



HAL
open science

**Alliages de thermoplastiques immiscibles
Polyéthylène/Polyamide chargés de nanoparticules
d'argile : relations structure – morphologie – rhéologie**

Julien Ville

► **To cite this version:**

Julien Ville. Alliages de thermoplastiques immiscibles Polyéthylène/Polyamide chargés de nanoparticules d'argile : relations structure – morphologie – rhéologie. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2009. Français. NNT : . tel-00397353

HAL Id: tel-00397353

<https://theses.hal.science/tel-00397353>

Submitted on 21 Jun 2009

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

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



THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE EUROPEENNE DE BRETAGNE

Ecole Doctorale 0373 : Santé, Information, Communications, Mathématiques, Matière
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

présentée par

Julien VILLE

Pour obtenir le grade de Docteur

**ALLIAGES DE THERMOPLASTIQUES IMMISCIBLES POLYETHYLENE/POLYAMIDE
CHARGES DE NANOPARTICULES D'ARGILE :
RELATIONS STRUCTURE – MORPHOLOGIE – RHEOLOGIE**

Soutenue le 27 février 2009 devant le jury composé de :

M. Thierry AUBRY, Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest	Directeur de thèse
M. Benoît BRULE, Ingénieur de Recherche, ARKEMA, Serquigny	Examineur
M. Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université Claude Bernard, Lyon	Rapporteur
M. Didier GRAEBLING, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M. Yves GROHENS, Professeur, Université de Bretagne Sud, Lorient	Examineur
M. Jacques HUITRIC, Maître de Conférences, Université de Bretagne Occidentale, Brest	Examineur

REMERCIEMENTS

Les résultats obtenus au cours de ces trois ans ne sont pas l'œuvre d'une seule personne, mais reflètent un travail d'équipe. Aussi, je tiens à témoigner toute ma gratitude à celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Monsieur Thierry Aubry, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir dirigé avec rigueur. Je suis très sensible à ses qualités humaines et à sa passion communicative pour la recherche. Ses conseils avisés et ses encouragements m'ont permis de finaliser ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté mon intervention à ses côtés en Mécanique auprès des étudiants de 2^{ème} année de l'IUT de Brest.

Je remercie vivement Messieurs Jacques Huitric et Pascal Médéric, Maîtres de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, qui ont suivi au quotidien le déroulement des travaux. Grâce aux nombreuses discussions que nous avons eues, j'ai pu me rendre compte de la rigueur et de l'exigence que nécessite la recherche. Je n'oublierai pas leur disponibilité, leur gentillesse et leur attention à mon égard. Je suis très reconnaissant de l'enthousiasme et de l'efficacité avec lesquels ils ont permis la progression des travaux. A tous les deux, un très grand Merci.

Je suis très honoré que Messieurs Philippe Cassagnau, Professeur à l'Université Claude Bernard et Didier Graebing, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, aient accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse. Je remercie également Monsieur Yves Grohens, Professeur à l'Université de Bretagne Sud, qui a accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier Monsieur Benoît Brulé, Ingénieur de Recherche au Centre d'Essais du groupe Arkema, qui a accepté de venir à Brest à plusieurs reprises pour confronter nos idées, assurer des discussions fructueuses et siéger à ce jury. Je remercie également Messieurs Jean-Jacques Flat et Nicolas Dufaure auprès de qui nous avons obtenu les clichés en microscopie électronique en transmission.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Michel Moan, Professeur Emérite à l'Université de Bretagne Occidentale, qui a suivi l'évolution de ces travaux. Je suis très sensible aux

discussions scientifiques que nous avons eues et qui ont été très enrichissantes. Je le remercie pour son aide et sa contribution dans l'interprétation des résultats et la rédaction du premier article. Merci.

Je remercie également Monsieur Nourredine Aït Hocine, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour ses encouragements, ses conseils et sa gentillesse spontanés.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Philippe Roquefort, Technicien auprès de l'Equipe de Rhéologie du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, qui a toujours été présent au Laboratoire. A Christian Debrie, Ingénieur d'Etude à l'Université de Bretagne Occidentale, j'adresse mes remerciements les plus vifs pour sa disponibilité et sa gentillesse instantanées. Je suis très sensible à la générosité de Ludovic et de Stéphanie qui ont accueilli un petit sudiste perdu en Nord-Finistère. A vous quatre, Merci.

Je tiens à remercier Monsieur Gérard Sinquin, Ingénieur de Recherche à l'Université de Bretagne Occidentale, auprès de qui nous avons obtenu les clichés de microscopie électronique à balayage.

Durant ces trois années, j'ai été très honoré de contribuer à quelques taches d'enseignement à l'IUT de Brest. J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Germaine Dorange, Responsable du Département Génie Biologique, et Monsieur Ronan Cozian, Responsable du Département Génie Mécanique et Productique, qui ont accepté que j'intervienne au sein de leur département. Je suis très reconnaissant de l'accueil et de la gentillesse de Monsieur Loïc Le Roux, Monsieur Jérôme Le Pioufle et Madame Sylvie Breton. Je remercie particulièrement Sandrine Bourgeais et Mikaël Lescop avec qui j'ai beaucoup échangé.

Mes études ont commencé à Toulouse. Je ne garde que d'excellents souvenirs de l'Université Paul Sabatier et de l'Institut de Mécanique des Fluides. Je remercie Monsieur et Madame Mojtabi, Professeurs, qui m'ont fait découvrir la Mécanique des Fluides. Merci à Madame Dominique Anne-Archard, Chargée de Recherche, et Madame Sylvie Saintlos, Maître de Conférences, qui m'ont accompagné lors de mes tous premiers pas en Rhéologie. Je dédie une partie de ce travail à tous mes amis restés « au pays » ou bien partis vers d'autres contrées : Marion, Nicholas, Florent, Mathieu, Aurélie, ...

J'ai une tendre pensée pour Frédéric et Ida qui m'ont précédé au Laboratoire et qui ont toujours accepté de m'aider lorsque je le leur demandais. Merci aux stagiaires, Fabien, Pierrick, Christophe et Régis. Ensemble, nous avons fait un petit voyage dans les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile. Merci à Nikoletta, Aude et Isabelle, mes collègues de bureau.

L'aide la plus précieuse que j'ai reçue provient du soutien que m'a procuré ma famille. Je tiens particulièrement à remercier mes parents qui m'ont toujours encouragé et qui ont partagé les moments de doute comme les moments de joie. Je leur dédie ce travail. A mon frère, Mathieu, qui égaye mon quotidien depuis maintenant 20 ans, j'adresse un très grand merci. Je suis très sensible à l'attention que m'ont toujours apportée mes grands-parents. Merci à Martin, mon filleul. Enfin, je n'oublierai pas Nounou et Claude qui depuis 26 ans, ont toujours été présents pour m'aider et m'encourager.

A mes parents,

A mon frère,

A mes proches et à tous mes amis.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
INTRODUCTION	3
REFERENCES	6
CHAPITRE 1	
PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	8
1.1. MATERIAUX	8
1.1.1. <i>Les thermoplastiques</i>	8
1.1.2. <i>L'argile : la Cloisite® C30B</i>	13
1.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	16
1.2.1. <i>Méthode d'élaboration</i>	16
1.2.1.1. <i>Le broyage</i>	16
1.2.1.2. <i>Le mélangeage</i>	17
1.2.1.3. <i>La mise en forme</i>	19
1.2.2. <i>Méthodes de caractérisation structurale et morphologique</i>	20
1.2.2.1. <i>La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)</i>	20
1.2.2.2. <i>Microscopie Electronique en Transmission (MET)</i>	21
1.2.2.3. <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	22
1.2.3. <i>Caractérisation rhéologique</i>	22
REFERENCES	24
CHAPITRE 2	
LES MATERIAUX DE REFERENCE	25
2.1. LES ALLIAGES PE/PA	25
2.1.1. <i>Caractérisation morphologique</i>	26
2.1.2. <i>Caractérisation rhéologique</i>	32
2.1.2.1. <i>Viscoélasticité linéaire</i>	32
2.1.2.2. <i>Comportement non linéaire</i>	41
2.2. LES NANOCOMPOSITES PA/C30B	42
2.2.1. <i>Mise en œuvre et structure des nanocomposites</i>	43

2.2.2. <i>Effet de la fraction massique de C30B et de la durée de malaxage sur la structure des nanocomposites PA/C30B.</i>	45
2.2.2.1. <i>Caractérisation par diffraction des rayons X.</i>	45
2.2.2.2. <i>Caractérisation par microscopie électronique en transmission.</i>	46
2.2.3. <i>Effet de la fraction massique de C30B et de la durée de malaxage sur le comportement rhéologique des nanocomposites PA/C30B.</i>	50
2.2.3.1. <i>Viscoélasticité linéaire.</i>	50
2.2.3.2. <i>Comportement non linéaire.</i>	58
REFERENCES	63
CHAPITRE 3	
SYSTEMES TERNAIRES PE/PA/C30B: CARACTERISATIONS STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET RHEOLOGIQUE : EFFET DU TAUX DE CHARGE	69
3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE.	69
3.1.1. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage.</i>	69
3.1.2. <i>Caractérisation par microscopie électronique en transmission.</i>	77
3.3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE.	87
3.3.1. <i>Viscoélasticité linéaire.</i>	87
3.3.2. <i>Comportement non linéaire.</i>	98
REFERENCES	106
CHAPITRE 4	
SYSTEMES TERNAIRES PE/PA/C30B: EFFET DU MODE D'ELABORATION ET DES CONDITIONS DE MELANGEAGE	109
4.1. MODE D'ELABORATION ET CONDITIONS DE MELANGEAGE.	110
4.2. CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE.	111
4.2.1. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage.</i>	111
4.2.2. <i>Caractérisation par microscopie électronique en transmission.</i>	117
Relations élaboration – structure – morphologie.	124
4.3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE EN VISCOELASTICITE LINEAIRE.	126
REFERENCES	130
CONCLUSION	133
ANNEXE	136

INTRODUCTION

Depuis les années 1980, les mélanges de polymères représentent un secteur très actif de la recherche [1]. L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à leur coût et à la relative facilité de leur élaboration, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un compatibilisant est une nécessité [2]. Les copolymères, qui sont les compatibilisants les plus utilisés, ont montré toute leur efficacité. En effet, ce type de matériau compatibilisant est actif à l'interface : il abaisse la tension interfaciale et inhibe la coalescence [3].

À la fin des années 1990, une attention particulière a été portée aux polymères chargés de nanoparticules telles que nanotubes de carbone, nanofils, silices colloïdales ou argiles lamellaires. Ces dernières présentent un intérêt particulier, en raison de ressources naturelles importantes et facilement exploitables. L'étude des nanocomposites polymère/argile silicate lamellaire a montré que l'incorporation de nanocharges argileuses dans une matrice polymère peut améliorer significativement et à taux de charge réduits, les propriétés barrières à la diffusion, les propriétés mécaniques et thermiques, permettant ainsi d'élargir le domaine d'application des matières plastiques [4]. Les propriétés finales de ces nanocomposites dépendent de l'état de dispersion et du degré d'exfoliation de l'argile, fonctions de la nature de la matrice et de celle des nanocharges [5]. Les nanocomposites à matrice polyamide chargée de nanoparticules de montmorillonite organiquement modifiées, dont le rapport de forme et l'aire interfaciale sont élevés, sont certainement les plus étudiés.

Tout dernièrement, au début des années 2000, quelques études ont montré que l'ajout d'argile organophile peut être une nouvelle façon de compatibiliser un mélange de polymères immiscibles. Ces systèmes ternaires présentent une synergie des propriétés de la matrice et des nanocharges, mettant en jeu deux niveaux de structuration : d'une part un niveau de structuration à l'échelle micrométrique correspondant aux morphologies nodulaires et/ou fibrillaires du mélange bi-phasique matrice/inclusions et, d'autre part, un niveau de structuration nanométrique associé au degré d'exfoliation des entités argileuses. L'effet compatibilisant de l'argile dépend principalement de l'affinité sélective des nanocharges pour l'un des deux composants [6]. L'ajout d'argile dans la matrice ou dans la phase dispersée

modifie le rapport de viscosité phase dispersée/matrice, mettant en jeu le processus de déformation/rupture des nodules qui gouverne la taille de ces derniers [7]. De plus, dans le cas où la matrice est un nanocomposite, les nanoplaquettes d'argile améliorent l'effet barrière à la coalescence [7, 8]. Lorsque l'argile est localisée à l'interface, et forme une interphase, la coalescence des nodules est très atténuée et la tension interfaciale apparente entre les deux composants est abaissée [9, 10]. Jusqu'à présent, dans la littérature, la plupart des études rhéologiques ont été menées en viscoélasticité linéaire pour des systèmes à morphologie nodulaire, avec l'objectif d'investiguer les processus de relaxation incluant la relaxation de forme des nodules [9]. Notons qu'en dépit de l'intérêt manifeste de l'étude de l'effet des conditions d'élaboration sur les propriétés des systèmes ternaires, peu de travaux ont été publiés jusqu'à présent [11, 12].

Dans le cadre de cette thèse, des systèmes ternaires PE/PA/C30B composés de deux polymères immiscibles, un polyéthylène (PE) et un polyamide (PA), et d'une argile organophile, montmorillonite modifiée (Cloisite[®] C30B) présentant une bonne affinité pour le polyamide, sont élaborés. Toute la gamme de fractions de polyamide a été étudiée. L'originalité de ce travail repose sur la possibilité d'étudier les caractéristiques des systèmes où l'argile est localisée à l'interface et/ou dans la matrice et/ou dans la phase dispersée. Dans cette étude, nous avons fait varier le taux de charge massique par rapport à la fraction de PA de 1 % à 6 %. La morphologie de ces systèmes ternaires est observée en microscopie électronique à balayage et la structuration à l'échelle nanométrique en microscopie électronique en transmission.

Le présent manuscrit comprend quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons les matériaux utilisés, c'est-à-dire les thermoplastiques et le renfort argileux. Les méthodes d'élaboration des échantillons, les techniques expérimentales de caractérisation morphologiques et rhéologiques ainsi que les appareils utilisés sont également présentés.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de travaux antérieurs menés au laboratoire sur les alliages PE/PA [13] d'une part et les nanocomposites PA/C30B [14, 15] d'autre part. Ces systèmes constituent les matériaux de référence de l'étude. L'objectif du deuxième chapitre est de présenter les principales caractéristiques de ces matériaux. Ce chapitre permet aussi de présenter les techniques d'analyse appropriées pour l'exploitation des clichés obtenus en microscopie électronique. Les modèles physiques ou phénoménologiques utilisés pour décrire

ou comprendre le comportement rhéologique des systèmes de référence étudiés sont présentés.

Les troisième et quatrième chapitres sont dédiés à la caractérisation des systèmes ternaires PE/PA/C30B.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à l'effet de la fraction d'argile sur les caractéristiques interfaciales et morphologiques des matériaux ternaires de l'étude. À partir des clichés MET, nous déterminons la localisation de l'argile à l'interphase et/ou dans la phase PA. La fraction d'argile répartie dans les nodules, à l'interface, ainsi que dans la matrice PA a été quantifiée pour chaque taux de charge. Grâce à la caractérisation rhéologique, menée non seulement en viscoélasticité linéaire mais aussi en cisaillement permanent, nous mettons en évidence le rôle de l'argile, sa localisation et son degré d'exfoliation, puis nous comparons le comportement des systèmes ternaires à celui de l'alliage PE/PA ou du nanocomposite PA/C30B.

Dans le quatrième chapitre, les caractéristiques des systèmes préparés par malaxage simultané (chapitre 3) sont comparées en termes de structure, de morphologie et de rhéologie, à celles de systèmes préparés à partir de deux nanocomposites PA/C30B de structure différente. L'objectif de cette étude exploratoire est de discuter les propriétés morphologiques et rhéologiques des systèmes ternaires en termes de localisation et de structuration (degré d'exfoliation, niveau d'intercalation) de l'argile.

En conclusion, les principaux résultats nous conduiront à mettre en évidence la complexité des relations structure – morphologie – rhéologie et des mécanismes physiques sous-jacents.

REFERENCES

- [1] L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Hansher Publishers, **1989**.
- [2] D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic, New-York, Vols. 1 and 2, **1976**.
- [3] C. W. Macosko, P. Guegan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, T. Inoue, *Compatibilizers for melt blending : Premade block copolymers*, *Macromolecules*, 29, 5590-5598, **1996**.
- [4] S. S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing*, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, **2003**.
- [5] M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, **2000**.
- [6] S. Streinmann, W. Gronski, C. Friedrich, *Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends*, *Polymer*, 43, 4467-4477 **2002**.
- [7] S. S Ray, M. Bousmina, A. Maazouz, *Morphology and properties of Organoclay Modified Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend*, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1121-1126, **2006**.
- [8] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends*, *Polymer*, 45, 8403-8413, **2004**.
- [9] J. S. Hong, J. Kyung Kim, Y. Huyn Ahn, K. Jong Lee, C. Kim, *Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite*, *Rheologica Acta*, 46, 469-478, **2007**.

-
- [10] M. Mehrabzadeh and M. R. Kamal, *Polymer-clay nanocomposites based on blends of Polyamide-6 and Polyethylene*, Canadian Journal of Chemistry, 80, 1083-1092, **2002**.
- [11] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, P. Cassagnau, *Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles*, Polymer, 48, 6029-6040, **2007**.
- [12] J. Xiao, Y. Hu, H. Lu, Y. Cai, Z. Chen, W. Fan, *Effect of Order of Mixing on Morphology and Thermal Properties of the Compatibilized PBT and ABS Alloys/OMT Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 104, 2130-2139, **2007**.
- [13] J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, J. Jarrin, *Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends*, Polymer, 39 (20), 4849-4856, **1998**.
- [14] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, *Rheological Investigation of the Melt State Elastic and Yield Properties of a Polyamide-12 layered Silicate Nanocomposite*, Journal of Rheology, 49, 425-440, **2005**.
- [15] P. Médéric, T. Razafinimaro, T. Aubry, *Influence of Melt-Blending Conditions on Structural, Rheological and Interfacial Properties of Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 46, 986-994, **2006**.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce premier chapitre comprend deux parties. Premièrement, nous présentons les principales caractéristiques des deux thermoplastiques et du renfort argileux utilisés. Deuxièmement, nous décrivons les appareils utilisés et les méthodes suivies pour l'élaboration des échantillons. Les techniques de caractérisation structurale, morphologique et rhéologique envisagées dans cette étude sont également présentées.

1.1. MATERIAUX.

1.1.1. Les thermoplastiques.

Deux polymères thermoplastiques ont été utilisés dans le cadre de cette étude : un polyéthylène linéaire à basse densité, commercialisé sous l'appellation FLEXIRENE[®] FG 20F par le groupe Enichem et un polyamide 12 RILSAN[®] AECHVO, fourni par la société Arkema.

Tous les polyamides sont obtenus par polycondensation d'une fonction amine et d'une fonction acide. Ainsi le polyamide 12 de l'étude est obtenu par polymérisation du laurylactame, un amino-acide dérivé de la transformation du pétrole brut. Dans la suite, le polyéthylène et le polyamide 12 seront respectivement notés PE et PA.

Les mesures réalisées en chromatographie de perméation de gel permettent de déterminer pour chaque thermoplastique, la masse molaire en nombre M_n et la masse molaire en poids M_w . Ces données sont récapitulées dans le Tableau 1.1.

L'indice de polymolécularité correspondant à ces données est de 3,78 pour le PE et de 1,85 pour le PA. Si l'on considère une masse molaire de 28 g.mol⁻¹ pour le monomère

d'éthylène et de 197 g.mol⁻¹ pour le laurylactame, nous obtenons un degré de polymérisation de 5 000 pour le PE et de 188 pour le PA.

	PE	PA
M_n (g.mol ⁻¹)	37 000	20 000
M_w (g.mol ⁻¹)	140 000	37 000

Tableau 1.1. Masse molaire en nombre et masse molaire en poids du PE FLEXIRENE® FG 20F et du PA12 RILSAN® AECHVO.

La température de fusion du PE, communiquée par le fournisseur, est égale à 121°C. La température de transition vitreuse du PE, a été déterminée au laboratoire, à partir de la réponse viscoélastique linéaire en torsion rectangulaire ; elle est de l'ordre de -60°C. La caractérisation calorimétrique du PA a conduit à une température de fusion égale à 183°C et une température de transition vitreuse voisine de 40°C.

La caractérisation rhéologique de chaque thermoplastique a été menée à 20°C, sous atmosphère inerte au laboratoire. Le PA est étuvé pendant 4 heures à 80°C avant chaque caractérisation en raison de son caractère fortement hydrophile.

Les comportements viscoélastiques linéaires du PE et du PA ont été déterminés sur une gamme de pulsations comprises entre 0,01 rad.s⁻¹ et 100 rad.s⁻¹ à 200°C et à une déformation choisie dans la plage de linéarité. Les Figures 1.1.a et 1.1.b représentent le module élastique G' et le module visqueux G'' du PE et du PA en fonction de la pulsation.

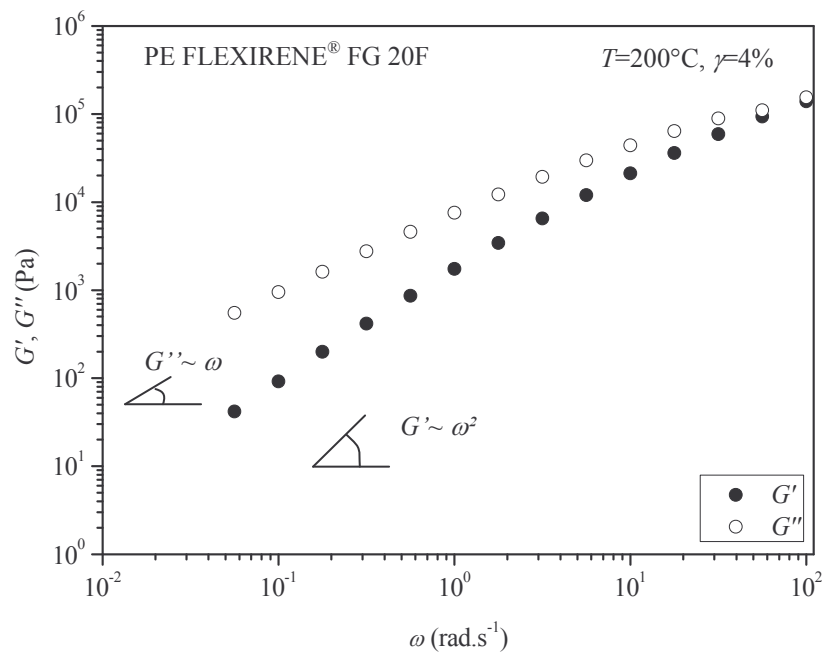


Figure 1.1.a. Modules viscoélastiques G' et G'' du PE FLEXIRENE® FG 20F en fonction de la pulsation.

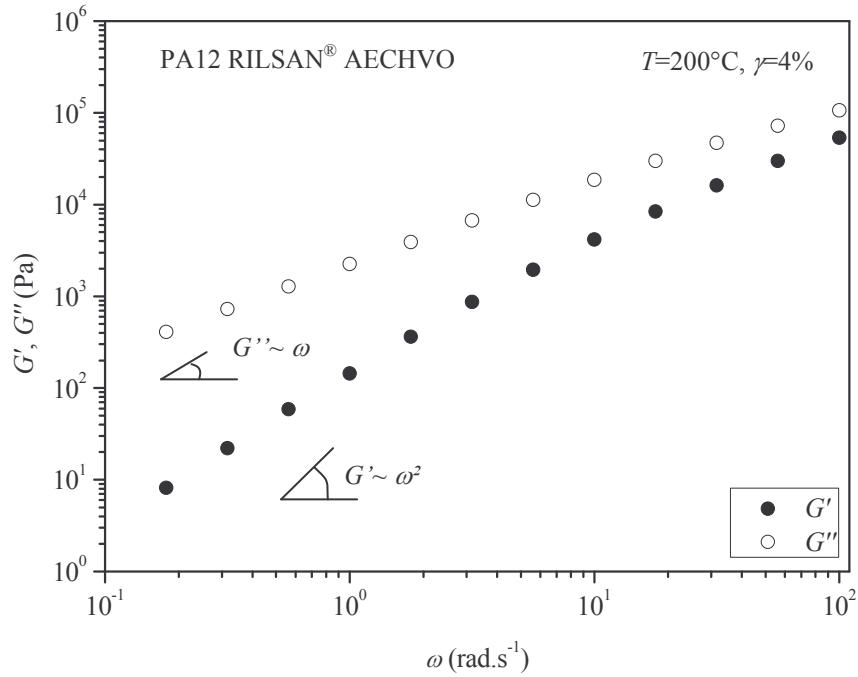


Figure 1.1.b. Modules viscoélastiques G' et G'' du PA12 RILSAN[®] AECHVO en fonction de la pulsation.

Dans la zone terminale, le module visqueux G'' est une fonction linéaire de la pulsation alors que le module élastique G' est une fonction quadratique de la pulsation.

La viscosité complexe η^* du PE et du PA est représentée en fonction de la pulsation sur la Figure 1.2.

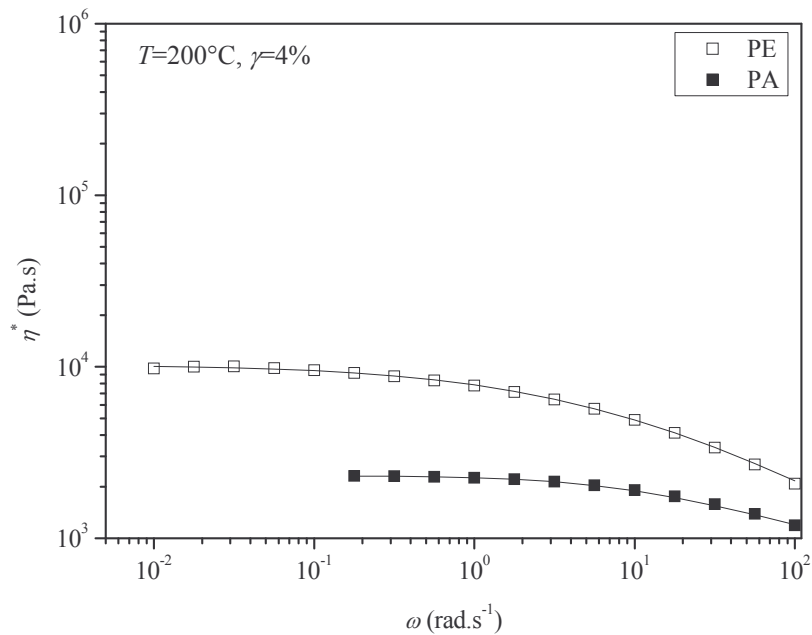


Figure 1.2. Viscosité complexe η^* du PE FLEXIRENE[®] FG 20F et du PA12 RILSAN[®] AECHVO en fonction de la pulsation : valeurs expérimentales (symbole) et modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

Nous ajustons le comportement rhéologique de chacun des thermoplastiques à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0^* \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (1.1)$$

où η_0^* est la viscosité newtonienne mesurée à faibles pulsations, λ un temps caractéristique, a un paramètre d'ajustement de la transition entre le plateau newtonien et la région en loi puissance, et m l'indice de pseudoplasticité. Ces paramètres, η_0^* , λ , a et m , sont déterminés à l'aide du logiciel Origin[®] 7.5, en minimisant par la méthode des moindres carrés la différence entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par le modèle. Les valeurs obtenues pour l'ensemble de ces paramètres sont données dans le Tableau 1.2.

	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	a	m
PE	10 400	0,2	0,56	0,60
PA	2 300	0,1	1,04	0,75

Tableau 1.2. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda pour le PE FLEXIRENE[®] FG 20F et le PA12 RILSAN[®] AECHVO.

Nous en déduisons que le rapport des viscosités $k = \frac{\eta_{0d}^*}{\eta_{0m}^*}$ (les indices d et m se rapportant respectivement à la phase dispersée et à la matrice), est d'environ 5 quand le PE est matrice et 0,2 quand le PA est matrice.

Les comportements rhéologiques du PE et du PA ont également été étudiés en régime permanent à 200°C. La Figure 1.3 représente le coefficient de première différence des contraintes normales, $\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}$, en fonction du taux de cisaillement, N_1 étant la première différence des contraintes normales (insert).

La Figure 1.3 montre que le coefficient de première différence des contraintes normales présente, à 200°C, une valeur plateau $\psi_{1,0}$ d'environ 3 000 Pa.s² pour le PE et 150 Pa.s² pour le PA, soulignant le caractère élastique beaucoup plus marqué du PE comparé à celui du PA.

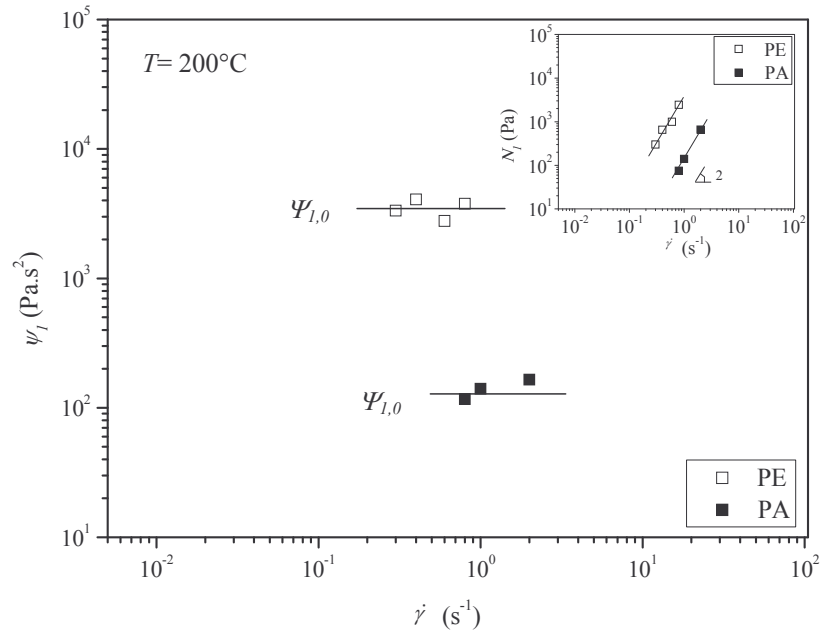


Figure 1.3. Première différence des contraintes normales N_1 (insert) et coefficient de première différence des contraintes normales Ψ_1 en fonction du taux de cisaillement pour le PE FLEXIRENE[®] FG 20F et le PA12 RILSAN[®] AECHVO.

Afin d'étudier la stabilité thermique de chaque thermoplastique, nous avons suivi la réponse viscoélastique du PE et du PA préalablement malaxés au mélangeur interne à 200°C, à 32 tr.min⁻¹, pendant 12 minutes. Les résultats, obtenus à l'état fondu, sous une sollicitation d'amplitude 4%, à une fréquence de 1 Hz à 200°C sous azote, sont représentés sur la Figure 1.4.

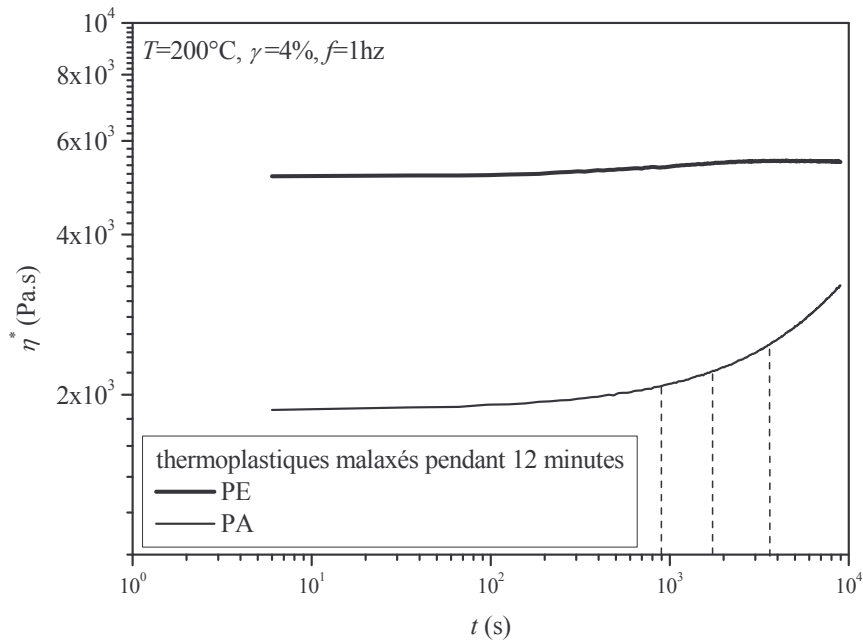


Figure 1.4. Stabilité thermique du PE FLEXIRENE[®] FG 20F et du PA12 RILSAN[®] AECHVO.

La Figure 1.4 montre une quasi-stabilité de la viscosité complexe du PE sur une durée de 3 heures. En revanche, la viscosité complexe du PA présente une augmentation de l'ordre de 10% au bout de 15 minutes d'essai, 20% pour 30 minutes et 30% pour 1 heure. Cet accroissement de la viscosité complexe avec le temps traduit la dégradation du PA. Par conséquent, la durée des essais rhéologiques n'excèdera pas 40 minutes environ dans ces travaux.

Les caractéristiques du PE et du PA utilisés dans cette étude sont récapitulées dans le Tableau 1.3.

	ρ (g.cm ⁻³)	T_f (°C)	T_g (°C)	η_0^* (Pa.s) à $T=200^\circ\text{C}$	$\Psi_{1,0}$ (Pa.s ²) à $T=200^\circ\text{C}$
PE	0,92	121	-60	$\approx 10\ 700$	$\approx 3\ 000$
PA	1,01	183	40	$\approx 2\ 000$	≈ 150

Tableau 1.3. Principales caractéristiques du PE FLEXIRENE[®] FG 20F et du PA12 RILSAN[®] AECHVO.

1.1.2. L'argile : la Cloisite[®] C30B.

L'argile utilisée dans cette étude est une Cloisite[®] 30B (notée C30B) fournie par la Société Southern Clay Products (Gonzales, Texas, USA). Cette argile organophile est obtenue à partir d'une argile naturelle de type montmorillonite. De densité 2,6, la montmorillonite appartient à la famille des smectites. La Figure 1.5 représente la structure cristallographique de la montmorillonite [1,2].

Les caractéristiques remarquables de la montmorillonite justifient son utilisation comme nanocharge dans une phase thermoplastique pour former des nanocomposites. En effet, la montmorillonite se caractérise par une surface spécifique très importante, de l'ordre de 750 m².g⁻¹ à 800 m².g⁻¹, couplée à une très grande anisométrie [1]. Ce minéral argileux est constitué de feuillets élémentaires déformables, d'épaisseur nanométrique $e_0 = 0,7$ nm, et de longueur L variant de 100 nm à 1 000 nm, lui conférant un rapport de forme $p=L/e_0$ compris entre 140 et 1 400. L'organisation multi-échelle de la montmorillonite est représentée sur la Figure 1.6.

L'intérêt de la montmorillonite est totalement mis à profit si les feuillets sont individualisés. C'est la raison pour laquelle on procède à une modification chimique de la montmorillonite afin de la rendre organophile et de faciliter ainsi sa dispersion dans une phase

thermoplastique jusqu'à l'échelle du feuillet élémentaire. La modification chimique organophile repose sur la capacité d'échange cationique élevée de la montmorillonite, comprise entre $70 \text{ meq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ et $120 \text{ meq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, 1 meq valant 96,5 Coulomb. Cette quantité correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs, pour 100 g d'argile.

La Cloisite[®] C30B est ainsi obtenue en substituant les cations d'une montmorillonite sodique par des ions alkylammonium quaternaires de type methyl-(hydroxyethyl)₂-tallowalkyl ammonium, le terme « tallow » désignant une distribution de chaînes hydro-carbonées aliphatiques saturées possédant entre 14 et 18 atomes de carbone (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). La Figure 1.7 représente la formule chimique de l'ammonium quaternaire utilisé dans l'élaboration de la Cloisite[®] C30B. La densité de la Cloisite[®] C30B est 1,98.

Dans le cas de la Cloisite[®] C30B, l'alkylammonium quaternaire utilisé présente une bonne affinité avec les chaînes de PA, grâce aux liaisons hydrogène entre le groupement amide $N-H-C-O$ du thermoplastique et les groupements hydroxyle OH des ammoniums quaternaires. Plusieurs travaux ont d'ailleurs montré que les tensioactifs ayant une chaîne alkyle, comme dans le cas de la Cloisite[®] C30B, sont très bien adaptés à l'obtention de nanocomposites exfoliés à matrice PA [3].

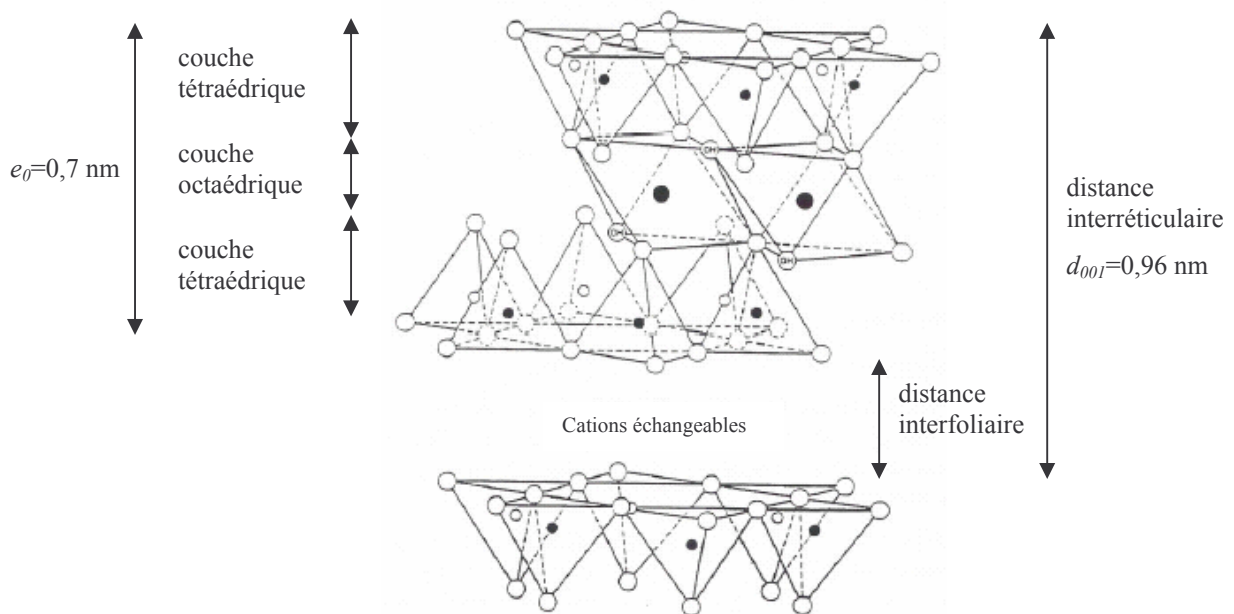


Figure 1.5. Structure cristallographique du feuillet de montmorillonite.

○ Oxygènes, ⊙ Hydroxyles, ● Aluminium, fer, magnésium, ◦ et • Silice, occasionnellement aluminium.

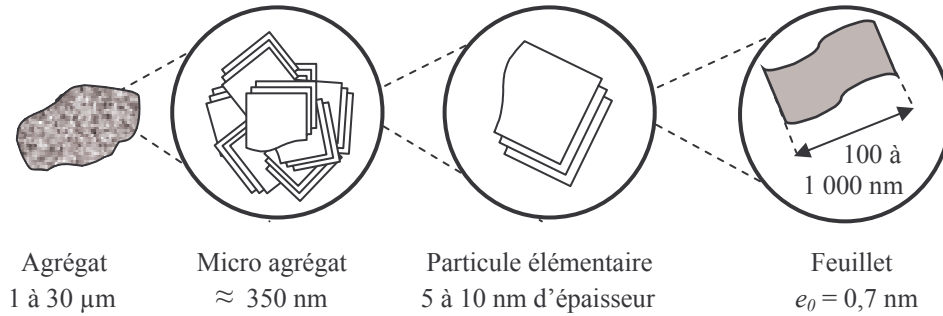


Figure 1.6. Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

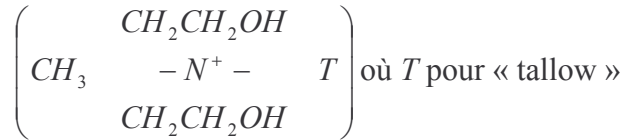


Figure 1.7. Ammonium quaternaire utilisé dans la fabrication de la Cloisite® C30B.

La distance entre les feuillets de Cloisite a été mesurée par diffraction des rayons X aux grands angles. La Figure 1.8 représente le diffractogramme obtenu à température ambiante.

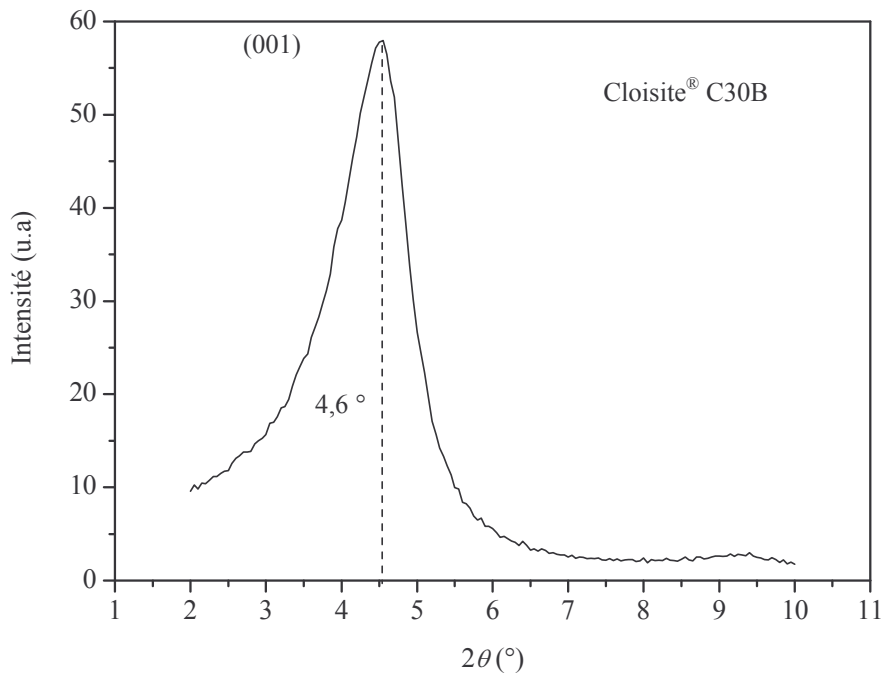


Figure 1.8. Diffractogramme de la Cloisite® C30B.

Le spectre fait apparaître un angle de diffraction 2θ de $4,6^\circ$ correspondant à une distance interréticulaire $d_{001} = 1,92 \text{ nm}$ déterminée à l'aide de la loi de Bragg. Le traitement organophile de la montmorillonite a donc pour effet de doubler la distance entre les plans de diffraction puisque celle mesurée pour la montmorillonite non modifiée est de $0,96 \text{ nm}$. Cet

effet est encore plus significatif sur la distance interfoliaire qui passe d'environ 0,2 nm pour la montmorillonite à 1,2 nm pour la Cloisite[®] C30B.

Concernant la stabilité thermique, plusieurs auteurs ont montré que les montmorillonites modifiées à l'aide d'alkylammonium quaternaires commencent à se dégrader à partir d'une température comprise entre 180°C et 220°C [4].

1.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1.2.1. Méthode d'élaboration.

Le procédé de mise en œuvre des systèmes étudiés (alliages, nanocomposites, systèmes ternaires) a nécessité plusieurs étapes. La première consiste à broyer les thermoplastiques utilisés. La deuxième étape correspond au mélangeage des composants. Enfin, la troisième étape est la mise en forme des échantillons.

1.2.1.1. Le broyage.

Le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur FRITSCH Pulverisette 15 (Figure 1.9), équipé de couteaux en acier inoxydable, permettant de réduire en poudre les matériaux employés. La taille finale des grains est d'environ 3 μ m.

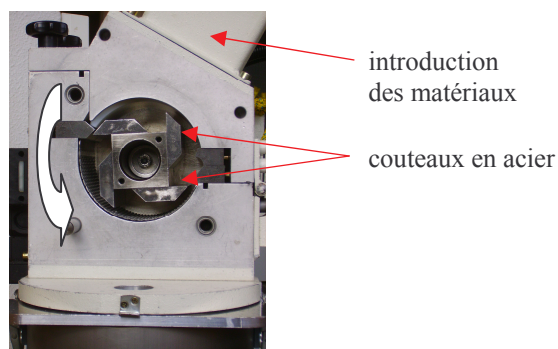


Figure 1.9. Broyeur à couteaux FRITSCH Pulverisette 15.

L'élaboration des systèmes étudiés nécessite plusieurs broyages : tout d'abord, les thermoplastiques livrés à l'état de granulés sont broyés pour permettre une meilleure homogénéité du mélange. Tous les échantillons extraits du mélangeur sont ensuite cryobroyés, puis étuvés pendant 4 heures à 80°C.

1.2.1.2. Le mélangeage.

Le mélangeage est réalisé à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600, constitué d'une chambre interne et de deux pales contrarotatives (Figures 1.10.a et 1.10.b).

