agrégation se développe apparemment à partir de sites préétablis, ce qui explique l'évolution du rapport $n(\text{eau})/N_c$ (augmentation à faible activité suivi d'une constance des valeurs lorsque le phénomène d'agrégation se produit). Pour l'éthanol, les phénomènes de relaxation conduisent probablement à des modifications de volumes accessibles ce qui pourrait en partie expliquer l'augmentation de $n(\text{éthanol})/N_c$ observée. Ce rapport est par ailleurs plus élevé pour le film préparé à une température de chill roll de 50°C qui présente a priori des volumes libres de taille plus élevée.

L'étude des cinétiques de sorption de vapeur d'eau et d'éthanol à 40°C a été complétée par l'étude des cinétiques de sorption d'eau et d'éthanol liquide. Les valeurs des temps de demi-sorption à l'eau et à l'éthanol sont résumées dans le tableau 37.

	$t_{1/2}$ (min)
	Eau
PA2/0%MMT/7_50	3,3
PA2/0%MMT/7_125	8,9
	Éthanol
PA2/0%MMT/7_50	6,6
PA2/0%MMT/7_125	122,6

Tableau 37 – Valeurs des temps de demi sorption à l'eau et à l'éthanol des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0%MMT/7_125

Nous confirmons nos observations et conclusions précédentes, à savoir que les différences à l'eau entre les deux films sont très faibles et la diffusion rapide, contrairement à l'éthanol où les différences entre les deux films sont importantes et la diffusion des molécules très lente dans le film préparé à une T_{CR} de 125°C. Encore une fois, la taille des volumes libres accessibles semblerait jouer un rôle majeur.

Après avoir discuté des relations entre morphologie, structure et propriétés de transport des films références, nous allons nous intéresser aux systèmes nanocomposites à base de montmorillonite.

IV.3.2. Nanocomposites à base de MMT

Nous allons raisonner dans cette partie à partir des résultats obtenus sur les films références et les nanocomposites à base de 0,5% en masse de MMT.

Nous allons discuter en premier lieu des aspects thermodynamiques puis des aspects cinétiques.

Nous avons représenté figure 196 le nombre de molécules d'eau et d'éthanol sorbées par motif constitutif amorphe de PA6 pour les deux films références et les deux films nanocomposites à base de 0,5% en masse de MMT.

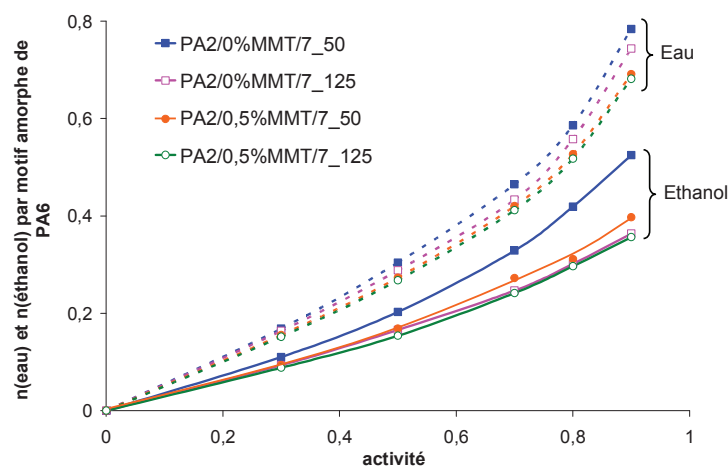


Figure 196 – Effet du type de pénétrant sur le nombre de molécules de pénétrant sorbé par motif constitutif de la phase amorphe du PA6 pour les films références et nanocomposites à base de 0,5% en masse de MMT

L'ajout d'un faible taux massique de MMT dans une matrice PA6, pour une T_{CR} de 50°C, conduit à une réduction importante du nombre de molécules d'éthanol sorbées par rapport au film mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C. L'effet observé est moins marqué pour l'eau.

Le tableau 38 résume les paramètres k_p et k_s des deux films références et des deux films nanocomposites obtenus à l'eau et à l'éthanol.

	k_p	k_s
	Eau	
PA2/0%MMT/7_50	0,071	1,34
PA2/0,5%MMT/7_50	0,069	1,30
PA2/0%MMT/7_125	0,065	1,29
PA2/0,5%MMT/7_125	0,068	1,26
	Éthanol	
PA2/0%MMT/7_50	0,166	1,08
PA2/0,5%MMT/7_50	0,152	0,78
PA2/0%MMT/7_125	0,152	0,65
PA2/0,5%MMT/7_125	0,152	0,62

Tableau 38 – Paramètres k_p et k_s tirés du modèle ENSIC pour les films références et nanocomposites à base de 0,5% en masse de MMT

Pour l'eau, les paramètres k_p et k_s ne sont pas ou peu sensibles à l'ajout de charges et ce, quelle que soit la T_{CR} utilisée pour préparer les films.

Pour l'éthanol, l'ajout de 0,5% de MMT à une T_{CR} de 50°C provoque une diminution significative du paramètre k_p et du paramètre k_s . L'incorporation de montmorillonite dans le film préparé à une T_{CR} de 50°C limite donc à la fois la sorption initiale et la formation d'agrégat, alors que pour une T_{CR} de 125°C, l'impact des charges sur k_p et k_s est nul.