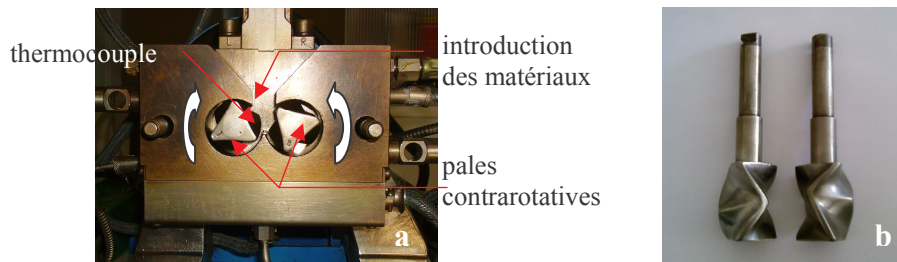


Figure 1.10. Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : chambre de malaxage (a) et géométrie des pales contrarotatives « roller rotor » (b).

Les pales utilisées sont de type « roller rotor », conçues pour les thermoplastiques (Figure 1.10.b). La température du mélange est mesurée localement, par un thermocouple situé au centre de la chambre du mélangeur (Figure 1.10.a). Le couple généré est calculé à partir du courant induit.

Les caractéristiques du mélangeur interne sont répertoriées dans le Tableau 1.4.

Volume de la chambre interne :	120 cm ³
Volume effectif de mélange :	69 cm ³
Gamme de vitesses de rotation :	0 à 200 tr.min ⁻¹
Vitesse relative des rotors :	3/2 (gauche/droite)

Tableau 1.4. Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600.

Dans le cadre de cette thèse, deux modes d'élaboration sont envisagés.

Le premier mode consiste à élaborer d'abord un nanocomposite [PA/C30B] et à le malaxer ensuite en présence d'une phase PE. Les systèmes ternaires réalisés à partir du nanocomposite [PA/C30B] sont notés PE/[PA/C30B]. La durée de malaxage du nanocomposite et du système ternaire est de 6 minutes, ce qui équivaut à un temps de séjour des nanocharges argileuses dans la chambre interne du mélangeur de 12 minutes. La température de malaxage est fixée à 200°C. La dégradation thermique des ions alkylammonium, importante au-delà de 200°C, et la température de fusion du PA justifient un

tel choix de température de malaxage. L'essentiel des échantillons est préparé à 32 tr.min^{-1} . Cependant, une vitesse de rotation des pales de 100 tr.min^{-1} a été utilisée au chapitre 4.

Le deuxième mode d'élaboration consiste à mélanger simultanément tous les composants. Le temps de séjour dans la chambre du mélangeur, la vitesse de rotation des pales et la température du mélange sont respectivement de 12 minutes, 32 tr.min^{-1} et 200°C . Les systèmes ternaires ainsi préparés sont notés PE/PA/C30B.

La modélisation proposée par *Bousmina et al.* [5] permet de déterminer, pour le dispositif utilisé, le taux de cisaillement moyen pour une vitesse donnée de rotation des pales. Cette estimation s'appuie sur le schéma simplifié du fonctionnement du mélangeur interne représenté sur la Figure 1.11. Dans le cadre de cette thèse, le diamètre intérieur D_i (correspondant au diamètre équivalent des pales) et le diamètre extérieur D_e (délimitant la chambre interne) sont respectivement de 32,1 mm et 39,1 mm.

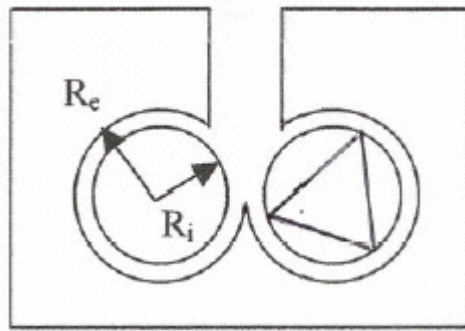


Figure 1.11. Schéma simplifié du mélangeur interne Haake Rheomix 600.

Outre le nombre de tours par minute des pales, N , deux autres paramètres interviennent dans cette modélisation : le rapport du diamètre externe D_e et du diamètre équivalent interne D_i , noté $\beta = D_e/D_i$, et l'exposant s de la loi puissance pour un fluide viscoplastique $\eta = K\dot{\gamma}^{s-1}$ (Equation 1.2):

$$\dot{\gamma}_{1/2} = \frac{2\pi N}{\ln(\beta)} \left[1 - \frac{3s+2}{3s^2} (\ln(\beta))^2 + O[\ln(\beta)]^3 \right] \quad (1.2)$$

Pour un comportement newtonien ($s=1$), et pour $\beta \approx 1,22$, cette équation permet de déterminer un taux de cisaillement de 16 s^{-1} et 50 s^{-1} lorsque la vitesse de rotation des pales est 32 tr.min^{-1} et 100 tr.min^{-1} respectivement. En outre, pour tous les systèmes caractérisés, nous avons montré que $0,6 < s < 1$, ce qui conduit à un écart relatif maximum sur $\dot{\gamma}$ de l'ordre de 15% par rapport au cas newtonien.

L'évolution de la température et du couple au cours du mélangeage a été systématiquement suivie. La Figure 1.12 montre l'évolution de ces grandeurs. Le couple présente un pic correspondant à la phase d'incorporation (1), suivi d'une réponse stationnaire correspondant à la phase de dispersion (2). Pendant la phase d'incorporation, d'une cinquantaine de secondes, le couple augmente jusqu'à atteindre un maximum de l'ordre de 40 N.m et 70 N.m respectivement, pour les systèmes à matrice PE et PA. Il diminue ensuite pour tendre, dans la phase de dispersion, vers une valeur stationnaire de l'ordre de 25 N.m. Pendant le mélangeage, on observe également une élévation maximale de température ΔT de l'ordre de 20 °C pour les systèmes à matrice PE et de 10 °C pour les systèmes à matrice PA, par rapport à la consigne. En fin de mélangeage, la température se stabilise pour tous les échantillons à la température de consigne fixée à 200°C. Cette élévation de température peut être attribuée à la dissipation visqueuse [6]. Notons que les valeurs de ΔT données ne sont qu'indicatives puisque la température n'est mesurée qu'en un seul point.

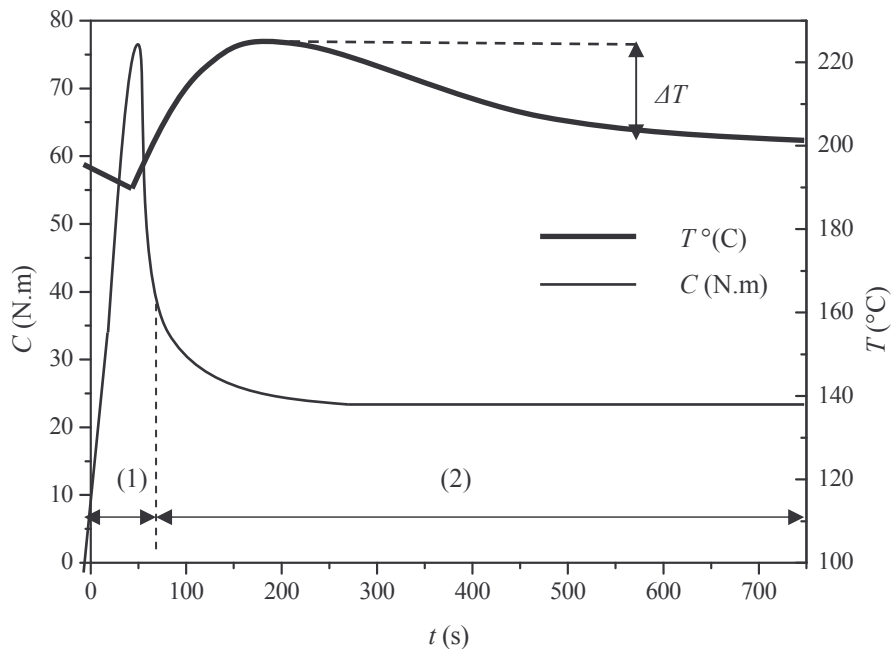


Figure 1.12. Evolution de la température et du couple pendant le mélangeage.

1.2.1.3. La mise en forme.

Les échantillons cryobroyés et étuvés sont compressés dans un moule recouvert de feuilles d'aluminium enduites d'un démoulant au téflon. La mise en forme des échantillons est réalisée à l'aide d'une presse manuelle DARRAGON représentée sur la Figure 1.13. Elle

est constituée d'un vérin hydraulique et de deux plaques chauffantes carrées de 200 mm de côté.

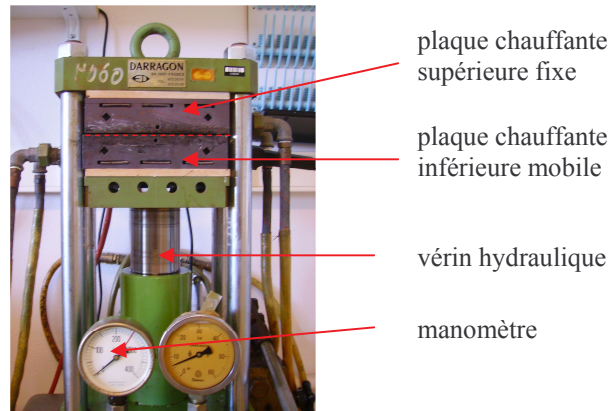


Figure 1.13. Presse manuelle DARRAGON.

Le vérin hydraulique permet d'exercer une pression de 250 bars. Les échantillons sont mis en forme sous presse à 200°C durant 10 minutes. Le refroidissement est ensuite réalisé par circulation d'eau et dure environ 3 minutes à partir de 200°C. Après le démoulage, les échantillons se présentent sous forme d'une plaque plane carrée de 100 mm de côté et de 2 mm d'épaisseur.

1.2.2. Méthodes de caractérisation structurale et morphologique.

La microscopie électronique à balayage est couramment utilisée pour observer et caractériser à l'échelle micrométrique la morphologie d'alliages de thermoplastiques. Pour des échelles plus fines, la diffraction des rayons X aux grands angles et la microscopie électronique en transmission sont classiquement utilisées dans l'étude et la caractérisation des nanocomposites par exemple.

1.2.2.1. La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX).

La diffraction des rayons X a été principalement utilisée pour déterminer la distance interfoliaire de la Cloisite[®] C30B, qu'elle soit sous forme de poudre ou mélangée au PA. Pour cette caractérisation, un diffractomètre SIEMENS F de puissance 875 W, installé au Laboratoire de Géochimie et Metallogénie d'IFREMER à Brest, a été utilisé. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X muni d'une anti-cathode en cuivre, émettant un

rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,54$ Angströms (raie Cu- $K\alpha$). L'intensité du signal diffracté est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations, pour chaque angle d'incidence du faisceau X . La diffraction du faisceau, de longueur d'onde λ , se manifeste par un pic d'intensité correspondant à un angle θ relié par la loi de Bragg (Equation 1.3) à la distance interréticulaire d_{001} :

$$2 d_{001} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.3)$$

où n est un nombre entier. La distance interfoliaire est obtenue en retranchant l'épaisseur d'un feuillet d'argile à la distance interréticulaire. L'aspect du pic de diffraction ou son absence de la zone d'angles étudiée donne une indication sur la structure de l'argile pour des échantillons suffisamment chargés [7,8].

1.2.2.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Les observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées au Laboratoire d'Essais du Groupe ARKEMA à Serquigny. L'appareil utilisé est un microscope JEOL JEM 1230 équipé d'un filament LaB6 et opérant à 80 kV (représenté sur la Figure 1.14.a).



Figure 1.14. Microscopie électronique en transmission JEOL JEM 1230 (a) et Ultracryomicrotome LEICA EM FC6 (b).

Les échantillons sont découpés à l'aide d'un ultracryomicrotome LEICA EM FC6 à -100°C (Figure 1.14.b) sous forme de lames minces, d'épaisseur nominale comprise entre 40 nm et 50 nm, et placés sous ultravide dans l'enceinte du microscope. Les observations en microscopie électronique en transmission sont très locales et doivent être multipliées pour

permettre de conclure. Dans cette étude, une dizaine de clichés MET par échantillon a été considérée.

1.2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées au Groupe de Microscopie Electronique de l'Université de Bretagne Occidentale à Brest, à l'aide d'un microscope HITACHI S-3200N opérant à 15 kV, représenté sur la Figure 1.15.

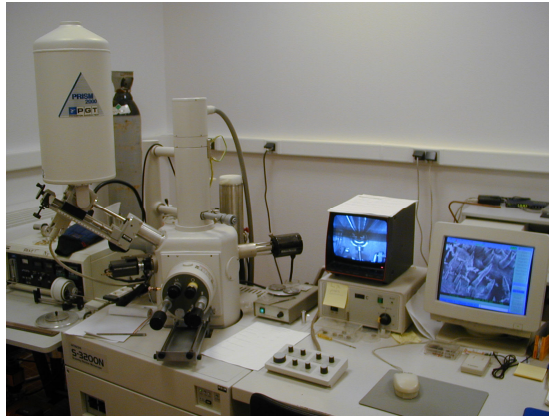


Figure 1.15. Microscope électronique à balayage HITACHI S-3200N.

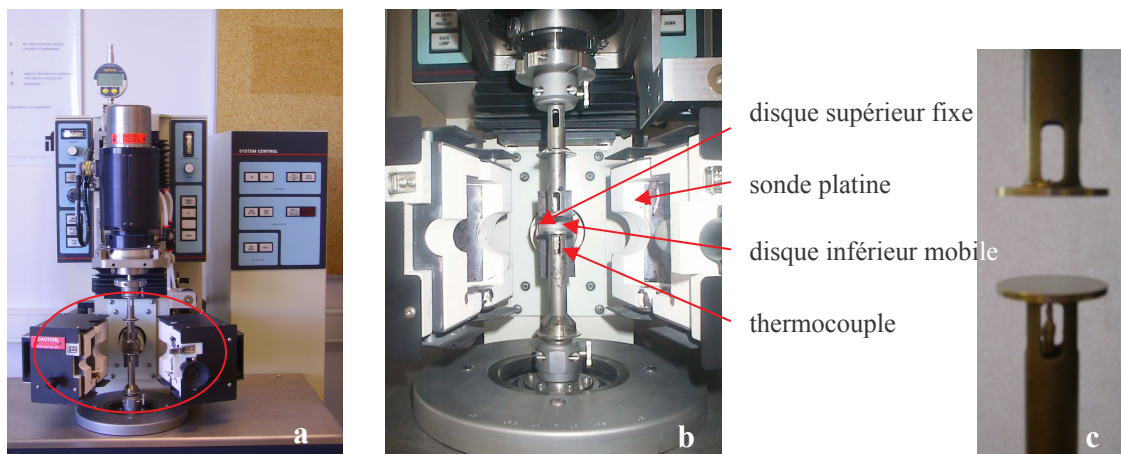
Les échantillons sont métallisés d'or par pulvérisation cathodique. Ils sont ensuite placés dans l'enceinte du microscope, sous ultravide. L'analyse consiste à observer la surface cryofracturée des échantillons. La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la morphologie micrométrique des systèmes étudiés.

1.2.3. Caractérisation rhéologique.

Le comportement rhéologique des matériaux étudiés a été caractérisé à l'aide d'un rhéomètre rotatif à déformation imposée, Rheometrics Dynamic Analyser II (RDAII, TA Instruments) représenté sur la Figure 1.16.a.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm et d'entrefer 2 mm (Figure 1.16.c). L'inconvénient de cette géométrie est que le cisaillement n'est pas uniforme au sein de l'échantillon. Son principal avantage est la commodité de chargement de l'échantillon pour les thermoplastiques. Le RDAII permet d'imposer un déplacement angulaire sur une plage de 0,05 mrad à 500 mrad, correspondant à

des déformations de 0,03% à 300%, dans le cas de la géométrie plan-plan utilisée. La gamme de vitesses angulaires accessible s'étend de $2\pi \cdot 10^{-3}$ rad.s⁻¹ à 500 rad.s⁻¹. Pour la géométrie utilisée, cette gamme correspond à des taux de cisaillement de $6 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ à 600 s⁻¹ en mode permanent. Le capteur de couple a une étendue de mesure allant de 0,02 mN.m à 200 mN.m. L'appareil dispose d'un four (Figure 1.16.b) permettant une régulation thermique par convection forcée à des températures comprises entre -150°C et 600°C; toutes les mesures ont été effectuées sous flux d'azote, afin de limiter les phénomènes d'oxydation. La température est mesurée par un thermocouple situé sous la géométrie inférieure, et régulée par la sonde platine placée dans l'enceinte du four. Comme l'augmentation de la température entraîne une dilatation de l'échantillon et des géométries, les essais ne sont entrepris qu'après relaxation totale de l'échantillon.



Deux types de tests en cisaillement simple plan ont été réalisés dans cette étude : des essais en cisaillement oscillatoire et des essais en cisaillement permanent.

REFERENCES

- [1] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles. 2. classification et nomenclature*, 2^{ème} édition, Masson, **1982**.
- [2] B. Gherardi, *Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique*, Thèse, Université d'Orléans, Orléans, **1998**.
- [3] T. D. Fornès, D. L. Hunter, D. R. Paul, *Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation*, *Macromolecules*, 37, 1793-1798, **2004**.
- [4] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W-P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite*, *Thermochimica Acta*, 367-368, 339-350, **2001**.
- [5] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, J. B. Faisant, *Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data*, *Journal of Rheology*, 43, 415-434, **1999**.
- [6] J-F. Agassant, P. Avenas, J-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, *La mise en forme des matières plastiques*, Lavoisier Technique & Documentation, Paris, **1996**.
- [7] D.F. Eckel, M.P. Balogh, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, *Assessing Organo-Clay Dispersion in Polymer Nanocomposites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1110-1117, **2004**.
- [8] R. Vaia, E. P. Giannelis, *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions, and experiment*, *Macromolecules*, 30 (24), 8000-8009, **1997**.

CHAPITRE 2

LES MATERIAUX DE REFERENCE

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la caractérisation morphologique et rhéologique des alliages PE/PA d'une part et des nanocomposites PA/C30B d'autre part. Ces deux systèmes constituent les matériaux de référence pour la caractérisation structurale, morphologique et rhéologique des mélanges ternaires PE/PA/C30B. L'objectif de ce chapitre est également de présenter les techniques d'analyse utilisées pour l'exploitation des clichés obtenus en microscopie électronique. Nous présentons aussi les modèles utilisés pour décrire le comportement rhéologique des systèmes de référence étudiés.

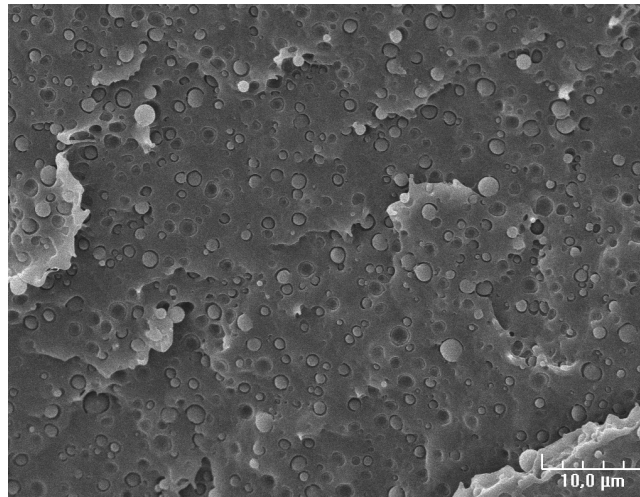
Il convient de souligner que les résultats présentés dans ce chapitre sont originaux, même si les systèmes PE/PA d'une part et PA/C30B d'autre part ont fait l'objet de plusieurs travaux au sein de l'Equipe de Rhéologie du Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne (LIMATB) de l'Université de Bretagne Occidentale.

2.1. LES ALLIAGES PE/PA.

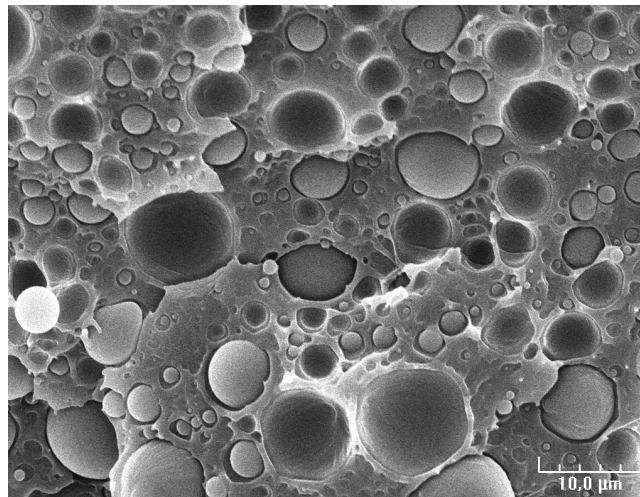
Dans le cadre de cette thèse, nous avons préparé des alliages PE/PA par malaxage des composants à l'aide d'un mélangeur interne. Nous rappelons que les consignes de malaxage sont les suivantes : température de malaxage 200°C, vitesse de rotation des pales 32 tr.min⁻¹ et durée de malaxage 12 min. Les échantillons sont préparés avec différentes fractions massiques de PA (notées ϕ_{PA}) variant par pas de 10%, de 0% à 100%. La morphologie des alliages a été observée au microscope électronique à balayage et le comportement rhéologique a été déterminé en cisaillement oscillatoire et en cisaillement permanent. L'objectif de cette partie est de comprendre l'influence de la fraction de phase dispersée sur les caractéristiques morphologiques et sur le comportement rhéologique des alliages PE/PA.

2.1.1. Caractérisation morphologique.

La Figure 2.1 représente les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (Groupe de Microscopie Electronique de l'Université de Bretagne Occidentale) pour les alliages PE/PA préparés à différentes fractions de PA.



**Figure 2.1.a. $\phi_{PA} = 10\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PA).**



**Figure 2.1.b. $\phi_{PA} = 30\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PA).**

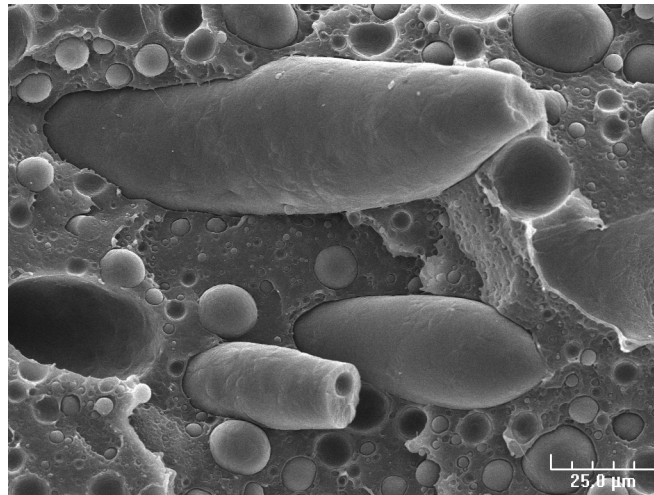


Figure 2.1.c. $\phi_{PA} = 40\%$.
Morphologie de transition (coexistence de nodules et de fibres).

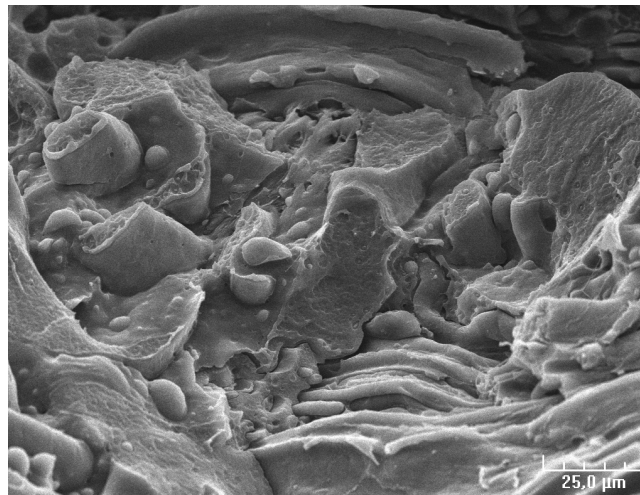


Figure 2.1.d. $\phi_{PA} = 50\%$.
Morphologie co-continue.

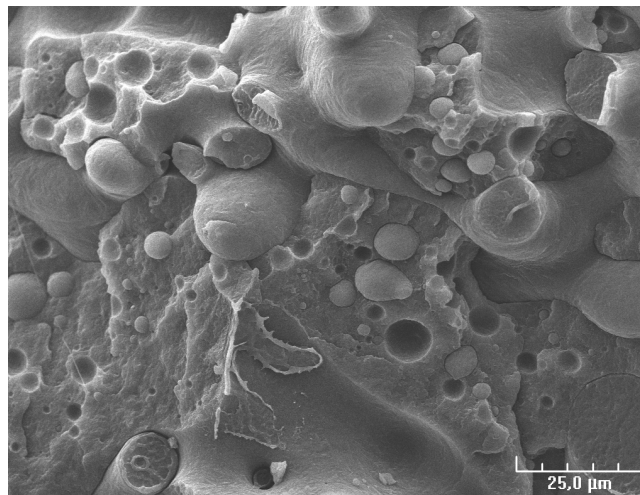
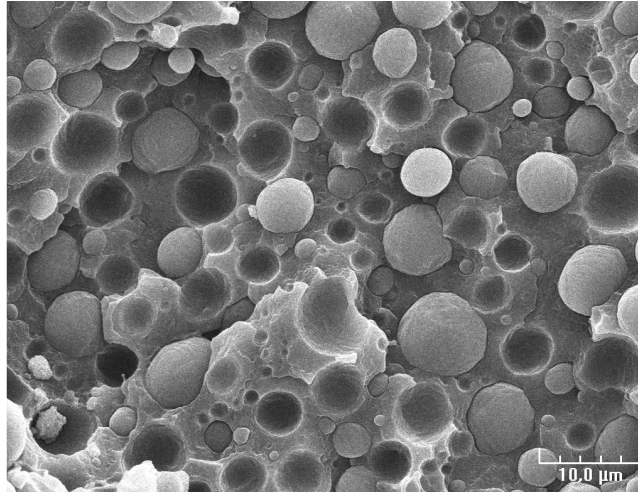
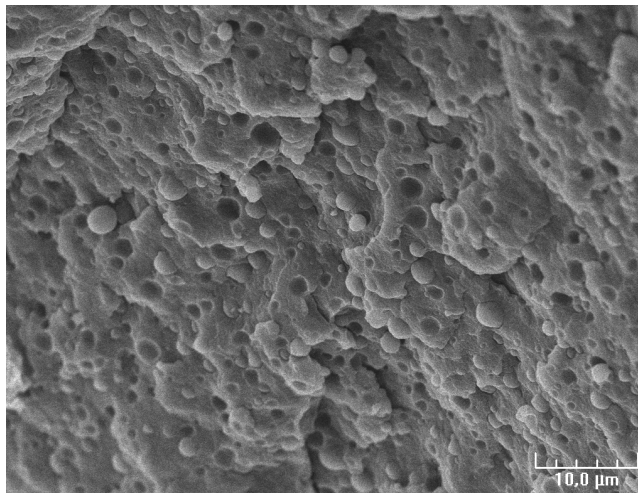


Figure 2.1.e. $\phi_{PA} = 60\%$.
Morphologie de transition (coexistence de nodules et de fibres).



**Figure 2.1.f. $\phi_{PA}=70\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PE).**



**Figure 2.1.g. $\phi_{PA}=90\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PE).**

Les observations morphologiques des alliages PE/PA, récapitulées selon la fraction de PA dans le Tableau 2.1, mettent en évidence l'existence de trois régions. Lorsque la fraction de PA est inférieure ou égale à 30%, la morphologie est nodulaire (région I – Figures 2.1.a et 2.1.b). Lorsque la fraction de PA est comprise entre 30% et 70%, la morphologie des mélanges est caractérisée par la coexistence de nodules et de fibres (région II – Figures 2.1.c et 2.1.e). Toutefois, lorsque la fraction de PA est de 50%, la morphologie est co-continue : les phases sont simultanément continues et forment un réseau de type « éponge » (Figure 2.1.d). Lorsque la fraction de PA est supérieure ou égale à 70%, la morphologie est nodulaire (région III – Figures 2.1.f et 2.1.g). Ces différentes morphologies sont très classiques pour les mélanges de polymères immiscibles et ont été décrites par plusieurs auteurs [1, 2]. Des travaux antérieurs menés au laboratoire sur des systèmes PE/PA voisins des nôtres ont également montré l'existence de trois régions comparables [3].

ϕ_{PA} (%)	Observations morphologiques
10, 20, 30	Morphologie nodulaire (région I – nodules de PA)
40	Coexistence de nodules et de fibres
50	Morphologie co-continue
60	Coexistence de nodules et de fibres
70, 80, 90	Morphologie nodulaire (région III – nodules de PE)

Tableau 2.1. Description de la morphologie des alliages PE/PA en fonction de la fraction de PA.

La morphologie des alliages de thermoplastiques dépend non seulement de la proportion des phases en présence mais aussi d'un équilibre entre différentes contributions : la contrainte visqueuse d'une part, qui tend à déformer les nodules, et la tension interfaciale d'autre part, qui tend à restaurer la forme des nodules. Lors du malaxage, la morphologie résulte d'un équilibre entre le processus de déformation/rupture des nodules et celui de la coalescence.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux alliages à morphologie nodulaire (régions I et III). L'analyse des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage consiste à mesurer à l'aide du logiciel SigmaScan[®] Pro 5.0.0 le diamètre D_i de chaque nodule pour un nombre d'inclusions ($\sum n_i$) de l'ordre de 500. Les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v sont déterminés respectivement à l'aide des Relations 2.1 et 2.2 :

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad (2.1)$$

$$D_v = \left(\frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.2)$$

La Figure 2.2 représente la variation de D_n et de D_v en fonction de la fraction de PA.

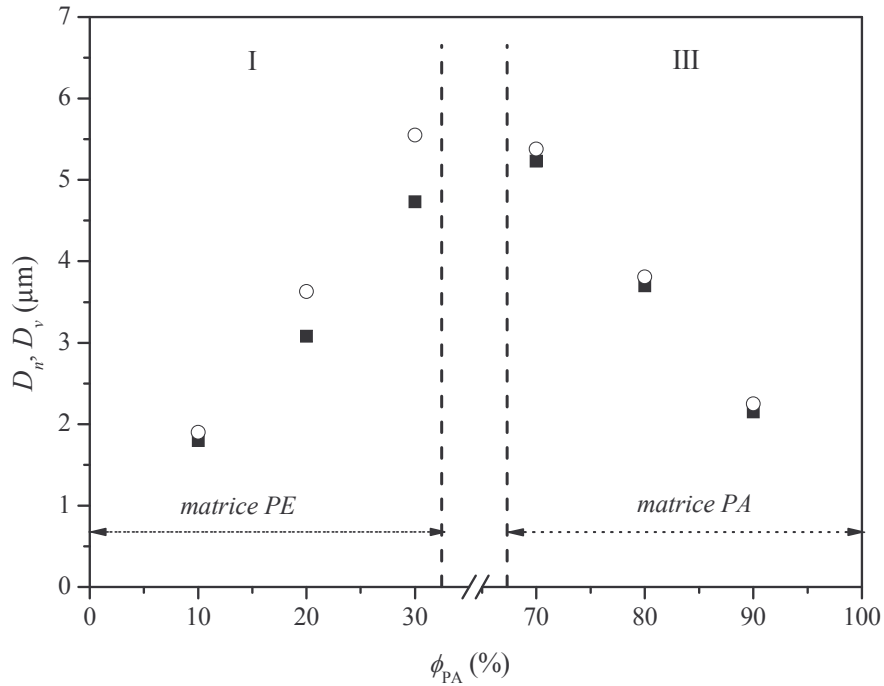


Figure 2.2. Diamètre moyen en nombre D_n (■) et en volume D_v (○) en fonction de la fraction de PA.

La Figure 2.2 montre que la taille des nodules de PA (région I) et de PE (région III) augmente linéairement avec la fraction de phase dispersée.

Nous observons également qu'à fraction de phase dispersée fixée, la taille des nodules de PA (région I) est inférieure à celle des nodules de PE (région III). La taille des nodules dépend principalement du rapport des viscosités k comme l'ont montré plusieurs auteurs [4-6]. Dans le cas des alliages PE/PA, le rapport des viscosités est de l'ordre de 0,2 sur la région I et de l'ordre de 5 sur la région III. Par conséquent, les forces visqueuses qui tendent à déformer les nodules sont plus importantes sur la région I (nodules de PA) que sur la région III (nodules de PE). De plus, rappelons que le PE a un caractère beaucoup plus élastique que le PA [3,7], ce qui implique qu'il est plus difficile de déformer et de rompre des nodules de PE (région III) que des nodules de PA (région I) [8,9].

Il nous a semblé également intéressant de déterminer la distance inter-nodulaire sur chaque région. Dans l'hypothèse d'une organisation de type cubique à faces centrées, la distance inter-nodulaire D_p est définie par la Relation 2.3 où ϕ_d désigne la fraction de phase dispersée :

$$D_p = \left[\left(\frac{\pi}{6 \phi_d} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] D_n \quad (2.3)$$

Nodules de PA (région I)			Nodules de PE (région III)		
ϕ_d (%)	D_n (μm)	D_p (μm)	ϕ_d (%)	D_n (μm)	D_p (μm)
10	1,8	1,3	10	2,2	1,6
20	3,1	1,1	20	3,7	1,4
30	4,7	0,9	30	5,2	1,1

Tableau 2.2. Diamètre moyen en nombre et distance internodulaire des nodules de PA (région I) et des nodules de PE (région III) en fonction de la fraction de phase dispersée.

Le Tableau 2.2 montre que les distances inter-nodulaires sont du même ordre de grandeur sur chaque région et que la distance inter-nodulaire est inférieure au diamètre moyen en nombre des nodules de PA (région I) et de PE (région III). Nous pouvons donc nous attendre à ce que les interactions hydrodynamiques soient non négligeables sur chaque région. Par ailleurs, il est à noter que le nombre de Péclet $Pe \approx 2.10^9$, autorisant à négliger le mouvement brownien des nodules dans la suite de cette étude.

Intéressons-nous maintenant à la distribution en taille des nodules. Les Figures 2.3.a et 2.3.b représentent la distribution en taille des nodules de PA (région I) et de PE (région III) pour trois fractions de phase dispersée : 10%, 20% et 30%.

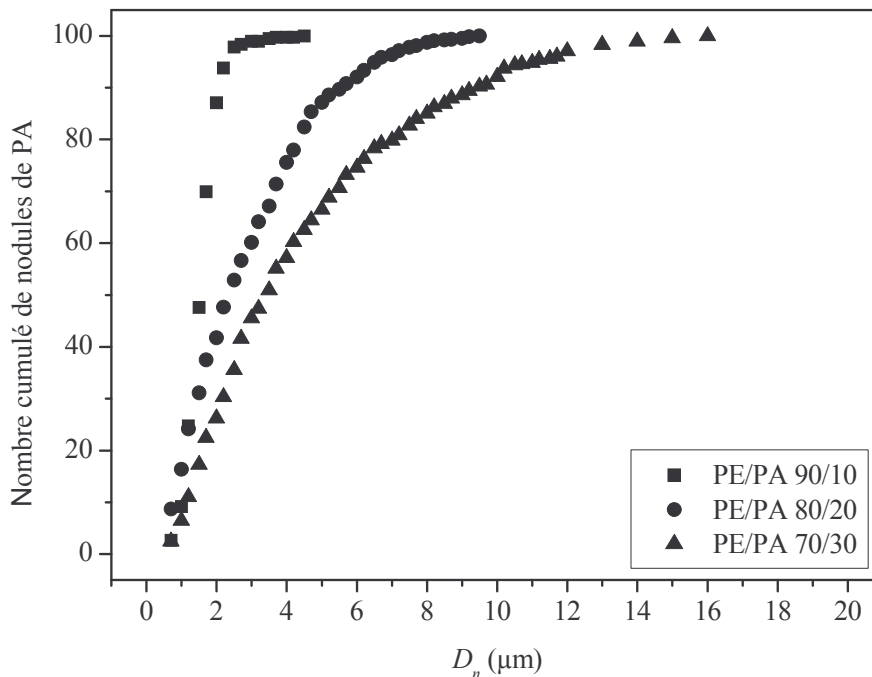


Figure 2.3.a. Distribution en taille des nodules de PA (région I) pour différentes fractions de phase dispersée.

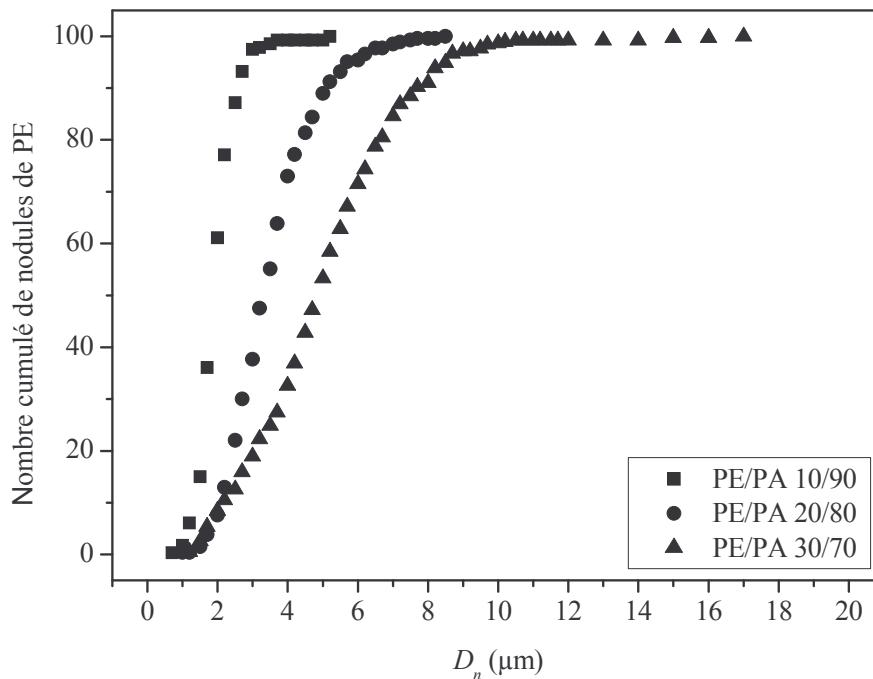


Figure 2.3.b. Distribution en taille des nodules de PE (région III) pour différentes fractions de phase dispersée.

Les Figures 2.3.a et 2.3.b mettent en évidence un élargissement notable de la distribution en taille des nodules de PE et de PA, lorsque la fraction de phase dispersée augmente. Un tel élargissement de la distribution en taille des nodules en fonction de la fraction de phase dispersée a été observée par *Favis et al.* pour des alliages PP/PC [10].

Le calcul de l'indice de polydispersité, défini comme le rapport D_v/D_n , donne des valeurs relativement proches : 1,2 pour les nodules de PA (région I) et 1,02 pour ceux de PE (région III). Néanmoins, la distribution en taille des nodules de PE est légèrement plus étroite que celle des nodules de PA, quelle que soit la fraction de phase dispersée.

2.1.2. Caractérisation rhéologique.

2.1.2.1. Viscoélasticité linéaire.

Les Figures 2.4.a et 2.4.b représentent le module élastique G' en fonction de la déformation à une fréquence de 1 Hz pour les alliages à matrice PE (région I) et pour les alliages à matrice PA (région III), préparés à différentes fractions de phase dispersée : 10%, 20% et 30%.

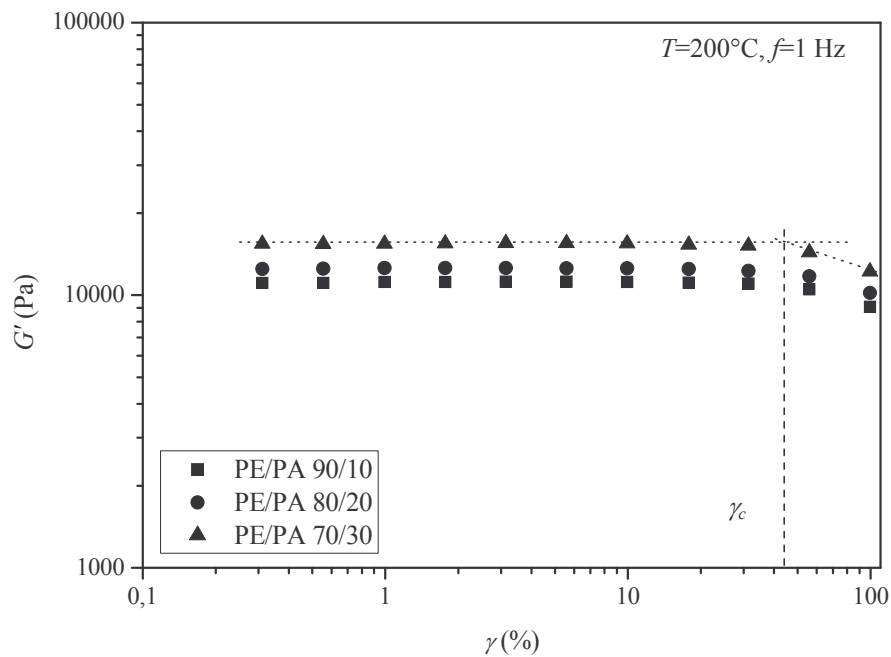


Figure 2.4.a. Module élastique G' en fonction de la déformation pour les alliages PE/PA à matrice PE (région I).

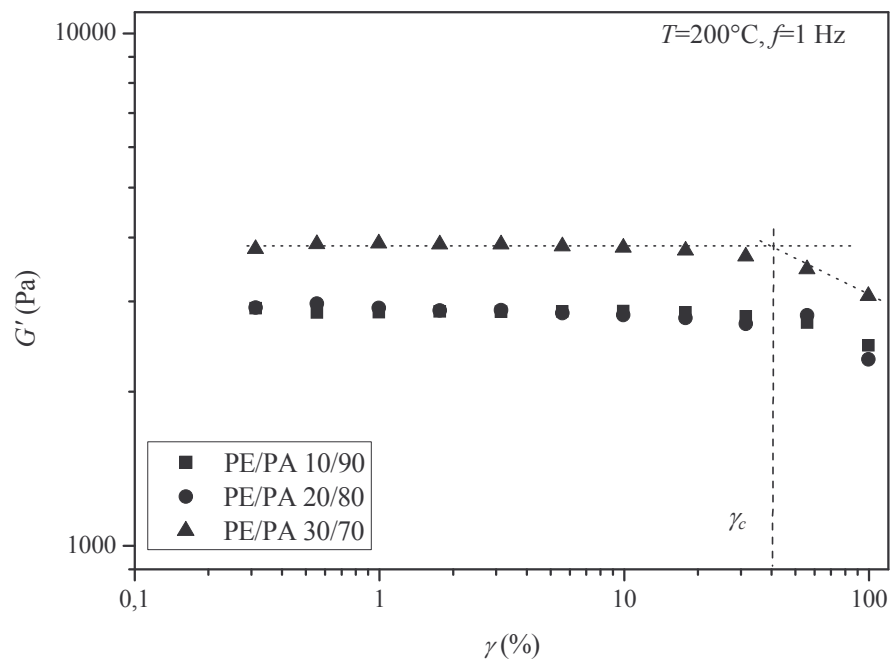


Figure 2.4.b. Module élastique G' en fonction de la déformation pour les alliages PE/PA à matrice PA (région III).

Ce balayage permet de déterminer l'étendue du domaine de réponse linéaire, caractérisée par la déformation critique γ_c , obtenue comme indiquée sur les Figures 2.4.a et 2.4.b. La déformation critique des alliages PE/PA à matrice PE (région I) est de l'ordre de 45% (Figure 2.4.a) tandis que celle des alliages PE/PA à matrice PA (région III) est

légèrement inférieure, proche de 40% (Figure 2.4.b). En outre, sur chaque région, la déformation critique semble indépendante de la fraction de phase dispersée.

Dans la suite, les essais en balayage en pulsation sont réalisés à une déformation d'amplitude 4%. Une telle amplitude est en effet toujours située dans la plage de linéarité des échantillons étudiés et permet une mesure sur toute la gamme de pulsations accessibles.

Les Figures 2.5.a et 2.5.b représentent en fonction de la pulsation, la viscosité complexe η^* des alliages PE/PA et de leur matrice respective. Sur ces figures, apparaît également l'ajustement de η^* à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda.

Nous observons d'une part que chaque alliage présente aux basses pulsations une viscosité newtonienne η_0^* et que d'autre part le comportement rhéologique des alliages PE/PA est parfaitement ajusté à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda sur toute la gamme de pulsations accessibles. Les paramètres rhéologiques de ce modèle (η_0^* , λ , a et m) sont reportés dans le Tableau 2.3.

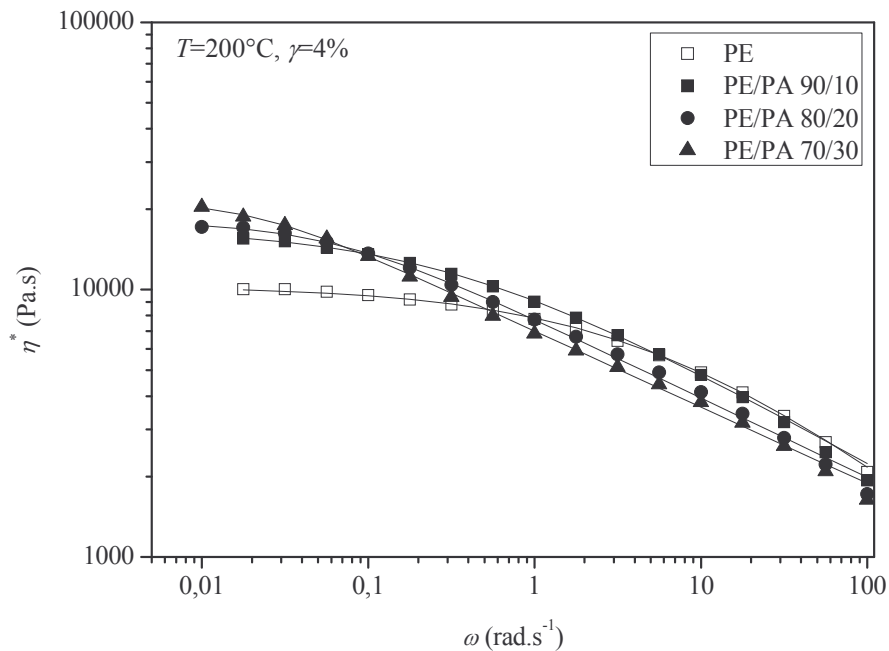


Figure 2.5.a. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour le PE et les alliages à matrice PE (région I) : valeurs expérimentales (symbole) et modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

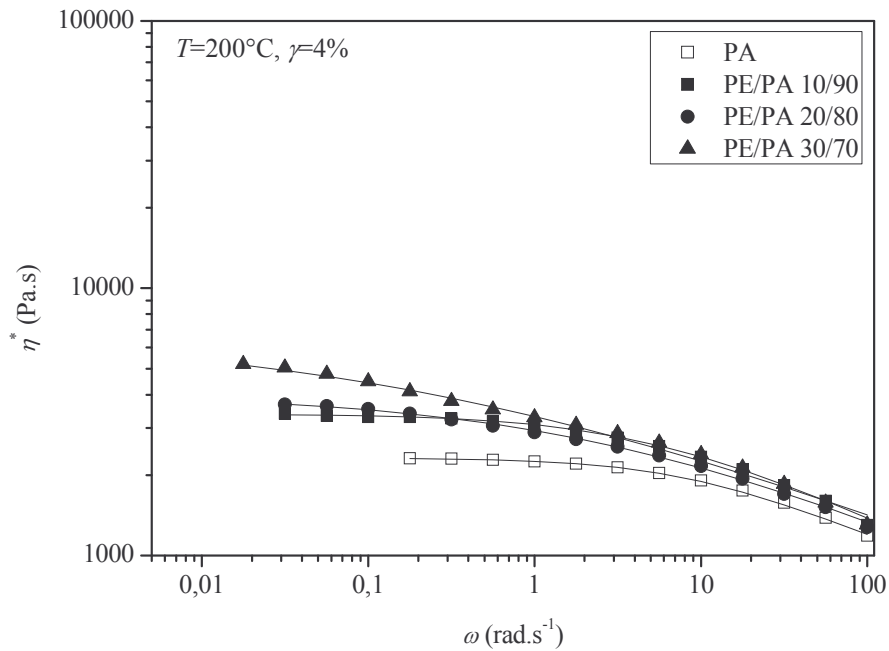


Figure 2.5.b. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour le PA et les alliages à matrice PA (région III) : valeurs expérimentales (symbole) et modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

	ϕ_{PA} (%)	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	a	m
région I	10	16 900	3	0,64	0,65
	20	17 900	16	1,10	0,70
	30	21 500	51	1,5	0,71
région III	70	6 800	3	0,31	0,75
	80	4 000	0,3	0,43	0,72
	90	3 400	0,2	0,79	0,71

Tableau 2.3. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda pour les alliages PE/PA préparés à différentes fractions de PA.

Le Tableau 2.3 montre que la viscosité newtonienne η_0^* des alliages PE/PA est supérieure à celle de la matrice de chaque alliage d'une part (Tableau 1.2), et qu'elle augmente avec la fraction de phase dispersée d'autre part. Le temps caractéristique λ évolue de la même manière : il augmente avec la fraction de phase dispersée. A fraction de phase dispersée fixée, nous observons également que η_0^* et λ sont plus élevés pour les systèmes à matrice PE (région I) que pour ceux à matrice PA (région III). Concernant l'indice de pseudoplasticité m , nous observons qu'il est indépendant de la fraction de phase dispersée et que, pour les alliages à matrice PA (région III), il reste du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le PA ($m \approx 0,75$). Notons enfin que l'évolution du paramètre d'ajustement a varie

d'une région à l'autre. En effet, lorsque la fraction de phase dispersée augmente, la valeur de a augmente pour les systèmes à matrice PE (région I) tandis qu'elle diminue pour les systèmes à matrice PA (région III).

La Figure 2.6 représente la viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta_0^*}{\eta_{0m}^*}$ des alliages à matrice PE (région I) et à matrice PA (région III) en fonction de la fraction de PA.

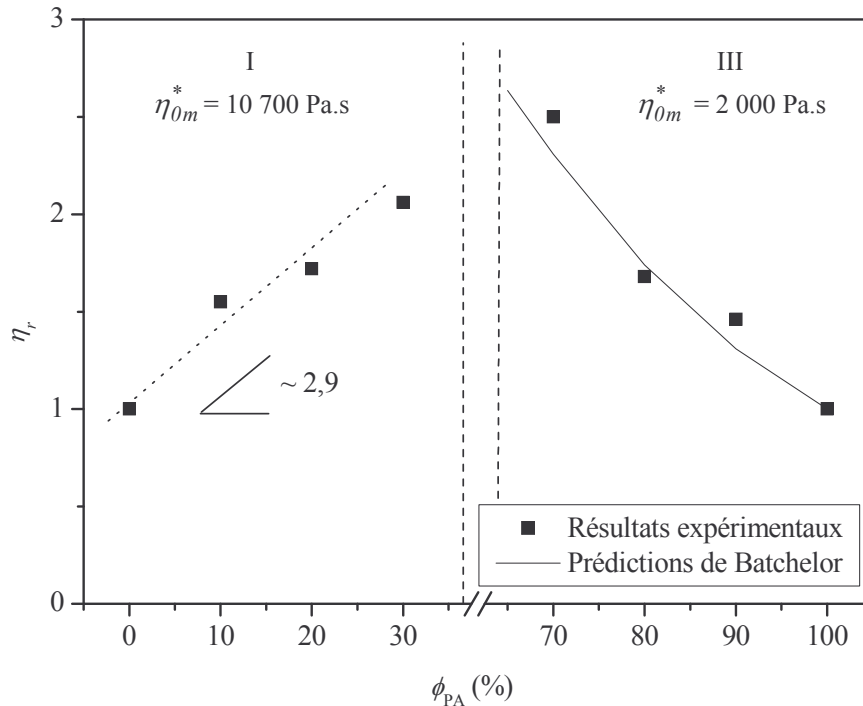


Figure 2.6. Viscosité relative des alliages PE/PA en fonction de la fraction de PA.

La Figure 2.6 montre que la dépendance de la viscosité relative en fonction de la fraction de phase dispersée est différente d'une région à l'autre.

La viscosité newtonienne relative η_r des alliages à matrice PE (région I) suit une loi affine de pente 2,9. L'absence de contribution en ϕ_d^2 montre que les interactions de paires entre nodules de PA sont négligeables ; la viscosité élevée du PE explique sans doute l'écrantage de ces interactions.

Concernant les alliages à matrice PA (région III), la Figure 2.6 montre que le comportement obtenu doit être décrit par une loi qui tient compte des interactions hydrodynamiques. Par conséquent, nous confrontons le comportement rhéologique des alliages à matrice PA (région III) aux prédictions du modèle théorique de Batchelor, valide

pour une suspension de sphères rigides dont la fraction est inférieure à 30% [13]. La viscosité relative du mélange est alors définie par la Relation 2.5 :

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi_d + 6,2\phi_d^2 \quad (2.5)$$

Pour les systèmes à matrice PA (région III), nous constatons que les prédictions du modèle de Batchelor sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus confirmant :

- (i) l'existence d'interactions de paires entre nodules de PE.
- (ii) l'hypothèse de sphères dures pour les nodules de PE dont le caractère élastique est beaucoup plus marqué que celui des nodules de PA (Figure 1.3 – Tableau 1.3).

Le comportement rhéologique des alliages PE/PA a été caractérisé en viscoélasticité linéaire à l'aide du module élastique G' , représenté en fonction de la pulsation sur les Figures 2.7.a (alliages à matrice PE – région I) et 2.7.b (alliages à matrice PA – région III).

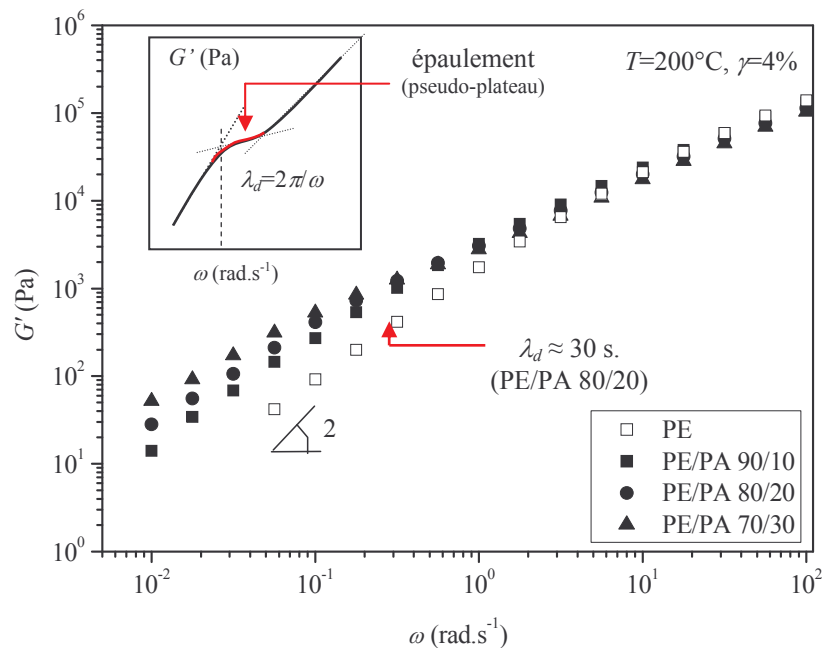


Figure 2.7.a. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour les alliages PE/PA à matrice PE (région I).

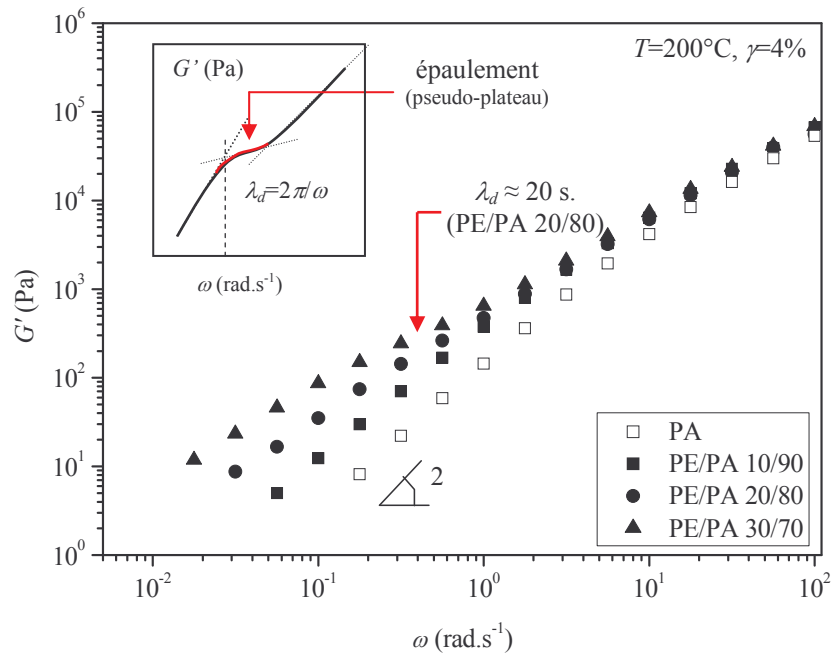


Figure 2.7.b. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour les alliages PE/PA à matrice PA (région III).

Les Figures 2.7.a et 2.7.b montrent qu'aux hautes pulsations, les mélanges de polymères immiscibles se comportent comme les matrices respectives PE et PA.

En revanche, aux basses pulsations, le comportement des alliages PE/PA est différent de celui de la matrice. Les Figures 2.7.a et 2.7.b mettent en évidence, pour les alliages PE/PA, un épaulement en G' signature d'un processus additionnel de relaxation dominé par un temps caractéristique λ_d attribué à la relaxation de forme des nodules, comme indiqué dans les inserts. Cet épaulement, très marqué à partir d'une fraction de phase dispersée de 20%, correspond à un temps de relaxation $\lambda_d \approx 30$ s pour les nodules de PA (Figure 2.7.a – région I) et $\lambda_d \approx 20$ s pour les nodules de PE (Figure 2.7.b – région III). Le temps de relaxation augmente avec la fraction de phase dispersée et, pour les nodules de PA, il est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique λ du modèle de Carreau-Yasuda (Tableau 2.3). Rappelons qu'un temps de relaxation de forme des nodules de l'ordre de quelques secondes est classique pour les mélanges de polymères immiscibles [14,15]. Les pseudo-plateaux observés sur les courbes du module élastique des alliages de même fraction de phase dispersée, matrice PA ou PE, sont très semblables, ce qui est attendu dans la mesure où la distribution en taille des nodules de PA et de PE est voisine (Cf. analyse des clichés MEB).

Depuis les années de 1990, le modèle de Palierné [16-18] est utilisé pour décrire le comportement viscoélastique linéaire des alliages de thermoplastiques. L'hypothèse

fondamentale de ce modèle est que la morphologie des mélanges de polymères immiscibles est nodulaire à l'équilibre et que la déformation des nodules est faible. Par conséquent, ce modèle est applicable en viscoélasticité linéaire uniquement.

Dans sa forme simplifiée, le modèle de Palierne ne s'applique que pour des systèmes binaires pour lesquels l'interface est caractérisée par une tension interfaciale α constante. Le modèle simplifié de Palierne prédit le module complexe G_s^* du système (Equation 2.6) en fonction du module complexe de chaque phase viscoélastique (G_m^* pour la matrice et G_d^* pour la phase dispersée) et en prenant en compte différentes caractéristiques du système considéré : la tension interfaciale α , le diamètre moyen en nombre des nodules D_n et la fraction de phase dispersée ϕ_d :

$$G_s^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi_d H^*(\omega)}{1 - 2\phi_d H^*(\omega)} \quad (2.6)$$

$$\text{où } H^*(\omega) = \frac{8 \left(\frac{\alpha}{D_n} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{80 \left(\frac{\alpha}{D_n} \right) [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}$$

La Relation 2.6 montre qu'il est possible de prédire le comportement viscoélastique des mélanges de polymères immiscibles à morphologie nodulaire, uniquement à partir de données obtenues expérimentalement. Ainsi, à partir de la connaissance des modules viscoélastiques du système et de chaque phase, et en connaissant la taille des nodules et la fraction de phase dispersée, il est possible de déterminer la tension interfaciale entre les phases à l'aide de la Relation (2.6).

Les Figures 2.8.a et 2.8.b représentent la confrontation du comportement viscoélastique linéaire des alliages PE/PA 70/30 (région I) et PE/PA 30/70 (région III) aux prédictions du modèle simplifié de Palierne.

En considérant un diamètre moyen en nombre des nodules de PA, $D_n = 4,7 \mu\text{m}$, la valeur de tension interfaciale $\alpha = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ est celle qui ajuste au mieux la courbe expérimentale (Figure 2.8.a). Une telle valeur de tension interfaciale a déjà été obtenue pour des alliages semblables [3,19]. Concernant l'alliage PE/PA 30/70 (région III), la Figure 2.8.b montre qu'en considérant un diamètre des nodules de PE de $5,2 \mu\text{m}$ et une tension interfaciale de 10 mN.m^{-1} , les prédictions du modèle simplifié de Palierne mettent en évidence l'épaulement en G' , mais sous-estiment la valeur du module élastique aux basses pulsations.

Cette sous-estimation est attribuée au modèle de Palierne qui ne prend pas en compte les interactions entre paire de nodules de PE, mises en évidence sur la Figure 2.6.

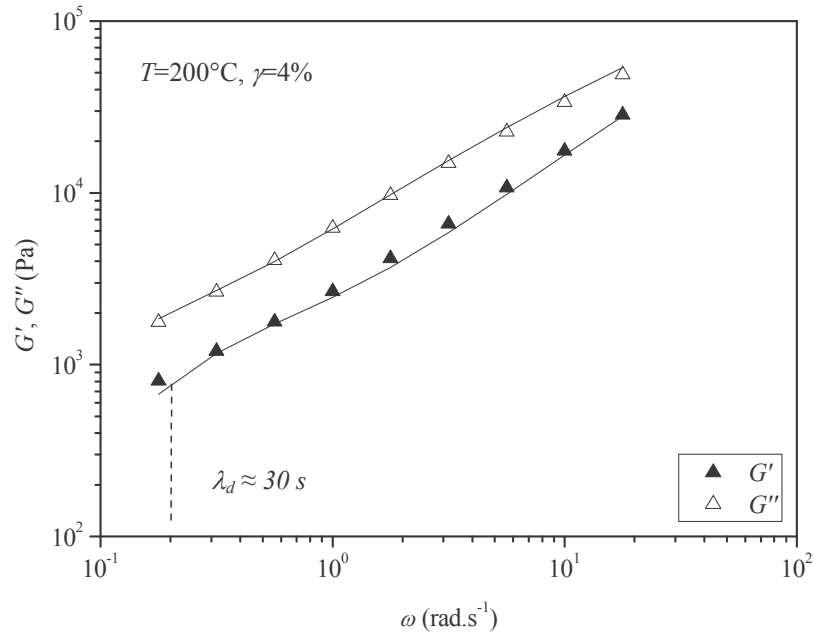


Figure 2.8.a. Confrontation du comportement viscoélastique linéaire de l'alliage PE/PA 70/30 (région I) aux prédictions du modèle simplifié de Palierne.

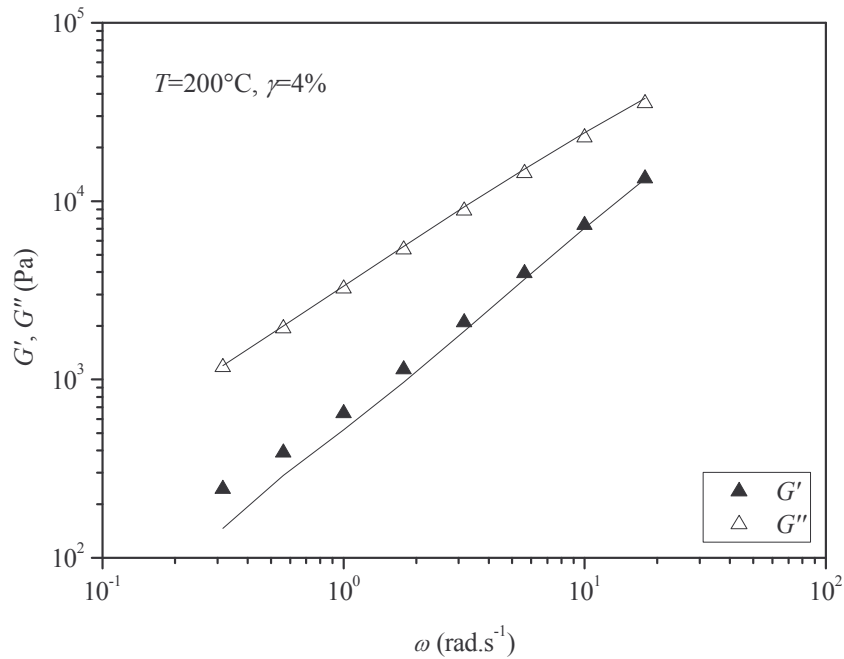


Figure 2.8.b. Confrontation du comportement viscoélastique linéaire de l'alliage PE/PA 30/70 (région III) aux prédictions du modèle simplifié de Palierne.

2.1.2.2. Comportement non linéaire.

La Figure 2.9 représente la viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation et la viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement sur la gamme d'étude accessible au RDAII.

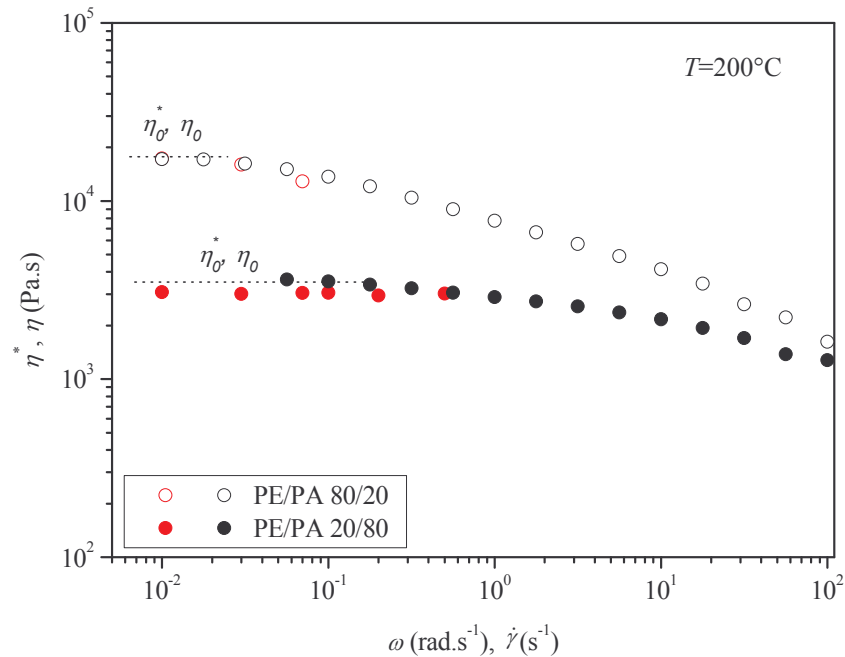


Figure 2.9. Viscosité complexe en fonction de la pulsation (noir) et viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement (rouge) pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et PE/PA 20/80 (région III).

La Figure 2.9 montre que la relation de Cox-Merz ($\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$) est vérifiée pour les alliages PE/PA 80/20 (région I) et PE/PA 20/80 (région III).

La Figure 2.10 représente, pour les alliages précédents et leur matrice respective, le coefficient de première différence des contraintes normales Ψ_1 en fonction du taux de cisaillement, sur la plage de cisaillement accessible sur le rhéomètre RDAII.

La Figure 2.10 montre que le coefficient de première différence des contraintes normales présente une valeur plateau pour les alliages PE/PA étudiés comme pour leur matrice respective. Précisons que ce résultat est inattendu pour les alliages. En effet, une étude précédente a montré que le coefficient de première différence des contraintes normales évolue en $\dot{\gamma}^{-1}$ pour des systèmes PE/PA préparés à 20% de phase dispersée mais ayant un rapport d'élasticité proche de 1 [3].

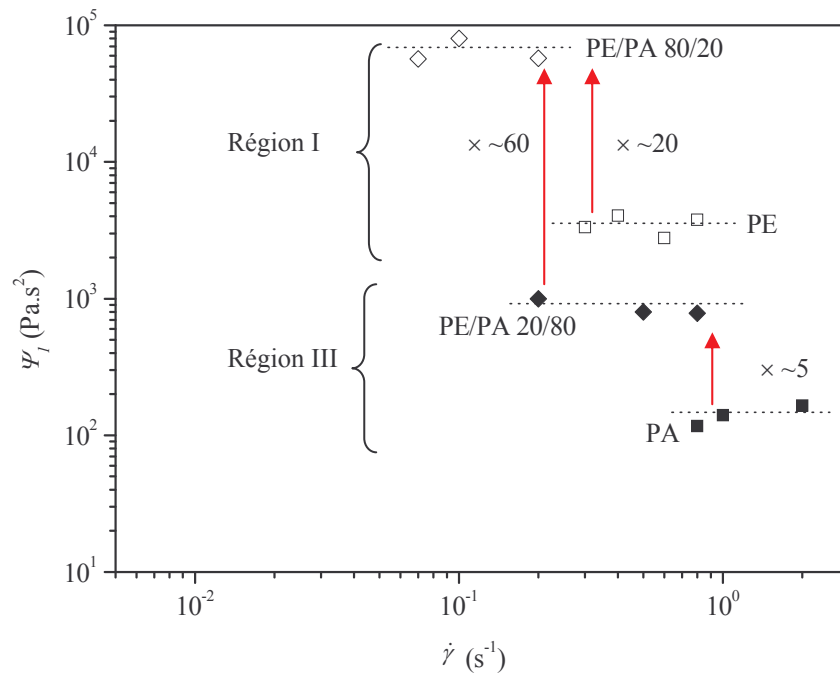


Figure 2.10. Coefficient de première différence des contraintes normales Ψ_1 en fonction du taux de cisaillement pour les alliages PE/PA 80/20 (région I), PE/PA 20/80 (région III) et leur matrice respective.

Dans notre étude, l'élasticité des alliages à matrice PE (région I) est environ 60 fois plus élevée que celle des alliages à matrice PA (région III). Ceci s'explique d'une part par la plus grande élasticité de la matrice PE et, d'autre part, par la contribution à l'élasticité des nodules dans chaque région. En effet, la présence de nodules confère aux alliages une élasticité non linéaire supérieure à celle de leur matrice respective : l'élasticité de la matrice PE est ainsi multipliée par ~20 tandis que celle de la matrice PA n'est multipliée que par ~5. Cette augmentation est donc plus marquée lorsque la taille des nodules est plus faible, c'est à dire lorsque l'aire interfaciale est plus importante.

2.2. LES NANOCOMPOSITES PA/C30B.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons préparé également des nanocomposites PA/C30B à l'aide d'un mélangeur interne. La température de malaxage est de 200 °C et la vitesse de rotation des pales est de 32 tr.min⁻¹. La caractérisation des systèmes ternaires étudiés par la suite (chapitres 3 et 4) impose que les nanocomposites soient malaxés pendant 6 minutes ou 12 minutes. De telles durées de malaxage correspondent en effet au temps de séjour des nanocharges argileuses dans l'enceinte du mélangeur interne lors de l'élaboration des systèmes ternaires.

Dans le cadre de cette thèse, les nanocomposites PA/C30B sont préparés avec une fraction massique de Cloisite[®] C30B (notée ϕ_{C30B}) comprise entre 0% et 4%. Les résultats concernant les nanocomposites préparés avec $\phi_{C30B} = 5\%$ ont été obtenus précédemment par *T. Razafinimaro* [7].

La structure des nanocomposites a été caractérisée par diffraction des rayons X aux grands angles. L'état de dispersion des entités argileuses dans la matrice PA a été observé par microscopie électronique en transmission. Le comportement rhéologique a été déterminé en cisaillement oscillatoire et en cisaillement permanent. L'objectif de cette partie est de comprendre les effets du taux de charge et de la durée de malaxage sur la structure et le comportement rhéologique des nanocomposites. Les propriétés rhéologiques sont en outre étudiées et discutées en fonction du degré d'exfoliation des nanocharges argileuses.

2.2.1. Mise en œuvre et structure des nanocomposites.

Les nanocomposites PA/C30B sont élaborés par intercalation directe du polymère à l'état fondu. Cette technique s'est développée de façon significative cette dernière décennie car elle présente des avantages industriels certains, ne nécessitant aucune étape de synthèse et s'adaptant bien aux procédés de mise en forme classiques. L'intercalation du polymère à l'état fondu repose sur l'utilisation de sollicitations mécaniques exercées lors du mélangeage pour disperser les nanocharges argileuses dans la phase thermoplastique. Les premiers travaux concernant cette méthode ont été réalisés par *Vaia et al.* [20], qui ont montré qu'il était possible d'introduire des chaînes de polymères dans l'espace interfoliaire à l'état fondu. Par la suite, la méthode d'intercalation à l'état fondu a été particulièrement utilisée pour l'élaboration de nanocomposites à matrice PA [21-23]. Plusieurs travaux ont montré que la structure des nanocomposites à matrice PA dépend des conditions de malaxage, c'est-à-dire de la température, de la vitesse de rotation des pales et de la durée de mélangeage [24, 25] :

- la structure est « intercalée » lorsque les chaînes de polymère pénètrent dans l'espace interfoliaire. Cela conduit à une augmentation de la distance interfoliaire tout en maintenant une organisation ordonnée des feuillets [24-26].
- la structure est « exfoliée » lorsque la pénétration du polymère conduit à la destruction des empilements de feuillets, qui sont ainsi individualisés au sein de la matrice thermoplastique [24,27].

Ces deux structures sont représentées sur la Figure 2.11 proposée par *Krishnamoorti et al.* [28].

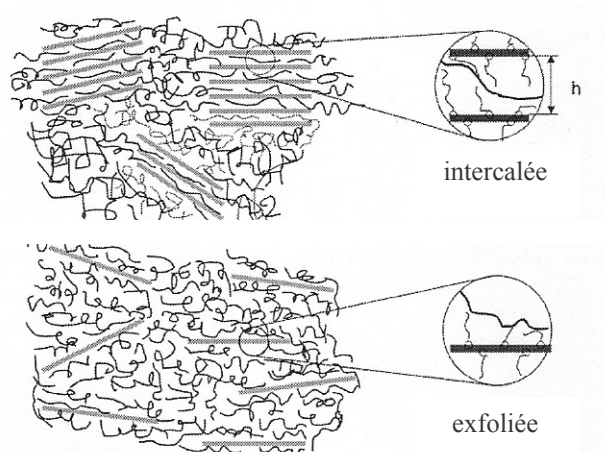


Figure 2.11. Représentation des structures intercalées et exfoliées des matériaux hybrides polymère/argile silicate lamellaire [28].

Ces deux structures constituent des cas idéaux. Dans la réalité, les structures observées sont bien plus complexes. La structure des nanocomposites résulte en effet de la combinaison de structures intercalées et de structures exfoliées, souvent qualifiées de partiellement exfoliées ou partiellement intercalées.

Plusieurs auteurs ont montré que l'élaboration de nanocomposites PE/argile silicate lamellaire par mélange à l'état fondu n'est pas efficace pour intercaler directement les chaînes de PE dans l'espace interfoliaire et disperser les particules dans la matrice. Le caractère apolaire du PE, responsable d'une affinité insuffisante pour les feuillets d'argile, conduit à une structure microcomposite [25, 29, 30], représentée sur la Figure 2.12 proposée par *Krishnamoorti et al.* [28].

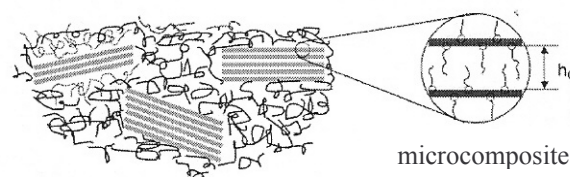


Figure 2.12. Représentation de la structure microcomposite d'un matériau hybride polymère/argile silicate lamellaire [28].

Dans la suite, nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus concernant les effets de la fraction d'argile et de la durée de malaxage sur la structure des nanocomposites PA/C30B.

2.2.2. Effet de la fraction massique de C30B et de la durée de malaxage sur la structure des nanocomposites PA/C30B.

2.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.

La Figure 2.13 représente le diffractogramme du PA et de la Cloisite[®] C30B. La détermination de la distance interfoliaire des nanocomposites par diffraction des rayons X impose des taux de charge suffisamment élevés. Par conséquent, nous choisissons de présenter les diffractogrammes de deux nanocomposites PA/C30B préparés à $\phi_{C30B} = 5\%$ et obtenus par *T. Razafinimaro* [7] : l'un malaxé pendant 6 minutes et l'autre pendant 12 minutes (Figure 2.13).

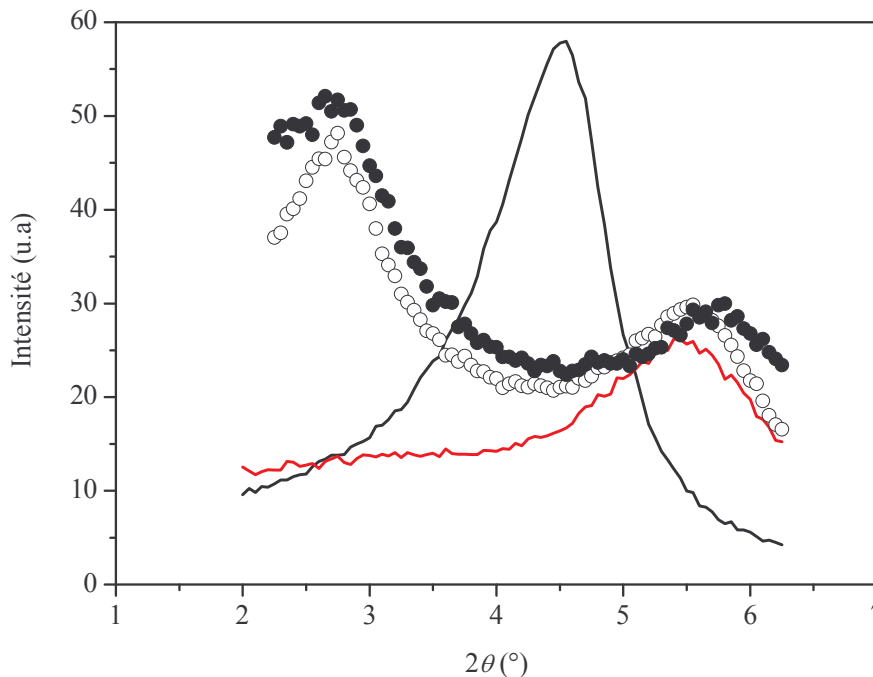


Figure 2.13. Diffractogramme du PA (trait rouge), de la Cloisite[®] C30B (trait noir) et des nanocomposites PA/C30B préparés à $\phi_{C30B} = 5\%$ et malaxés soit pendant 6 minutes (○) soit pendant 12 minutes (●).

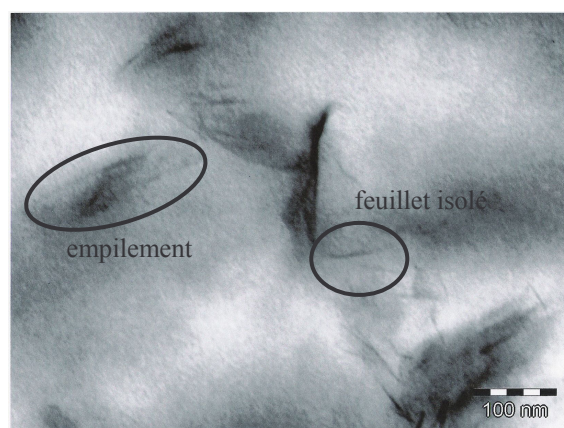
La Figure 2.13 montre d'une part que le diffractogramme de la matrice PA présente un pic de diffraction à $2\theta = 5,6^\circ$, attribué à la phase cristalline γ du PA pur. D'autre part, nous rappelons que le diffractogramme de la Cloisite[®] C30B (déjà présenté, Figure 1.8) montre un pic de diffraction à $2\theta = 4,6^\circ$, correspondant à une distance interréticulaire $d_i = 1,92$ nm.

Concernant les nanocomposites PA/C30B, nous observons que les diffractogrammes sont très proches sur toute la gamme d'angles balayée et qu'ils présentent systématiquement

deux pics de diffraction : l'un très marqué à $2\theta = 2,7^\circ$ et l'autre caractéristique de la matrice PA ($2\theta = 5,6^\circ$). Le pic de diffraction à $2\theta = 2,7^\circ$ est attribué à la présence de Cloisite[®] C30B dans le nanocomposite. Ce pic est décalé vers les petits angles par rapport à celui observé sur le diffractogramme de la Cloisite[®] C30B ($2\theta = 4,6^\circ$). L'équation de Bragg (Relation 1.3) associée à l'angle $2\theta = 2,7^\circ$ une distance interréticulaire $d_i = 3,27$ nm qui correspond à une distance interfoliaire de 2,57 nm. La distance interfoliaire mesurée pour le nanocomposite (2,57 nm) est supérieure à celle de la Cloisite[®] C30B (1,2 nm). Cette augmentation est due à l'intercalation des chaînes de la matrice PA dans l'espace interfoliaire de la Cloisite[®] C30B. Par ailleurs, nous observons que la forme du pic de diffraction à $2\theta = 2,7^\circ$ est modifiée suivant la durée de malaxage. En effet, pour le nanocomposite malaxé pendant 6 minutes, ce pic est étroit et bien défini, ce qui traduit une structure plutôt intercalée ordonnée. En revanche, lorsque la durée de malaxage est de 12 minutes, le pic de diffraction présente un aspect légèrement plus émoussé, marque d'une structure intercalée plus désordonnée [31].

2.2.2.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission.

Les Figures 2.14 représentent les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission (ARKEMA) pour des nanocomposites PA/C30B malaxés à 32 tr.min^{-1} pendant 6 min et préparés à différents taux de charge.



**Figure 2.14.a. $\phi_{\text{C30B}} = 1\%$.
Coexistence de feuillets et d'empilements.**

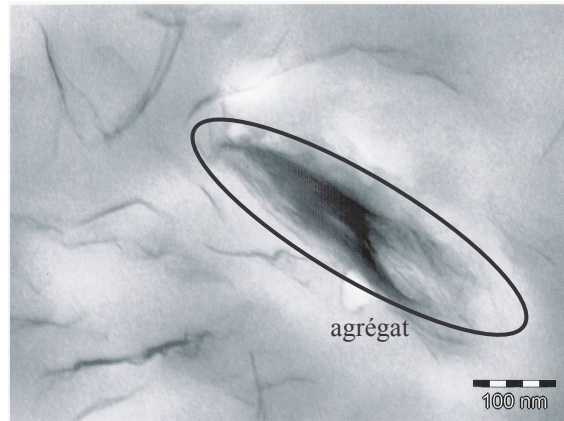


Figure 2.14.b. $\phi_{C30B} = 2\%$.
Coexistence de feuillets, d'empilements et d'agrégats.

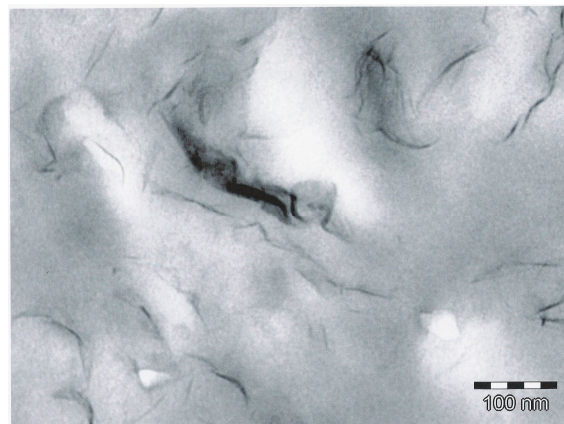


Figure 2.14.c. $\phi_{C30B} = 4\%$.
Coexistence de feuillets, d'empilements et d'agrégats.

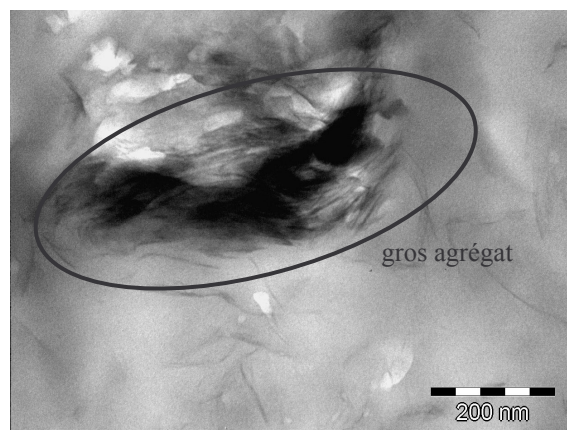


Figure 2.14.d. $\phi_{C30B} = 5\%$.
Agrégats.

Les Figures 2.15 représentent les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission pour des nanocomposites PA/C30B malaxés à 32 tr.min⁻¹ pendant 12 min et préparés à différents taux de charge.

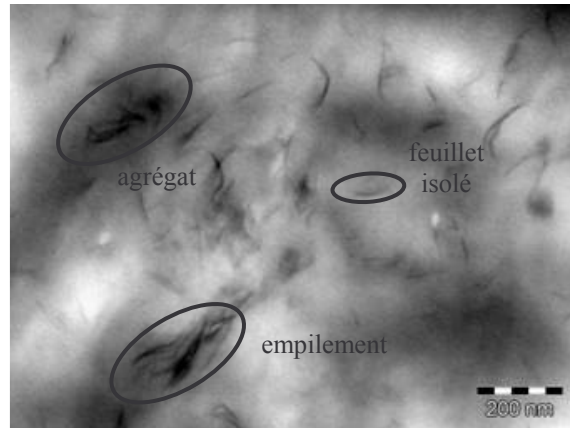


Figure 2.15.a. $\phi_{C30B} = 1\%$.
Coexistence de feuillets, d'empilements et d'agrégats.

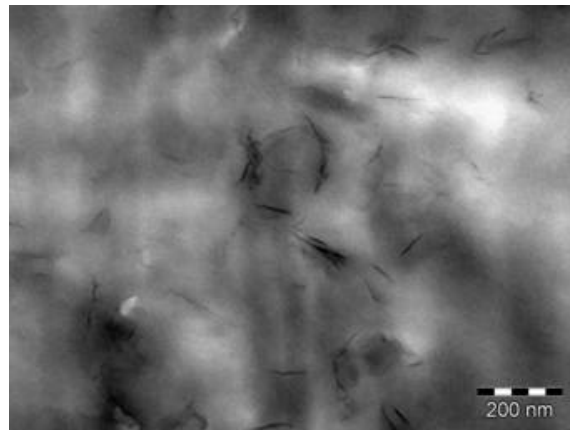


Figure 2.15.b. $\phi_{C30B} = 2\%$.
Coexistence de feuillets et d'empilements.

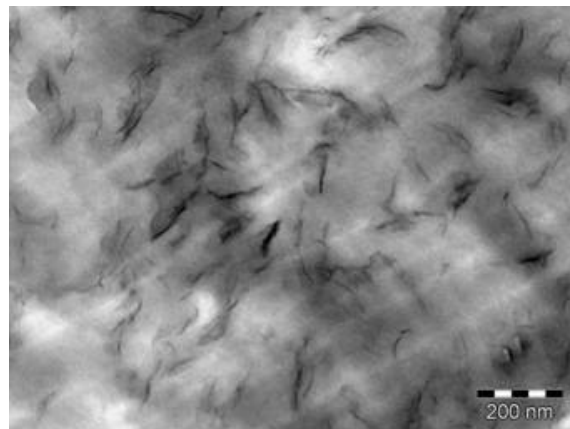


Figure 2.15.c. $\phi_{C30B} = 4\%$.
Coexistence de feuillets et d'empilements.

La Figure 2.16 représente un cliché obtenu en microscopie électronique en transmission pour le nanocomposite PA/C30B malaxé à 100 tr.min^{-1} pendant 6 min et préparé à $\phi_{C30B} = 1\%$.

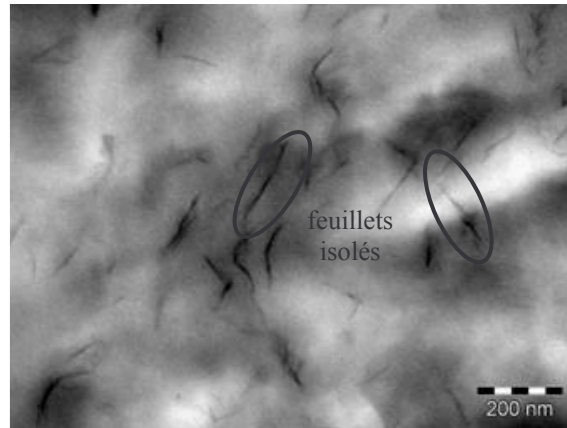


Figure 2.16. $\phi_{C30B} = 1\%$.
Les nanocharges sont dispersées sous forme de feuillets isolés.

Les clichés précédents révèlent la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets, empilements ou agrégats, bien dispersées dans la matrice PA, quelles que soient les conditions de mélangeage et la fraction massique d'argile. Les structures des nanocomposites semblent dépendre des conditions de mélangeage appliquées et du taux de charge.

Lorsque la durée de malaxage est de 6 minutes, la Figure 2.14.a ($\phi_{C30B} = 1\%$) met en évidence la coexistence de feuillets isolés et d'empilements. Pour des taux de charge supérieurs, les clichés MET montrent, en plus des feuillets isolés et des empilements, l'existence d'agrégats de longueur ~ 250 nm et d'épaisseur ~ 50 nm (Figures 2.14.b, 2.14.c, 2.14.d).

Lorsque la durée de malaxage est de 12 minutes, nous observons toujours la coexistence de feuillets, d'empilements et d'agrégats (Figure 2.15.a). En revanche, le nombre et la taille des agrégats observés à forts taux de charge diminuent (Figures 2.15.b et 2.15.c).