On remarque enfin que les valeurs des paramètres thermodynamiques caractéristiques des nanocomposites pour l'eau d'une part, et pour l'éthanol d'autre part, sont proches quelle que soit la T_{CR} .

Les mêmes tendances peuvent être observées à partir de l'analyse des courbes des évolutions de N_c et du nombre de sites de sorption (figure 197).

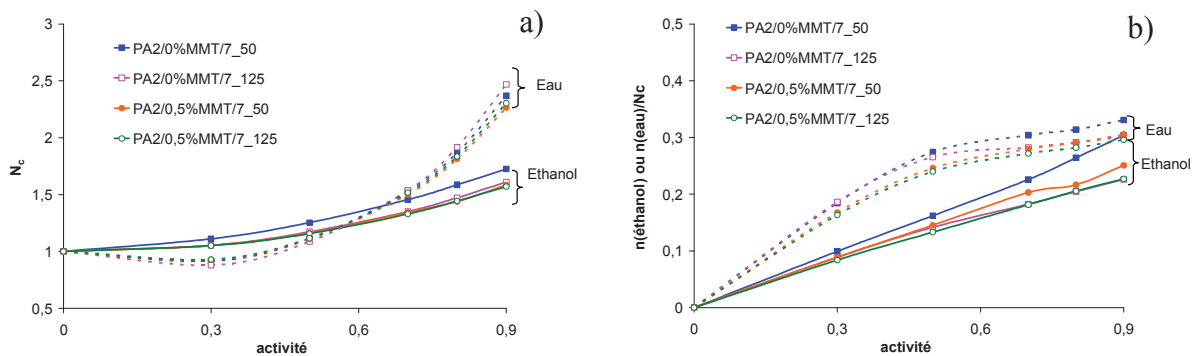


Figure 197 – a) Évolution du nombre moyen de molécules d'eau et d'éthanol par agrégat b) Évolution de n/N_c

pour l'eau et l'éthanol en fonction de l'activité pour les films références et nanocomposites à base de 0,5% en masse de MMT - Cas du modèle GAB.

On relève toujours que les différences sont faibles à l'eau et plus marquée à l'éthanol entre le film non chargé préparé à une T_{CR} de 50°C et les autres films. L'ajout de charges tend à limiter la sorption d'éthanol, la valeur de N_c et le nombre de sites de sorption dans un film préparé à une T_{CR} de 50°C alors qu'il la modifie peu pour un film préparé à une T_{CR} de 125°C.

Les études liées à la morphologie (chapitre III) ont montré que le taux de cristallinité n'était pas modifié en présence de MMT, quelles que soient les conditions de process, et que les charges étaient dans le plan du film pour l'ensemble des nanocomposites. L'ajout de 0,5% en masse de montmorillonite induit une orientation importante des lamelles cristallines perpendiculairement à la surface du film et ce, quelle que soit la température de chill roll. Par contre, la proportion de phase cristalline γ , la taille des lamelles cristallines et amorphes et la mobilité moléculaire n'augmentent, après ajout de charges, que pour le film préparé à une température de chill roll de 50°C. Nous avons enfin remarqué que l'ensemble des caractéristiques liées à la morphologie et à la mobilité des nanocomposites préparés à une T_{CR} de 50°C tendaient vers celles des nanocomposites mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C.

Ainsi, au vu de cette analyse, il semble logique d'obtenir des propriétés de sorption comparables pour l'ensemble des nanocomposites.

Par contre, les évolutions plus marquées de propriétés observées après introduction de montmorillonite pour les films préparés à une T_{CR} de 50°C en comparaison de celles observées pour les films préparés à une T_{CR} de 125°C ne peuvent être imputées, ni à une variation du taux de cristallinité (qui reste constant), ni à une orientation spécifique des phases cristallines. En effet, ce dernier paramètre ne devrait pas jouer sur les caractéristiques thermodynamiques du transport.

En revanche, l'augmentation de la taille des lamelles cristallines dans le nanocomposite préparé à une T_{CR} de 50°C pourrait conduire à diminuer la quantité d'interfaces phase polymère amorphe/phase cristalline et à y limiter également la présence de défauts expliquant la diminution de la capacité de sorption d'éthanol du film nanocomposite préparé à une T_{CR} de 50°C en regard du film référence. Les morphologies devenant similaires à celles des films préparés à une T_{CR} de 125°C, on tend alors vers les propriétés des nanocomposites préparés à la T_{CR} de 125°C.

Nos conclusions reliant aspect thermodynamique du transport et morphologie vont être appuyées par l'étude des paramètres cinétiques.

Nous rappelons dans la figure 198 a) et la figure 198 b) l'évolution des coefficients de diffusion D des molécules d'eau et d'éthanol déterminés sur les films références et les nanocomposites. Nous avons représenté sur ces figures les coefficients de diffusion des films références et des films nanocomposites préparés avec 0,5 et 1% en masse de MMT.