Il est à noter que pour $t = 6$ min et $\Omega = 100$ tr.min⁻¹ correspondant à un nombre tours $N = 600$ appliqués au mélangeur interne, la structure du nanocomposite préparé à $\phi_{C30B} = 1\%$ se caractérise par l'existence de feuillets isolés et d'empilements de quelques feuillets (Figure 2.16). Nous n'avons pas observé d'agrégats pour ce type de système.

Le degré d'exfoliation peut être estimé à l'aide de la densité spécifique, D_{sp} , définie comme le rapport du nombre d'entités argileuses par μm^2 et de la fraction massique de Cloisite[®] C30B [32]. Les résultats sont récapitulés selon le taux de charge et les conditions de mélangeage dans le Tableau 2.4.

ϕ_{C30B} (%)	$\Omega=32 \text{ tr.min}^{-1}$ $\Delta t=6 \text{ min}$ ($N=192 \text{ tr}$)	$\Omega=32 \text{ tr.min}^{-1}$ $\Delta t=12 \text{ min}$ ($N=384 \text{ tr}$)	$\Omega=100 \text{ tr.min}^{-1}$ $\Delta t=6 \text{ min}$ ($N=600 \text{ tr}$)
1	12	20	33
2	8	15	-
4	6	13	-
5	3	-	-

Tableau 2.4. Densité spécifique des nanocomposites PA/C30B.

Le Tableau 2.4 montre que pour les conditions de mélangeage étudiées, la densité spécifique diminue lorsque la fraction massique d'argile augmente. De tels effets sont classiques pour les nanocomposites à matrice PA [32] mais aussi pour d'autres matrices thermoplastiques [33,34].

Pour les nanocomposites, la densité spécifique ainsi que le degré d'exfoliation augmentent avec le nombre de tours N appliqués au mélangeur interne. Ce résultat a été précédemment obtenu par *T. Razafinimaro* [7] et *Médéric et al.* [24] pour des nanocomposites PA/C30B.

Dans la suite, nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus concernant les effets de la fraction de Cloisite® C30B et de la durée de malaxage sur le comportement rhéologique des nanocomposites PA/C30B.

2.2.3. Effet de la fraction massique de C30B et de la durée de malaxage sur le comportement rhéologique des nanocomposites PA/C30B.

2.2.3.1. Viscoélasticité linéaire.

Les Figures 2.17 et 2.18 représentent le module élastique G' et le module visqueux G'' en fonction de la déformation, à une fréquence de 1 Hz, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques d'argile et malaxés pendant 6 minutes.

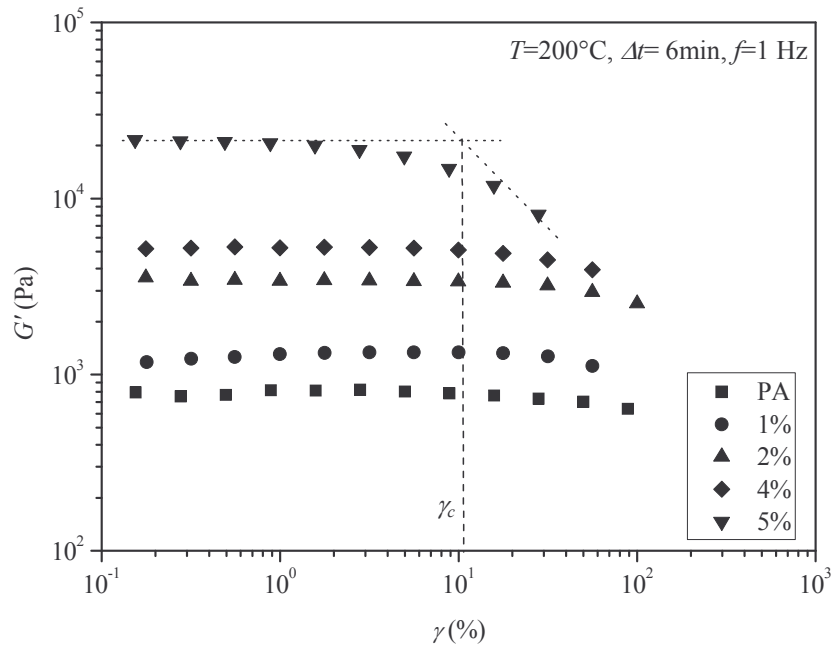


Figure 2.17. Module élastique G' en fonction de la déformation, à une pulsation de 1 Hz, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés pendant 6 minutes.

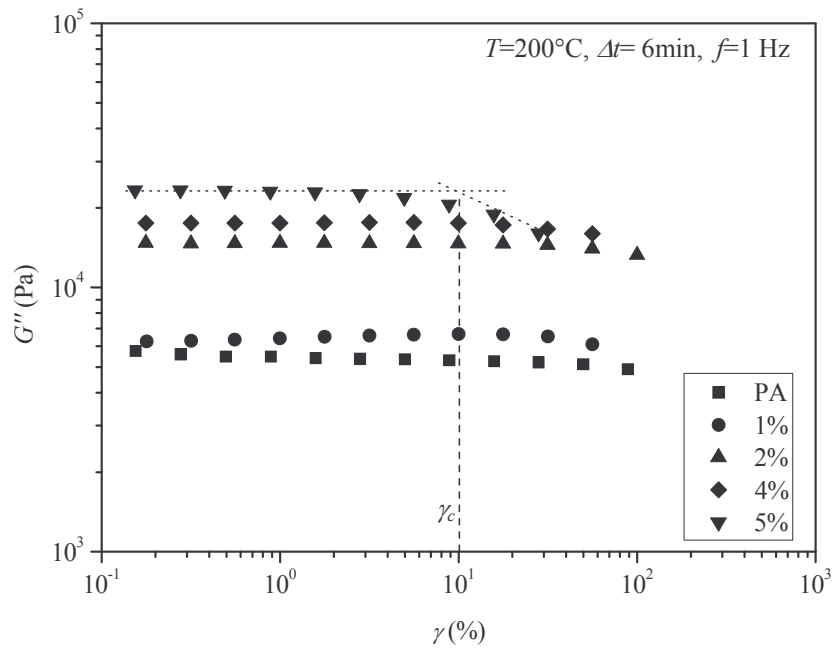


Figure 2.18. Module visqueux G'' en fonction de la déformation, à une pulsation de 1 Hz, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés pendant 6 minutes.

La matrice PA présente une zone de linéarité qui s'étend jusqu'à une déformation critique de l'ordre de 100%. Dans la plage linéaire, les valeurs plateau du module élastique et du module visqueux de la matrice sont respectivement de 800 Pa et 5 000 Pa. Lorsque le taux de charge augmente, la valeur des modules viscoélastiques augmente, tandis que la

déformation critique diminue. De telles évolutions sont observées pour les deux durées de malaxage étudiées. Le Tableau 2.5 montre que la déformation critique n'est pas sensible au temps de mélangeage appliqué, malgré la légère différence de structure observée sur les clichés MET entre les nanocomposites mélangés pendant 6 min ou 12 min.

ϕ_{C30B} (%)	γ_c à 6min (%)	γ_c à 12 min (%)
0	~ 100	~ 100
1	45	42
2	30	31
4	25	25
5	10	10

Tableau 2.5. Déformation critique γ_c de la matrice PA et des nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés soit pendant 6 minutes, soit pendant 12 minutes.

Dans la suite, les essais en balayage en pulsation seront réalisés pour tous les échantillons, à une déformation d'amplitude 4%. Cette déformation est en effet toujours inférieure à la déformation critique marquant l'apparition des non-linéarités et permet d'obtenir une réponse exploitable des échantillons avec le rhéomètre utilisé.

La Figure 2.19 représente le module élastique G' en fonction de la pulsation, mesuré à 200°C, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B étudiés.

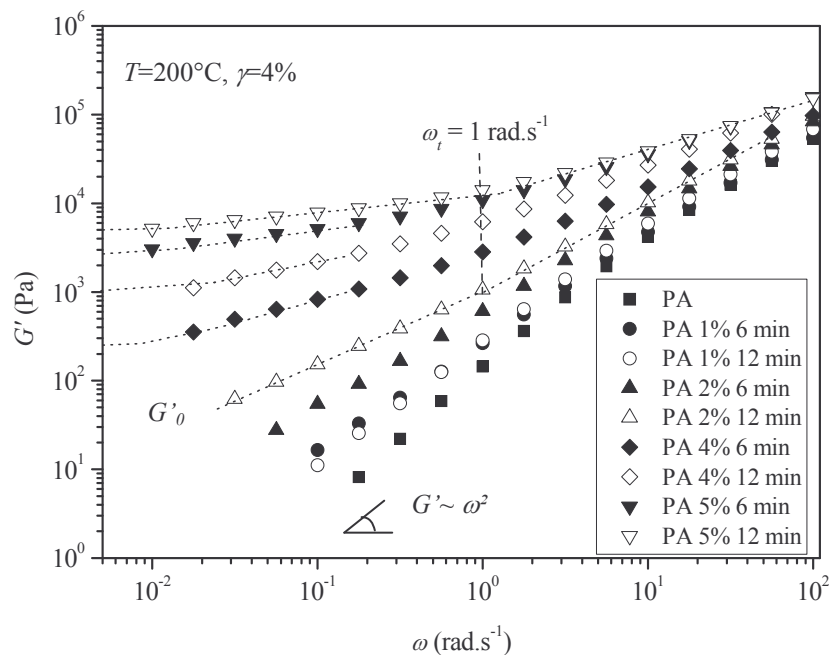


Figure 2.19. Module élastique G' en fonction de la pulsation, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés soit pendant 6 minutes, soit pendant 12 minutes.

Nous observons sur la Figure 2.19 que le module élastique G' de la matrice et des nanocomposites faiblement chargés ($\phi_{C30B} = 1\%$) est une fonction quadratique, caractéristique de l'existence d'une zone terminale de relaxation.

Nous constatons en revanche qu'à partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, les nanocomposites PA/C30B ne présentent pas de zone terminale de relaxation sur la gamme de pulsations de l'étude. Cette observation est très classique pour les nanocomposites [28]. En effet, l'augmentation du taux de charge engendre aux basses pulsations une augmentation du module élastique et un changement de comportement, plus marqués lorsque les nanocomposites sont malaxés pendant 12 minutes présentant une meilleure exfoliation de l'argile (Tableau 2.4). Plus précisément, aux basses pulsations, le module élastique est de plus en plus faiblement dépendant de la pulsation lorsque le taux de charge augmente. À partir d'une fraction massique de Cloisite® C30B de 4%, cet effet s'accompagne de l'existence d'un module élastique plateau G'_0 dont la valeur augmente avec le taux de charge et la durée de malaxage (Tableau 2.6).

ϕ_{C30B} (%)	G'_0 à 6 min (Pa)	G'_0 à 12 min (Pa)
4	250	1 000
5	3 000	5 200

Tableau 2.6. Module élastique plateau G'_0 des nanocomposites PA/C30B préparés à une fraction massique de Cloisite® C30B de 4% ou 5 %, et malaxés soit pendant 6 min, soit pendant 12 minutes.

Le comportement de type solide associé à l'existence de modules élastiques plateau a été observé sur un grand nombre de systèmes nanocomposites et attribué à la formation d'un réseau de percolation [28, 35-38]. Rappelons que la formation d'un réseau de percolation à très faibles fractions est associée à la très grande anisométrie des nanoparticules argileuses. Dans le cas de structures majoritairement exfoliées, ce sont les nanoparticules argileuses qui assurent la connexion du réseau [39-41]. Dans le cas de structures mixtes majoritairement intercalées, les particules d'argile exfoliées peuvent « ponter » les amas d'argiles intercalées et assurer ainsi la connexion du réseau [42,43].

En outre, les résultats d'une étude précédente menée au laboratoire sur des nanocomposites PA/C30B suggèrent que des domaines argileux, dont les dimensions caractéristiques sont indépendantes de la teneur en argile, sont responsables d'un tel comportement [7,44]. Cette interprétation se traduit sur la Figure 2.19 par l'existence d'une

pulsation de transition $\omega_t \approx 1 \text{ rad.s}^{-1}$, indépendante du taux de charge et des conditions de mélangeage. En-deçà d'une telle pulsation, le comportement viscoélastique linéaire est dominé par le réseau constitué de domaines argileux connectés. Au-delà de ω_t , les écarts observés aux hautes pulsations entre la courbe de la matrice et celle des nanocomposites, sont attribués selon les travaux de *Lim et al.* [45] à l'exfoliation partielle de l'argile dans la matrice PA. Ces écarts aux hautes pulsations sont identiques pour les nanocomposites malaxés pendant 6 min et 12 min, ce qui conduit à penser que les structures, bien que différentes (Cf. clichés MET), sont relativement semblables.

La Figure 2.20 représente le module visqueux G'' en fonction de la pulsation, mesuré à 200 °C, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B étudiés.

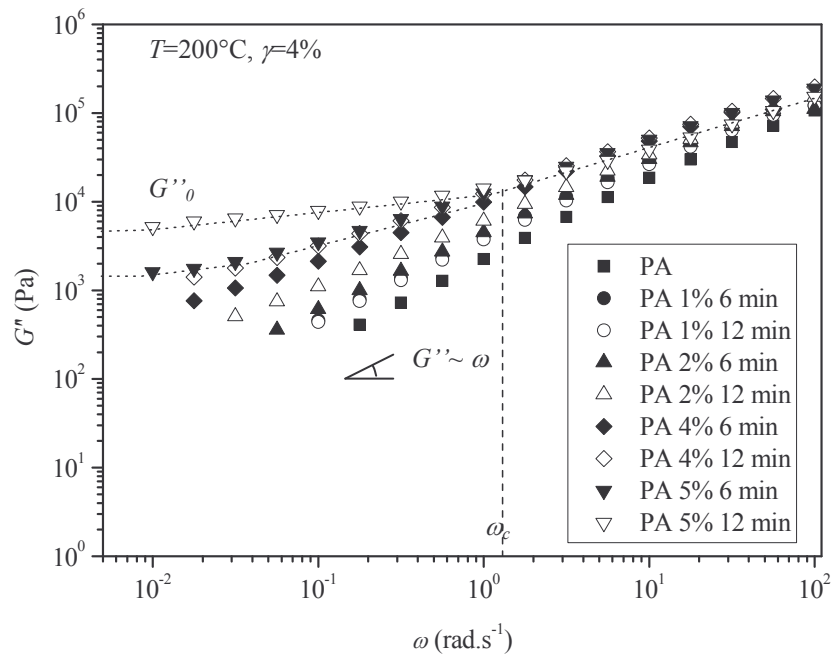


Figure 2.20. Module visqueux G'' en fonction de la pulsation, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés soit pendant 6 minutes, soit pendant 12 minutes.

Nous observons sur la Figure 2.20 que les effets du taux de charge et des conditions de mélangeage sur G'' sont similaires à ceux observés sur G' mais nettement moins marqués.

ϕ_{C30B} (%)	G''_0 à 6 min (Pa)	G''_0 à 12 min (Pa)
5	1 100	4 500

Tableau 2.7. Module visqueux plateau G''_0 des nanocomposites PA/C30B préparés à une fraction massique de Cloisite® C30B de 5 %, et malaxés soit pendant 6 min, soit pendant 12 minutes.

L'existence de valeurs plateau G''_0 , inférieures à G'_0 , n'est décelable qu'à $\phi_{C30B} = 5\%$ (Tableau 2.7). Il est à noter que les courbes de G'' ne mettent pas en évidence de pulsation de transition.

L'analyse des résultats met en évidence une fraction massique de Cloisite[®] C30B de transition $\phi_t = 2\%$ lorsque les nanocomposites sont malaxés pendant 12 minutes. Nous constatons en effet, qu'à $\phi_{C30B} = 2\%$, les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont parallèles sur toute la gamme de pulsations de l'étude (Figure 2.21), ce qui est caractéristique d'un comportement de type gel critique au seuil de percolation [46].

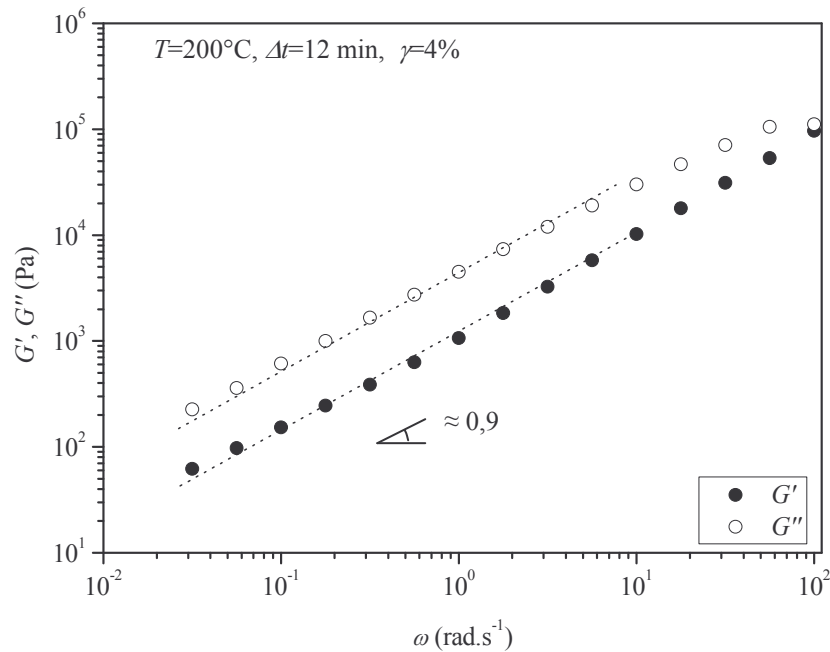


Figure 2.21. Module élastique G' et module visqueux G'' en fonction de la pulsation, pour le nanocomposite PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 2\%$ et malaxé pendant 12 minutes.

Précisons que les fractions massiques d'argile balayées n'ont permis de mettre en évidence aucun seuil de percolation lorsque les nanocomposites sont malaxés pendant 6 minutes. Cela dit, la structure des nanocomposites malaxés pendant 6 minutes étant moins exfoliée que celle des échantillons malaxés pendant 12 minutes, nous nous attendons à ce que le seuil de percolation des nanocomposites malaxés pendant 6 minutes corresponde à une fraction massique de Cloisite[®] C30B légèrement supérieure à 2%.

Le comportement rhéologique des nanocomposites PA/C30B peut être ajusté à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda à seuil intégrant, par rapport au modèle de Carreau-Yasuda (Relation 1.1), une contrainte seuil τ_0 :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau_0}{\omega} + \eta_0^* \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2.7)$$

Dans la suite, nous avons confronté le comportement rhéologique de tous les systèmes aux prédictions du modèle de Carreau-Yasuda à seuil.

La Figure 2.22 représente, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B étudiés, les valeurs expérimentales de la viscosité complexe η^* et celles ajustées à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda à seuil, en fonction de la pulsation.

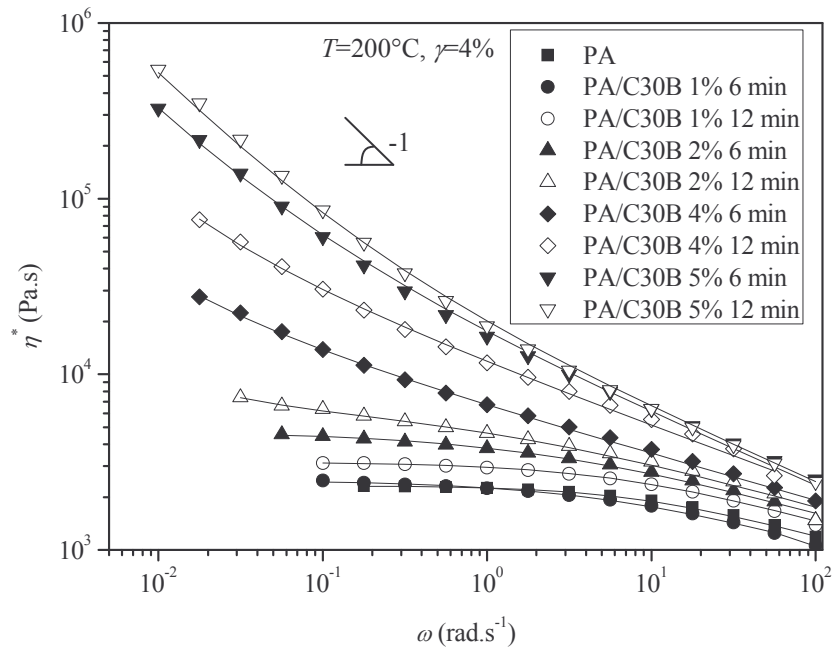


Figure 2.22. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B étudiés : valeurs expérimentales (symbole) et modèle de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

Les paramètres du modèle sont reportés dans les Tableaux 2.8 et 2.9.

$\Delta t = 6 \text{ min}$					
$\phi_{\text{C30B}} (\%)$	$\tau_0 (\text{Pa})$	$\eta_0^* (\text{Pa.s})$	$\lambda (\text{s})$	a	m
0	0	2 300	0,1	1,04	0,75
1	0	2 500	0,2	0,69	0,72
2	0	4 700	0,4	0,60	0,73
4	130	20 550	53	0,96	0,72
5	2 640	78 200	57	0,97	0,59

Tableau 2.8. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés pendant 6 min.

$\Delta t = 12 \text{ min}$					
$\phi_{\text{C30B}} (\%)$	$\tau_0 \text{ (Pa)}$	$\eta_0^* \text{ (Pa.s)}$	$\lambda \text{ (s)}$	a	m
0	0	2 300	0,1	1,04	0,75
1	0	3 100	0,2	0,83	0,73
2	40	6 700	1	0,53	0,72
4	840	34 500	24	0,87	0,65
5	4 400	121 100	146	0,95	0,59

Tableau 2.9. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés pendant 12 min.

Pour $\phi_{\text{C30B}} = 1\%$, la Figure 2.22 et le Tableau 2.8 montrent que lorsque la durée de malaxage est de 6 minutes, le comportement rhéologique des nanocomposites faiblement chargés est quasi-identique à celui de la matrice. En revanche, lorsque le système est malaxé pendant 12 minutes (Tableau 2.9), la viscosité newtonienne est supérieure à celle obtenue pour le système malaxé pendant 6 minutes. Cette augmentation de η_0^* peut être attribuée à une meilleure exfoliation de l'argile (Tableau 2.4).

Pour $\phi_{\text{C30B}} = 2\%$, le comportement des nanocomposites PA/C30B n'est pas le même selon la durée de malaxage. L'ajustement du comportement rhéologique avec le modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda à seuil permet en effet de décrire un comportement newtonien lorsque la durée de malaxage est de 6 minutes (Tableau 2.8) tandis qu'une contrainte seuil ($\tau_0 = 40 \text{ Pa}$) peut être déterminée lorsque les nanocomposites PA/C30B sont malaxés pendant 12 minutes (Tableau 2.9). Ce résultat confirme que la fraction de transition ϕ_t est plus faible lorsque les nanocomposites sont malaxés pendant 12 minutes que lorsque la durée de malaxage n'est que de 6 minutes.

Pour des taux de charge supérieurs à 2%, la Figure 2.22 montre que la viscosité complexe peut être décrite, aux basses pulsations, par une loi puissance $\eta^* = \omega^{-n}$ dont l'exposant n croît avec la fraction massique de Cloisite® C30B jusqu'à tendre vers la valeur $n=1$, correspondant à un comportement à seuil. *Wagener et al.* [47] ont montré que l'exposant n de la loi $\eta^* = \omega^{-n}$ permet de quantifier le degré d'exfoliation, ce qui suggère que la contrainte seuil peut être utilisée pour quantifier l'état de dispersion des entités argileuses dans la matrice thermoplastique : plus la contrainte seuil est élevée, meilleur est l'état de dispersion [48].

Nous attribuons l'augmentation de la contrainte seuil τ_0 avec le taux de charge au renforcement du réseau décrit précédemment. À taux de charge fixé, l'augmentation de la

contrainte seuil avec la durée de malaxage est associée aux effets de structuration induits par l'énergie mécanique de mélangeage.

Notons que le temps caractéristique λ augmente avec le taux de charge. Cette augmentation est significative dès l'apparition d'une contrainte seuil τ_0 . Bien que la discussion de l'évolution du paramètre d'ajustement et de l'indice de pseudoplasticité soit délicate, les Tableaux 2.8 et 2.9 montrent que ces deux paramètres semblent peu dépendants des conditions de mélangeage et du taux de charge.

2.2.3.2. Comportement non linéaire.

Les Figures 2.23.a et 2.23.b représentent la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement sur la plage de cisaillement accessible avec le RDAII respectivement pour les deux temps de malaxage.

Les Figures 2.23.a et 2.23.b montrent que la contrainte est une fonction linéaire du taux de cisaillement pour la matrice PA et pour les nanocomposites PA/C30B préparés à $\phi_{C30B} = 1\%$.

Pour $\phi_{C30B} = 2\%$, les Figures 2.23.a et 2.23.b mettent en évidence un comportement dépendant de la durée de malaxage :

- (i) lorsque $t = 6$ min (Figure 2.23.a), la contrainte est une fonction linéaire du taux de cisaillement, comme dans le cas de la matrice et des nanocomposites plus faiblement chargés.
- (ii) la Figure 2.23.b met en évidence une contrainte seuil $\tau_s = 230$ Pa pour $t = 12$ min.

Cette différence de comportement confirme que la fraction d'argile de transition dépend de la durée de malaxage : $\phi_t \geq 2\%$ pour $t = 6$ min et $\phi_t = 2\%$ pour $t = 12$ min.

Pour des taux de charge plus élevés ($\phi_{C30B} > 2\%$), tous les nanocomposites présentent une contrainte seuil τ_s qui augmente avec la fraction d'argile et la durée de malaxage. Nous avons comparé la valeur expérimentale de la contrainte seuil (τ_s) avec celle ajustée par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil (τ_0) et discutée précédemment (Tableau 2.10).

Nous observons que la valeur mesurée τ_s suit la même évolution avec le taux de charge et la durée de malaxage que la valeur ajustée τ_0 . Ce résultat vient conforter la discussion menée précédemment sur l'évolution de τ_0 . Soulignons que le modèle sous-estime

la contrainte seuil si cette dernière est faible (< 500 Pa) et la surestime si celle-ci est élevée (> 500 Pa).

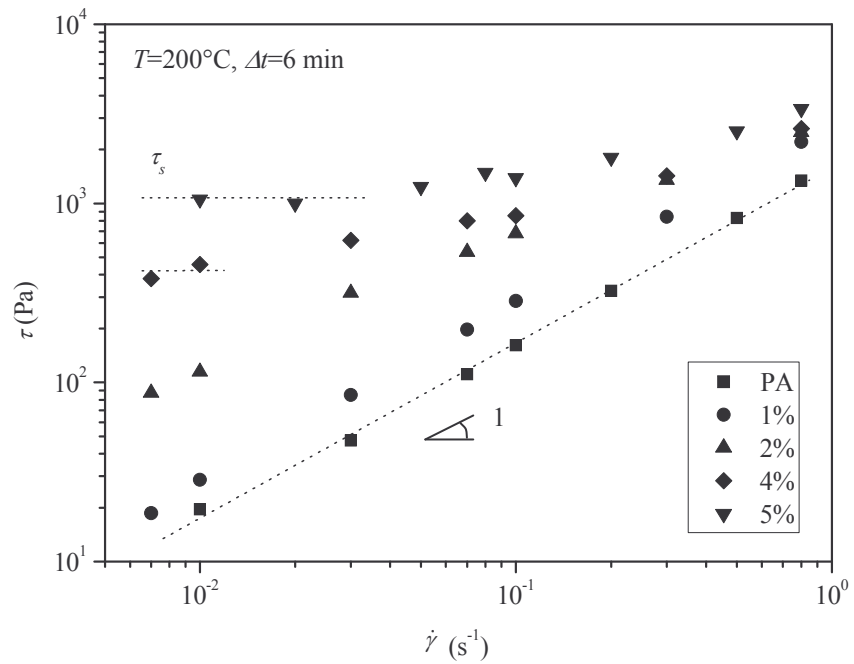


Figure 2.23.a. Contrainte τ en fonction du taux de cisaillement pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B malaxés pendant 6 minutes.

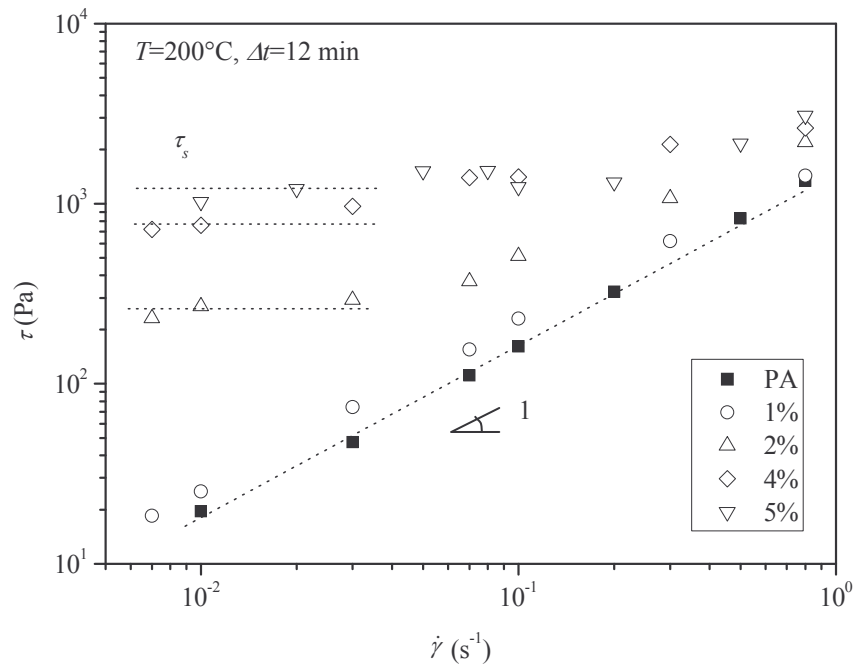


Figure 2.23.b. Contrainte τ en fonction du taux de cisaillement pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B malaxés pendant 12 minutes.

ϕ_{C30B} (%)	Valeurs expérimentales		Prédictions du modèle de Carreau-Yasuda à seuil	
	τ_s à 6 min (Pa)	τ_s à 12 min (Pa)	τ_0 à 6 min (Pa)	τ_0 à 12 min (Pa)
2	-	230	0	40
4	450	750	130	840
5	1 100	1 200	2 640	4 400

Tableau 2.10. Contrainte seuil des nanocomposites PA/C30B préparés à une fraction massique de Cloisite® C30B de 4% ou 5 %, et malaxés soit pendant 6 min, soit pendant 12 minutes.

Afin de vérifier la validité de la loi de Cox-Merz ($\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$), nous avons superposé sur la Figure 2.24, la viscosité apparente (en fonction du taux de cisaillement) et la viscosité complexe (en fonction de la pulsation) pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B préparés avec différentes fractions massiques de Cloisite® C30B et malaxés pendant 6 minutes.

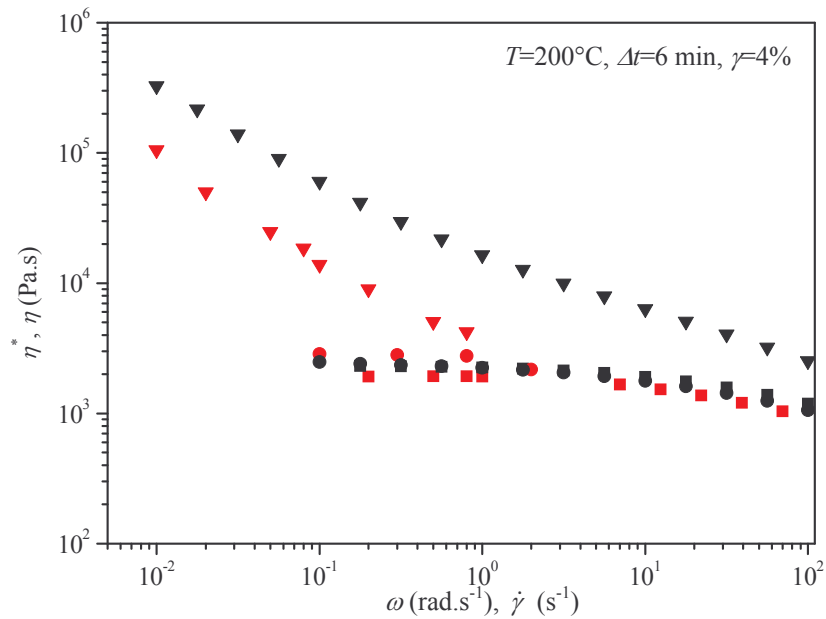


Figure 2.24. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation (noir) et viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement (rouge), pour la matrice PA (■, ■) et les nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B : 1 % (●, ●) et 5 % (▼, ▼).

La Figure 2.24 montre que la relation de Cox-Merz est vérifiée sur toute la gamme de pulsations et de taux de cisaillement, non seulement pour la matrice PA mais aussi pour le nanocomposite PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 1\%$. En revanche, au-delà d'un tel taux de charge, la relation de Cox-Merz n'est plus vérifiée. À titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure 2.24 la viscosité complexe et la viscosité apparente du nanocomposite préparé à

$\phi_{C30B} = 5 \%$. Notons que le comportement des nanocomposites malaxés pendant 12 minutes conduit à des conclusions identiques.

Les Figures 2.25.a et 2.25.b représentent la première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B étudiés.

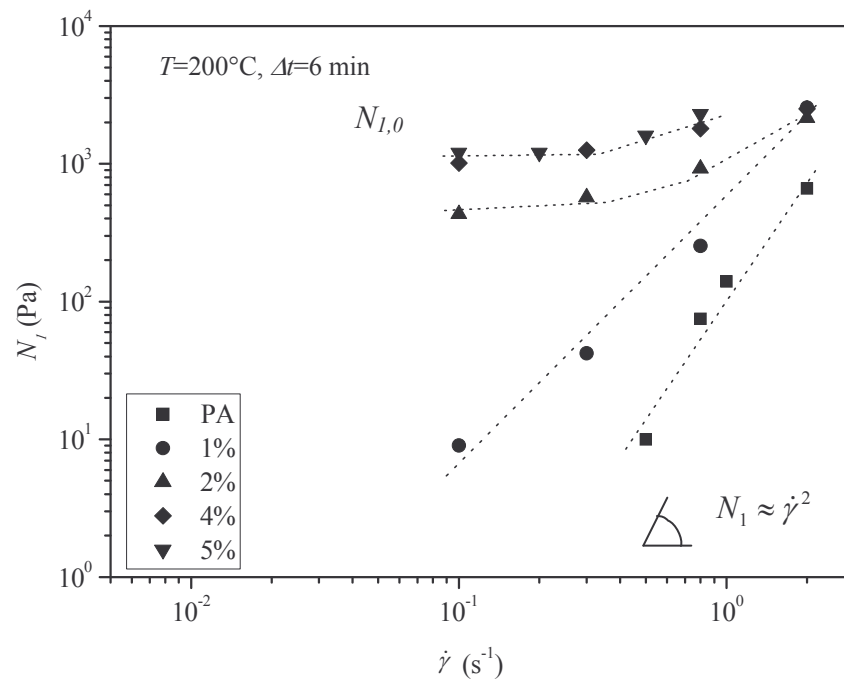


Figure 2.25.a. Première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B malaxés pendant 6 minutes.

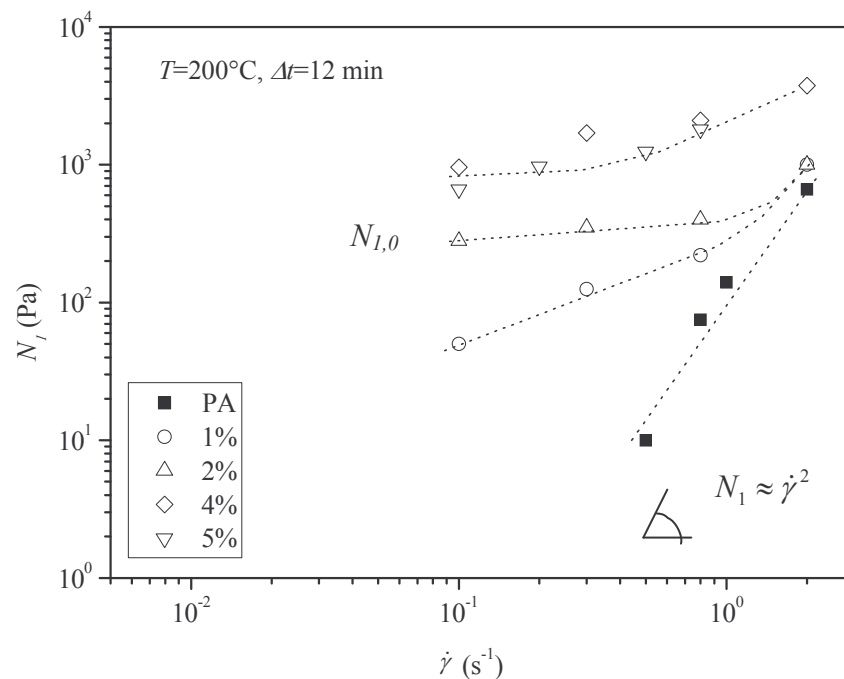


Figure 2.25.b. Première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement, pour la matrice PA et les nanocomposites PA/C30B malaxés pendant 12 minutes.

Nous rappelons que la première différence des contraintes normales est une fonction quadratique du taux de cisaillement pour la matrice PA.

Pour $\phi_{C30B} = 1\%$, l'allure de la courbe de la première différence des contraintes normales dépend de la durée de malaxage :

- (i) la première différence des contraintes normales du nanocomposite malaxé à 6 min peut être décrite, en fonction du taux de cisaillement, par une loi puissance d'exposant 1,6 (Figure 2.25.a). Ce comportement est assez proche de celui de la matrice sur toute la gamme de cisaillement étudiée.
- (ii) pour le nanocomposite malaxé pendant 12 minutes (Figure 2.25.b), la courbe de la première différence des contraintes normales présente deux régions. Pour de faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \leq 0,07 \text{ s}^{-1}$), elle obéit à une loi puissance d'exposant 0,7. Ce comportement est significativement différent de celui de la matrice. À forts taux de cisaillement ($\dot{\gamma} > 0,07 \text{ s}^{-1}$), le comportement du nanocomposite est proche de celui de la matrice, ce qui peut être dû à l'orientation des entités argileuses dans la matrice PA [28].

À partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, les Figures 2.25.a et 2.25.b mettent en évidence aux faibles taux de cisaillement l'existence d'une valeur plateau $N_{l,0}$ qui augmente avec le taux de charge et qui semble indépendante de la durée de malaxage (Tableau 2.11).

ϕ_{C30B} (%)	$N_{l,0}$ à 6 min (Pa)	$N_{l,0}$ à 12 min (Pa)
2	450	350
4	1 000	1 000
5	1 100	900

Tableau 2.11. Valeur plateau $N_{l,0}$ des nanocomposites PA/C30B préparés à une fraction massique de C30B supérieures ou égales à 2% et malaxés soit pendant 6 min, soit pendant 12 minutes.

Il est à noter que la durée de malaxage influe sur l'allure des courbes de la première différence des contraintes normales à une fraction d'argile $\phi_{C30B} = 1\%$. Cette fraction est inférieure à la fraction de transition ($\phi_t = 2\%$) obtenue pour les autres propriétés rhéologiques (module élastique et contrainte seuil), ce qui laisse penser que la première différence des contraintes normales est une propriété rhéologique très sensible à la structure des nanocomposites.

REFERENCES

- [1] C. Carrot, F. Propchazka, J-C. Majesté, R. Dima, *Phase inversion and melt elasticity of polymer blends, poster cession in 7th European Polymer Blend*, Lyon, **2002**.
- [2] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka, *Morphologie co-continue dans un mélange de polymers incompatibles: POE/PVdF-HFP*, *Rhéologie*, 4, 32-39, **2003**.
- [3] J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, J. Jarrin, *Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends*, *Polymer*, 39 (20), 4849-4856, **1998**.
- [4] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing*, *Polymer Engineering and Sciences*, 27, 1591-1600, **1987**.
- [5] J. Karger-Kocsis, A. Kallo, V. N. Kuleznev, *Phase structure of impact-modified polypropylene blends*, *Polymer*, 25, 279-286, **1984**.
- [6] S. Wu, *Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effect*, *Polymer Engineering and Science*, 27 (5), 335-343, **1987**.
- [7] T. Razafinimaro, *Étude des Relations Structure-Propriétés Rhéologiques et Mécaniques de Nanocomposites Polyamide12/Argile : Effet de la Fraction Volumique et des Conditions de Mélangeage*, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, **2006**.
- [8] J. M. Starita, *Trans. Soc. Rheol.* 16, 339, **1972**.
- [9] H. J. Van Oene, *Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow*, *Journal of Colloid Interface and Science*, 40, 448-467, **1972**.

- [10] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends*, Polymer, 29, 1761-1767, **1988**.
- [11] A. Einstein, *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*, Ann. Phys., 19, 289-306, **1906**.
- [12] A. Einstein, *Berichtigung zu meiner arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*, Ann. Phys., 34, 591-592, **1911**.
- [13] P. Oswald, *Rhéophysique. Ou comment coule la matière*, collection Echelles, Belin, Paris, **2005**.
- [14] R. Muller, *L'apport des modèles en rhéologie des systèmes polyphasés*, Rhéologie, 11, 1-12, **2007**.
- [15] K. Okamoto, M. Takahashi, *Shear and normal stress relaxation in polymer blend: stress predictions from interface velocity and Laplace pressure terms*, accepté dans Rheologica Acta, **2008**.
- [16] J. F. Paliarne, *Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension*, Rheologica Acta, 29, 204-214, **1990**.
- [17] D. Graebling, A. Benkira, Y. Gallot, R. Muller, *Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt – experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA, and PS/PEMA*, European Polymer Journal, 30 (3), 301-308, **1994**.
- [18] D. Graebling, R. Muller, J. F. Paliarne, *Linear viscoelastic behaviour of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids*, Macromolecules, 26, 320-329, **1993**.
- [19] A. Luciani, *Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères incompatibles*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Éditions Technip, Paris, France **1993**.

- [20] R. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensionnal nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*, Chem. Mater., 5, 1694-1696, **1993**.
- [21] G. M. Kim, D. H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, *Influence of Nanofillers on the Deformation Process in Layered Silicate Polyamide-12 Nanocomposites*, Polymer, 42, 1095-1100, **2001**.
- [22] B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, *Synthesis and Characterization of Nanocomposites Based on Layered Silicates and Polyamide-12*, Polymeric Materials Science and Engineering, 82, 286-287, **2000**.
- [23] B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, C. Friedrich, G. M. Kim, *Rheology of Nanocomposites Based on Layered Silicates and Polyamide-12*, Colloid Polymer Science, 278, 629-636, **2000**.
- [24] P. Médéric, T. Razafinimaro, T. Aubry, *Influence of Melt-Blending Conditions on Structural, Rheological and Interfacial Properties of Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 46, 986-994, **2006**.
- [25] P. Médéric, T. Razafinimaro, T. Aubry, M. Moan, M. H. Klopfer, *Rheological and Structural Investigation of Layered Silicate Nanocomposites Based on Polyamide or Polyethylene: Influence of Processing Conditions and Volume Fraction Effects*, Macromolecular Symposia, 221, 75-84, **2005**.
- [26] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, P. Dubois, *Poly(*ε*-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation : mechanical, thermal and rheological properties*, Polymer, 43, 4017-4023, **2002**.
- [27] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul, *Effect of Organoclay Structure on Nylon 6 Nanocomposite Morphology and Properties*, Polymer 43, 5915-5933, **2002**.

- [28] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 6, 464-470, **2001**.
- [29] R. Waché, *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, **2004**.
- [30] S. Hotta, D. R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, Polymer, 45, 7639-7654, **2004**.
- [31] R. Vaia, E. P. Giannelis, *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions, and experiment*, Macromolecules, 30 (24), 8000-8009, **1997**.
- [32] T. D. Fornes, P. J. Yoon, K. Keskkula, D. R. Paul, *Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight*, Polymer 42, 9929-9940, **2001**.
- [33] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites : Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer*, Chemistry of Materials 10, 1820-1826, **1998**.
- [34] M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jérôme, P. Dubois, *Preparation and Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based on Ethylene Vinyl Acetate Copolymers*, Macromolecular Rapid Communications 22, 643-646, **2001**.
- [35] L. A. Utracki, L. Jorgensen, *Dynamic Melt Flow of Nanocomposites Based on Poly-ε-Caprolactam*, Rheologica Acta, 41, 394-407, **2002**.
- [36] R. K. Ayver, A. I. Leonov, *Comparative Rheological Studies of Polyamide-6 and its Low Loaded Nanocomposite Based on Layered Silicates*, Rheologica Acta, 43, 283-292, **2004**.

- [37] Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, L. Nicolis, *Nanocomposites by Melt Intercalation based on Polycaprolactone And Organoclay*, Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 41, 670-678, **2003**.
- [38] J. Vermant, S. Ceccia, M. K. Dolgovskij, P. L. Maffettone, C. W. Macosko, *Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology*, Journal of Rheology, 51 (3), 429-450, **2007**.
- [39] H. S. Jeon, J. K. Rameshwaram, G. Kim, *Structure-Property Relationships in Exfoliated Polyisoprene/Clay Nanocomposites*, Journal of Polymer Science : PartB : Polymer Physics, 42, 1000-1009, **2004**.
- [40] H. S. Jeon, J. K. Rameshwaram, G. Kim, D. H. Weinkauff, *Characterization of Polyisoprene-Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending*, Polymer, 44, 5749-5758, **2003**.
- [41] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mulhaupt, *Morphology and Rheology of Polystyrene Based upon Organoclay*, Macromolecular Rapid Communications, 21, 57-61, **2000**.
- [42] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh, *In Situ Rheo-X-Ray Investigation of Flow Induced Orientation in Layered Silicate-Syndiotactic Polypropylene Nanocomposite Melt*, Journal of Rheology, 46, 1091-1110, **2002**.
- [43] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *A Rheological Study on Kinetics of Hybrid Formation in Propylene Nanocomposites*, Macromolecules, 34, 852-858, **2001**.
- [44] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, *Rheological Investigation of the Melt State Elastic and Yield Properties of a Polyamide-12 layered Silicate Nanocomposite*, Journal of Rheology, 49, 425-440, **2005**.
- [45] Y. T. Lim, O. O. Park, *Phase morphology and rheological behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites*, Rheologica Acta, 40, 220-229, **2001**.

- [46] H. H. Winter, F. Chambon, *Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry*, Journal of Rheology, 31, 683-697, **1987**.
- [47] R. Wagener, T. J. G. Reisinger, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, Polymer, 44, 7513-7158, **2003**.
- [48] W. Lertwimolnun, *Réalisation de Nanocomposites Polypropylene/argile par extrusion baxis*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, France, **2006**.

CHAPITRE 3

SYSTEMES TERNAIRES PE/PA/C30B. CARACTERISATIONS STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET RHEOLOGIQUE : EFFET DU TAUX DE CHARGE

L'objectif de ce troisième chapitre est de mettre en évidence l'effet de la fraction massique de Cloisite sur les caractéristiques structurales, morphologiques et rhéologiques des systèmes ternaires PE/PA/C30B. Nous nous intéressons ici aux systèmes préparés par malaxage simultané des composants. Les échantillons étudiés sont préparés avec une fraction massique d'argile, notée ϕ_{C30B} , variant de 0 à 6% par rapport à la fraction massique de PA, notée ϕ_{PA} , comprise entre 0 et 100%. Ce chapitre comprend deux parties. Premièrement, nous présentons les caractéristiques structurales et morphologiques des systèmes. Deuxièmement, le comportement rhéologique est étudié en cisaillement oscillatoire et en cisaillement permanent, puis discuté au regard des caractéristiques structurales et morphologiques.

3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE.

3.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Les Figures 3.1 représentent les clichés obtenus pour les systèmes ternaires préparés à différentes fractions de PA et pour $\phi_{C30B} = 1\%$.

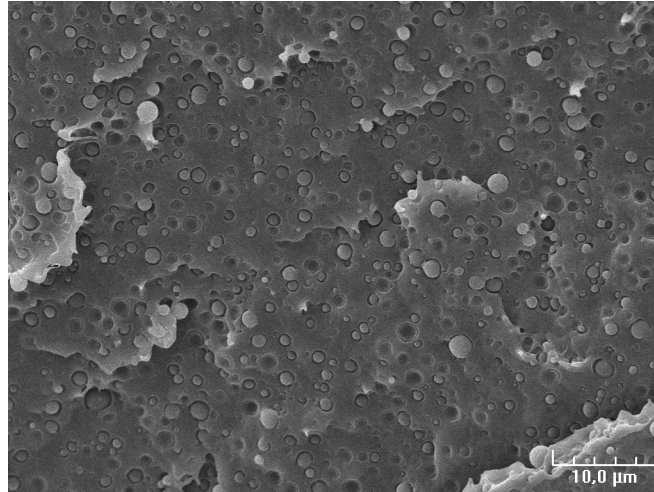


Figure 3.1.a. $\phi_{PA} = 10\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PA).

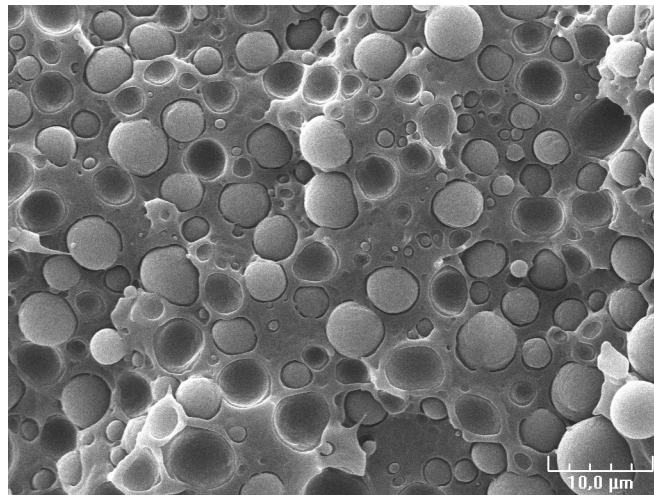


Figure 3.1.b. $\phi_{PA} = 30\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PA).

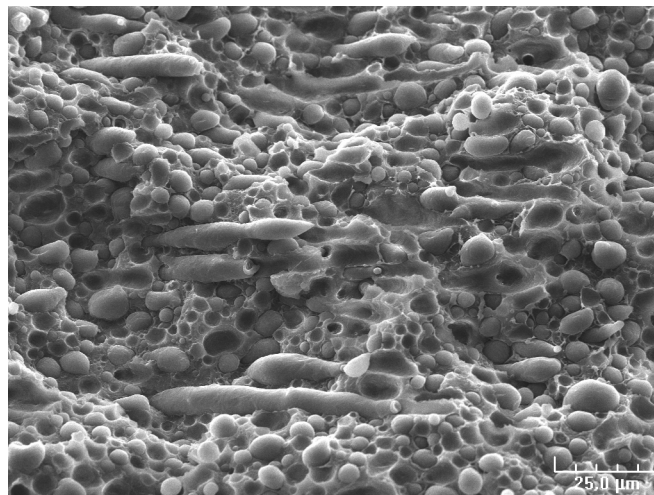


Figure 3.1.c. $\phi_{PA} = 40\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie de transition (coexistence de nodules et de fibres).

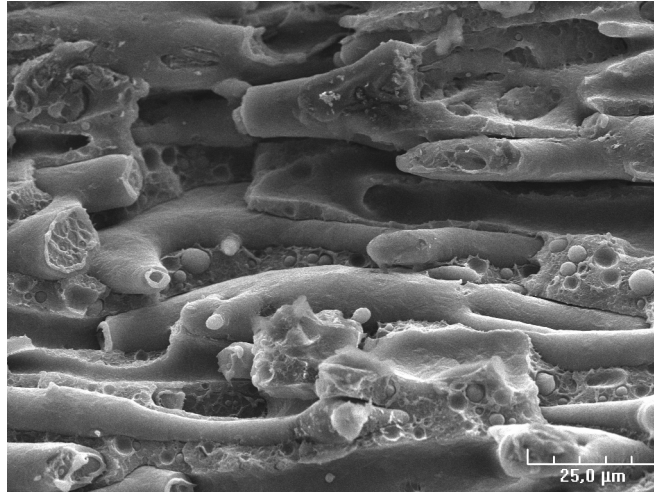


Figure 3.1.d. $\phi_{PA} = 50\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie co-continue.

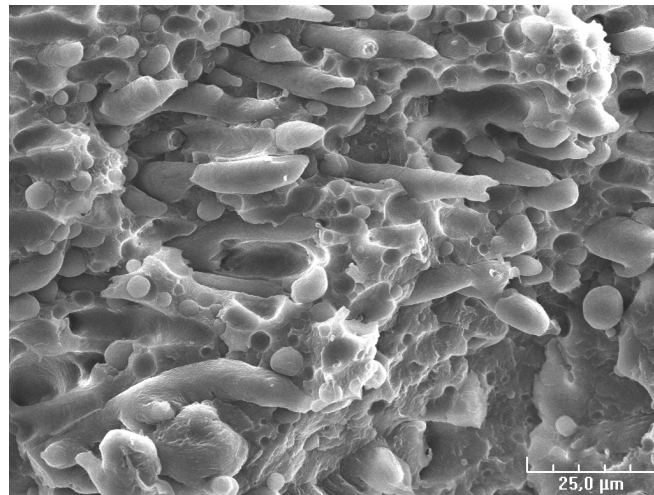


Figure 3.1.e. $\phi_{PA} = 60\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie de transition (coexistence de nodules et de fibres).

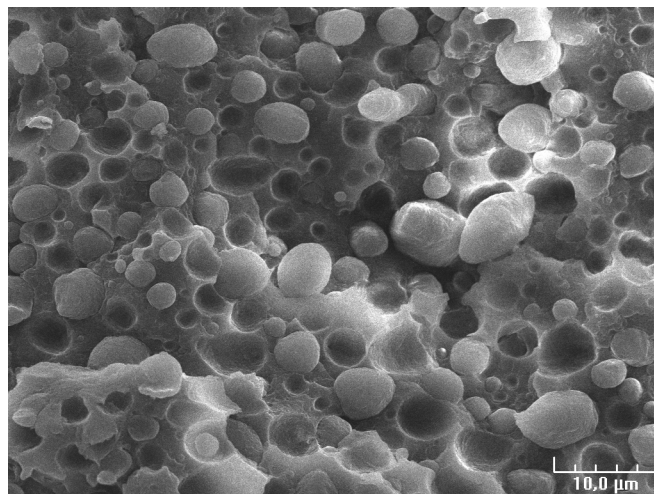


Figure 3.1.f. $\phi_{PA} = 70\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PE).

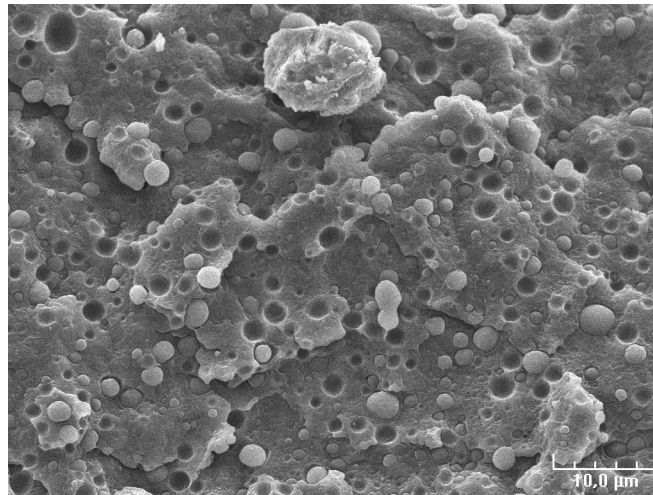


Figure 3.1.g. $\phi_{PA} = 90\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Morphologie nodulaire (nodules de PE).

Les observations morphologiques des systèmes précédents sont récapitulées selon la fraction de PA dans le Tableau 3.1.

ϕ_{PA} (%)	Observations
10, 20, 30	Morphologie nodulaire (région I – nodules de PA)
40	Coexistence de nodules et de fibres
50	Morphologie co-continue
60	Coexistence de nodules et de fibres
70, 80, 90	Morphologie nodulaire (région III – nodules de PE)

} région II

Tableau 3.1. Description de la morphologie des systèmes PE/PA/C30B ($\phi_{C30B} = 1\%$) en fonction de la fraction de PA.

Les caractéristiques morphologiques obtenues mettent en évidence trois régions selon la fraction de PA et ne présentent pas de différences notables avec celles obtenues précédemment pour les alliages PE/PA (chapitre 2).

Nous nous intéressons aux systèmes ternaires à morphologie nodulaire. La Figure 3.2 représente le diamètre moyen en nombre, D_n , des nodules en fonction de la fraction de PA pour différentes fractions massiques d'argile.

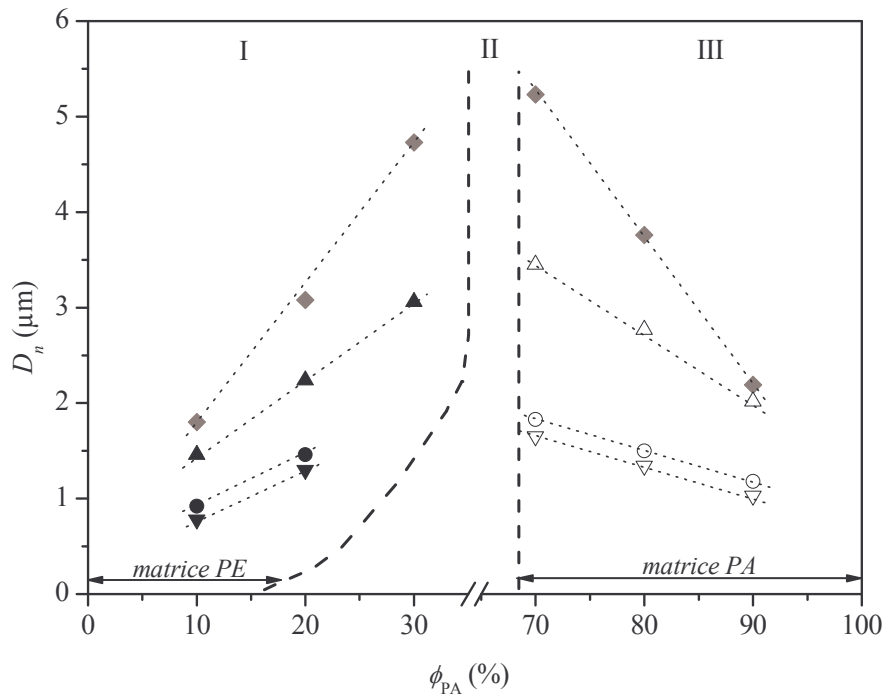


Figure 3.2. Diamètre moyen nombre D_n des nodules en fonction de la fraction de PA. Les systèmes sont préparés avec différents fractions massiques de C30B : (◆) 0%, (▲, △) 1%, (●, ○) 2% et (▼, ▽) 4%.

La Figure 3.2 montre que D_n augmente linéairement avec la fraction de phase dispersée sur les régions I et III.

L'effet de l'argile sur les caractéristiques morphologiques est différent selon la matrice. En effet, l'étendue de la région I diminue lorsque la fraction massique d'argile augmente : la morphologie du système préparé à $\phi_{PA} = 30\%$ (région I) et $\phi_{C30B} = 2\%$ n'est plus nodulaire comme le montre la Figure 3.3.

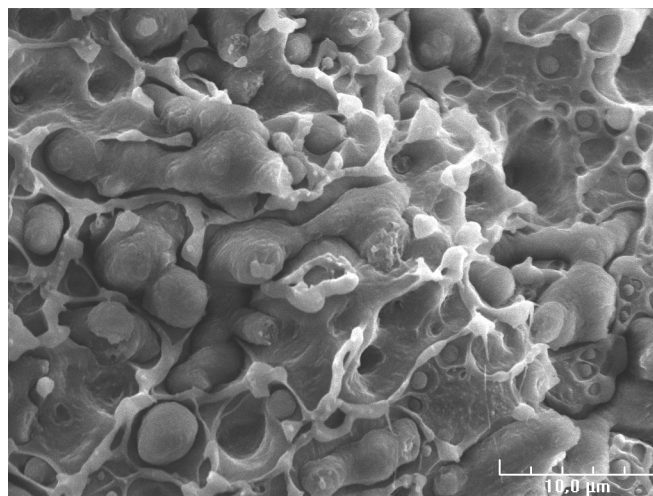


Figure 3.3. $\phi_{PA} = 30\%$, $\phi_{C30B} = 2\%$.
 La morphologie n'est plus nodulaire.

Ce type de phénomène a été observé sur d'autres systèmes PE/PA/argile [1]. En revanche, l'étendue de la région III semble indépendante de la fraction massique de Cloisite[®] C30B.

Nous avons choisi de caractériser et comparer les systèmes préparés à 20% de phase dispersée, dont la morphologie est nodulaire et pour lesquels l'effet de l'argile est clairement marqué. Les systèmes concernés sont listés dans le Tableau 3.2.

Régions	Systèmes ternaires	ϕ_{C30B} étudiée (%)
I	PE/PA/C30B 80/20	1, 2 et 4.
III	PE/PA/C30B 20/80	1, 2, 4, 5 et 6.

Tableau 3.2. Systèmes ternaires étudiés.

La fraction d'argile étant massique par rapport à la fraction de PA, il convient de noter que lorsque la fraction de phase dispersée est égale à 20%, la quantité absolue de Cloisite[®] C30B présente dans les systèmes à matrice PA (région III) est quatre fois plus élevée que celle présente dans les systèmes à matrice PE (région I).

La Figure 3.4 représente la taille des nodules en fonction du taux de charge.

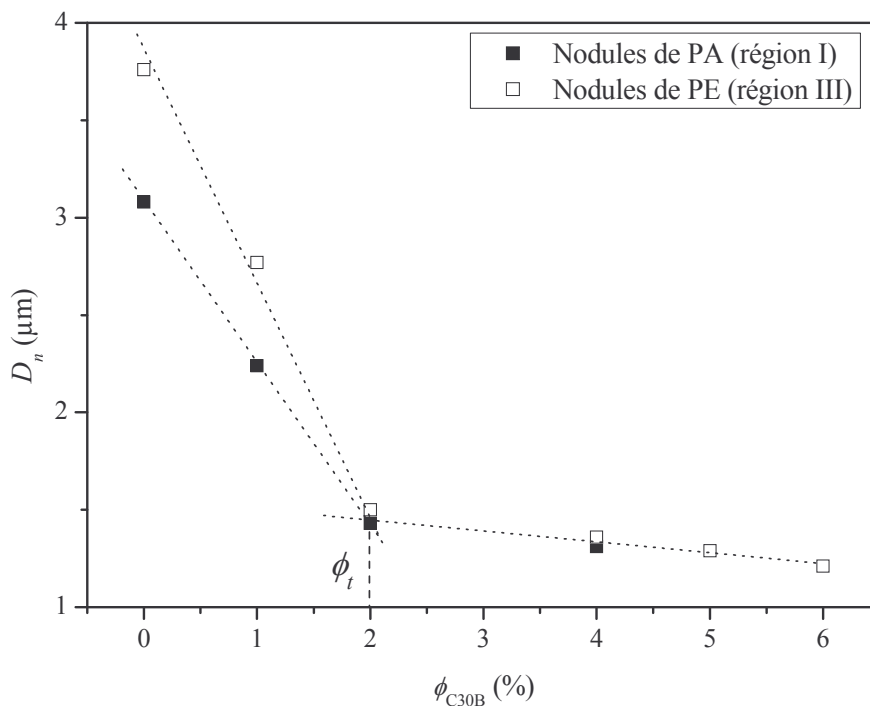


Figure 3.4. Diamètre moyen nombre D_n des nodules de PA (région I) et de PE (région III) en fonction de ϕ_{C30B} .

Cette courbe présente l'allure d'une courbe d'émulsification et met en évidence l'existence d'une fraction d'argile de transition $\phi_t = 2\%$. En-deçà de cette fraction, la taille des nodules diminue considérablement lorsque le taux de charge augmente tandis qu'à partir de ϕ_t , la taille des nodules dépend très faiblement du taux de charge et reste comprise entre $1,2 \mu\text{m}$ et $1,5 \mu\text{m}$. Une évolution similaire été obtenue pour des systèmes à matrice Nylon 6 [2,3] et à matrice PLLA [4].

La Figure 3.4 montre également que la taille des nodules de PE (région III) est supérieure à celle des nodules de PA (région I). Lorsque le taux de charge augmente, les écarts en taille entre les nodules de PE et de PA diminuent si bien qu'à partir de ϕ_t , la taille de ces nodules est quasiment identique.

La distribution en taille des nodules de PA (région I) et de PE (région III) est représentée pour différents taux de charge sur les Figures 3.5.a et 3.5.b.

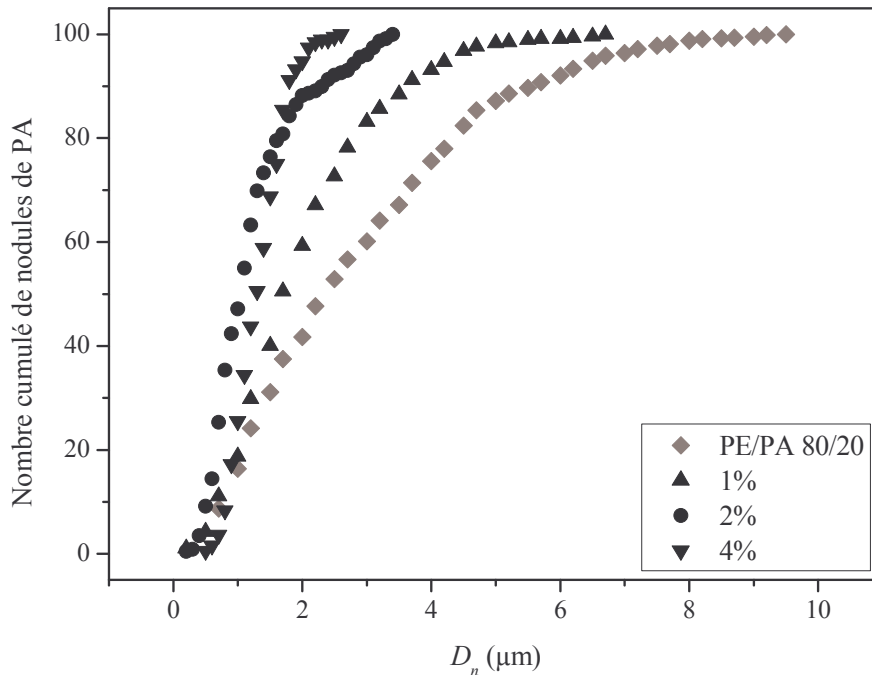


Figure 3.5.a. Distribution en taille des nodules de PA (région I) à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

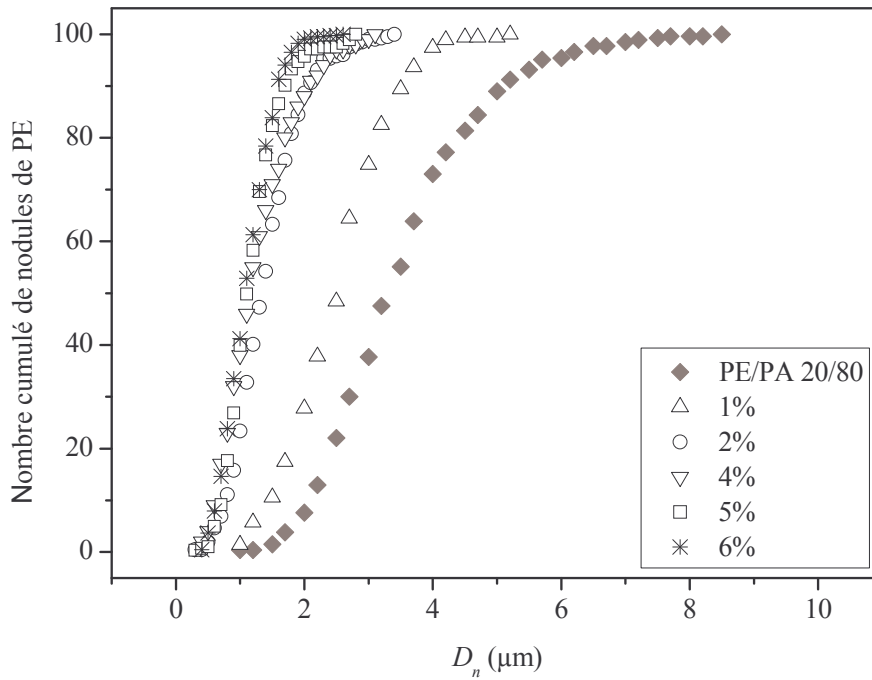


Figure 3.5.b. Distribution en taille des nodules de PE (région III) à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Lorsque la fraction massique d'argile augmente, les Figures 3.5.a et 3.5.b mettent en évidence une réduction de la taille des nodules accompagnée d'un resserrement de la distribution en taille. Ce dernier résultat est particulièrement notable pour les nodules de PA. Une telle observation a déjà été effectuée pour des nodules de POE dans une matrice PP [5].

À partir de la fraction de transition ϕ_t , la superposition des courbes de distribution en taille, mise en évidence sur les Figures 3.5.a et 3.5.b, traduit l'uniformisation de la morphologie : non seulement la taille moyenne des nodules dépend faiblement de la fraction d'argile mais les systèmes sont aussi très peu dispersés. L'effet de l'ajout d'argile sur la distribution en taille des nodules est manifeste lorsqu'on considère l'indice de polydispersité (Tableau 3.3).

ϕ_{C30B} (%)	0	1	2	4	5	6
PE/PA/C30B 80/20 (région I)	1,17	1,05	1,02	1,03	-	-
PE/PA/C30B 20/80 (région III)	1,01	1,02	1,01	1,01	1,04	1,01

Tableau 3.3. Indice de polydispersité des nodules de PA (région I) et de PE (région III) à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Soulignons que pour une fraction d'argile de 5 et 6%, la morphologie des systèmes à matrice PA (région III) est considérée comme nodulaire bien que 7% des nodules de PE soient de forme ellipsoïdale avec un rapport de forme supérieur à 2.

3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission.

Les Figures 3.6 représentent les clichés obtenus pour les systèmes ternaires à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

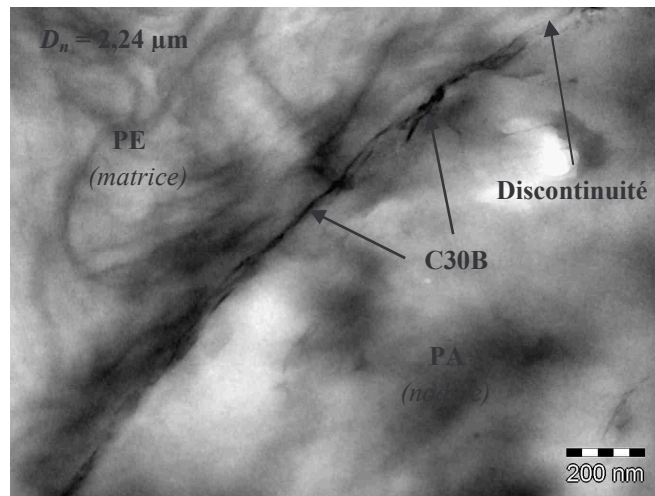


Figure 3.6.a. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Argile localisée à l'interface. Interphase discontinue.

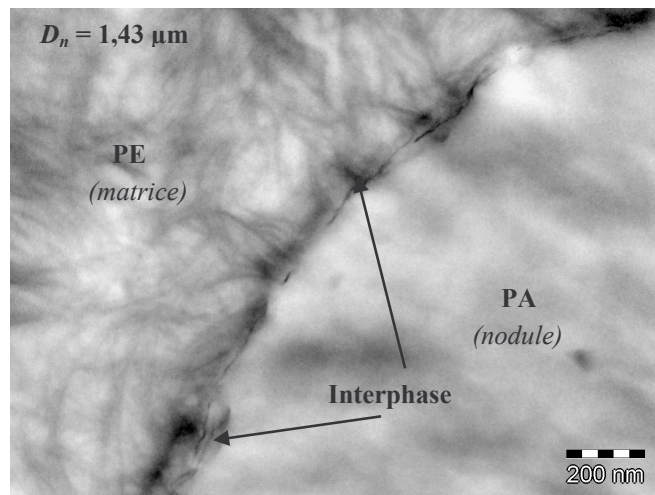


Figure 3.6.b. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 2\%$.
Argile localisée à l'interface. Interphase continue.

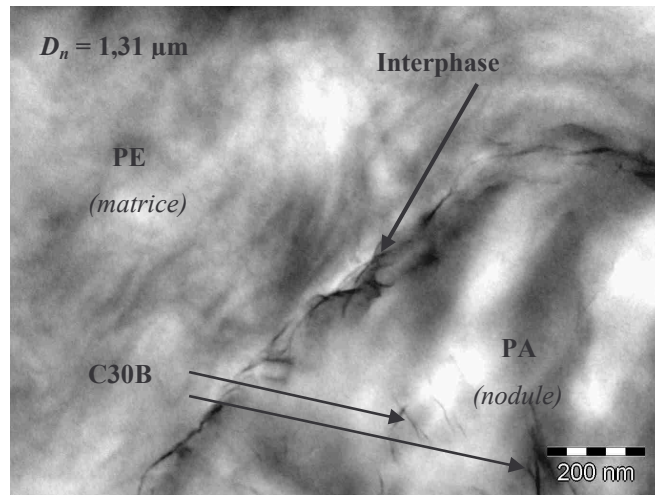


Figure 3.6.c. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 4\%$.
Argile localisée à l'interface. Interphase continue.
Quelques rares entités argileuses dispersées dans les nodules de PA.

Dans le cas de systèmes à matrice PE (région I), nous observons que la Cloisite[®] C30B est localisée à l'interface matrice/nodule (Figure 3.6.a). Lorsque ϕ_{C30B} augmente, la localisation de la Cloisite[®] C30B à l'interface favorise la formation d'une interphase continue (Figures 3.6.b et 3.6.c). En outre, nous observons quelques rares entités argileuses présentes dans les nodules de PA pour $\phi_{C30B} = 4\%$ (Figure 3.6.c). *Hong et al.* ont montré que, pour un système PE/PBT 90/10, des entités argileuses sont observées dans les nodules de PBT à partir d'une fraction d'argile de 5% [6]. En revanche, quelque soit le taux de charge, aucune entité argileuse ne semble dispersée dans la matrice PE. Rappelons ici que la Cloisite[®] C30B ne présente pas d'affinité particulière pour le PE.

Les Figures 3.7 représentent les clichés obtenus pour les systèmes à matrice PA (région III) préparés à différents taux de charge.

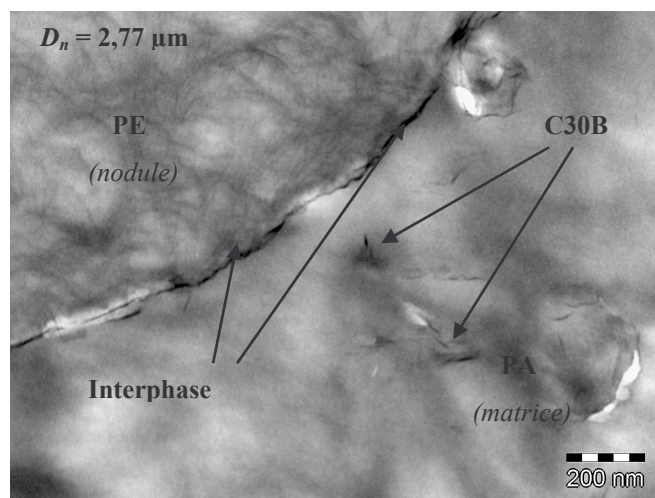


Figure 3.7.a. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$.
Argile localisée à l'interface et dans la matrice PA. Interphase continue.

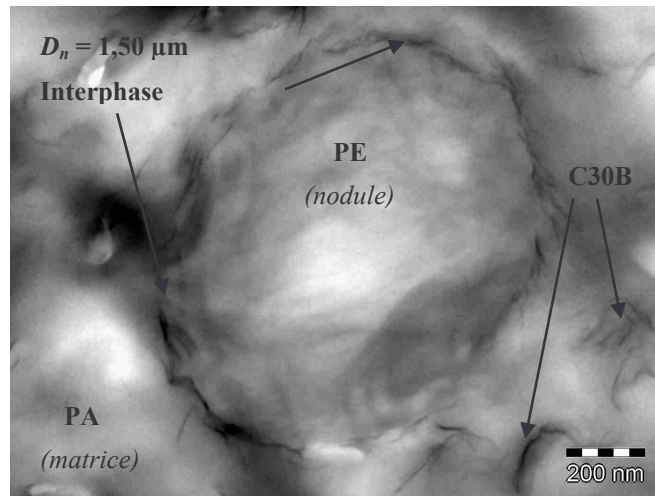


Figure 3.7.b. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 2\%$.
Argile localisée à l'interface et dans la matrice PA. Interphase continue.

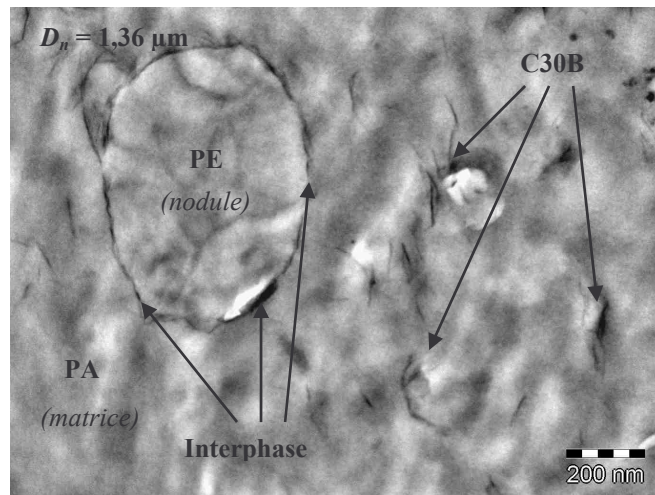


Figure 3.7.c. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 4\%$.
Argile localisée à l'interface et dans la matrice PA. Interphase continue.

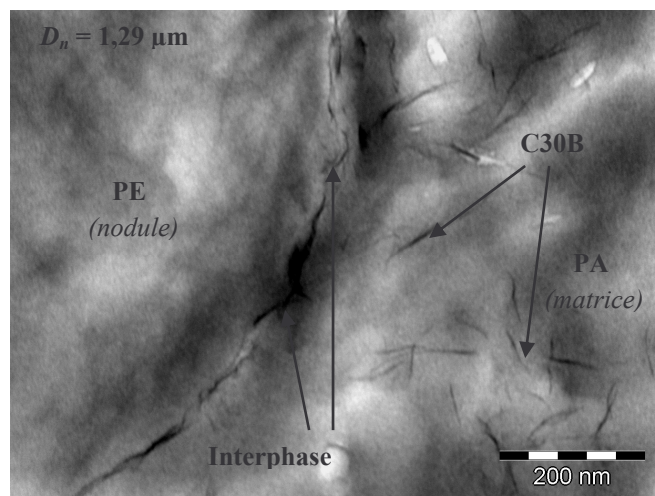


Figure 3.7.d. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 5\%$.
Argile localisée à l'interface et dans la matrice PA. Interphase continue.

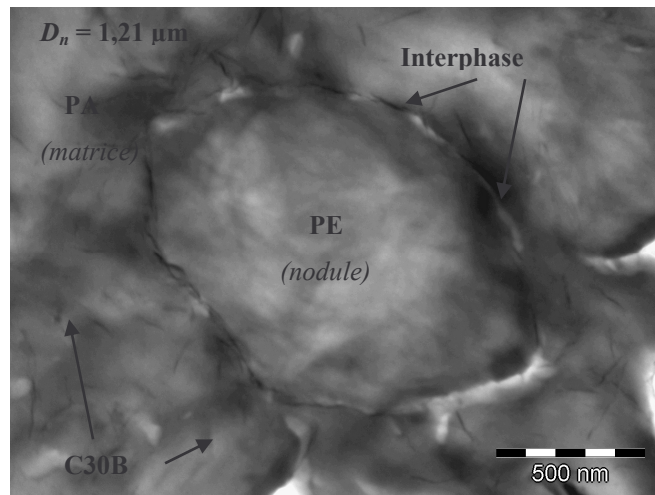


Figure 3.7.e. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 6\%$.
Argile localisée à l'interface et dans la matrice PA. Interphase continue.

Pour les systèmes à matrice PA, nous observons que l'argile est localisée non seulement à l'interface matrice/nodule (Figures 3.7.a à 3.7.e) mais aussi dispersée sous forme de feuillets isolés et d'empilements dans la matrice. L'interphase semble continue dès le plus faible taux de charge ($\phi_{C30B} = 1\%$, Figure 3.7.a). Afin de mieux décrire les entités argileuses dans la matrice PA, les Figures 3.8 représentent les clichés obtenus avec un agrandissement supérieur.

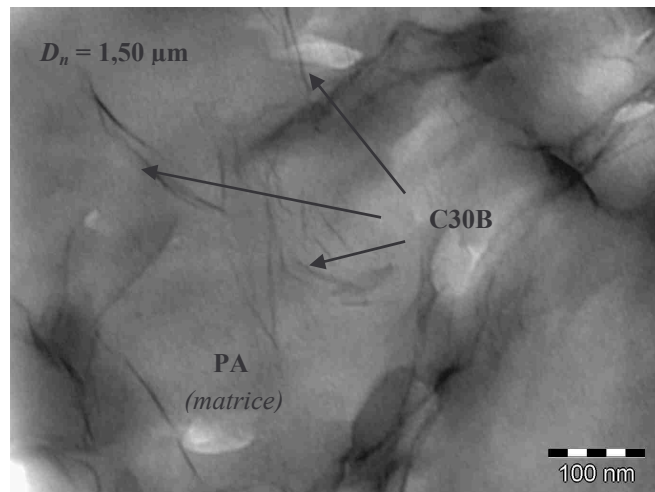


Figure 3.8.a. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 2\%$.
Argile dispersée dans la matrice PA sous forme de feuillets isolés.

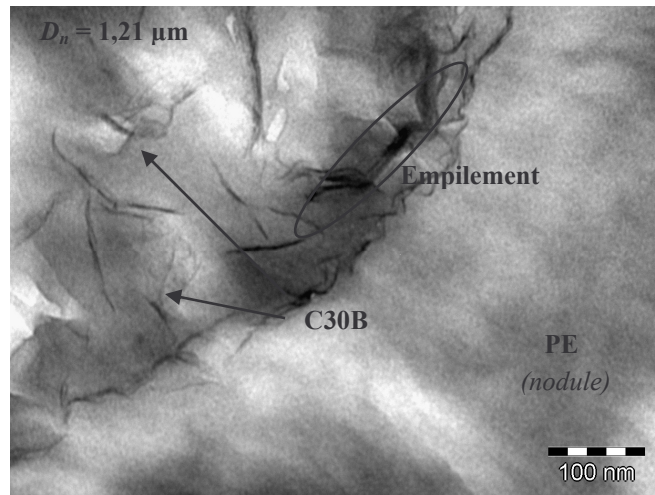


Figure 3.8.b. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 6\%$.
 L'épaisseur des entités argileuses dispersées dans la matrice PA augmente.

L'épaisseur moyenne des entités argileuses, mesurée à l'aide du logiciel SigmaScan[®] Pro 5.0.0, est présentée pour différentes fractions massiques de Cloisite[®] C30B dans le Tableau 3.4.

ϕ_{C30B} (%)	1	2	4	5	6
Epaisseur des empilements (nm)	4	5	6	8	9

Tableau 3.4. Epaisseur des empilements des feuillets de Cloisite[®] C30B dispersés dans la matrice PA (région III) pour différents taux de charge.

Le Tableau 3.4 montre que l'épaisseur moyenne des entités argileuses dispersées dans la matrice PA augmente avec le taux de charge. L'épaisseur des empilements reste inférieure à une dizaine de nanomètres, contrairement au cas des nanocomposites PA/C30B (chapitre 2) pour lesquels la taille des agrégats observés peut atteindre 300 nm.

L'épaisseur e de l'interphase a été mesurée en 12 points répartis régulièrement sur le périmètre des nodules afin de quantifier le taux de recouvrement de l'interface. Cette technique d'analyse a permis de caractériser la distribution de l'argile à l'interface et d'en déduire l'épaisseur moyenne \bar{e} . Le taux de recouvrement et l'épaisseur moyenne de l'interphase sont présentés dans le Tableau 3.5 pour les deux matrices et pour les différentes fractions massiques de Cloisite[®] C30B étudiées.

ϕ_{C30B} (%)	Systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I)		Systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III)	
	Taux de recouvrement (%)	\bar{e} (nm)	Taux de recouvrement (%)	\bar{e} (nm)
1	75	7	94	9
2	98	15	91	15
4	98	22	100	13
5	-	-	94	12
6	-	-	92	11

Tableau 3.5. Taux de recouvrement (%) et épaisseur moyenne de l'interphase (nm) à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Eu égard aux limites de la méthode d'analyse utilisée, nous considérons que l'interphase est continue à partir d'un taux de recouvrement de 90%.

Concernant les systèmes à matrice PE (région I), le Tableau 3.5 montre que le système élaboré pour $\phi_{C30B} = 1\%$ est le seul mélange pour lequel l'interphase est discontinue. Ce tableau montre également que l'épaisseur moyenne de l'interphase augmente avec la fraction massique de Cloisite® C30B, localisée exclusivement à l'interface matrice/nodule.

Les Figures 3.9 présentent un schéma des interphases observées pour les systèmes à matrice PE (région I).

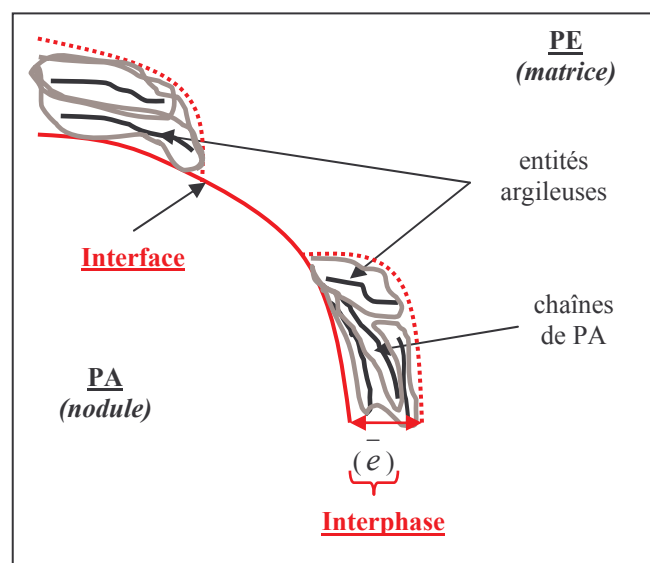


Figure 3.9.a. Discontinuité de l'interphase à $\phi_{C30B} = 1\%$. Le taux de recouvrement de l'interphase est 75% (Tableau 3.5).

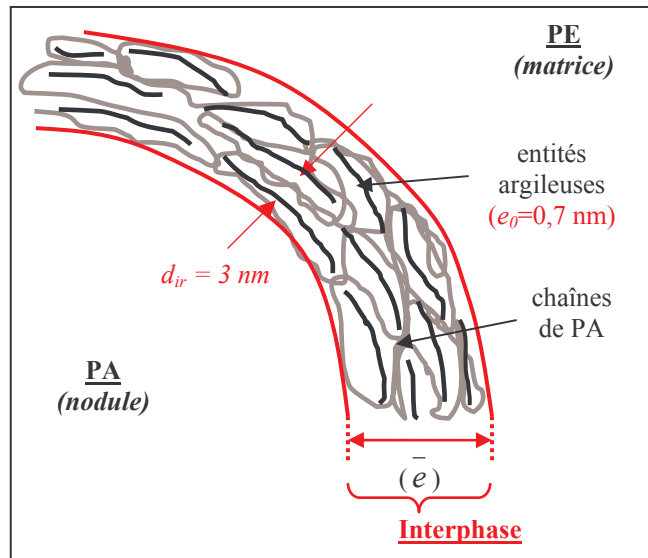


Figure 3.9.b. Uniformité de l'épaisseur de l'interphase à $\phi_{C30B} \geq 2\%$.
Le taux de recouvrement de l'interphase est proche de 100% (Tableau 3.5).

La formation d'une interphase continue génère un effet de répulsion stérique, qui s'oppose la coalescence, expliquant la réduction de la taille des nodules de PA.

Concernant les systèmes à matrice PA (région III), le taux de recouvrement obtenu est supérieur à 90% quelle que soit la fraction massique d'argile, ce qui signifie que l'interphase argileuse est continue. Le Tableau 3.5 met également en évidence l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase avec la quantité d'argile, jusqu'au taux de charge $\phi_{C30B} = 2\%$, puis celle-ci diminue légèrement avec un apport supplémentaire d'argile. Ainsi la fraction $\phi_{C30B} = 2\%$ apparaît comme le taux de charge de saturation de l'interphase. Rappelons que l'argile est localisée non seulement à l'interface matrice/nodule mais aussi dans la matrice. À partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, la diminution de l'épaisseur de l'interphase est attribuée au pelage de la couche supérieure de celle-ci par arrachement d'entités argileuses (Figure 3.10). Ce phénomène pourrait être attribué à la migration de l'argile de l'interface vers la matrice, à cause de l'affinité de l'argile pour la matrice PA. En outre, pour un faible de rayon de courbure, les particules d'argile, flexibles, ont du mal à épouser la forme des nodules. Associé aux collisions inter-nodulaires, cet effet géométrique peut également provoquer le pelage de l'interphase.