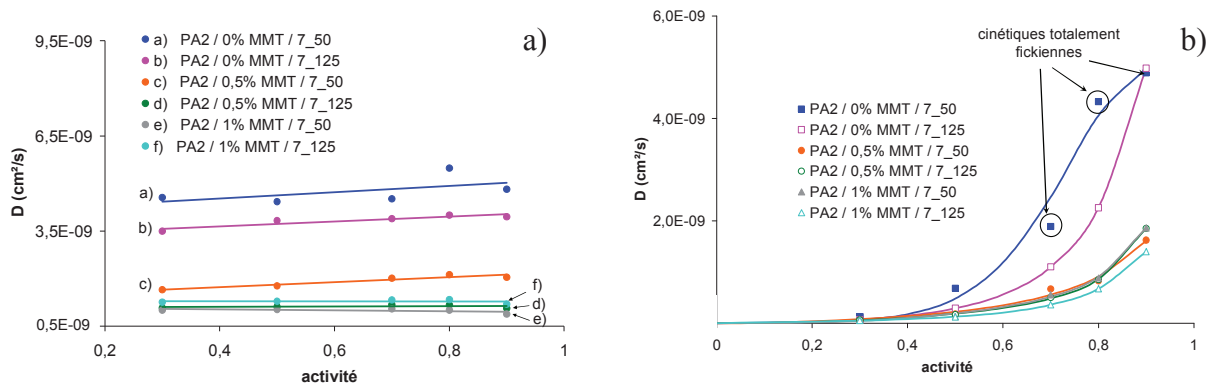


Figure 198 – a) Évolution du coefficient de diffusion fickien des molécules d'eau dans les films références et nanocomposites à base de MMT en fonction de l'activité
b) Évolution du coefficient de diffusion fickien des molécules d'éthanol dans les films références et nanocomposites à base de MMT en fonction de l'activité

En présence de charges et quelle que soit la température de chill roll utilisée, les coefficients de diffusion des molécules (d'eau et d'éthanol) des nanocomposites tendent vers des valeurs similaires. Ce résultat conforte nos conclusions précédentes et est en lien avec l'évolution des morphologies.

Les rapports $D_{\text{matrice référence}}/D_{\text{nanocomposite}}$ expérimentaux, qui caractérisent d'après la loi de Nielsen, le facteur de tortuosité, sont de l'ordre de 4 dans le cas de l'eau et de l'éthanol. Si la charge était seule en cause dans ce ralentissement de la diffusion, un facteur de forme de la MMT de l'ordre de 2500 serait nécessaire. Le facteur de forme des charges mesuré expérimentalement est bien plus faible (≈ 20) et ne peut expliquer à lui seul ce ralentissement. Dans l'ensemble des paramètres morphologiques étudiés, nous avons mis en évidence une orientation des lamelles cristallines qui pourrait contribuer au ralentissement de la diffusion dans les deux nanocomposites. Olivier *et al.* [8] avaient montré l'importance de ce paramètre associé au taux de phase cristalline γ sur les propriétés barrière aux gaz.

Enfin, pour les films préparés à une T_{CR} de 50°C, la diminution de la taille des volumes libres contribuerait également au ralentissement de la diffusion.

Nous allons nous intéresser dans la partie suivante à la comparaison des systèmes PA6/ZrP et PA6/MMT.

IV.3.3. Comparaison des systèmes PA6/ZrP – PA6/MMT

Cette partie traite des résultats de sorption d'eau et d'éthanol pour les systèmes PA6/ZrP et PA6/MMT. Elle ne concerne que le film référence et les nanocomposites à base de 0,5% en masse de charges (MMT ou ZrP) préparés à une T_{CR} de 50°C. Nous tenterons ainsi de voir si les résultats de transport sont en accord avec ceux obtenus en morphologie.

Le tableau 39 représente les rapports de gains de masse entre le film référence et le film nanocomposites correspondant, pour l'eau et l'éthanol liquides.

	Eau	Éthanol
	$G_{\text{film référence}} / G_{\text{film nanocomposite}}$	$G_{\text{film référence}} / G_{\text{film nanocomposite}}$
Système ZrP	1,0	1,2
Système MMT	1,5	1,5

Tableau 39 – Rapports de gains de masse entre film référence et film nanocomposite, pour l'eau et l'éthanol liquides

Que ce soit pour l'eau ou pour l'éthanol, les rapports de gains de masse sont plus faibles quand la charge utilisée est le ZrP.

Nous nous sommes également intéressés aux rapports de $n(\text{éthanol})$ par motif constitutif amorphe de PA6 des films références par $n(\text{éthanol})$ par motif constitutif amorphe de PA6 des films nanocomposites. Ces rapports ont été calculés à partir des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol à 40°C et sont présentés figure 199.

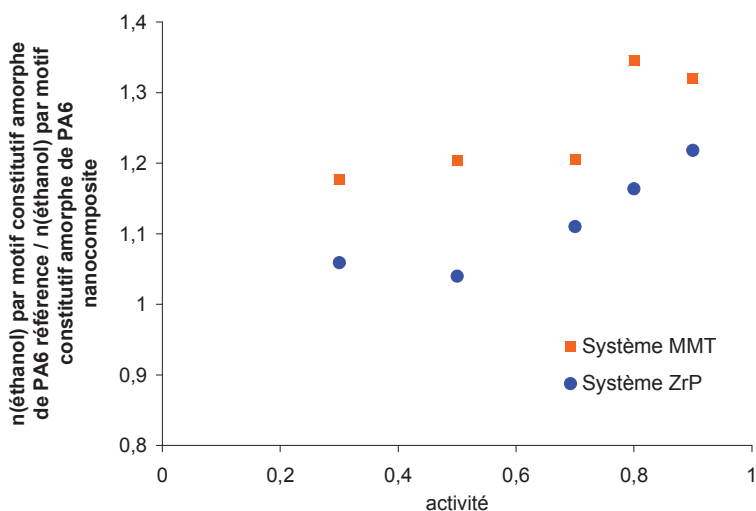


Figure 199 – $n(\text{éthanol})$ par motif constitutif amorphe de PA6 des films références / $n(\text{éthanol})$ par motif constitutif amorphe de PA6 des films nanocomposites calculé à partir des isothermes de sorption de vapeur d'éthanol des nanocomposites à base de 0,5% de ZrP et de 0,5% de MMT