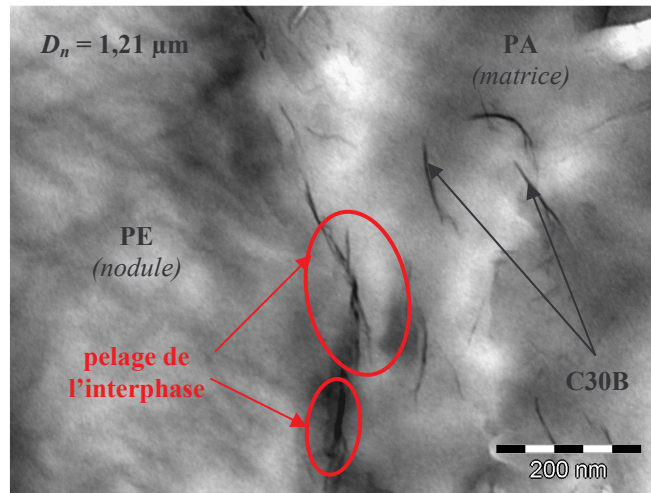


Figure 3.10. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 6\%$.
 Mise en évidence du pelage de l'interphase.

La Figure 3.11 présente un schéma de l'interphase observée pour les systèmes à matrice PA (région III).

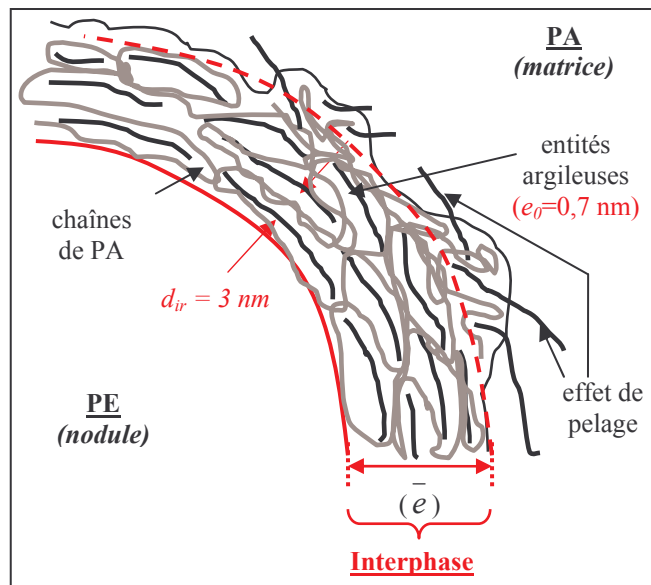


Figure 3.11. Mise en évidence de l'effet de pelage et de l'hétérogénéité de l'épaisseur de l'interphase.

Lorsque l'interphase est continue nous proposons de quantifier, pour un taux de charge ϕ_{C30B} donné, la fraction massique d'argile dans les nodules, répartie à l'interface, (notée $\phi_{\rightarrow nod}$) et la fraction massique de Cloisite® C30B dispersée dans la matrice PA (notée $\phi_{\rightarrow PA}$). Ces fractions peuvent être déterminées connaissant l'épaisseur de l'interphase et la distance interfolaire. Ces calculs sont présentés en détail en Annexe.

La Figure 3.12 présente la fraction d'argile à l'interface des nodules ($\phi_{\rightarrow nod}$) et dans la matrice PA ($\phi_{\rightarrow PA}$) en fonction de la fraction massique ϕ_{C30B} .

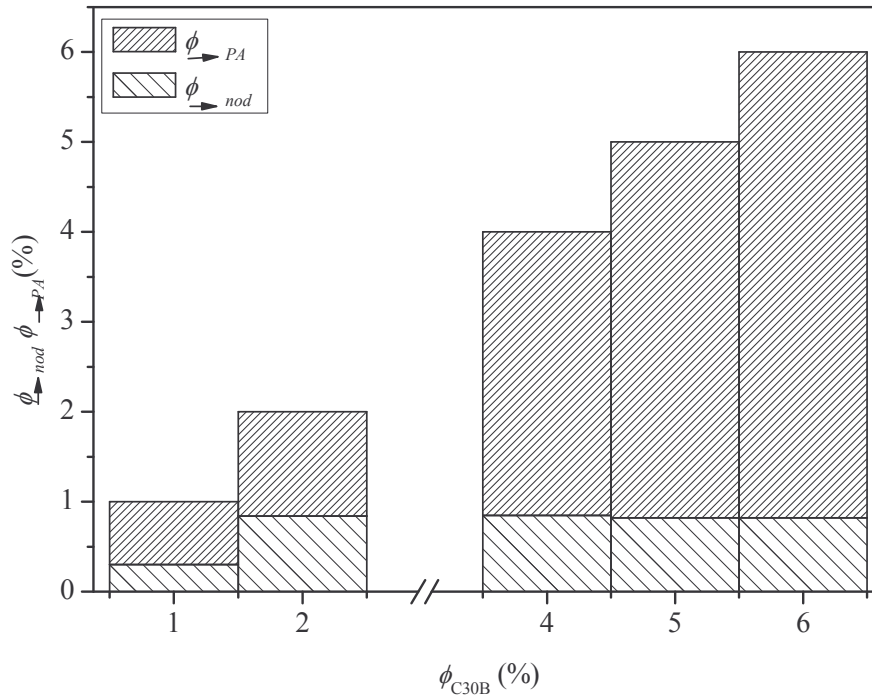


Figure 3.12. Fraction massique d'argile à l'interphase et dans la matrice PA (région III) en fonction du taux de charge.

Nous observons que la fraction d'argile dans les nodules à l'interface augmente avec le taux de charge jusqu'à atteindre la valeur $\phi_{\rightarrow nod} = 0,8\%$ pour $\phi_{C30B} = 2\%$. Lorsque l'interphase est saturée ($\phi_{C30B} \geq 2\%$), la fraction $\phi_{\rightarrow nod}$ est indépendante du taux de charge et reste proche de 0,8%. Il est à noter qu'une fraction d'argile de 0,8% dans les nodules correspond en réalité à une fraction solide d'environ 45% dans l'interphase. Par ailleurs, la fraction d'argile dans la matrice PA ($\phi_{\rightarrow PA}$) est une fraction croissante du taux de charge. Une fois l'interphase matrice/nodule saturée, l'argile en excès se disperse dans la matrice PA comme le montre la Figure 3.13.

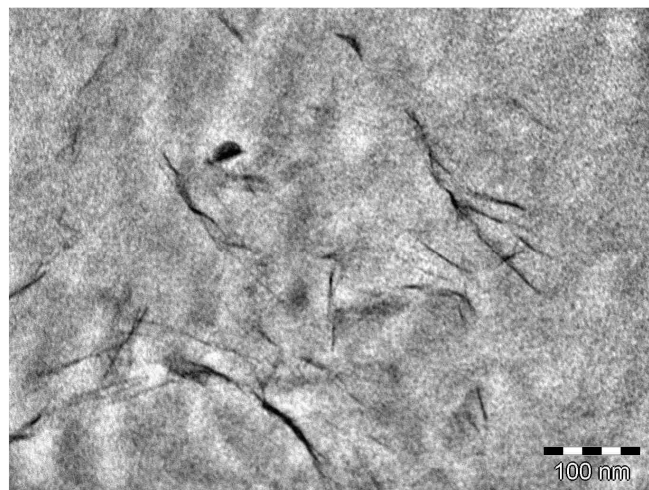


Figure 3.13. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 4\%$. L'argile est dispersée dans la matrice.

La dispersion d'argile dans la matrice augmente la viscosité de celle-ci, diminuant le rapport de viscosité et facilitant la rupture des nodules. En outre, la présence d'argile dans la matrice induit un effet barrière à la coalescence. Ces effets combinés conduisent à la réduction de la taille des nodules de PE.

Les observations au microscope électronique en transmission ainsi que la détermination de $\phi_{\rightarrow PA}$ permettent de quantifier l'état de dispersion de la Cloisite[®] C30B dans la matrice PA via le calcul de la densité spécifique D_{sp} [7]. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3.6.

Systèmes ternaires PE/PA/C30B (région III)			Nanocomposites PA/C30B		
ϕ_{C30B} (%)	$\phi_{\rightarrow PA}$ (%)	D_{sp}	ϕ_{C30B} (%)	D_{sp} ($t=6$ min)	D_{sp} ($t=12$ min)
1	0,7	20	1	12	20
2	1,2	10	2	8	15
4	3,2	9	4	6	13
5	4,2	5	5	3	-
6	5,2	4			

Tableau 3.6. Densité spécifique calculée pour les systèmes ternaires à matrice PA (région III). Nous rappelons les valeurs obtenues pour les nanocomposites PA/C30B préparés à une fraction équivalente et malaxés pendant 12 minutes.

Le Tableau 3.6 montre que la densité spécifique diminue lorsque ϕ_{C30B} augmente. Ce résultat a déjà été obtenu pour les nanocomposites à matrice PA (chapitre 2).

La présence des nodules de PE semble favoriser la séparation des gros agrégats (≈ 300 nm) observés pour les nanocomposites (chapitre 2). Lors du malaxage, l'argile présente dans la phase PE, migre vers l'interface et la matrice PA et n'est donc en contact avec le PA que pendant une durée inférieure à 12 minutes.

Il est à noter que pour des fractions d'argile comparables dans la matrice, la densité spécifique des systèmes ternaires est plus proche de celle des nanocomposites malaxés à 6 minutes qu'à 12 minutes.

3.3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE.

La caractérisation rhéologique en viscoélasticité linéaire et en cisaillement permanent a été réalisée pour les systèmes PE/PA/C30B préparés avec 20% de phase dispersée.

3.3.1. Viscoélasticité linéaire.

Les Figures 3.14.a et 3.14.b représentent pour les systèmes étudiés le module élastique G' en fonction de la déformation.

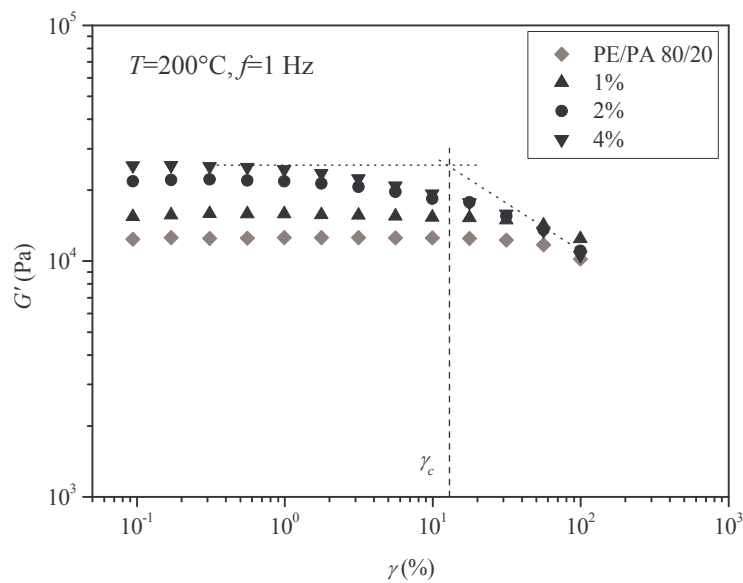


Figure 3.14.a. Module élastique G' en fonction de la déformation pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à différents taux de charge.

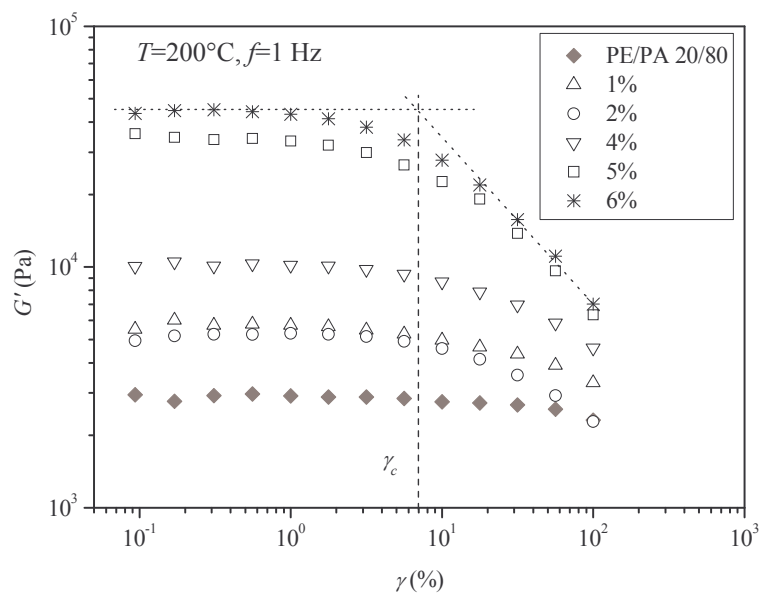


Figure 3.14.b. Module élastique G' en fonction de la déformation pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différents taux de charge.

Lorsque ϕ_{C30B} augmente, les Figures 3.14 montrent que la valeur plateau du module élastique augmente alors que la déformation critique γ_c diminue. Il en va de même pour le module visqueux (non représenté). La déformation critique des systèmes ternaires étudiés est représentée en fonction du taux de charge sur la Figure 3.15.

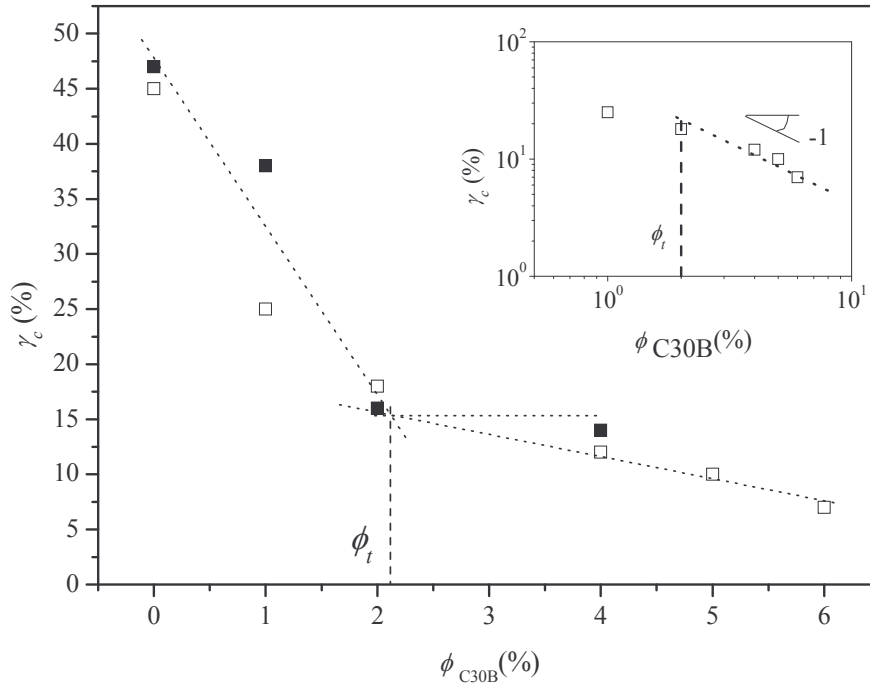


Figure 3.15. Déformation critique γ_c des systèmes (■)PE/PA/C30B à matrice PE (région I) et (□) PE/PA/C30B à matrice PA (région III) en fonction de ϕ_{C30B} .

Concernant les systèmes à matrice PE (région I), la variation de la déformation critique en fonction du taux de charge présente deux zones mettant en évidence l'existence d'une fraction massique de Cloisite[®] C30B de transition $\phi_t = 2\%$. En deçà d'une telle fraction, la déformation critique diminue fortement lorsque le taux de charge augmente. En revanche, à partir de ϕ_t , la déformation critique semble indépendante de la fraction massique d'argile et tend à se stabiliser à 15% environ. Rappelons que ϕ_t correspond à la fraction pour laquelle les nodules de PA sont totalement recouverts d'une interphase (Figures 3.6 et 3.10). À partir de ce taux de charge, la taille des nodules évolue faiblement (Figure 3.4).

Concernant les systèmes à matrice PA (région III), la Figure 3.15 met également en évidence une fraction massique de Cloisite[®] C30B de transition $\phi_t = 2\%$. Une forte diminution de la déformation critique est observée jusqu'à ϕ_t . Puis, à partir de ϕ_t , la diminution de la déformation critique avec le taux de charge est nettement moins marquée. De plus, l'insert dans la Figure 3.15 montre qu'à partir de ϕ_t , la déformation critique des systèmes à matrice

PA (région III) est inversement proportionnelle au taux de charge. Ce résultat a déjà été observé pour des nanocomposites PA/C30B préparés à 100 tr.min^{-1} et malaxés pendant 6 minutes [8] et met donc en évidence le rôle des nanoparticules d'argile présentes dans la matrice, dans la contribution aux non-linéarités au-delà de ϕ_t .

La Figure 3.16 représente pour les systèmes à matrice PE le module élastique G' en fonction de la pulsation.

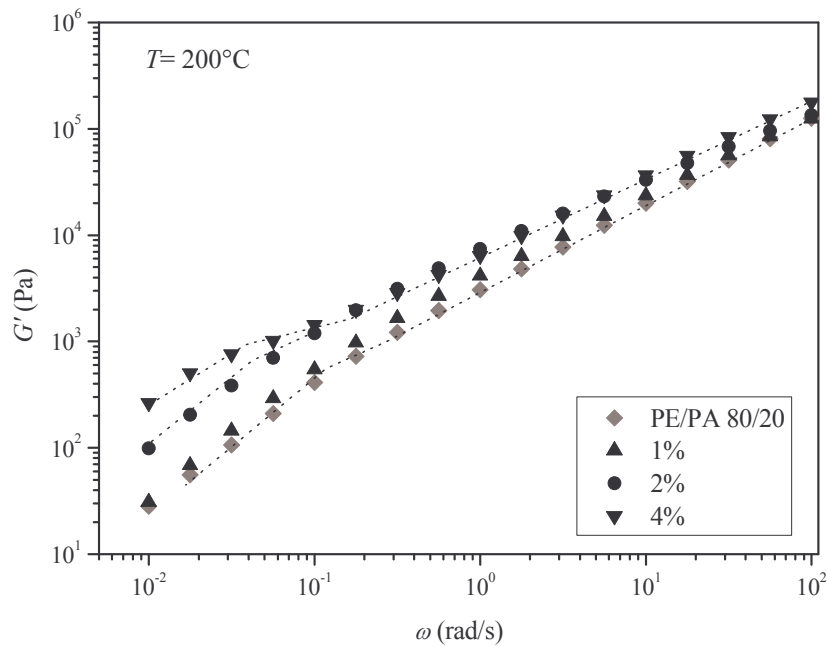


Figure 3.16. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Aux hautes pulsations, la Figure 3.16 montre qu'il n'y a pas d'écarts significatifs entre les modules élastiques des différents mélanges.

En présence d'argile, nous observons un déplacement vers les basses pulsations de l'épaulement discuté précédemment pour les alliages PE/PA et attribué à la relaxation de forme des nodules (chapitre 2). Ce décalage en pulsation est plus marqué à partir de ϕ_t ($\phi_{C30B} = 2\%$), comme indiqué dans le Tableau 3.7.

ϕ_{C30B} (%)	0	1	2	4
λ_{dapp} (s)	30	50	140	260

Tableau 3.7. Temps de relaxation de forme apparent λ_{dapp} en fonction du taux de charge.

En considérant que la tension interfaciale apparente α_{app} , associée au temps λ_{dapp} , est indépendante de la variation de l'aire interfaciale, une version simplifiée du modèle de *Palierne* [9] proposée par *Graebbling et al.* [10] permet de déterminer une valeur de la tension interfaciale :

$$\alpha_{app} = \frac{\eta_m D_n (19k + 16)(2k + 3 - 2\phi_d(k - 1))}{8 \lambda_{dapp} 10(k + 1) - 2\phi_d(5k + 2)} \quad (3.3)$$

où η_m est la viscosité Newtonienne de la matrice, k le rapport des viscosités, ϕ_d la fraction de phase dispersée et λ_{dapp} le temps de relaxation de forme apparent.

La Figure 3.16 représente la tension interfaciale en fonction de la fraction massique d'argile pour $\eta_m = 10\,700$ Pa.s et $k = 0,2$ (région I).

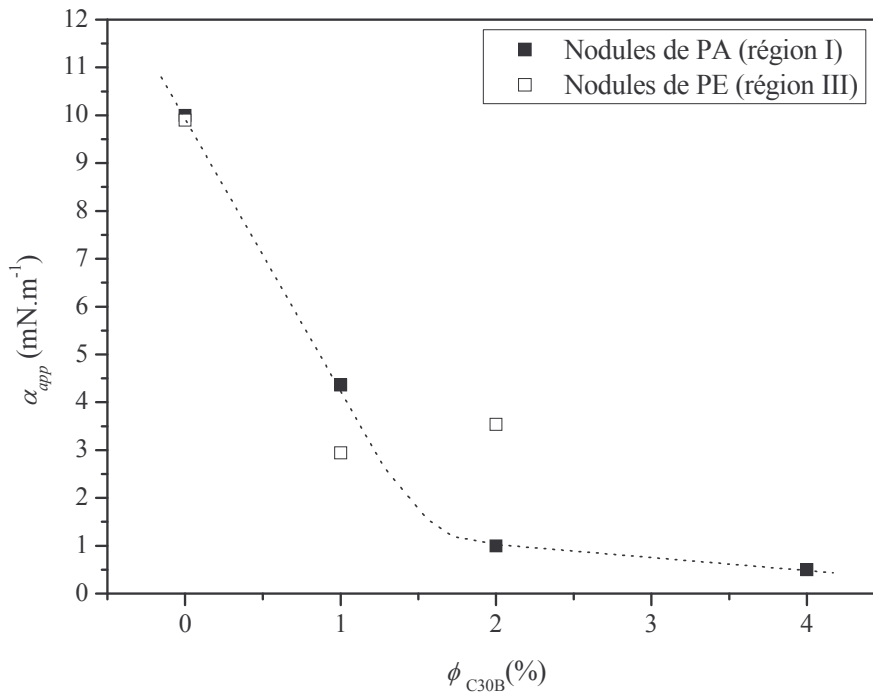


Figure 3.16. Tension interfaciale apparente α_{app} en fonction de la fraction massique ϕ_{C30B} de Cloisite[®] C30B pour les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I).

La Figure 3.16 met en évidence une diminution rapide de la tension interfaciale apparente lorsque ϕ_{C30B} croît de 0 à 2%. A partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, la tension interfaciale apparente est indépendante de la fraction massique de Cloisite[®] C30B et se stabilise à 1 mN.m⁻¹. Une telle évolution traduit dans le cas des systèmes à matrice PE (région I) l'effet compatibilisant de l'argile auquel nous attribuons la diminution de la taille des nodules de PA lorsque la fraction massique de Cloisite[®] C30B augmente. De nombreuses études ont également montré que la localisation de l'argile à l'interface agit comme un compatibilisant

qui engendre une réduction de la tension interfaciale [11-13]. *Mehrabzadeh et al.* [1] ont montré que, pour un système voisin des nôtres, l'ajout de 5% d'argile (en masse par rapport au PA6) abaisse la tension interfaciale du mélange PE/PA6.

Nous attribuons en partie l'augmentation du temps λ_{dapp} à la contribution viscoélastique de l'interphase, constituée de chaînes de PA intercalées dans l'espace interfoliaire (Figures 3.9).

La Figure 3.17 représente pour les systèmes à matrice PE (région I) le module visqueux G'' en fonction de la pulsation.

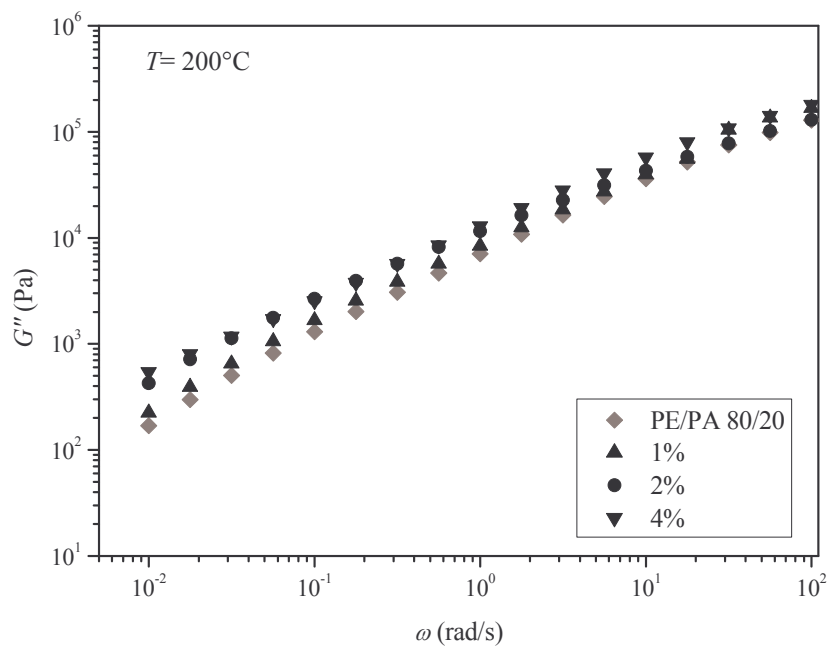


Figure 3.17. Module visqueux G'' en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques de C30B.

La Figure 3.17 montre que le module visqueux est moins sensible à l'effet du taux de charge que le module élastique.

La Figure 3.18 représente pour les systèmes à matrice PE (région I) les valeurs expérimentales de la viscosité complexe η^* et celles ajustées à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda, en fonction de la pulsation.

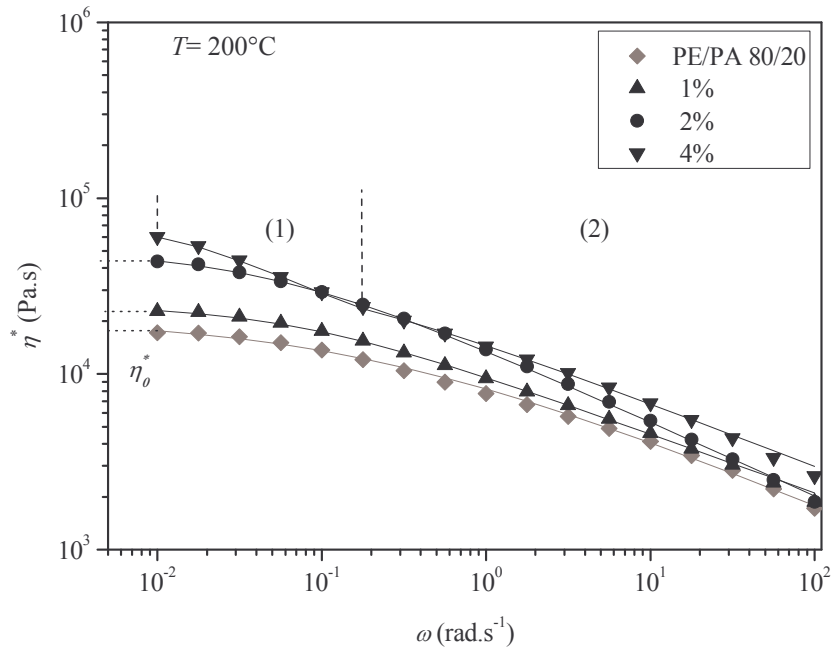


Figure 3.18. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I) : valeurs expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

Remarquons sur cette figure, qu'aux hautes pulsations, le comportement viscoélastique du mélange à $\phi_{C30B} = 4\%$ ne tend pas vers celui de l'alliage. Les paramètres rhéologiques du modèle de Carreau-Yasuda sont présentés dans le Tableau 3.8.a.

ϕ_{C30B} (%)	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	a	m
0	17 900	16	1,10	0,70
1	24 800	15	0,84	0,66
2	50 400	21	0,78	0,6

Tableau 3.8.a. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à $\phi_{C30B} \leq 2\%$.

Pour $\phi_{C30B} \leq 2\%$, les systèmes ternaires à matrice PE (région I) présentent un comportement newtonien comme l'alliage PE/PA 80/20 (Figure 3.18). La viscosité newtonienne η_0^* augmente avec la fraction massique de Cloisite[®] C30B. Le temps caractéristique λ est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation de forme des nodules de PA (Tableau 3.7). En revanche, le paramètre d'ajustement a semble indépendant du taux de charge. De même, quelle que soit la fraction massique de Cloisite[®] C30B, l'indice de pseudo plasticité m reste du même ordre de grandeur que celui de la matrice ($m = 0,6$).

Portons une attention particulière au système ternaire à matrice PE (région I) préparé à $\phi_{C30B} = 4\%$.

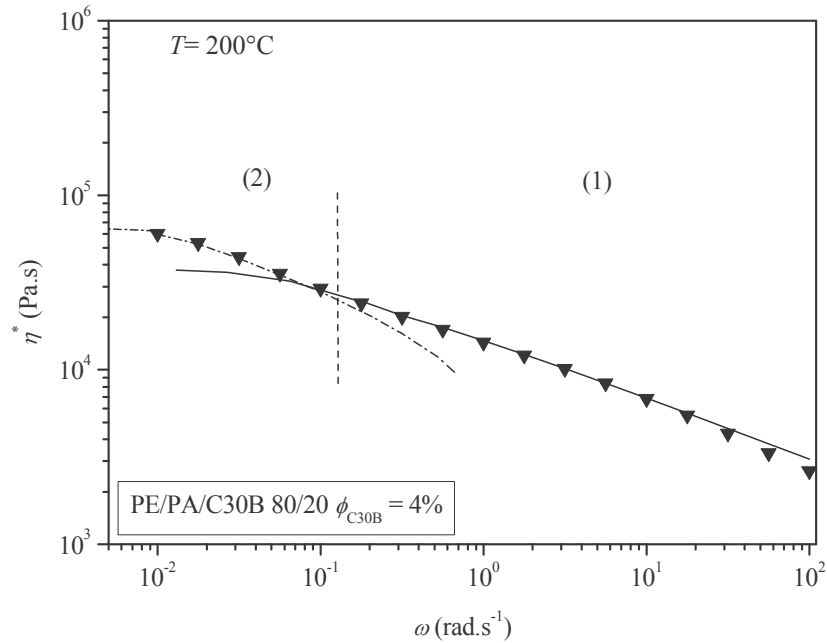


Figure 3.19. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour le système PE/PA/C30B 80/20 préparé à $\phi_{C30B} = 4\%$ (région I) : valeurs expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

La Figure 3.19 montre que la courbe de la viscosité complexe peut être représentée par la superposition de deux modèles de Carreau : l'un aux basses pulsations (zone 2) et l'autre pour des pulsations plus élevées (zone 1). Les paramètres rhéologiques sont présentés dans le Tableau 3.8.b.

zone	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	a	m
(1)	42 800	16	0,66	0,6
(2)	65 500	87	2,33	0,6

Tableau 3.8.b. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour le système PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparé à $\phi_{C30B} = 4\%$.

Sur la zone (1), le temps caractéristique $\lambda = 16$ s est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour des taux de charge plus faibles (Tableau 3.8.a) et est proche du temps de relaxation de forme des nodules de PA ($\lambda_d \approx 30$ s) mis en évidence au chapitre 2 (Figure 2.7.a). Par ailleurs, les rares entités argileuses observées dans les nodules de PA à $\phi_{C30B} = 4\%$ (Figure 3.6.c) semblent ne pas influencer la relaxation de forme des nodules de PA.

Compte tenu des résultats obtenus par *Moan et al.* sur des alliages PE/PA compatibilisés [14], il est possible d'attribuer la tendance au plateau, aux basses pulsations (zone 2), à la contribution dynamique de l'interphase constituée d'argile intercalée par des chaînes de PA.

Intéressons-nous maintenant à la caractérisation en viscoélasticité linéaire des systèmes à matrice PA (région III).

La Figure 3.20 représente pour les systèmes à matrice PA le module élastique G' en fonction de la pulsation.

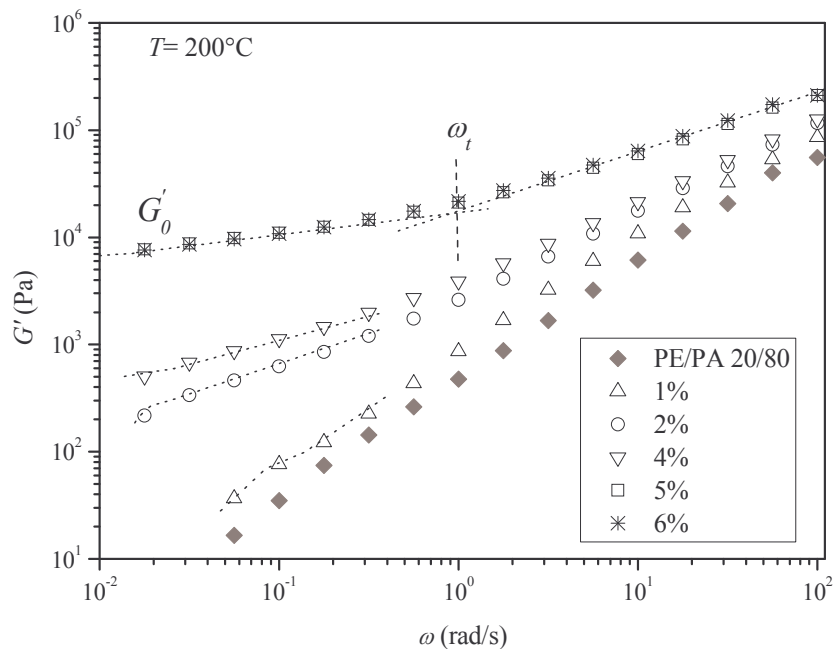


Figure 3.20. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Aux hautes pulsations, les écarts significatifs entre les modules élastiques de chaque système peuvent être attribués à la dispersion des entités argileuses dans la matrice [15]. Rappelons que la fraction d'argile dans la matrice PA ($\phi_{\rightarrow PA}$) augmente avec le taux de charge (Figure 3.13) et que la matrice se comporte comme un nanocomposite dont la fraction d'argile est $\phi_{\rightarrow PA}$ (Figures 3.8.a et 3.8.b, Tableau 3.6).

Aux basses pulsations, la Figure 3.20 met en évidence un changement de comportement selon la fraction massique de Cloisite® C30B.

Pour $\phi_{C30B} < 2\%$, la courbe du module élastique présente un épaulement dû à la relaxation de forme apparent des nodules de PE associé à un temps $\lambda_{dapp} \approx 20$ s. Lorsque le

taux de charge augmente, l'épaule est décalé vers les basses pulsations et le temps de relaxation de forme augmente. Ce type de comportement, dominé par la dynamique des nodules, a été également obtenu pour les systèmes à matrice PE (région I).

Pour $\phi_{C30B} \geq 2\%$, le module élastique augmente aux basses pulsations avec le taux de charge et dépend plus faiblement de la pulsation d'excitation.

A partir de $\phi_{C30B} = 5\%$, le module élastique présente une valeur plateau caractéristique d'un comportement pseudo-solide comparable à celui des nanocomposites PA/C30B (Figure 2.19) et attribué à la formation d'un réseau de percolation [8, 16-18]. L'analogie avec les nanocomposites est également illustrée par l'existence d'une pulsation de transition $\omega_t \approx 1 \text{ rad.s}^{-1}$ indépendante du taux de charge lorsque celui-ci est suffisamment élevé (Figure 3.20).

La Figure 3.21 représente le module élastique de systèmes ternaires préparés à différents taux de charge et de nanocomposites PA/C30B préparés à différentes fractions d'argile proches de $\phi_{\rightarrow PA}$ (Tableau 3.6).

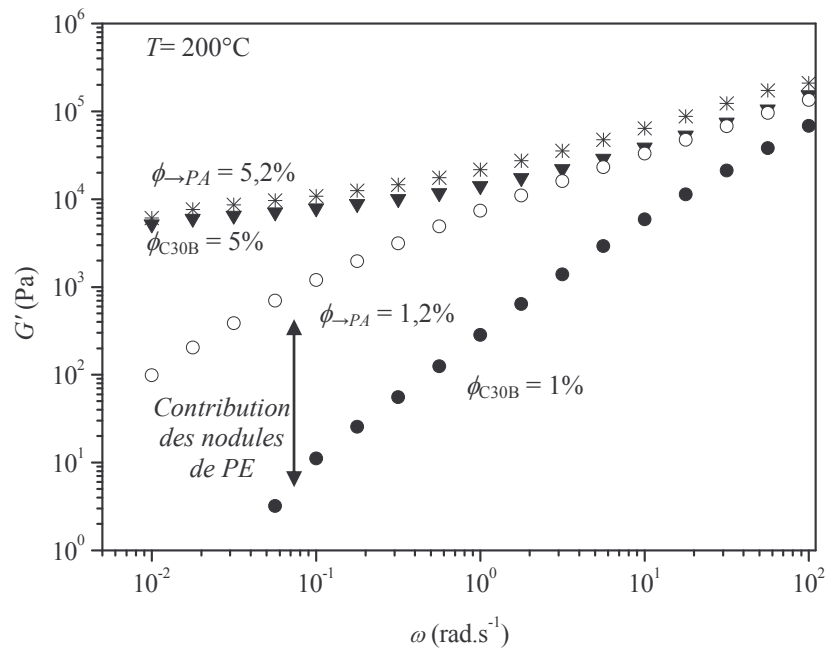


Figure 3.21. Module élastique en fonction de la pulsation : systèmes ternaires PE/PA/C30B (O,*) et nanocomposites PA/C30B (●,▼).

Nous observons sur la Figure 3.21 que le module élastique du système ternaire PE/PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 6\%$ (i.e. $\phi_{\rightarrow nod} \approx 0,8\%$ et $\phi_{\rightarrow PA} \approx 5,2\%$) présente une valeur plateau proche de celle obtenue pour le nanocomposite PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 5\%$. Les très faibles écarts, obtenus sur toute la gamme de pulsations, entre ces deux systèmes sont

attribués à la contribution des nodules de PE et à l'effet de structure de l'argile dans la matrice des systèmes ternaires. En revanche, des écarts importants sont observés aux faibles pulsations entre le module élastique du système ternaire PE/PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 2\%$ (i.e $\phi_{\rightarrow nod} \approx 0,8\%$ et $\phi_{\rightarrow PA} \approx 1,2\%$) et celui du nanocomposite PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 1\%$.

Pour des taux de charge élevés ($\phi_{C30B} \geq 5\%$) nous en déduisons que le comportement rhéologique est dominé par la contribution des nanocharges argileuses dispersées dans la matrice.

La Figure 3.22 représente pour les systèmes à matrice PA le module visqueux G'' en fonction de la pulsation.

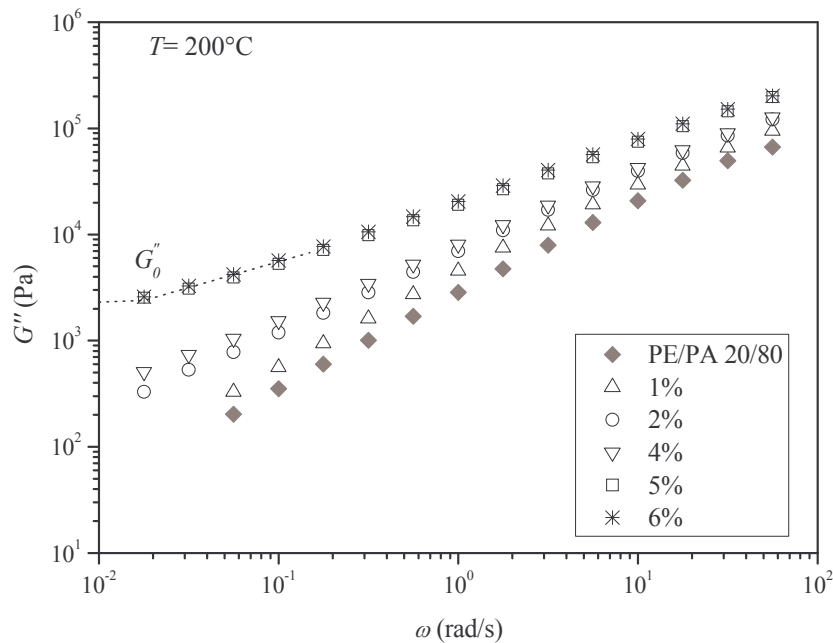


Figure 3.22. Module visqueux G'' en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Le module visqueux dépend de moins en moins de la pulsation d'excitation aux basses pulsations lorsque la fraction massique de Cloisite® C30B augmente. Pour $\phi_{C30B} > 4\%$, une tendance à l'apparition d'un module visqueux plateau, moins marquée que celle observée sur le module élastique, est obtenue. Notons également que la valeur plateau du module visqueux est nettement inférieure à celle du module élastique. Le comportement des mélanges ternaires est donc majoritairement élastique.

La Figure 3.23 représente pour les systèmes à matrice PA (région III) les valeurs expérimentales de la viscosité complexe η^* et celles ajustées à l'aide du modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda à seuil, en fonction de la pulsation.

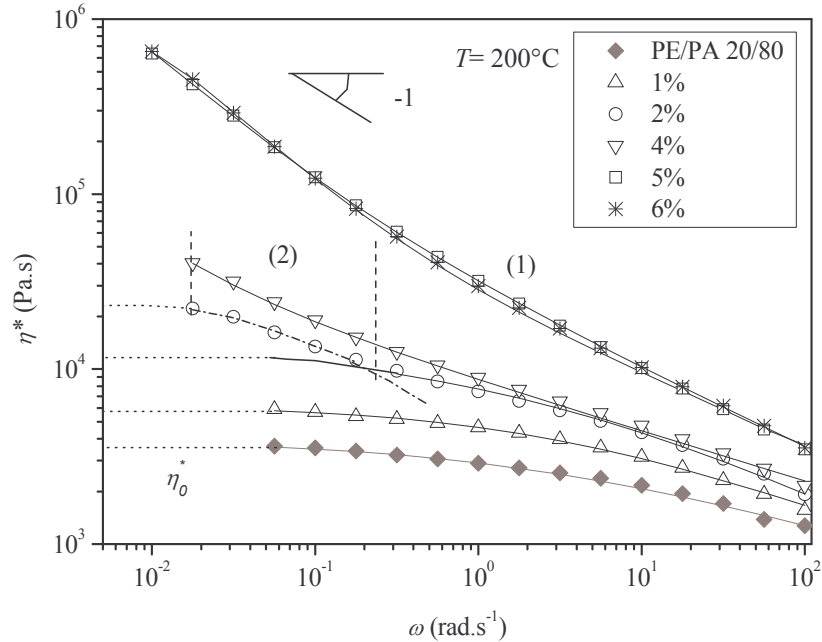


Figure 3.23. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III) : valeurs expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

Les paramètres rhéologiques du modèle de Carreau-Yasuda à seuil sont présentés dans le Tableau 3.9.

ϕ_{C30B} (%)	τ_0 (Pa)	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	a	m
0	-	4 000	0,30	0,43	0,72
1	-	6 200	0,40	0,55	0,66

2	(1)	-	0,50	0,41	0,53
		(2)	42	3,26	0,64

4	370	24 300	25	0,71	0,70
5	4 820	154 000	47	9,06	0,55
6	4 970	154 500	53	4,28	0,50

Tableau 3.9. Paramètres rhéologiques d'ajustement du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes PE/PA/C30B à matrice PA (région III).

La Figure 3.23 met en évidence un changement de comportement en fonction de la fraction massique d'argile.

Pour $\phi_{C30B} \leq 2\%$, le comportement rhéologique des systèmes à matrice PA (région III) est newtonien. La viscosité newtonienne η_0^* augmente avec la fraction massique de Cloisite[®] C30B (Tableau 3.9).

Pour $\phi_{C30B} = 2\%$, le comportement peut être ajusté en superposant deux modèles de Carreau. Aux hautes pulsations (zone 1), le temps caractéristique λ ainsi que les paramètres a et m sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour l'alliage PE/PA et le système chargé à 1 %. Aux basses pulsations (zone 2), la viscosité newtonienne et le temps caractéristique augmentent fortement. Cet accroissement peut être attribué non seulement à la contribution viscoélastique de l'interphase, mais aussi à l'argile dispersée dans la matrice ($\phi_{\rightarrow PA} \approx 1,2\%$).

À partir de $\phi_{C30B} = 4\%$, la Figure 3.23 montre qu'il n'est plus possible de déterminer une viscosité newtonienne η_0^* . La viscosité complexe peut être décrite aux basses pulsations par une loi puissance $\eta^* = \omega^{-(n-1)}$ dont la valeur de l'exposant croît avec la fraction massique de Cloisite[®] C30B. L'ajustement du comportement rhéologique avec le modèle de Carreau-Yasuda à seuil met en évidence l'existence d'une contrainte seuil τ_0 dont la valeur augmente avec le taux de charge (Tableau 3.9). Pour $\phi_{C30B} \geq 4\%$ (i.e $\phi_{\rightarrow nod} \approx 0,8\%$ et $\phi_{\rightarrow PA} \geq 3,2\%$), le comportement rhéologique des systèmes à matrice PA est dominé par la dispersion des entités argileuses dans la matrice.

Enfin, l'indice de pseudo-plasticité m est indépendant de la fraction massique d'argile, ce dernier restant du même ordre que celui obtenu pour la matrice PA ($m \approx 0,75$).

3.3.2. Comportement non linéaire.

Les Figures 3.24.a et 3.24.b représentent la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement.

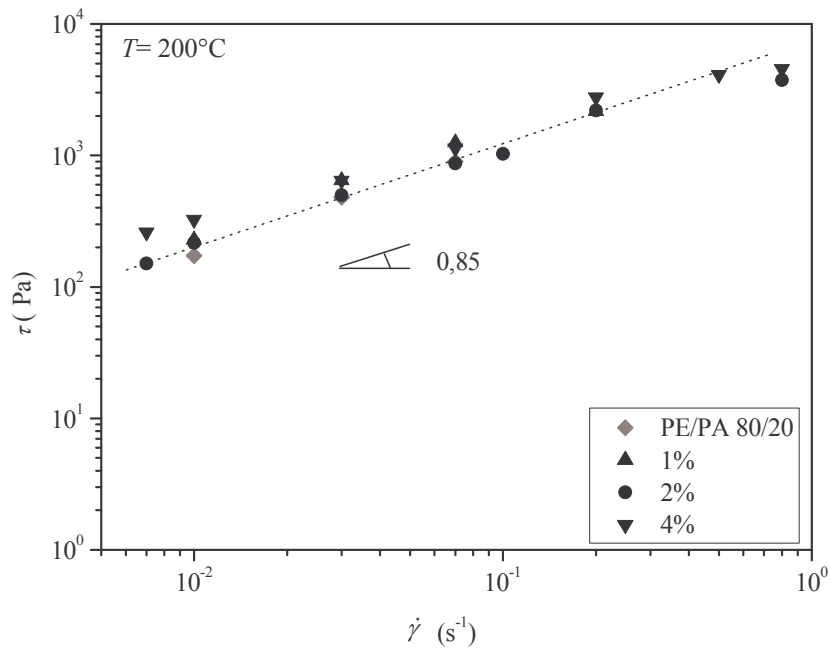


Figure 3.24.a. Contrainte τ en fonction du taux de cisaillement pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

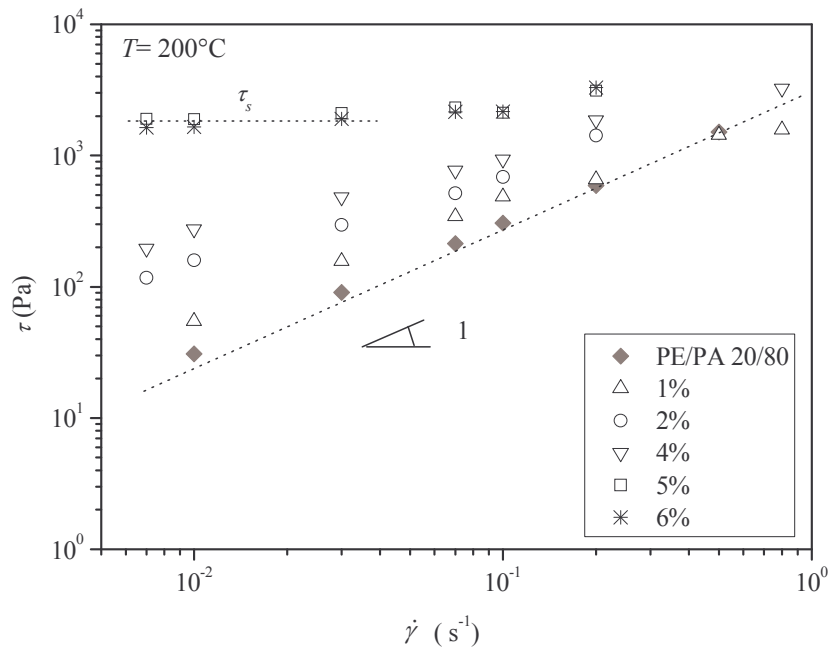


Figure 3.24.b. Contrainte τ en fonction du taux de cisaillement pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Pour les systèmes ternaires à matrice PE (région I), nous observons un comportement rhéofluidifiant identique à celui de l'alliage PE/PA 80/20. Quel que soit le taux de charge étudié, la contrainte est une fonction croissante du taux de cisaillement et suit une loi puissance d'exposant 0,85.

En revanche, pour les systèmes à matrice PA (région III), les courbes d'écoulement peuvent être décrites par la loi puissance $\tau = \dot{\gamma}^n$ dont la valeur de l'exposant n tend vers 0 lorsque le taux de charge augmente. Un tel comportement a été observé pour des nanocomposites PA/C30B : *T. Razafinimaro* a mis en évidence une fraction massique de Cloisite® C30B $\phi_{C30B} \approx 2\%$ marquant pour les nanocomposites PA/C30B, la transition entre un comportement rhéofluidifiant et un comportement à seuil [8]. Le comportement à seuil est attribué à la formation d'un réseau tridimensionnel argileux qui est renforcé lorsque la fraction massique de Cloisite® C30B augmente. Les valeurs de la contrainte seuil τ_s , mises en évidence sur la Figure 3.24.b, sont comparées à celles notées τ_0 , prédites par le modèle de Carreau-Yasuda, et sont présentées en fonction du taux de charge dans le Tableau 3.10.

Systèmes ternaires PE/PA/C30B (région III)				Nanocomposites PA/C30B		
ϕ_{C30B} (%)	$\phi_{\rightarrow PA}$ (%)	τ_s (Pa)	τ_0 (Pa)	ϕ_{C30B} (%)	τ_s (Pa)	τ_0 (Pa)
4	3,2	-	370	4	750	840
5	4,2	1 800	4 820	5	1 200	4 400
6	5,2	1 700	4 970			

Tableau 3.10. Contraintes seuil : valeurs expérimentales τ_s et ajustées τ_0 pour les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PA (région III). Les contraintes seuil des nanocomposites PA/C30B élaborés dans les mêmes conditions sont données à titre indicatif.

Le Tableau 3.10 montre que la contrainte seuil τ_0 obtenue à l'aide du modèle de Carreau-Yasuda est supérieure à la contrainte seuil, τ_s , mesurée expérimentalement.

Pour les systèmes ternaires préparés à $\phi_{C30B} = 5\%$ et 6% , les contraintes seuil τ_s sont sensiblement identiques. Nous avons déjà observé que le comportement viscoélastique de ces deux systèmes présente une valeur G_0' voisine (Figure 3.20).

Le Tableau 3.10 montre également que pour le système ternaire préparé à $\phi_{C30B} = 5\%$ (i.e $\phi_{\rightarrow nod} \approx 0,8\%$ et $\phi_{\rightarrow PA} \approx 4,2\%$), la contrainte seuil τ_s est supérieure à celle mesurée pour le nanocomposite PA/C30B préparé à $\phi_{C30B} = 4\%$. Cette différence peut être attribuée à la contribution des nodules de PE recouverts d'une interphase.

Les courbes d'écoulement mettent également en évidence un comportement de type seuil pour les systèmes ternaires à matrice PA (région III) fortement chargés (Figure 3.25).

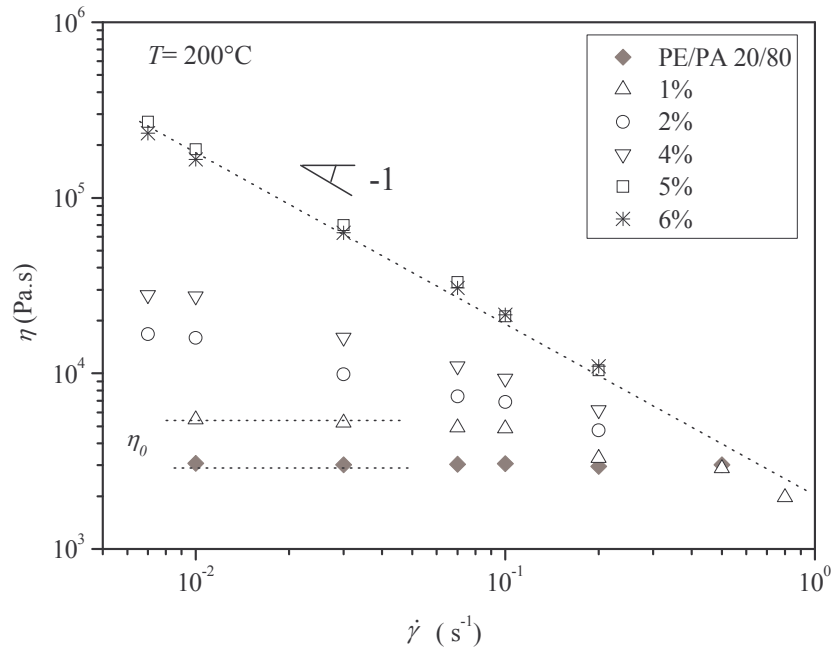


Figure 3.25. Viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques de C30B.

En effet, à partir de $\phi_{C30B} = 5\%$, la viscosité apparente η peut être décrite par une loi puissance $\eta = \dot{\gamma}^{n-1}$ avec $n = 0$.

Afin de vérifier la loi de Cox-Merz, nous superposons sur les Figures 3.26.a et 3.26.b, la viscosité apparente (en fonction du taux de cisaillement) et la viscosité complexe (en fonction de la pulsation) pour les systèmes étudiés.

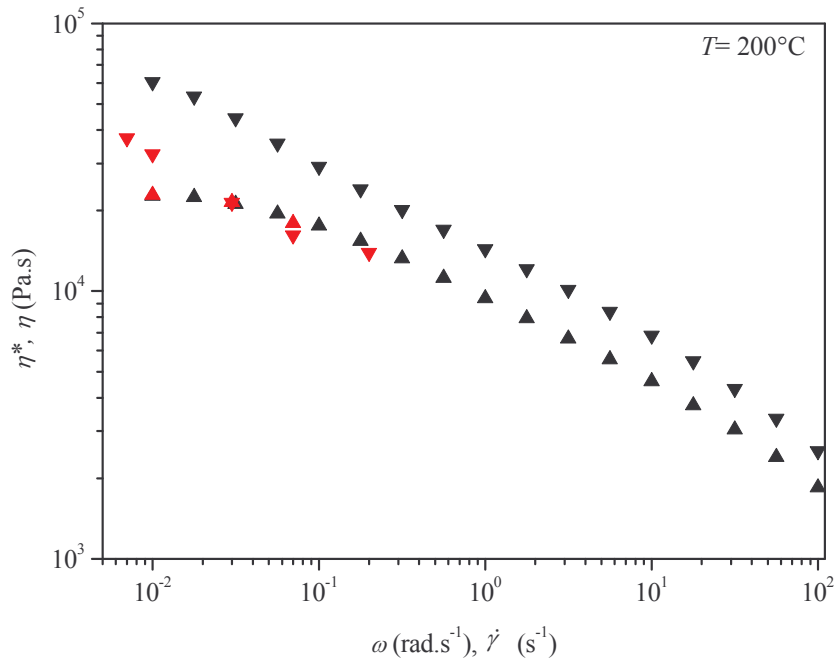


Figure 3.26.a. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation (noir) et viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement (rouge), pour les systèmes à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques d'argile : ($\blacktriangle, \blacktriangle$) 1% et ($\blacktriangledown, \blacktriangledown$) 4%.

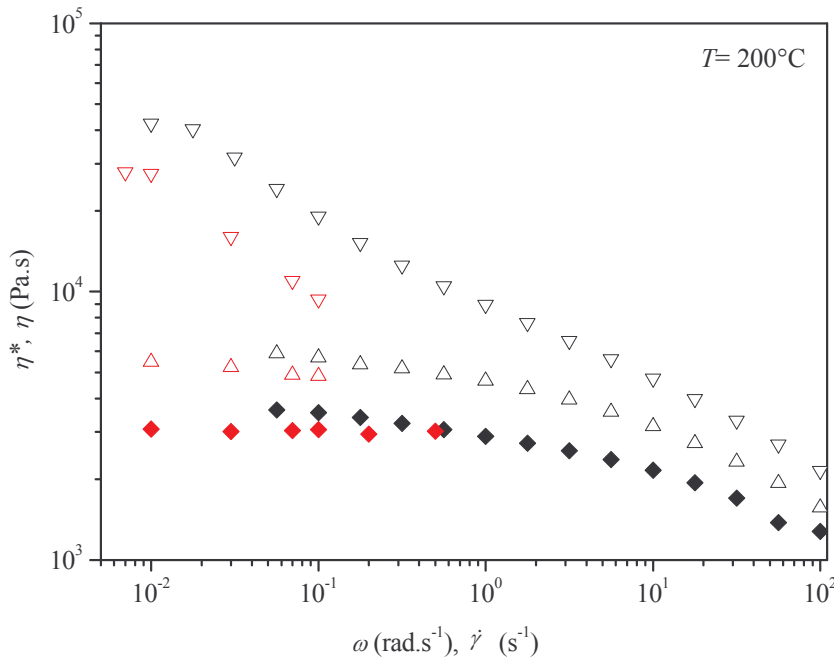


Figure 3.26.b. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation (noir) et viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement (rouge), pour les systèmes à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques d'argile : (\triangle, \triangle) 1% et (∇, ∇) 4%.

Les Figures 3.26.a et 3.26.b montrent que la relation de Cox-Merz ($\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$) est vérifiée sur toute la gamme de cisaillement étudiée avec le RDA II pour les systèmes préparés à $\phi_{C30B} = 1\%$. Au-delà de ce taux de charge, la relation de Cox-Merz n'est plus vérifiée.

Les Figures 3.27.a et 3.27.b représentent la première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement.

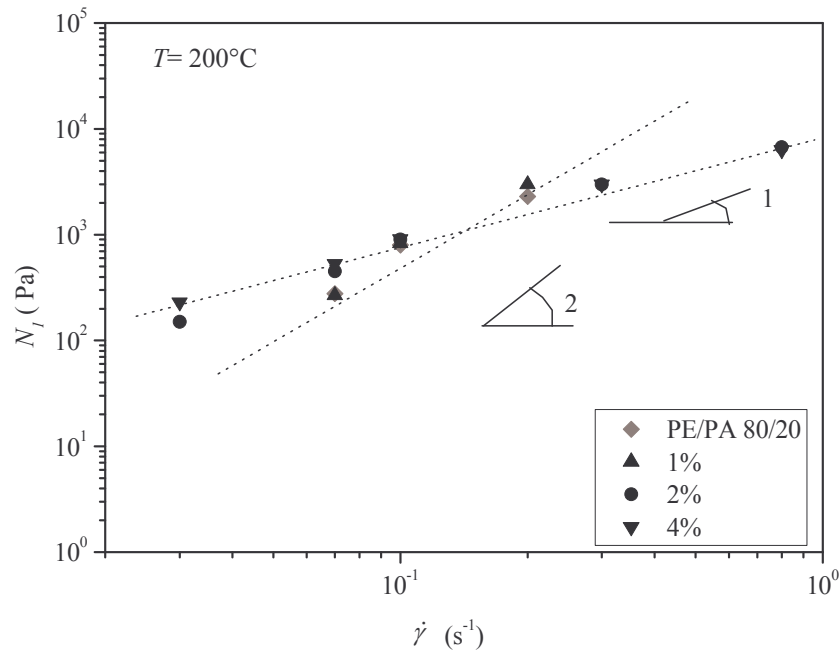


Figure 3.27.a. Première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement pour l'alliage PE/PA 80/20 (région I) et les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PE (région I) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

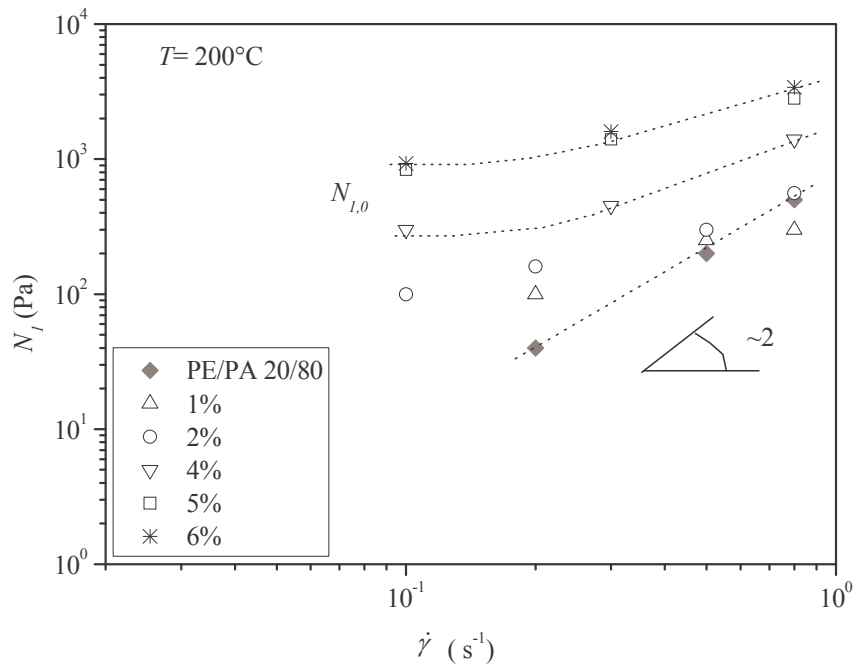


Figure 3.27.b. Première différence des contraintes normales N_I en fonction du taux de cisaillement pour l'alliage PE/PA 20/80 (région III) et les systèmes ternaires PE/PA/C30B à matrice PA (région III) préparés à différentes fractions massiques de Cloisite® C30B.

Lorsque le PE est matrice (région I), la première différence des contraintes normales est une fonction quadratique du taux de cisaillement pour l'alliage et pour le système ternaire préparé à $\phi_{C30B} = 1\%$. À partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, la première différence des contraintes normales est une fonction linéaire du taux de cisaillement.

Pour les systèmes à matrice PA (région III), l'évolution de la première différence des contraintes normales (N_I) est différente suivant le taux de charge :

- (i) en l'absence d'argile, N_I est une fonction quadratique du taux de cisaillement, (chapitre 2).
- (ii) pour les systèmes ternaires faiblement chargés ($0 < \phi_{C30B} \leq 2\%$), la première différence des contraintes normales est une fonction croissante dépendant plus faiblement du taux de charge.
- (iii) à partir de $\phi_{C30B} = 4\%$, le comportement élastique des systèmes à matrice PA présente aux faibles taux de cisaillement une valeur plateau $N_{I,0}$ qui augmente avec le taux de charge. Ces valeurs sont présentées en fonction du taux de charge dans le Tableau 3.11 et comparées à celles obtenues pour les nanocomposites PA/C30B préparés à 12 minutes.

Systèmes ternaires PE/PA/C30B (région III)			Nanocomposites PA/C30B	
ϕ_{C30B} (%)	$\phi_{\rightarrow PA}$ (%)	$N_{I,0}$ (Pa)	ϕ_{C30B} (%)	$N_{I,0}$ (Pa)
2	1,2	pas de plateau	2	350
4	3,2	350	4	1 000
5	4,2	850	5	900
6	5,2	1 000		

Tableau 3.11. Valeur plateau de la première différence des contraintes normales $N_{I,0}$ en fonction du taux de charge. Les valeurs obtenues pour les nanocomposites préparés dans les mêmes conditions sont données à titre indicatif.

Le Tableau 3.11 met en évidence l'augmentation de $N_{I,0}$ avec le taux de charge et montre qu'une valeur plateau est obtenue à plus faibles taux de charge pour les nanocomposites que pour les systèmes ternaires à matrice PA. À partir d'un taux de charge de 4% dans la matrice, la valeur plateau $N_{I,0}$ des systèmes ternaires à matrice PA est du même ordre de grandeur que celle du nanocomposite, $N_{I,0} \approx 1\ 000$ Pa.

Lorsque le taux de cisaillement augmente, nous observons sur la Figure 3.27.b que le comportement élastique des systèmes ternaires à matrice PA (région III) tend à se rapprocher

de celui de la matrice. Ce résultat, également observé pour des nanocomposites, est attribué à l'orientation des entités argileuses dans la matrice [18].

REFERENCES

- [1] M. Mehrabzadeh, M. R. Kamal, *Polymer-Clay Nanocomposites Based on Blends of PA6 and PE*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 80, 1083-1092, **2002**.
- [2] Y. Yoo, C. Park, S-G. Lee, K-Y. Choi, D. S. Kim, J. H. Lee, *Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends*, Macromolecular Chemistry and Physics, 206, 878-884, **2005**.
- [3] B. B. Khatua, D. J. lee, H. Y. Kim, J. K. Kim, *Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends*, Macromolecules, 37, 2454-2459, **2004**.
- [4] G-X. Chen, H-S. Kim, E-S. Kim, J-S. Yoon, *Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends*, Polymer, 46, 11829-11836, **2005**.
- [5] J. W. Lim, A. Hassan, A. R. Rahamat, M. U. Wahit, *Morphology, thermal and mechanical behaviour of polypropylene nanocomposites toughened with poly(ethylene-co-octene)*, Polymer International, 55, 204-215, **2006**.
- [6] J. S. Hong, H. Namkung, K. H. Ahn, S. J. Lee, C. Kim, *The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends*, Polymer, 47, 3967-3975, **2006**.
- [7] T. D. Fornes, P. J. Yoon, K. Keskkula, D. R. Paul, *Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight*, Polymer 42, 9929-9940, **2001**.
- [8] T. Razafinimaro, *Etude des Relations Structure-Propriétés Rhéologiques et Mécaniques de Nanocomposites Polyamide12/Argile : Effet de la Fraction Volumique et des Conditions de Mélangeage*, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, **2006**.

- [9] J. F. Paliérne, *Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension*, *Rheologica Acta*, 29, 204-214, **1990**.
- [10] D. Graebing, R. Muller, J. F. Paliérne, *Linear viscoelastic behaviour of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids*, *Macromolecules*, 26, 320-329, **1993**.
- [11] J. S. Hong, Y. K. Kim, K. Y. Ahn, S. J. Lee, C. Kim, *Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite*, *Rheologica Acta*, 46, 469-478, **2007**.
- [12] M. Feng, F. Gong, C. Zhao, G. Chen, S. Zhang, M. Yang, *Effect of clay on the morphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/clay nanocomposites*, *Polymer International*, 53, 1529-1537, **2004**.
- [13] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends*, *Polymer*, 45, 8403-8413, 2004.
- [14] M. Moan, J. Huitric, P. Médéric, J. Jarrin, *Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends*, *Journal of Rheology*, 44(5), 1-19, **2000**.
- [15] Y. T. Lim, O. O. Park, *Phase morphology and rheological behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites*, *Rheologica Acta*, 40, 220-229, **2001**.
- [16] P. Médéric, T. Razafinimaro, T. Aubry, *Influence of Melt-Blending Conditions on Structural, Rheological and Interfacial Properties of Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposites*, *Polymer Engineering and Science*, 46, 986-994, **2006**.
- [17] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, *Rheological Investigation of the Melt State Elastic and Yield Properties of a Polyamide-12 layered Silicate Nanocomposite*, *Journal of Rheology*, 49, 425-440, **2005**.

- [18] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 464-470, **2001**.

CHAPITRE 4

SYSTEMES TERNAIRES PE/PA/C30B: EFFET DU MODE D'ELABORATION ET DES CONDITIONS DE MELANGEAGE

L'influence du mode d'élaboration et des conditions de mélangeage sur la morphologie et les propriétés macroscopiques de mélanges de polymères chargés de nanoparticules a été très peu étudiée dans la littérature. De plus, à notre connaissance, la plupart des études portent sur des nanosphères de silice. *Elias et al.* [1,2] ainsi que *Yang et al.* [3] ont montré que la localisation de nanosphères de silice dans des mélanges de polymères est étroitement liée au mode d'élaboration utilisé : malaxage simultané des trois composants ou utilisation d'un mélange maître polymère/silice. En effet le mode d'élaboration, par les interactions thermodynamiques et les effets cinétiques qu'il engendre, influence fortement la migration de la silice à l'interface entre les deux polymères ou d'une phase polymère vers l'autre [4]. Toutefois, il est à noter qu'une étude récente a montré que les conditions de mélangeage affectent le degré d'exfoliation de l'argile [5]. Pour leur part, *Su et al.* [6] se sont intéressés à l'influence du temps de mélangeage sur la morphologie, d'un système polypropylène/polyamide 6/argile. À défaut d'études menées sur les relations entre élaboration et propriétés des mélanges de polymères chargés de nanoparticules d'argile lamellaires, la plupart des travaux consacrés à ces matériaux ont montré que les nanoparticules à rapport de forme élevé migrent à l'interface créant une interphase matrice/nodule [7-11]. À fractions massiques suffisantes, l'interphase étant complètement établie, elles sont alors également présentes dans la phase pour laquelle elles ont le plus d'affinité [7, 12, 13]. Il nous a donc semblé judicieux de nous intéresser, même à titre exploratoire, à l'élaboration des mélanges Polyéthylène/Polyamide chargés de Cloisite[®] C30B.

Par conséquent, l'objectif de ce quatrième chapitre est de comparer en termes de structure, de morphologie et de rhéologie, les systèmes ternaires préparés à partir de

nanocomposites PA/C30B à ceux élaborés par malaxage simultané (chapitre 3). Les propriétés des systèmes ternaires élaborés à partir d'un mélange maître (nanocomposite) sont également étudiées en fonction de la structure du nanocomposite, modifiée via les conditions de mélangeage. Ce chapitre comprend trois parties. Premièrement, nous précisons les modes d'élaboration et les conditions de mélangeage et nous définissons les notations utilisées. Deuxièmement, nous présentons les caractéristiques structurales et morphologiques des systèmes observées en microscopie électronique. Troisièmement, le comportement rhéologique est étudié en cisaillement oscillatoire puis discuté au regard des caractéristiques structurales et morphologiques.

4.1. MODE D'ELABORATION ET CONDITIONS DE MELANGEAGE.

Deux modes d'élaboration sont envisagés dans ce chapitre.

- Les systèmes PE/[PA/C30B] sont préparés à partir d'un nanocomposite PA/C30B, noté S_1 , prémalaxé dans les conditions de mélangeage suivantes : 200°C, 32 tr.min⁻¹ et 6 min. Ce nanocomposite est ensuite malaxé avec le PE dans les mêmes conditions. Les systèmes ternaires obtenus sont notés PE/ S_1 .
- Les systèmes PE/ S_1 sont comparés aux mélanges PE/PA/C30B élaborés par malaxage simultané des composants (chapitre 3). Pour ces derniers, nous rappelons les conditions de mélangeage : 200°C, 32 tr.min⁻¹ et 12 min. Il est à noter que pour chaque mode d'élaboration, le temps de séjour total des nanocharges dans le mélangeur interne est de 12 min.

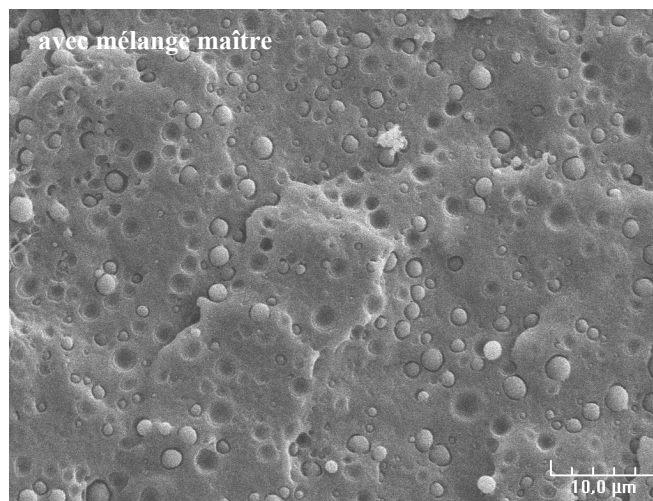
Les systèmes précédents sont préparés pour différentes fractions de PA, ϕ_{PA} , variant de 0 à 100%. Le taux de charge, ϕ_{C30B} , évolue pour chaque système de 1 à 4%, relativement à la fraction massique de PA.

Afin d'étudier l'effet de la structuration de l'argile au sein du système sur les propriétés des mélanges ternaires, nous préparons des systèmes PE/ S_2 obtenus à partir d'un nanocomposite S_2 prémalaxé à 200°C, 100 tr.min⁻¹ et 6 min, dont la structure est légèrement mieux exfoliée que celle du nanocomposite S_1 (chapitre 2). Les systèmes PE/ S_2 sont préparés à différentes fractions de PA et pour $\phi_{C30B} = 1\%$.

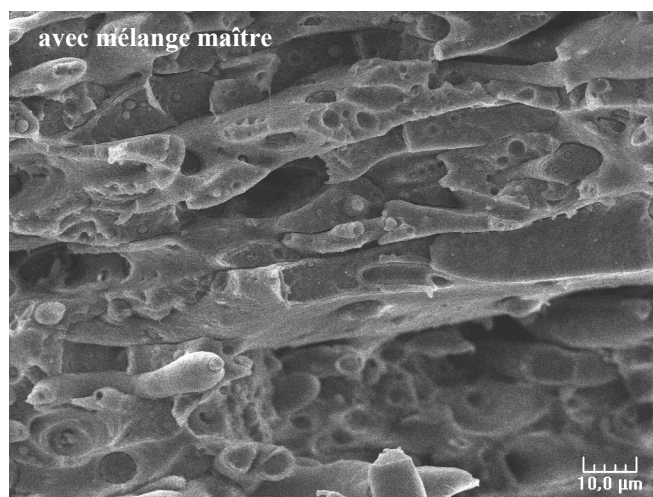
4.2. CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE.

4.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Les Figures 4.1.a, 4.1.b et 4.1.c représentent les clichés obtenus pour les systèmes ternaires PE/S₁ préparés à différentes fractions de PA et à une fraction d'argile $\phi_{C30B} = 1\%$.



**Figure 4.1.a. $\phi_{PA} = 10\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$:
Morphologie nodulaire (nodules de PA).**



**Figure 4.1.b. $\phi_{PA} = 50\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$:
Morphologie co-continue.**

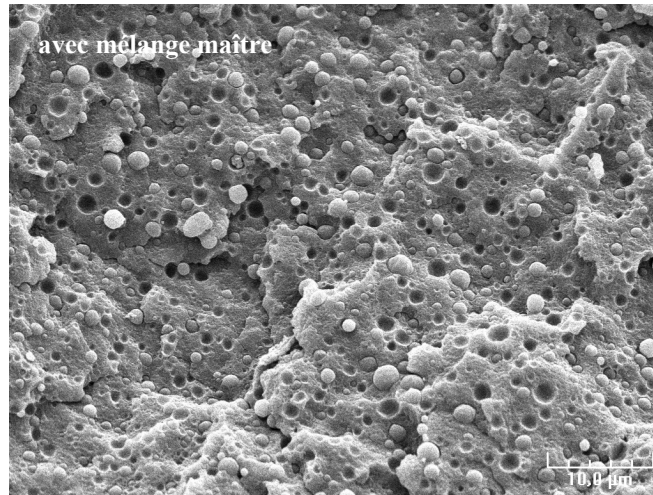


Figure 4.1.c. $\phi_{PA} = 90\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$:
Morphologie nodulaire (nodules de PE).

Les observations morphologiques des systèmes précédents sont récapitulées en fonction de la fraction de PA dans le Tableau 4.1.

ϕ_{PA} (%)	Observations
10, 20	Morphologie nodulaire (région I – nodules de PA)
30, 40	Coexistence de nodules et de fibres
50	Morphologie co-continue
60	Coexistence de nodules et de fibres
70, 80, 90	Morphologie nodulaire (région III – nodules de PE)

} région II

Tableau 4.1. Description de la morphologie des systèmes PE/S₁ préparés à $\phi_{C30B} = 1\%$ en fonction de la fraction de PA.

La caractérisation morphologique des systèmes PE/S₁ présente trois régions en fonction de la fraction de PA, ce qui a également été observé pour les systèmes PE/PA/C30B préparés à $\phi_{C30B} = 1\%$ (Tableau 3.1).

Néanmoins, pour des systèmes chargés à $\phi_{C30B} = 1\%$, une différence notable de morphologie est observée à $\phi_{PA} = 30\%$ (région I) suivant le mode d'élaboration utilisé. En effet, la morphologie du système PE/PA/C30B est nodulaire (Figure 4.2.a) tandis que le système PE/S₁ présente une morphologie de transition caractérisée par la coexistence de nodules et de fibres (Figures 4.2.b).

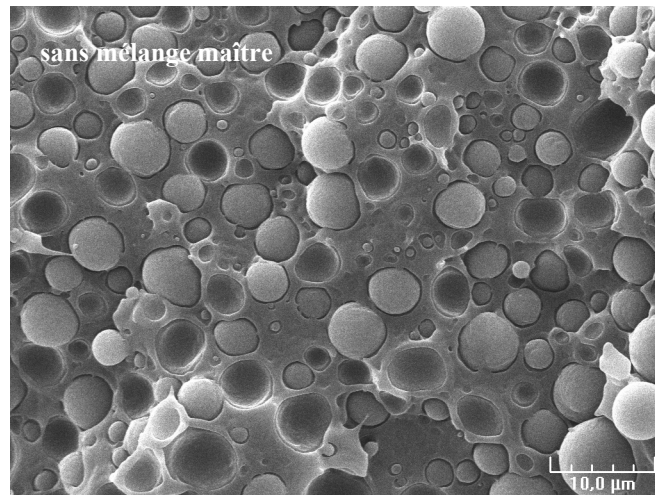


Figure 4.2.a. $\phi_{PA} = 30\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/PA/C30B.
Morphologie nodulaire (nodules de PA).

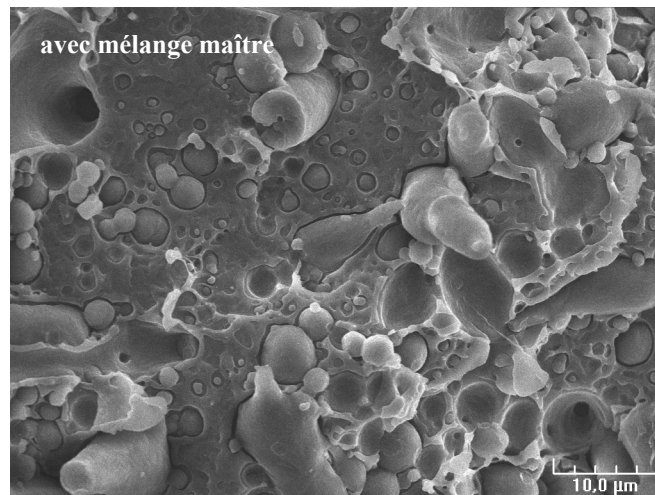


Figure 4.2.b. $\phi_{PA} = 30\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/S1.
Morphologie de transition caractérisée par la coexistence de nodules et de fibres de PA.

Lorsque la morphologie est nodulaire, le diamètre moyen en nombre est représenté en fonction de la fraction de PA, pour les deux modes d'élaboration, à différents taux de charge (Figures 4.3.a, 4.3.b et 4.3.c).

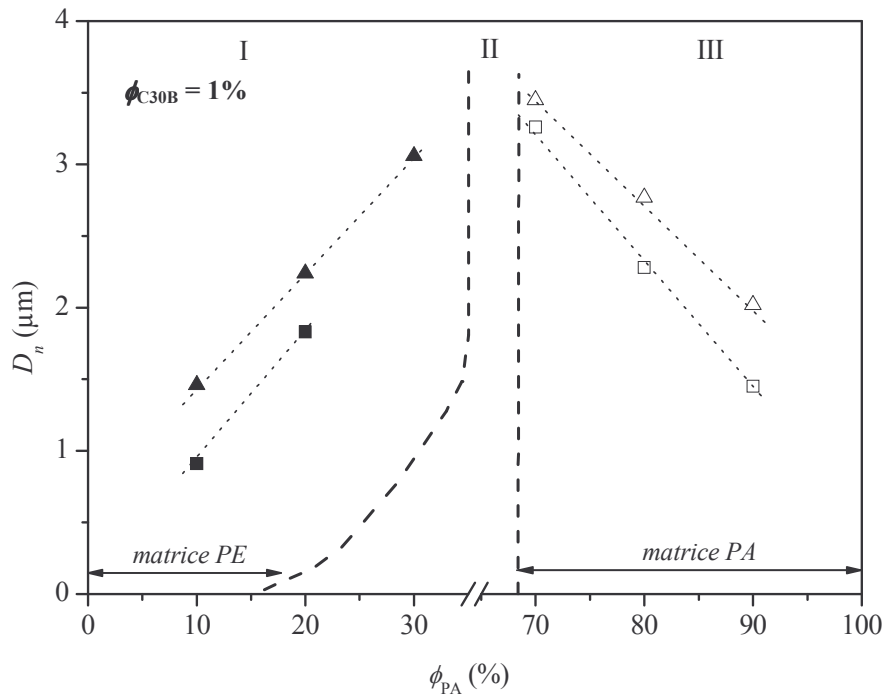


Figure 4.3.a. D_n en fonction de la fraction de PA à $\phi_{C30B} = 1\%$ pour les deux modes d'élaboration :
 ($\blacktriangle, \triangle$) PE/PA/C30B – malaxage simultané.
 (\blacksquare, \square) PE/S₁ – malaxage à partir du mélange maître.

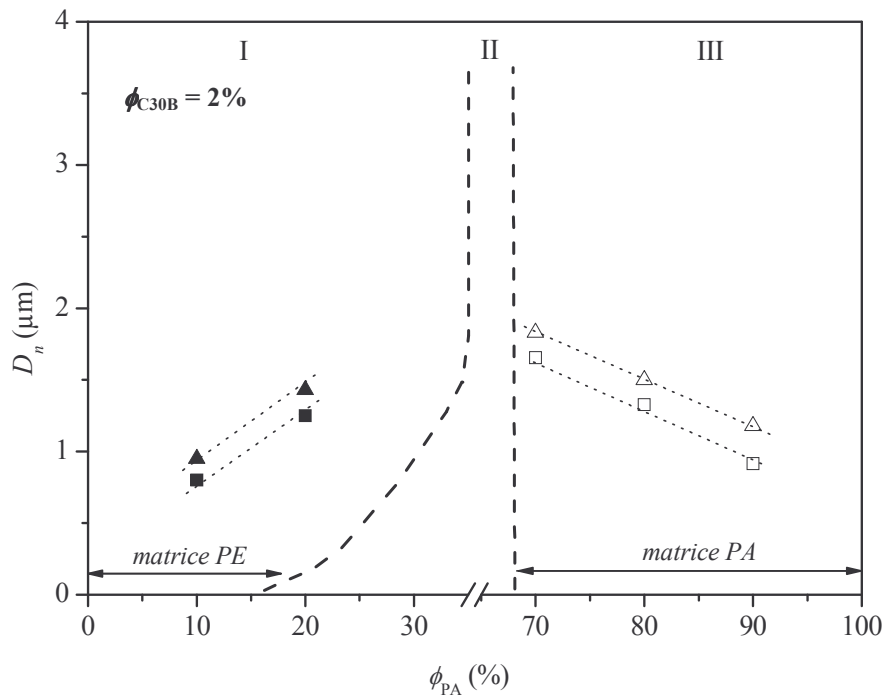


Figure 4.3.b. D_n en fonction de la fraction de PA à $\phi_{C30B} = 2\%$ pour les deux modes d'élaboration :
 ($\blacktriangle, \triangle$) PE/PA/C30B – malaxage simultané.
 (\blacksquare, \square) PE/S₁ – malaxage à partir du mélange maître.

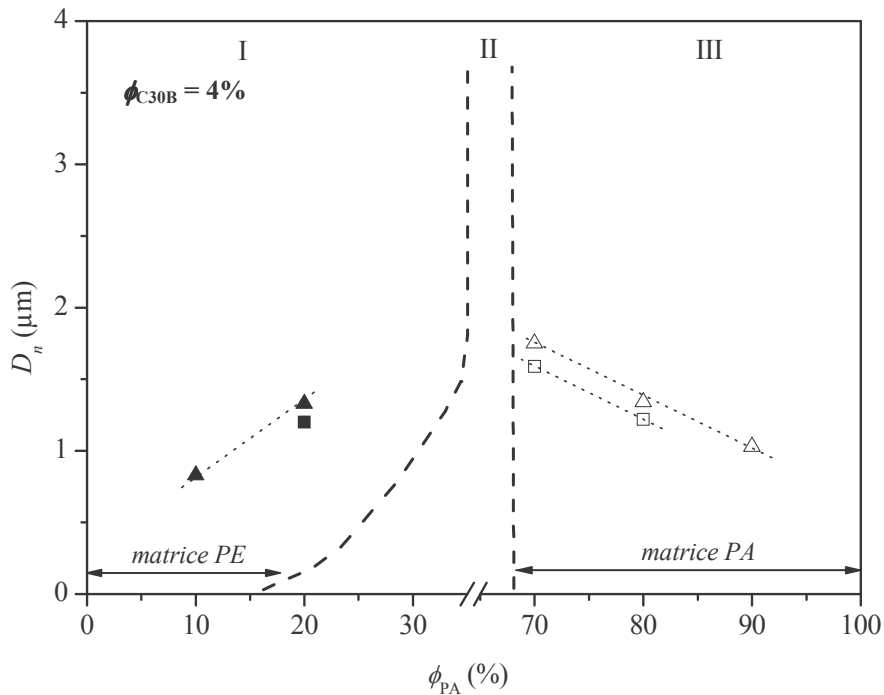


Figure 4.3.c. D_n en fonction de la fraction de PA à $\phi_{C30B} = 4\%$ pour les deux modes d'élaboration :
 (▲, △) PE/PA/C30B – malaxage simultané.
 (■, □) PE/S₁ – malaxage à partir du mélange maître.

Dans un premier temps, les Figures 4.3.a, 4.3.b et 4.3.c sont décrites en termes d'étendue des régions I et III.

Il a déjà été montré au chapitre 3, pour les systèmes PE/PA/C30B, que l'étendue de la région I diminue avec l'ajout d'argile. En effet, pour $\phi_{PA} = 30\%$, la morphologie est nodulaire quand $\phi_{C30B} = 1\%$ alors que fibres et nodules coexistent dès $\phi_{C30B} = 2\%$. Par contre, dans le cas du système préparé avec mélange maître, l'étendue de la région I semble indépendante du taux de charge, ne s'étendant que jusqu'à $\phi_{PA} = 20\%$ (Figures 4.3.a, 4.3.b et 4.3.c). Les différences de morphologie observées à $\phi_{PA} = 30\%$, quand le taux de charge est de 1% (Figures 4.2.a et 4.2.b), sont clairement attribuées au mode d'élaboration, qui affecte non seulement la structure de l'argile mais aussi sa migration dans les phases polymères. En effet, le phénomène de migration des entités argileuses dans les deux phases polymères lors du malaxage simultané est radicalement différent de celui existant lors du mélangeage de la phase PE avec le nanocomposite PA/C30B. Dans ce dernier cas, l'argile est, tout au long de l'élaboration, en présence seulement de la phase PA pour laquelle elle présente une affinité forte : ce temps de mélangeage entre l'argile et le PA, plus long, doit favoriser globalement l'intercalation et l'exfoliation de l'argile, comme cela a été mis en évidence dans le cas des nanocomposites (chapitre 2). Par contre, lors du malaxage simultané, l'argile se trouve

initialement dans la phase PE, qui fond avant la phase PA (Tableau 1.3), avant de migrer à l'interphase.

À l'inverse, l'étendue de la région III est indépendante du mode d'élaboration, quel que soit le taux de charge.

Les Figures 4.3.a, 4.3.b et 4.3.c sont maintenant décrites en termes de taille des nodules.

Le diamètre moyen en nombre augmente linéairement avec la fraction de phase dispersée sur les régions I et III, quel que soit le mode d'élaboration. Cette augmentation est moins marquée pour des taux de charge élevés.

À $\phi_{C30B} = 1\%$, la taille des nodules est nettement plus petite lorsque les systèmes sont préparés à partir du mélange maître (Figure 4.3.a). Les écarts en taille dus au mode d'élaboration augmentent avec la fraction de phase dispersée sur la région I et diminuent sur la région III. À fraction de phase dispersée fixée, les deux modes d'élaboration conduisent à une taille des nodules de PE (région III) supérieure à celle des nodules de PA (région I).

Pour $\phi_{C30B} = 2\%$ et 4% , la taille des nodules reste inférieure dans le cas de systèmes PE/S₁ (Figures 4.3.b et 4.3.c). Toutefois la diminution de taille due à l'utilisation d'un mélange maître semble de moins en moins marquée quand la fraction d'argile augmente. De plus, à partir de $\phi_{C30B} = 2\%$, ces écarts sont indépendants de la fraction de phase dispersée. À fraction de phase dispersée fixée, pour les deux modes d'élaboration, les nodules de PA et de PE ont des tailles quasiment identiques pour $\phi_{C30B} \geq 2\%$.

En résumé, la morphologie des systèmes ternaires semble être peu sensible à l'effet du mode d'élaboration dès $\phi_{C30B} = 2\%$. De plus, à ces taux de charge, quel que soit le mode d'élaboration utilisé, les tailles des nodules de PA et de PE sont quasi-identiques pour une même fraction de phase dispersée. Par conséquent, dans la suite de cette étude, les différents effets sur les propriétés morphologiques ne seront étudiés qu'à une fraction d'argile $\phi_{C30B} = 1\%$.

À $\phi_{C30B} = 1\%$, les systèmes PE/S₁ et PE/S₂, préparés à partir de nanocomposites dont la structure est légèrement différente, sont comparés en termes de caractéristiques morphologiques. Le diamètre moyen en nombre est représenté en fonction de la fraction de PA pour les deux systèmes (Figure 4.4).