Sur toute la gamme d'activité, la différence entre film référence et nanocomposite est la moins grande quand la charge ZrP est utilisée. Les résultats du tableau 39 sont donc confirmés.

Nous avons également comparé les paramètres cinétiques du système PA6/ZrP avec ceux du système PA6/MMT. Le tableau 40 représente les rapports de temps de demi-sorption entre un film référence et un film nanocomposite, pour l'eau et l'éthanol liquides.

	Eau	Éthanol
	$t_{1/2}$ film référence / $t_{1/2}$ film nanocomposite	$t_{1/2}$ film référence / $t_{1/2}$ film nanocomposite
Système ZrP	1,7	1,2
Système MMT	3,5	81,8

Tableau 40 – Rapports des temps de demi-sorption entre film référence et nanocomposite, pour l'eau et l'éthanol liquides

Que ce soit pour l'eau ou pour l'éthanol, les rapports de temps de demi-sorption sont beaucoup plus faibles quand la charge est le ZrP.

Les cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol pour les films à base de ZrP et de MMT pour une activité de 0,7 sont représentées figure 200. Les mêmes allures sont observées aux autres activités.

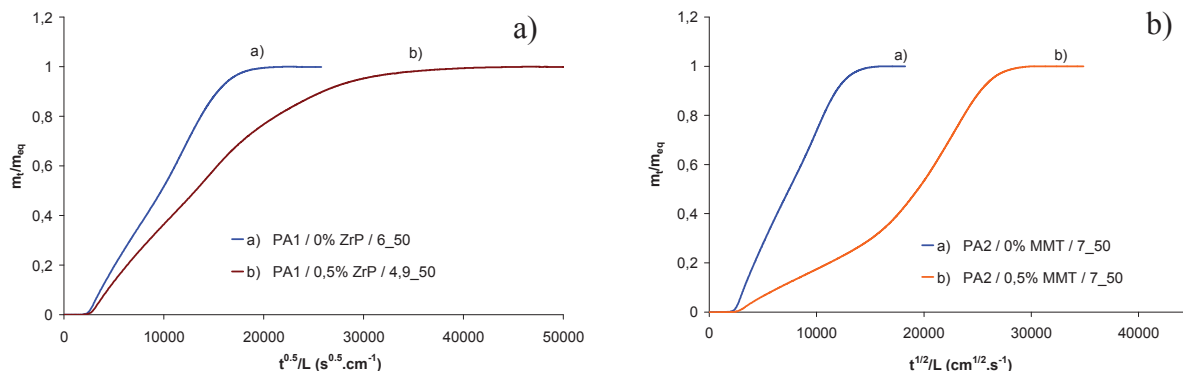


Figure 200 – a) Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50

b) Cinétiques de sorption de vapeur d'éthanol des films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0,5%MMT/7_50
Activité = 0,7

A même activité, et du point de vue qualitatif, nous remarquons que les écarts entre les cinétiques de sorption d'éthanol des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4,9_50 sont faibles en regard de ceux observés pour les films PA2/0%MMT/7_50 et PA2/0,5%MMT/7_50.

A travers cette étude, nous venons de montrer que la présence du ZrP conduisait à une diminution nettement moins importante des paramètres thermodynamiques et cinétiques, comparativement à la MMT.

Notre étude menée au chapitre III a montré que l'ajout d'un faible taux massique de ZrP n'induisait ni modification de la morphologie, ni modification de la mobilité. Selon nos conclusions tirées aux paragraphes IV.3.1 et IV.3.2, il semble assez logique de voir que les écarts entre les paramètres thermodynamiques et cinétiques des films PA1/0%ZrP/6_50 et PA1/0,5%ZrP/4.9_50 soient très faibles.

Toutefois, la diffusion de l'éthanol en présence de ZrP est légèrement ralentie. Nous avons représenté figure 201 l'évolution du facteur de tortuosité calculé par le rapport $D_{matrice\ référence}/D_{nanocomposite}$ pour les nanocomposites à base de ZrP et de MMT à une activité de 0,5. Nous avons également reporté dans cette figure la valeur de τ calculée à partir du facteur de forme expérimental des charges (chapitre III). Ce facteur de forme est d'environ 20 que ce soit pour la MMT ou le ZrP.

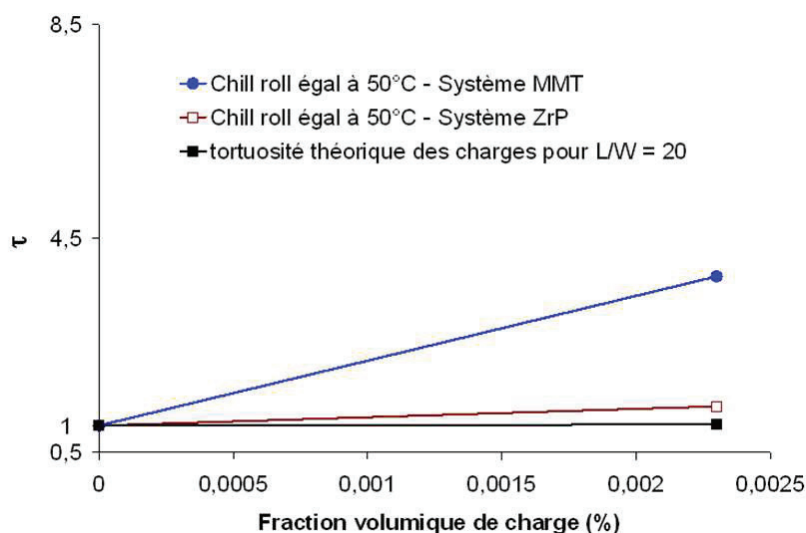


Figure 201 – Évolution du facteur de tortuosité en présence de 0,5% en masse de ZrP ou de MMT pour une activité de 0,5

Alors que la présence et la dispersion aboutie de MMT ne peuvent expliquer à elles seules le ralentissement de la diffusion, dans la mesure où il faudrait un facteur de forme extrêmement grand, la tortuosité induite par la dispersion aboutie du ZrP pourrait permettre d'expliquer à elle seule la diminution de la vitesse de diffusion. Ce résultat est ainsi en accord avec l'absence d'évolution morphologique en présence de ZrP.

IV.4. Conclusion

Ce chapitre IV a permis d'étudier en détails les phénomènes de sorption d'eau et d'éthanol dans les systèmes PA6/MMT et PA6/ZrP.

Les isothermes de sorption des films à l'eau et à l'éthanol sont linéaires aux basses activités puis convexes aux hautes activités. Cette forme d'isotherme traduit un gonflement et la formation d'agrégats à fortes activités.

L'étude des films références a montré une capacité de sorption d'éthanol plus faible dans le film préparé à une T_{CR} de 125°C. Pour l'eau, la différence entre les films préparés à une T_{CR} de 50 et 125°C est moins marquée. La présence de MMT tend à diminuer significativement les capacités de sorption à l'éthanol des films préparés à une T_{CR} de 50°C, contrairement à l'eau où l'impact est moins marqué.

Étant donné les faibles taux de charges des nanocomposites et malgré les capacités d'adsorption des charges à l'eau et l'éthanol, nous avons émis l'hypothèse que la capacité de sorption des nanocomposites était principalement due à la phase amorphe du polyamide 6.

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau et d'éthanol ont été modélisées à l'aide des modèles de Flory-Huggins, GAB et ENSIC. Le modèle de Flory-Huggins s'est révélé pertinent pour l'eau mais non adéquat dans le cas de l'éthanol. Le modèle ENSIC, bien qu'il puisse ajuster correctement les points expérimentaux, diverge dans le calcul de N_c . Enfin, le modèle de GAB s'est révélé être le plus efficace dans la détermination du nombre de molécules de pénétrant par agrégat (N_c) et du nombre de sites de sorption (n/N_c) dans le cas de l'eau et de l'éthanol.

L'étude des cinétiques de sorption a montré des comportements différents pour l'eau et l'éthanol.

Pour l'eau, les courbes expérimentales sont toutes fickiennes et ont pu être modélisées à l'aide des équations de Fick à D constant. Le coefficient D est légèrement plus grand pour un film préparé à une T_{CR} de 50°C et l'ajout de charges conduit à une diminution de D .

Pour l'éthanol, les courbes expérimentales sont majoritairement non fickiennes. Le modèle de Berens-Hopfenberg a été utilisé pour la modélisation de nos systèmes. Ce modèle comporte deux étapes : une étape où les molécules diffusent sur les volumes libres préexistants et une

seconde étape liée à des phénomènes de relaxation de chaînes. Il a été possible de déterminer les paramètres D , t_D , Φ_F et k_R . Nous avons montré que le temps nécessaire aux molécules d'éthanol pour atteindre l'équilibre de sorption était relié à D et à t_D et augmentait avec la T_{CR} et l'ajout de charges.

Enfin, la comparaison des deux molécules utilisées dans cette étude a permis de montrer qu'un film préparé à une T_{CR} de 50°C avait probablement des tailles de volumes libres dans la phase amorphe plus grandes que dans le film référence préparé à une T_{CR} de 125°C. Nous avons également pu montrer que les paramètres du transport du nanocomposite à base de MMT mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C tendait vers ceux des nanocomposites préparés à une T_{CR} de 125°C, ce qui est en accord avec les résultats tirés de l'étude morphologique des films.

Concernant le phosphate de zirconium, notre étude a montré qu'il ne semblait pas induire de différences majeures sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques par rapport à la matrice, ce résultat étant là encore en parfaite adéquation avec les résultats issus des caractérisations morphologiques de ces films.