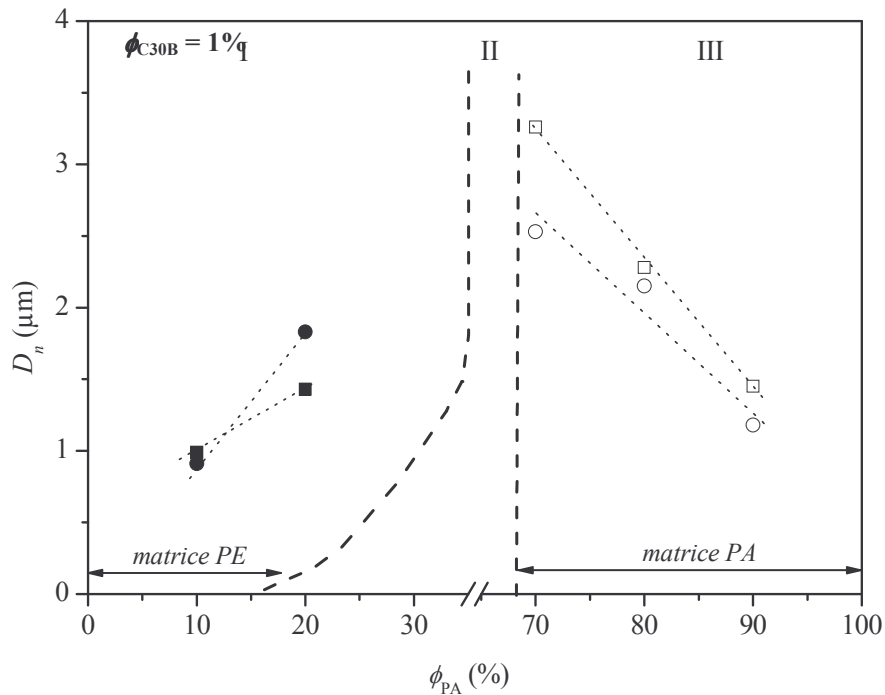


Figure 4.4. Diamètre moyen nombre D_n des nodules en fonction de la fraction de PA pour différentes conditions de mélangeage : (■, □) PE/S₁ et (●, ○) PE/S₂.

Augmenter la vitesse de malaxage lors de l'élaboration du nanocomposite, c'est-à-dire accroître son degré d'exfoliation (Tableau 2.4), conduit à augmenter sensiblement la taille des nodules de PA (région I) et à diminuer celle des nodules de PE (région III).

À fraction de phase dispersée fixée, les écarts entre la taille des nodules de PA et de PE, observés pour les systèmes PE/S₁, sont peu marqués pour les systèmes PE/S₂.

Les conditions de mélangeage, comme le mode d'élaboration, ne semblent pas influencer sur l'indice de polydispersité, qui est proche de 1 pour tous les systèmes.

Dans le but de préciser la localisation de l'argile, nous avons décidé de mener une caractérisation MET sur les systèmes chargés à $\phi_{C30B} = 1\%$ et ayant une fraction de phase dispersée de 20%, fraction pour laquelle les effets du mode d'élaboration et des conditions de mélangeage sont clairement marqués.

4.2.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission.

Les Figures 4.5.a, 4.5.b et 4.5.c représentent les clichés obtenus pour les systèmes ternaires à matrice PE (région I).

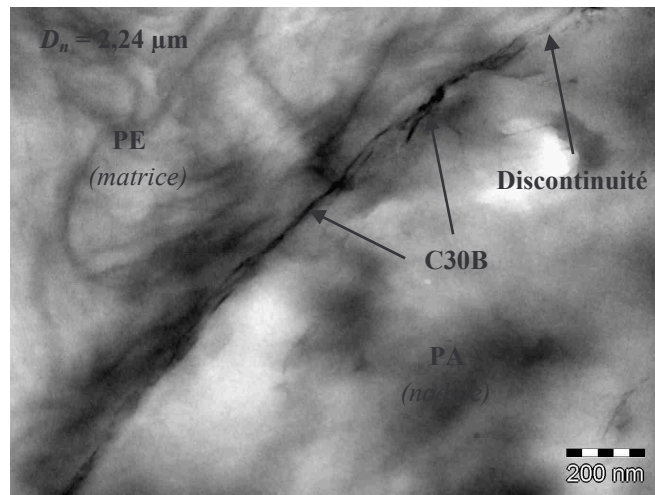


Figure 4.5.a. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/PA/C30B.
Interphase argileuse discontinue.

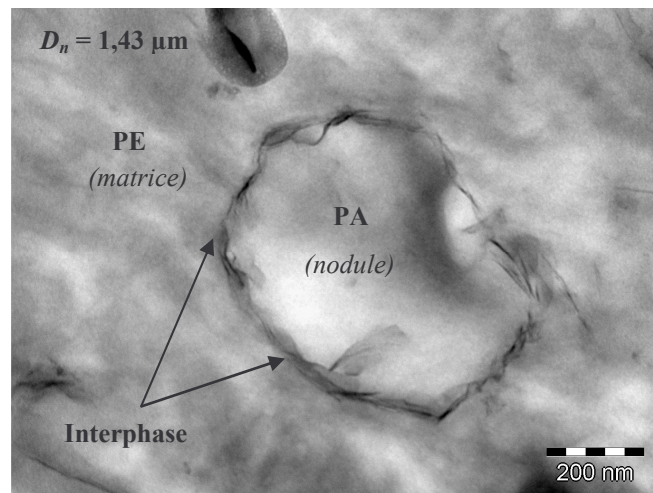


Figure 4.5.b. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/S₁.
Interphase argileuse discontinue.

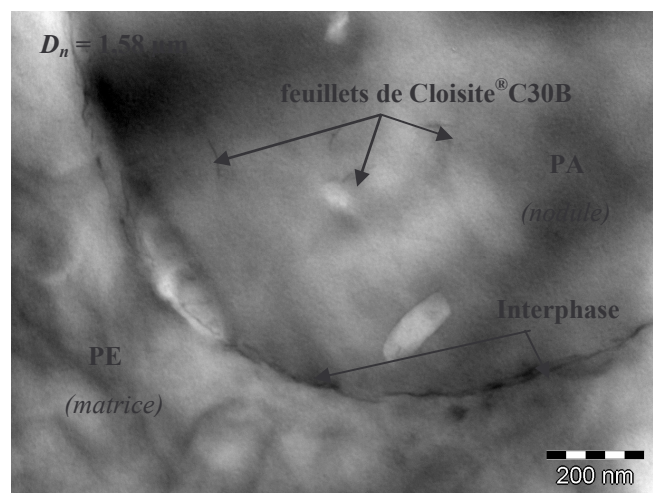


Figure 4.5.c. $\phi_{PA} = 20\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/S₂.
Interphase argileuse discontinue et feuillets d'argile dans les nodules de PA.

Les clichés précédents montrent que l'argile n'est jamais dispersée dans la phase PE, ce qui peut s'expliquer par l'affinité sélective des nanocharges avec le PA [14, 15]. Dans le cas des systèmes élaborés par mélangeage simultané, les entités argileuses, se trouvent initialement en faible quantité dans la phase PE lors du malaxage et ont eu le temps de migrer vers l'interface matrice/nodule [7, 14]. En fait, pour les systèmes PE/PA/C30B et PE/S₁, l'argile est localisée uniquement à l'interface matrice/nodules, créant une interphase argileuse discontinue (Figures 4.5.a et 4.5.b). Par contre, dans le cas des mélanges PE/S₂, l'interphase argileuse discontinue existe, mais des feuillets argileux sont également présents dans les nodules de PA (Figure 4.5.c).

Pour les systèmes PE/S₂, la localisation de l'argile dans les nodules de PA est attribuée à l'exfoliation du nanocomposite S₂ bien meilleure que celle du nanocomposite S₁ (chapitre 2). Les feuillets d'argile ont plus de difficultés à migrer à l'interphase que les entités argileuses à rapport de forme moins élevé.

Les Figures 4.6.a, 4.6.b et 4.6.c représentent les clichés obtenus pour les systèmes ternaires à matrice PA (région III).

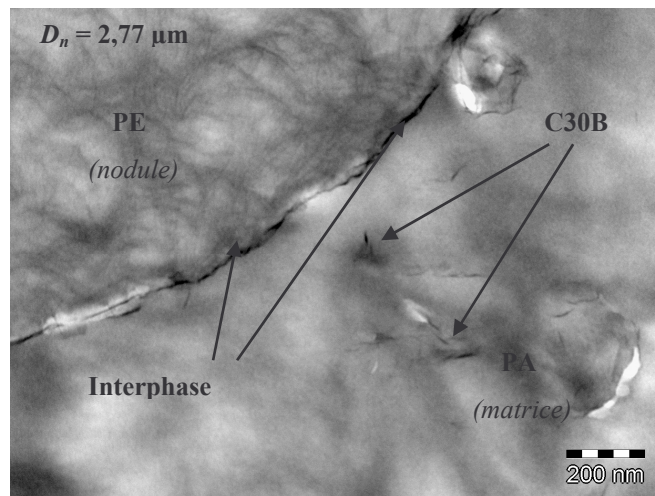


Figure 4.6.a. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/PA/C30B.
Interphase argileuse continue et argile dans la matrice PA.

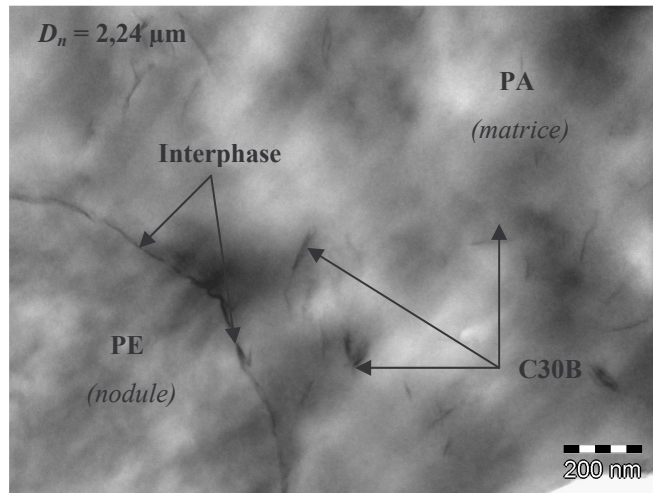


Figure 4.6.b. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/S₂.
Interphase argileuse continue et argile dans la matrice PA.

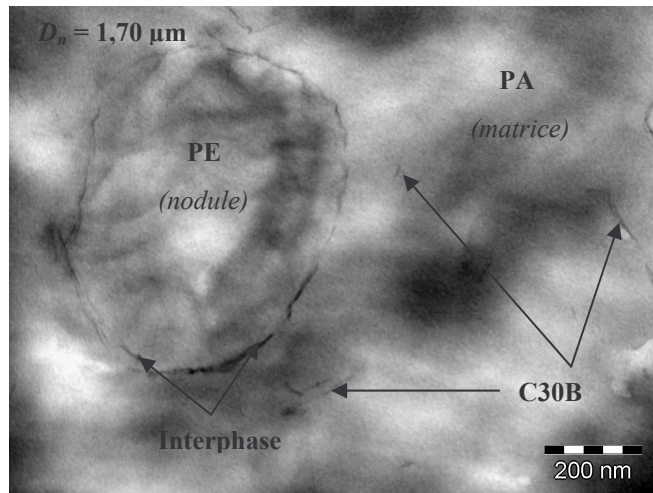


Figure 4.6.c. $\phi_{PA} = 80\%$, $\phi_{C30B} = 1\%$: système ternaire PE/S₂.
Interphase argileuse continue et argile dans la matrice PA.

Quel que soit le mode d'élaboration, les Figures 4.6.a, 4.6.b et 4.6.c montrent que l'argile est localisée non seulement à l'interface matrice/nodules mais aussi dans la matrice PA (région III). Le taux de charge étant massique par rapport à la fraction de PA, la quantité absolue d'argile est quatre fois plus élevée pour les systèmes à matrice PA (région III) que pour ceux à matrice PE (région I). Il n'est donc pas étonnant d'observer un nombre conséquent d'entités argileuses dans la matrice PA.

Nous nous intéressons aux caractéristiques de l'interphase de chacun des systèmes. Le Tableau 4.2 présente, pour chaque mode d'élaboration, le taux de recouvrement et l'épaisseur moyenne \bar{e} de l'interphase.

mode d'élaboration	Systèmes ternaires à matrice PE (région I)		Systèmes ternaires à matrice PA (région III)	
	Taux de recou- vrement (%)	\bar{e} (nm)	Taux de recou- vrement (%)	\bar{e} (nm)
PE/PA/C30B	75	7	94	9
PE/S ₁	75	8	90	12
PE/S ₂	75	8	96	12

Tableau 4.2. Taux de recouvrement (%) et épaisseur moyenne de l'interphase (nm) pour tous les systèmes étudiés.

Pour tous les systèmes à matrice PE (région I), le taux de recouvrement est d'environ 75%, mettant en évidence une interphase discontinue d'après le critère retenu au chapitre 3. Le Tableau 4.2 montre également que l'épaisseur moyenne de l'interphase est légèrement supérieure pour les systèmes préparés avec mélange maître. Les caractéristiques de l'interphase (épaisseur moyenne et continuité) sont indépendantes de la structure des nanocomposites S₁ et S₂.

Concernant les systèmes à matrice PA (région III), le taux de recouvrement, indépendant de l'élaboration du matériau, est supérieur à 90% traduisant l'existence d'une interphase continue (région III). En revanche, l'épaisseur de l'interphase des systèmes préparés à l'aide d'un mélange maître est significativement plus élevée que celle obtenue pour des systèmes élaborés par malaxage simultané. En effet, cette épaisseur varie de 9 nm pour les systèmes PE/PA/C30B à 12 nm pour les systèmes PE/S₁ et PE/S₂. Cette augmentation est plus marquée pour les systèmes à matrice PA que pour ceux à matrice PE. Pour les systèmes à matrice PA, les caractéristiques de l'interphase sont également indépendantes de la structure du nanocomposite.

Comme au chapitre 3, lorsque l'interphase est continue, ce qui est le cas des systèmes à matrice PA (région III), nous quantifions la fraction massique d'argile dans la matrice, $\phi_{\rightarrow PA}$. Ce calcul nécessite de connaître la fraction massique d'argile dans les nodules répartie à l'interface, $\phi_{\rightarrow nod}$ (Annexe 1). Les résultats sont présentés pour les différents modes d'élaboration et conditions de mélangeage dans le Tableau 4.3.

Systèmes ternaires à matrice PA (région III)			
mode d'élaboration	PE/PA/C30B	PE/S ₁	PE/S ₂
$\phi_{\rightarrow nod} (\%)$	0,3	0,45	0,45
$\phi_{\rightarrow PA} (\%)$	0,7	0,55	0,55

Tableau 4.3. Effet de l'élaboration sur la fraction massique d'argile dans les nodules répartie à l'interface et dans la matrice PA (région III).

Le calcul des deux fractions massiques d'argile, $\phi_{\rightarrow nod}$ et $\phi_{\rightarrow PA}$, nécessite la connaissance de la distance interréticulaire d_{ir} (Annexe). Les valeurs données dans le Tableau 4.3 sont calculées pour $d_{ir} = 3$ nm, correspondant à la distance interréticulaire obtenue à partir du diffractogramme d'un nanocomposite S₁ à structure intercalée ordonnée (Figure 2.13).

Le Tableau 4.3 montre que la fraction massique d'argile à l'interphase est plus importante pour les systèmes préparés à partir de mélanges maîtres possédant une aire interfaciale plus élevée (nodules de PE plus petits) et une interphase argileuse continue plus épaisse (Tableau 4.2). Cependant, en supposant que le niveau d'intercalation est moindre, soit d_{ir} plus petit, dans le cas du mélangeage simultané, la fraction d'argile à l'interphase est légèrement sous estimée.

Le Tableau 4.3 donne des valeurs de $\phi_{\rightarrow PA}$ identiques pour les systèmes PE/S₁ et PE/S₂, traduisant que la structure de l'argile n'est pas très différente dans les deux systèmes. Toutefois, dans le cas d'un système S₂ à structure intercalée plutôt désordonnée (chapitre 2), la distance interréticulaire moyenne dont il faudrait tenir compte dans le calcul serait légèrement supérieure à d_{ir} , entraînant une faible augmentation de $\phi_{\rightarrow PA}$.

L'épaisseur moyenne des entités argileuses dispersées dans la matrice PA (région III) a été mesurée pour tous les systèmes étudiés (Tableau 4.4).

mode d'élaboration	PE/PA/C30B	PE/S ₁	PE/S ₂
Épaisseur moyenne des entités (nm)	4	3	3

Tableau 4.4. Effet de l'élaboration sur l'épaisseur des entités argileuses dispersées dans la matrice PA (région III).

Le Tableau 4.4 montre que l'épaisseur moyenne des entités argileuses est légèrement supérieure pour les systèmes PE/PA/C30B par rapport à celles mesurées pour les systèmes préparés avec mélange maître (PE/S₁ et PE/S₂), confirmant le fait que le mélange maître améliore le degré d'exfoliation de l'argile. L'épaisseur moyenne des entités mesurée pour les

systèmes PE/S₁ et PE/S₂ ne met pas en évidence la faible différence d'exfoliation des nanocomposites S₁ et S₂. Pour chaque mode d'élaboration, les clichés MET des systèmes ternaires ont montré que les entités argileuses dispersées dans la matrice PA sont constituées de quelques feuillets. Ces clichés ne mettent pas en évidence l'existence de gros agrégats d'une centaine de nanomètres d'épaisseur qui ont pu être observés dans le cas de nanocomposites préparés à 32 tr.min⁻¹, soit pendant 6 minutes (Figure 2.14.a) soit pendant 12 minutes (Figure 2.15.a). La présence des nodules de PE, enrobés d'une interphase rigide, doit favoriser la division de ces gros agrégats lors des collisions. D'autre part, la densité spécifique des systèmes ternaires, indépendante de leur élaboration, est proche de 20, valeur du même ordre de grandeur que celle des nanocomposites PA/C30B faiblement chargés (Tableau 2.4). Précisons que la densité spécifique obtenue pour les systèmes ternaires n'est qu'indicative car la fraction massique d'argile dans la matrice ($\phi_{\rightarrow PA}$) est faible (Tableau 4.3).

RELATIONS ELABORATION – STRUCTURE – MORPHOLOGIE.

Le mode d'élaboration influence, sans aucun doute, l'état structural de l'argile et sa migration au sein du mélange. Pourtant, l'influence du mode d'élaboration sur la morphologie des systèmes ternaires n'est significative que pour les mélanges de polymères faiblement chargés en argile ($\phi_{C30B} = 1\%$).

Lorsque la morphologie est nodulaire, les principaux résultats de la caractérisation structurale et morphologique des systèmes ternaires PE/PA/C30B, PE/S₁ et PE/S₂ préparés à $\phi_{C30B} = 1\%$ nous ont conduit à la schématisation présentée au Tableau 4.5.

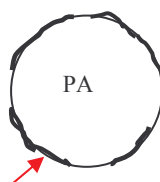
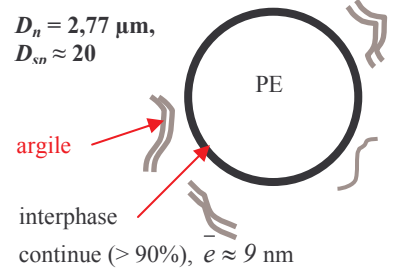
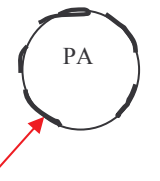
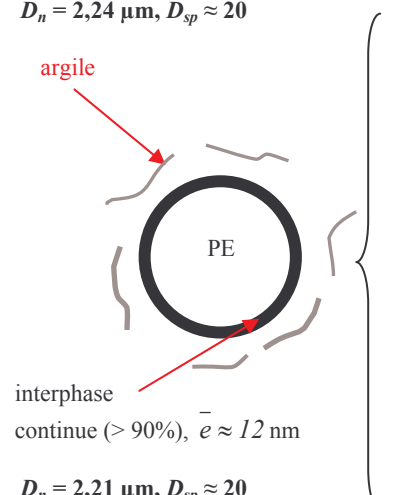
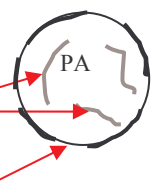
	Région I (matrice PE)	Région III (matrice PA)	
PE/PA/C30B	$D_n = 2,24 \mu\text{m}$  interphase discontinue ($\approx 75\%$), $\bar{e} \approx 7 \text{ nm}$	$D_n = 2,77 \mu\text{m}$, $D_{sp} \approx 20$  argile interphase continue ($> 90\%$), $\bar{e} \approx 9 \text{ nm}$	PE/PA/C30B
PE/S ₁	$D_n = 1,43 \mu\text{m}$  interphase discontinue ($\approx 75\%$), $\bar{e} \approx 8 \text{ nm}$	$D_n = 2,24 \mu\text{m}$, $D_{sp} \approx 20$  argile interphase continue ($> 90\%$), $\bar{e} \approx 12 \text{ nm}$ $D_n = 2,21 \mu\text{m}$, $D_{sp} \approx 20$	PE/S ₁ et/ou PE/S ₂
PE/S ₂	$D_n = 1,83 \mu\text{m}$  argile interphase discontinue ($\approx 75\%$), $\bar{e} \approx 8 \text{ nm}$		

Tableau 4.5. Effet du mode d'élaboration et de la structure du mélange maître sur les caractéristiques structurales et morphologiques.

Les principaux points à retenir sur la structuration multi-échelle de ces matériaux à trois phases sont :

- (i) l'argile n'est jamais dispersée dans la phase PE.
- (ii) l'argile se présente seulement sous forme d'empilements de quelques feuillets ou de feuillets isolés.

- (iii) la taille des nodules de PA (région I) est nettement plus faible pour les systèmes préparés à partir d'un mélange maître. Avec ce mode d'élaboration, la meilleure exfoliation de l'argile doit favoriser le rôle compatibilisant de l'argile à l'interface [8, 10, 12], entraînant une réduction de taille des nodules (Figure 3.4). En effet, l'aire interfaciale, plus grande dans le cas de systèmes préparés à partir de mélange maître, est couverte aux trois quarts, comme pour les systèmes préparés par malaxage simultané. L'épaisseur moyenne de l'interphase argileuse discontinue est légèrement plus épaisse pour les systèmes PE/S₁ et PE/S₂, tendant à prouver que l'utilisation du mélange maître améliore non seulement le degré d'exfoliation mais aussi le niveau d'intercalation de l'argile. Toutefois, dans le cas des systèmes PE/S₂ pour lequel l'argile est la plus exfoliée, quelques feuillets n'ayant pu migrer à l'interphase sont présents à l'intérieur des nodules de PA. La présence de feuillets dans la phase dispersée, en diminuant les rapports de viscosité et d'élasticité entre matrice et nodule, fait que les nodules de PA/C30B sont plus difficiles à déformer et à rompre que les nodules PA du système PE/S₁.
- (iv) pour les systèmes à matrice PA (région III), la taille des nodules de PE est plus faible lorsque les systèmes sont préparés à partir d'un mélange maître. En effet, pour les systèmes PE/S₁ et PE/S₂, l'interphase argileuse qui enveloppe entièrement le nodule est plus épaisse, réduisant ainsi la possibilité de coalescence des nodules. De plus, pour les trois systèmes étudiés, l'argile dispersée dans la matrice PA engendre un effet barrière à la coalescence et favorise également la division des nodules par augmentation de la viscosité de la matrice chargée [16]. Dans cette étude, nous suggérons que ces deux effets sont plus marqués pour les mélanges réalisés à partir d'un mélange maître (Tableau 4.5). Par contre, la légère différence d'exfoliation entre les nanocomposites S₁ et S₂ n'affecte pas notablement la morphologie des systèmes PE/S₁ et PE/S₂.
- (v) pour un même mode d'élaboration, la taille des nodules de PE (région I) est toujours supérieure à celle des nodules de PA (région III). Cependant, cet écart en taille est plus faible dans le cas des systèmes PE/S₂.

4.3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE EN VISCOELASTICITE LINEAIRE.

Pour des fractions d'argile $\phi_{C30B} \geq 2\%$ et à fraction de phase dispersée identique, la caractérisation rhéologique n'a pas permis de mettre en évidence des différences entre les propriétés viscoélastiques des systèmes ternaires, préparés soit par mélangeage simultané soit à partir d'un mélange maître. Les systèmes suffisamment chargés ont des morphologies nodulaires semblables et donc des propriétés rhéologiques voisines.

Par conséquent, nous nous sommes focalisés sur l'étude des propriétés viscoélastiques des systèmes PE/PA/C30B, PE/S₁ et PE/S₂, dont les fractions massiques de phase dispersée et d'argile sont respectivement de 20% et de 1%. Leur déformation critique est présentée dans le Tableau 4.6.

Régions	Systèmes ternaires		
	PE/PA/C30B	PE/S ₁	PE/S ₂
I	≈ 40	≈ 40	≈ 40
III	25	25	25

Tableau 4.6. Déformation critique pour les différents modes d'élaboration étudiés.

Le mode d'élaboration n'a pas d'effets significatifs sur la valeur de la déformation critique des systèmes étudiés. Elle est plus faible pour les systèmes à matrice PA (région III) que pour ceux à matrice PE (région I). Cette différence a été discutée au chapitre 3 et attribuée à la dispersion d'argile dans la matrice.

La Figure 4.7 représente le module élastique G' , mesuré à 30% de déformation, en fonction de la pulsation pour les systèmes à matrice PE (région I).

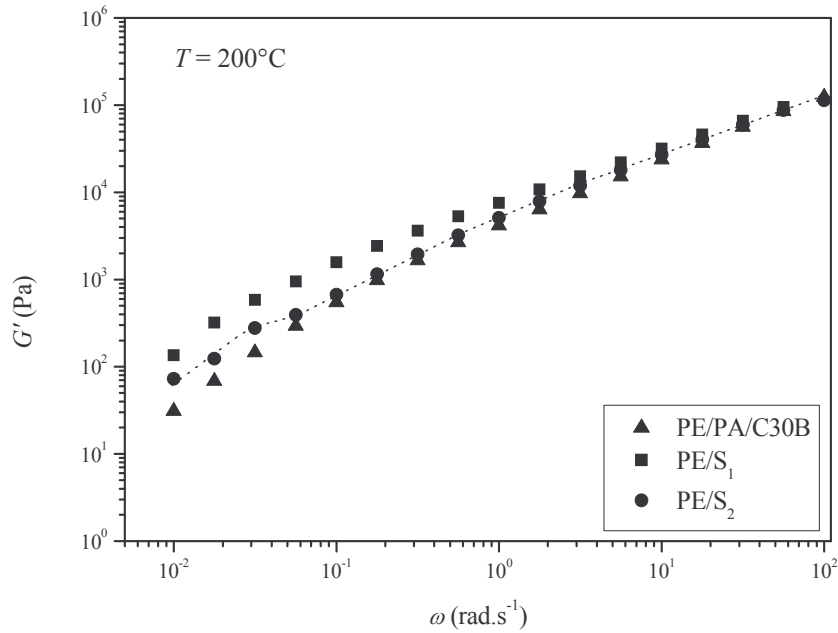


Figure 4.7. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour les systèmes ternaires suivants : (▲) PE/PA/C30B, (■) PE/S₁ et (●) PE/S₂.

La Figure 4.7 montre que le comportement aux hautes pulsations des systèmes PE/S₁ et PE/S₂ est proche de celui du système PE/PA/C30B. Ce comportement est en fait celui de l'alliage PE/PA étudié au chapitre 2.

Le module élastique du système PE/PA/C30B présente un épaulement à $\omega = 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$, correspondant à un temps de relaxation de forme des nodules de PA, $\lambda_d \sim 50 \text{ s}$ (chapitre 3).

Pour le système PE/S₁, le module élastique est supérieur à celui du système PE/PA/C30B sur une large gamme de pulsations (de 10^{-2} à $\approx 10 \text{ rad.s}^{-1}$). Cette augmentation d'élasticité du système peut être attribuée à l'aire interfaciale matrice/nodule plus grande dans le cas du système PE/S₁. Un épaulement est également observé. Par rapport à celui du système préparé par malaxage simultané, il est légèrement déplacé vers les faibles pulsations, correspondant à un temps de relaxation de forme des nodules de PA, $\lambda_d \sim 60 \text{ s}$. Pour ces deux systèmes, la valeur de la tension interfaciale apparente α_{app} peut être déterminée par la méthode proposée par *Graebling et al.* [17], en utilisant la viscosité de la matrice PE, $\eta_m = 10\,700 \text{ Pa.s}$, et le rapport des viscosités, $k = 0,2$. Les tensions interfaciales apparentes ainsi obtenues sont $\sim 4 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le système PE/PA/C30B et $\sim 2 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le système PE/S₁. La tension interfaciale est plus faible pour le système PE/S₁, marque d'une meilleure compatibilisation expliquée précédemment par le meilleur degré d'exfoliation de l'argile.

Pour le système PE/S₂, le module élastique est voisin de celui du système PE/PA/C30B sur la quasi-totalité de la gamme de pulsations étudiées ; ces deux systèmes ont des tailles de nodule proches. Cependant, la courbe du module élastique G' du système PE/S₂ met en évidence un épaulement très marqué à une pulsation $\omega = 0,04 \text{ rad.s}^{-1}$, correspondant à un temps de l'ordre de 150 s. Pour ce système, la valeur du rapport des viscosités, $k = 0,2$, n'est plus utilisable car l'argile est présente dans les nodules de PA. La tension interfaciale n'a donc pas pu être déterminée. Toutefois, nous attribuons ce long temps de relaxation, non seulement à un bon effet compatibilisant de l'argile à l'interface mais aussi à la présence d'argile dans les nodules (Figure 4.5.c)

La Figure 4.8 représente le module élastique G' en fonction de la pulsation pour les systèmes à matrice PA (région III).

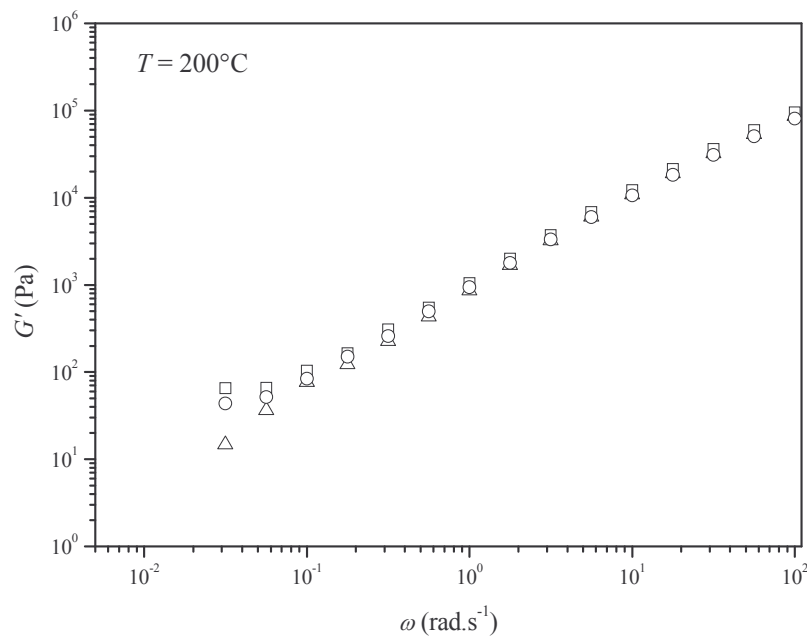


Figure 4.8. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour les systèmes ternaires suivants : (Δ) PE/PA/C30B, (\square) PE/S₁ et (\circ) PE/S₂.

Aux hautes pulsations, les trois systèmes étudiés ont un comportement identique. Pour les faibles taux d'argile dispersée dans la matrice ($\phi_{\rightarrow PA} = 0,55\% - 0,7\%$), ce comportement n'est pas sensible au degré d'exfoliation de l'argile. Le comportement des trois systèmes est gouverné par la matrice (chapitre 1).

Aux faibles pulsations, une différence notable apparaît entre les comportements rhéologiques des systèmes PE/S₁ et PE/S₂ et celui du système PE/PA/C30B, dominé par la

contribution des nodules de PE (chapitre 3). Les systèmes préparés à partir d'un mélange maître présentent des modules élastiques plus élevés. Cette augmentation peut être attribuée d'une part à l'interphase nettement plus épaisse (Tableau 4.5), qui rigidifie le nodule de PE, et d'autre part à la meilleure dispersion de l'argile dans la matrice PA (Tableau 4.5), qui fait des systèmes PE/S₁ et PE/S₂ des matériaux sensiblement plus structurés que le système PE/PA/C30B.

Le module visqueux, G'' , n'est affecté par le mode d'élaboration ou les conditions de mélangeage, ni sur la région I, ni sur la région III.

REFERENCES

- [1] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, P. Cassagnau, *Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles*, Polymer, 48, 6029-6040, **2007**.
- [2] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, P. Alcouffe, P. Cassagnau, *Immiscible Polymer Blends Stabilized with Nano-silica Particles: Rheology and Effective Interfacial Tension*, Polymer, 49, 4378-4385, **2008**.
- [3] H. Yang, X. Zhang, C. Qu, B. Li, L. Zhang, Q. Zang, Q. Fu, *Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles*, Polymer, 48 (3), 860-869, **2007**.
- [4] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, G. Martin, P. Cassagnau, *Migration of Nanosilica Particles in Polymer Blends*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 46, 1976-1983, **2008**.
- [5] J. Xiao, Y. Hu, H. Lu, Y. Cai, Z. Chen, W. Fan, *Effect of Order of Mixing on Morphology and Thermal Properties of the Compatibilized PBT and ABS Alloys/OMT Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 104, 2130-2139, **2007**.
- [6] Q. Su, M. Feng, S. Zhang, J. Jiang, M. Yang, *Melt blending of polypropylene-blend-polyamide 6-blend organoclay systems*, Polymer International, 56, 50-56, **2007**.
- [7] J. S. Hong, H. Namkung, K. H. Ahn, S. J. Lee, C. Kim, *The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends*, Polymer, 47, 3967-3975, **2006**.
- [8] J. S. Hong, Y. K. Kim, K. Y. Ahn, S. J. Lee, C. Kim, *Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite*, Rheologica Acta, 46, 469-478, **2007**.

- [9] Y. Yoo, C. Park, S. G. Lee, K. Y. Choi, D. S. Kim, J. H. Lee, *Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 878-884, **2005**.
- [10] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends*, *Polymer*, 45, 8403-8413, **2004**.
- [11] S. Wang, Y. Hu, L. Song, J. Liu, Z. Chen, W. Fan, *Study on the Dynamic Self-Organization of Montmorillonite in Two Phases*, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1457-1462, **2004**.
- [12] Z. Fang, X. Yuzhen, L. Tong, *Effect of Clay on the Morphology of Binary Blends of Polyamide 6 With High Density Polyethylene and HDPE-graft-Acrylic Acid*, *Polymer Engineering and Science*, 47, 551-559, **2007**.
- [13] M. Y. Gelfer, H. Huyn, H. Song, L. Lizhi, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Rafailovich, M. Si, V. Zaitsev, *Effects of Organoclays on Morphology and Thermal and Rheological Properties of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 44-54, **2003**.
- [14] S. Streinman, W. Gronski, C. Friedrich, *Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends*, *Polymer* 43, 4467-4477, **2002**.
- [15] T. D. Fornes, P. J. Yoon, K. Keskkula, D. R. Paul, *Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight*, *Polymer* 42, 9929-9940, **2001**.
- [16] S. S. Ray, M. Bousmina, A. Maazouz, *Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate /Poly(methyl methacrylate) Blend*, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1121-1129, **2006**.

- [17] D. Graebing, R. Muller, J. F. Paliarne, *Linear viscoelastic behaviour of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids*, *Macromolecules*, 26, 320-329, **1993**.

CONCLUSION

Les travaux présentés ont contribué à mettre en évidence la complexité des relations liant les caractéristiques structurales, morphologiques et le comportement rhéologique de mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile lamellaires. Ces systèmes innovants sont composés de deux thermoplastiques, un Polyéthylène (PE) et un Polyamide (PA), et d'une nanocharge argileuse de type montmorillonite modifiée Cloisite[®] 30B (C30B), présentant une bonne affinité avec le PA. Ce travail s'inscrit dans la continuité d'études antérieures menées au laboratoire sur les alliages PE/PA et les nanocomposites binaires PA/C30B.

Les propriétés structurale et morphologique ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique en transmission (MET). La caractérisation rhéologique à l'état fondu, a été menée en viscoélasticité linéaire et en cisaillement permanent.

Cette étude a notamment consisté à confronter, lorsque la morphologie est nodulaire, les caractéristiques des systèmes à matrice PE (région I) à celles des systèmes à matrice PA (région III). L'ajout d'une faible fraction d'argile réduit et uniformise la taille des nodules alors qu'à partir d'une fraction massique d'argile de transition, ϕ_c , la taille des nodules n'évolue plus. Les clichés MET ont permis de localiser l'argile et de quantifier, pour un taux de charge donné, la fraction d'argile à l'interphase et dans la matrice PA (région III).

- (i) pour les systèmes à matrice PE, l'argile, localisée exclusivement à l'interface, favorise la formation d'une interphase continue à de forts taux de charge. La réduction de la taille des nodules de PA est attribuée à la suppression de la coalescence générée par la répulsion stérique inter-nodulaire. Cet effet se combine à la réduction de la tension interfaciale apparente, soulignant le caractère compatibilisant de l'argile. Pour des taux de charge suffisamment élevés, la contribution viscoélastique de l'interphase, constituée de chaînes de PA intercalées dans l'espace interfoliaire, a été mise en évidence par la rhéologie.

- (ii) pour les systèmes à matrice PA, l'épaisseur de l'interphase continue se stabilise à partir de la fraction de transition ϕ_t au-delà de laquelle l'excès d'argile se disperse dans la matrice. La dispersion de l'argile dans la matrice engendre une augmentation de la viscosité de cette dernière, favorisant le mécanisme de rupture des nodules. La présence d'argile dans la matrice génère un effet barrière à la coalescence, amplifiant la réduction de la taille des nodules de PE. Lorsque le taux de charge dans la matrice est suffisamment élevé ($\phi_{C30B} \geq \phi_t$), les systèmes ternaires à matrice PA présentent un comportement viscoélastique linéaire de type pseudo solide ainsi qu'un comportement permanent à seuil d'écoulement. Ces propriétés rhéologiques sont attribuées à la formation d'un réseau de percolation.

En conclusion, si ce travail a permis de montrer que le comportement rhéologique des systèmes ternaires à matrice PE est proche de celui de l'alliage PE/PA, en revanche, les systèmes ternaires à matrice PA suffisamment chargés ont un comportement rhéologique comparable à celui d'un nanocomposite PA/C30B.

Nous avons montré, que les effets du mode d'élaboration et des conditions de mélangeage sur les propriétés morphologiques et rhéologiques sont insignifiants pour des fractions d'argile supérieures à ϕ_t . L'utilisation d'un mélange maître améliore le niveau d'intercalation et le degré d'exfoliation de l'argile, modifiant ainsi les différents mécanismes responsables de la réduction en taille des nodules.

En termes de perspectives, une investigation plus fine de l'influence des propriétés viscoélastiques de l'interphase sur les propriétés rhéologiques des systèmes ternaires peut être envisagée à court terme. À cet égard, l'utilisation du modèle de Palierno, incluant la prise en compte de la contribution viscoélastique de l'interphase, pourrait être envisagée. En outre, l'étude du phénomène de pelage des nanoparticules à la frontière interphase/matrice pourrait permettre de mieux comprendre la migration de l'argile d'une phase à l'autre.

Par ailleurs, dans le but d'optimiser le procédé d'élaboration, l'utilisation d'autres dispositifs de mise en forme (mini-extrusion par exemple) permettrait d'affiner les relations entre structures induites par le procédé et propriétés macroscopiques.

À plus long terme, il serait intéressant de comparer la compatibilisation physique par ajout de nanoparticules, investiguée dans ce travail de thèse, à la compatibilisation réactive par ajout d'un copolymère.

Enfin, ne négligeons pas l'intérêt que peut présenter l'étude des systèmes à morphologie non nodulaire...

ANNEXE

L'objectif de l'Annexe est de présenter le détail des calculs nécessaires pour quantifier, pour un taux de charge ϕ_{C30B} donné, la fraction d'argile $\phi_{\rightarrow nod}$ répartie dans les nodules à l'interface et donc la fraction d'argile $\phi_{\rightarrow PA}$ dans la matrice PA (région III).

$$\phi_{C30B} = \phi_{\rightarrow PA} + \phi_{nod} \quad (A.1)$$

La localisation des feuillets argileux est illustrée sur la Figure A.1.

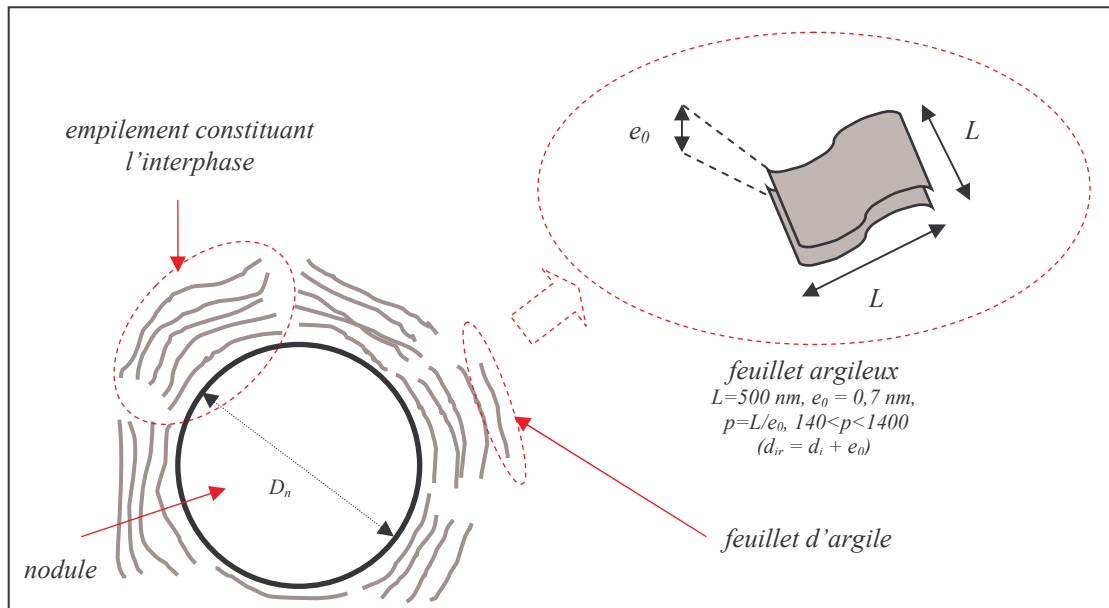


Figure A.1. Représentation des entités argileuses et d'un nodule.

Le calcul de ces fractions nécessite de connaître le nombre maximal $n_{f/nod}$ de feuillets disponibles dans le mélange pour un nodule :

$$n_{f/nod} = \frac{n_f}{n_{PE}} \quad (A.2)$$

où n_f et n_{PE} sont respectivement le nombre de feuillets d'argile et le nombre de nodules de PE présents dans le mélange :

$$n_f = \frac{m_{C30B} / \rho_{C30B}}{L \times l \times e_0} \quad (A.3)$$

avec $\rho_{C30B} = 1,98 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$n_{PE} = \frac{m_{PE} / \rho_{PE}}{\frac{4}{3}\pi(D_n)^2} \quad (\text{A.4})$$

avec $m_{PE} = 20$ g et $\rho_{PE} = 0,92$ g.cm⁻³.

La fraction $\phi_{\rightarrow nod}$ est définie proportionnellement à ϕ_{C30B} comme le rapport du nombre n_I de feuillet répartis à l'interface dans les nodules de PE et le nombre $n_{f/nod}$:

$$\phi_{\rightarrow nod} = \frac{n_I}{n_{f/nod}} \times \phi_{C30B} \quad (\text{A.5})$$

La fraction $\phi_{\rightarrow PA}$ est donc définie proportionnellement à ϕ_{C30B} par :

$$\phi_{\rightarrow PA} = \frac{n_{f/nod} - n_I}{n_{f/nod}} \times \phi_{C30B} \quad (\text{A.6})$$

Le nombre n_I de feuillet répartis à l'interface dans les nodules de PE est défini par :

$$n_I = \left(\frac{\bar{e} - e_0}{d_{ir}} + 1 \right) \pi \left(\frac{D_n}{L} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

où $\left(\frac{\bar{e} - e_0}{d_{ir}} + 1 \right)$ est le nombre de feuillet empilés à l'interphase et $\pi \left(\frac{D_n}{L} \right)^2$ le nombre de feuillet nécessaires pour recouvrir un nodule.

Les résultats sont présentés en fonction du taux de charge dans le Tableau A.1.

ϕ_{C30B} (%)	m_{C30B} (g)	D_n (μm)	\bar{e} (nm)	n_f ($\times 10^{14}$)	n_{PE} ($\times 10^{12}$)	$n_{f/nod}$	n_I	$\phi_{\rightarrow nod}$ (%)	$\phi_{\rightarrow PA}$ (%)
1	0,4	2,77	9	11,5	0,9	1188	357	0,3	0,70
2	0,8	1,50	15	23,1	6,1	376	158	0,8	1,2
4	1,6	1,34	13	46,2	8,6	534	113	0,8	3,2
5	2,0	1,29	12	57,7	9,6	598	98	0,8	4,2
6	2,4	1,21	11	69,3	11,7	592	81	0,8	5,2

Tableau A.1. Fraction massique d'argile à l'interphase $\phi_{\rightarrow nod}$ et dans la matrice PA $\phi_{\rightarrow PA}$ en fonction du taux de charge ϕ_{C30B} .