IV.5. Références bibliographiques

1. Xu R., et al., *New Biomedical Poly(urethane urea) / Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2000. **34**(2): p. 337-339.
2. Bharadwaj, *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 9189-9192.
3. Kojima, Y., et al., *Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Materials Research*, 1993. **8**(5): p. 1185-1189.
4. Phillip B. Messersmith, E.P.G., *Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. **33**(7): p. 1047-1057.
5. Yano, et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
6. Vlasveld, D.P.N., et al., *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12567-12576.
7. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(1): p. 29-35.
8. Olivier L., et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.
9. Jiang, T., et al., *Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(3): p. 459-466.
10. Laurent, P., et al., *Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees*. *Polymer International*, 1996. **39**(3): p. 251-260.
11. Fukuda, M., et al., *Fundamental-Studies on the Interactions between Moisture and Textiles-V Ft-Ir Study on the Moisture Sorption Isotherm of Nylon-6*. *Polymer Journal*, 1987. **19**(7): p. 785-804.
12. Eceolaza, S., et al., *Barrier property enhancement of polyamide 6 by blending with a polyhydroxyamino-ether resin*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009. **47**(16): p. 1625-1634.
13. Murase, et al., *Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002. **40**(6): p. 479-487.
14. Picard E., Gerard J. F., and Espuche E., *Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity*. *Journal of Membrane Science*, 2008. **313**(1-2): p. 284-295.
15. Puffr, R. and J. Sebenda, *ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDES .XXVIII. MECHANISM OF WATER SORPTION IN POLYAMIDES* *Journal of Polymer Science*, 1967. **16**: p. 79-93.
16. Picard E., *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites a charges lamellaires - Optimisation des propriétés barrière* Thèse, 2007.
17. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, 1953.
18. Favre, E., et al., *Sorption of Organic-Solvents into Dense Silicone Membranes .2. Development of a New Approach Based on a Clustering Hypothesis for Associated*

- Solvents*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1993. **89**(24): p. 4347-4353.
19. Favre, E., et al., *The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers*. Journal of Membrane Science, 1996. **117**(1-2): p. 227-236.
 20. Anderson, R.B., *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation1*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(4): p. 686-691.
 21. Boer, D., *The Dynamical Character of Adsorption*. 1968.
 22. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*. 1966: p. 186-.
 23. Perrin, L., et al., *Experimental Studies and Modelling of Sorption and Diffusion of Water and Alcohols in Cellulose Acetate*. Polymer International, 1997. **42**(1): p. 9-16.
 24. Despond, S., *Etude et réalisation d'un support fibreux contenant un polymère naturel : le chitosane*. Thèse - UCBL Lyon 1 - France, 2002.
 25. Despond, S., E. Espuche, and A. Domard, *Water Sorption and Permeation in chitosan Films : Relation between Gas permeability and Relative humidity*. Journal of Polymer Science, 2001. **39**: p. 3114 - 3127.
 26. Sakai, E. and M. Kawagoe, *Behavior of absorbed water in elongated polyamide 6*. Journal of Applied Polymer Science. **115**(3): p. 1272-1277.
 27. Abacha. N and Kubouchi. M, *Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters, 2009. **3**: p. 245-255.
 28. Bagley, E. and F.A. Long, *Two-stage Sorption and Desorption of Organic Vapors in Cellulose Acetate1,2*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(8): p. 2172-2178.
 29. Long, F.A. and D. Richman, *Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena1,2*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(3): p. 513-519.
 30. Newns, A.C., *The sorption and desorption kinetics of water in a regenerated cellulose*. Trans. Faraday Soc. , 1956. **52**: p. 1533.
 31. E. Ivanova and M. Karsheva, *Ethanol vapours adsorption by natural clinoptilolite*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2007. **42**: p. 391-398.
 32. Ramani, R. and C. Ranganathaiah, *Free-volume microprobe study of iodine diffusion in polymers*. Polymer International, 2001. **50**(2): p. 237-248.
 33. A.R. Berens, H.B.H., *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*. Polymer, 1978. **19**: p. 489-496.
 34. McDowell C. C., Freeman B. D., and McNeely G. W., *Acetone sorption and uptake kinetic in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3487-3499.
 35. *Solubility in polymers*. (Encyclopedia of Polymer Technology, 2nd. Ed.).
 36. Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers: their estimation and correlation with chemical structure*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
 37. Utracki L.A. and Simha R., *Statistical thermodynamics predictions of the solubility parameter*. Polymer International, 2004. **53**: p. 279–286.
 38. Debowska, M., et al., *Influence of morphology on ortho-positronium annihilation characteristics in polyamide 6*. Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(2): p. 325-329.
 39. Olivier. L, et al., *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(16): p. 1734-1746.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La finalité de cette thèse était d'établir les relations entre morphologie et propriétés de sorption à l'éthanol et à l'eau de films à base de polyamide 6 chargés ou non en fonction des conditions de mise en œuvre, à savoir la température de chill roll et le taux d'étirage dans le fondu.

Une recherche bibliographique nous a permis de décrire en détails les matériaux utilisés pour notre étude. Ce chapitre I a également permis de montrer que la microstructure cristalline du polyamide 6 était très sensible au procédé de mise en œuvre, à la vitesse de refroidissement, ainsi qu'à la présence de charges lamellaires. Nous avons également montré que les propriétés de sorption à l'éthanol, bien que peu évoquées dans la littérature, et à l'eau du PA6 étaient étroitement liées à la microstructure du PA6 et à la présence des charges.

Les paramètres d'étude du procédé ont été la température de chill roll ($T_{CR} = 50$ et 125°C) et le taux d'étirage (6 – 10,8). Deux nanocharges lamellaires ont été utilisées : une montmorillonite organophile à 0,5 et 1% en masse et le phosphate de zirconium non modifié à 0,5 % en masse.

L'étude morphologique ainsi que l'étude de la sorption d'eau et d'éthanol liquide n'ont montré aucun impact du taux d'étirage des films en phase fondu.

La température de chill roll utilisée pour refroidir les films est le paramètre procédé qui a le plus d'impact. L'utilisation d'une température de chill roll de 50°C conduit à une quantité de phase γ dans la phase cristalline plus faible que pour une T_{CR} de 125°C . De plus, pour une T_{CR} de 50°C , la taille des lamelles cristallines et la mobilité moléculaire dans la phase amorphe sont plus faibles comparativement aux films mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C . En revanche, aucune orientation préférentielle des lamelles cristallines γ , ni de modification du taux de cristallinité n'est observée quelle que soit la température de chill roll utilisée.

L'ajout d'un faible taux de montmorillonite (0,5 et 1% en masse) a un effet important sur la morphologie des films, principalement pour une température de chill roll de 50°C . La

dispersion de la montmorillonite est aboutie pour les deux taux de charges aux deux températures de chill roll. Les feuillets de cette charge sont également orientés dans le plan du film. Concernant la morphologie, l'ajout de montmorillonite génère une orientation des lamelles cristallines perpendiculairement à la surface du film, quelle que soit la température de chill roll utilisée. En revanche, la proportion de phase cristalline γ , la taille des lamelles cristallines et la mobilité moléculaire augmentent avec l'ajout de MMT seulement à une T_{CR} de 50°C. Nous avons également montré que l'augmentation du taux de charges (de 0,5 à 1% en masse) n'engendrait pas de modification majeure des caractéristiques morphologiques du polymère.

Enfin, quelle que soit la température de chill roll, les morphologies des nanocomposites sont très proches.

En ce qui concerne le ZrP non modifié, son incorporation dans le polyamide 6 à une température de chill roll de 50°C a montré que les charges étaient bien dispersées dans la matrice et que les feuillets étaient orientés dans le plan du film. En revanche, la présence de cette charge synthétique n'a aucun impact sur la morphologie comparativement à la matrice.

L'étude des isothermes de sorption de vapeur d'eau et d'éthanol nous a permis, d'une part, de quantifier la capacité de sorption de nos différents systèmes, et d'autre part, d'étudier en détails les mécanismes de sorption.

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau et d'éthanol des films montrent une augmentation linéaire de la capacité de sorption aux basses activités puis une augmentation plus importante aux fortes activités, souvent interprétée comme la formation d'agrégats. Les études d'adsorption menées sur la montmorillonite ont montré une plus faible capacité de sorption d'eau des charges par rapport aux matrices, mais des capacités de sorption similaires, voire supérieures des charges par rapport aux matrices dans le cas de l'éthanol.

L'étude effectuée sur les matrices non chargées montre une capacité de sorption d'éthanol plus faible pour une température de chill roll de 125°C. A l'eau, la différence entre les films préparés pour ces deux T_{CR} est moins marquée.

La présence de montmorillonite tend à diminuer significativement les capacités de sorption à l'éthanol des films mis en œuvre à une température de chill roll de 50°C. A l'eau, l'impact de ces charges est moins marqué. Etant donné les faibles taux de charges des nanocomposites et

malgré les capacités de sorption non négligeables des charges à l'eau et à l'éthanol, nous avons émis l'hypothèse que la capacité de sorption des nanocomposites était principalement due à la phase amorphe du polyamide 6.

Pour interpréter les mécanismes de sorption, nous avons utilisé des modèles mathématiques s'appuyant sur des paramètres physico-chimiques. Ceci nous a permis de déterminer le nombre moyen de molécules par sites de sorption (N_c) ainsi que le nombre de sites de sorption par motif PA6 dans la phase amorphe (n/N_c). Les trois modèles qui ont été utilisés sont le modèle de Flory-Huggins, le modèle ENSIC et le modèle GAB. Ce dernier modèle s'est révélé le plus adéquat du point de vue du lissage et de la détermination des grandeurs N_c et n/N_c dans le cas de l'eau et de l'éthanol.

D'un point de vue cinétique, les courbes expérimentales de sorption de vapeur d'eau ont toutes montré un caractère fickien et ont pu être modélisées grâce aux équations de Fick à D constant. Cette modélisation a montré que le coefficient de diffusion était légèrement plus grand dans le film référence mis en œuvre à une T_{CR} de 50°C par rapport à celui mis en œuvre à une T_{CR} de 125°C. L'ajout de montmorillonite conduit à une diminution de D pour les deux températures de chill roll.

Les courbes expérimentales de sorption de vapeur d'éthanol sont majoritairement non fickiennes. Le modèle de Berens-Hopfenberg nous a permis de décrire ces cinétiques de sorption d'éthanol, notamment grâce aux paramètres D , Φ_F , t_D et k_R . Ce mécanisme comporte deux étapes : une étape où le mécanisme est supposé fickien et une seconde étape liée à des phénomènes de relaxation de chaînes.

Nous avons montré que le temps nécessaire aux molécules d'éthanol pour atteindre l'équilibre de sorption augmentait avec la T_{CR} et l'ajout de charges. Cette tendance peut être reliée à la diminution de D et à l'augmentation de t_D quand la T_{CR} et/ou le pourcentage de MMT augmentent. Enfin, une fois le régime de relaxation des chaînes atteint, le processus de diffusion devient indépendant de la morphologie du film.

La comparaison des propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol nous a permis de montrer que la taille des volumes libres d'un film de PA6 préparé à une T_{CR} de 50°C était plus importante que celle d'un film de PA6 préparé à une T_{CR} de 125°C. Il s'ensuit alors une capacité de

sorption et une vitesse de diffusion des molécules d'éthanol plus élevées pour le film préparé à une T_{CR} de 50°C.

L'ajout de MMT à une T_{CR} de 50°C induit des tailles de volumes libres plus petites. La taille des volumes libres semble ainsi s'apparenter à celle des films préparés à une T_{CR} de 125°C. La capacité de sorption et la vitesse de diffusion des molécules d'éthanol deviennent ainsi très proches entre ces deux nanocomposites.

Enfin, l'ajout de ZrP ne semble pas induire de différences majeures sur les paramètres du transport en regard de la matrice.

L'étude des propriétés de sorption à l'aide de deux molécules de tailles différentes a permis de sonder des zones spécifiques des matériaux qui n'ont pas pu être détectées par les techniques de caractérisations que nous avons utilisées dans le chapitre consacré à l'étude morphologique des films. Cependant, l'utilisation de la spectroscopie d'annihilation temporelle de positrons (PALS) permettrait d'estimer la taille des volumes libres de nos systèmes. Il serait ainsi possible de confirmer nos résultats/hypothèses sur la taille des volumes libres de nos différents films.

De plus, il serait intéressant de compléter ce travail de thèse par une étude des flux d'éthanol et de mélanges binaires ou ternaires composés d'éthanol, de toluène et d'isooctane à travers les films. L'objectif recherché, on le rappelle, étant de renforcer les propriétés barrière aux essences, il serait intéressant d'utiliser le PA6 chargé ou non dans des systèmes multicouches ou des mélanges de polymères afin d'évaluer son impact sur les propriétés finales.

ANNEXE 1

L'effet de l'étirage sur les propriétés de sorption d'éthanol et d'eau liquide du polyamide 6 a également été étudié au moyen de test effectué par essuyage-pesée à 22°C. La figure 202 représente l'évolution des courbes cinétiques de sorption de l'eau et de l'éthanol pour les films PA1 /0%/ / 10,8_125 et PA1 /0%/ / 7,4_125.

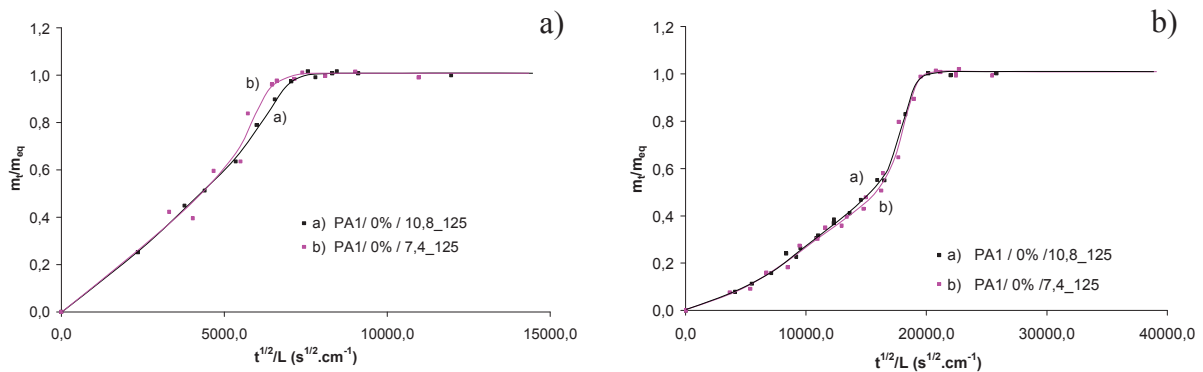


Figure 202 –Cinétiques de sorption a) d'eau et b) d'éthanol liquide à 22°C des films PA1 /0%/ / 10,8_125 et PA1 /0%/ / 7,4_125

Quel que soit le taux d'étirage (en phase fondu) appliqué à la sortie de l'extrudeuse, dans la gamme restreinte [7,4 - 10.8], les cinétiques de sorption d'éthanol ou d'eau sont identiques et ne dépendent donc pas du taux d'étirage (les valeurs des temps de demi-sorption pour chacun des films et chacun des liquides sont résumées tableau 41). Ce tableau montre également que l'étirage n'a pas non plus d'effet sur le paramètre thermodynamique.

	Gain de masse (g/100g polymère)	$t_{1/2}$ (min)
Éthanol		
PA1 /0%/ / 10,8_125	11,5 +/- 0,2	95,4
PA1 /0%/ / 7,4_125	11,7 +/- 0,3	97,7
Eau		
PA1 /0%/ / 10,8_125	10,3 +/- 0,4	7,8
PA1 /0%/ / 7,4_125	9,3 +/- 0,6	8,1

Tableau 41 – Gains de masse d'eau et d'éthanol et temps de demi-sorption des films PA1 /0%/ / 10,8_125 et PA1 /0%/ / 7,4_125